

Geopolimerni cementi i njihova primjena u naftnoj industriji

Begić, Dinko

Master's thesis / Diplomski rad

2021

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering / Sveučilište u Zagrebu, Rudarsko-geološko-naftni fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:169:072828>

Rights / Prava: [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-19**



Repository / Repozitorij:

[Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering Repository, University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
RUDARSKO-GEOLOŠKO-NAFTNI FAKULTET

Diplomski studij naftnog rudarstva

GEPOLIMERNI CEMENTI I NJIHOVA PRIMJENA U NAFTNOJ INDUSTRIJI

Diplomski rad

Dinko Begić

N324

Zagreb, 2021.

Sveučilište u Zagrebu

Diplomski rad

Rudarsko-geološko-naftni fakultet

GEPOLIMERNI CEMENTI I NJIHOVA PRIMJENA U NAFTNOJ INDUSTRIJI

DINKO BEGIĆ

Rad izrađen: Sveučilište u Zagrebu
Rudarsko-geološko-naftni fakultet
Zavod za naftno-plinsko inženjerstvo i energetiku
Pierottijeva 6, 10 000 Zagreb

Sažetak

Geopolimerni cementi su razvijeni kao alternativa Portland cementima (PC). Proizvodnja Portland cemenata emitira velike količine CO₂ u atmosferu te mnogi istraživači pokušavaju pronaći ekološki prihvatljiviju vrstu cementirajućeg materijala. U ovome radu opisuju se geopolimerni cementi i njihova glavna svojstva. Rezultati ispitivanja uspoređivani su s rezultatima ispitivanja običnog Portland cementa s obzirom na mehanička svojstva, ekonomske i ekološke čimbenike. Na kraju rada, rezultati laboratorijskih ispitivanja, pri simuliranim bušotinskim uvjetima, pokazuju potencijalnu primjenu geopolimernih cementa u naftnoj industriji za cementiranje bušotina i rješavanje raznih bušotinskih problema.

Ključne riječi: Geopolimerni cementi, leteći pepeo, alkalni aktivator, emisija CO₂.

Diplomski rad sadrži: 68 stranice, 10 tablica, 35 slika i 20 referenci.

Jezik izvornika: hrvatski

Pohrana rada: Knjižnica Rudarsko-geološko-naftnog fakulteta

Pierottijeva 6, Zagreb

Mentor: Dr. sc. Nediljka Gaurina–Međimurec, redovita profesorica RGNF-a

Ocjenjivači: 1. Dr. sc. Nediljka Gaurina–Međimurec, redovita profesorica RGNF-a

2. Dr. sc. Zdenko Krištafor, redoviti profesor RGNF-a

3. Dr. sc. Borivoje Pašić, docent RGNF-a

Datum obrane: 12.02.2021., Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Sveučilište u Zagrebu

University of Zagreb

Master's Thesis

Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering

APPLICATION OF GEOPOLYMER CEMENTS IN THE OIL AND GAS INDUSTRY

DINKO BEGIĆ

Thesis completed at: University of Zagreb
Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering
Department of Petroleum and Gas Engineering and Energy
Pierottijeva 6, 10 000 Zagreb

Abstract

Geopolymer cements have been developed as an alternative to Portland cements (PC). The production of Portland cements emits large amounts of CO₂ into the atmosphere, so many researchers are trying to find a more environmentally friendly type of cementing material. This thesis describes the main properties of geopolymer cements. Test results were compared with the test results of ordinary Portland cement, especially regarding their mechanical properties, economic and environmental factors. At the end of the paper, the results of laboratory tests, conducted using the simulation of well conditions, show the potential application of geopolymer cements in the oil industry for cementing wells and solving various well problems.

Keywords: Geopolymer cements, fly ash, alkaline activator, CO₂ emissions

Thesis contains: 68 pages, 10 tables, 35 figures and 20 references.

Original in: Croatian

Archived at: The Library of Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering,
Pierottijeva 6, Zagreb

Supervisor: Full Professor Nediljka Gaurina-Međimurec, PhD

Reviewers: 1. Full Professor Nediljka Gaurina-Međimurec, PhD
2. Full Professor Zdenko Krištafor, PhD
3. Assistant Professor Borivoje Pašić, PhD

Defense date: February 12th 2021., Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering,
University of Zagreb

ZAHVALA

Zahvaljujem prof. dr. sc. Nediljki Gaurini–Međimurec na prihvaćanju mentorstva i pomoći oko odabira teme diplomskog rada te na savjetima, primjedbama i strpljenju prilikom njegove izrade.

Najveću zahvalu dugujem svojim roditeljima i bratu na moralnoj, financijskoj i svakoj drugoj potpori.

SADRŽAJ

POPIS SLIKA.....	I
POPIS TABLICA.....	IV
POPIS KRATICA.....	V
1. UVOD	1
2. GEOPOLIMERNI CEMENTI	3
2.1. ČIMBENICI KOJI UTJEČU NA STVARANJE GEOPOLIMERNIH CEMENTATA....	4
2.1.1. Materijali	4
2.1.2. Tip i koncentracija aktivatora	6
2.1.3. Omjer vode i veziva	8
2.1.4. Uvjeti očvršćivanja	9
2.2. PRIPREMA GEOPOLIMERNIH CEMENTNIH KAMENA	10
2.3. PODJELA GEOPOLIMERNIH CEMENTATA	11
3. SVOJSTVA CEMENTNE KAŠE I CEMENTNOG KAMENA NA BAZI GEOPOLIMERA.....	13
3.1. SVOJSTVA CEMENTNE KAŠE NA BAZI GEOPOLIMERA.....	13
3.1.1. Pumpabilnost.....	13
3.1.2. Vrijeme zgušćivanja.....	16
3.1.3. Temperatura geopolimerne cementne kaše.....	18
3.2. SVOJSTVA CEMENTNOG KAMENA NA BAZI GEOPOLIMERA.....	19
3.2.1. Tlačna čvrstoća geopolimernog cementnog kamena.....	20
3.2.2. Trajnost geopolimernog cementnog kamena	20
4. ISPITIVANJE MEHANIČKIH SVOJSTAVA GEOPOLIMERNIH CEMENTATA NA BAZI LETEĆEG PEPELA KLASA C I F	21

4.1. MATERIJALI I METODA ISPITIVANJA	21
4.2. REZULTATI ISPITIVANJA.....	23
4.2.1. Konzistencija cementne kaše.....	23
4.2.2. Ispitivanje čvrstoće na savijanje	24
4.2.3. Ispitivanje tlačne čvrstoće.....	26
5. USPOREDBA GEOPOLIMERNIH I PORTLAND CEMENATA	29
5.1. MEHANIČKA SVOJSTVA CEMENTNOG KAMENA NA BAZI PORTLAND CEMENTA TE NA BAZI GEOPOLIMERA	29
5.1.1. Tlačna čvrstoća	31
5.1.2. Gustoća cementnog kamena.....	34
5.1.3. Apsorpcija vode i poroznost cementnog kamena	34
5.2. EMISIJA CO ₂	35
5.3. EKONOMSKI ČIMBENICI.....	37
6. POTENCIJALNA PRIMJENA GEOPOLIMERNIH CEMENATA U NAFTNOJ INDUSTRIJI	38
6.1. POTENCIJALNA PRIMJENA GEOPOLIMERNIH CEMENATA U PRIMARNOJ CEMENTACIJI KOLONA ZAŠTITNIH CIJEVI	39
6.1.1 Primarna cementacija i gubitak isplake	39
6.1.2. Optimiranje svojstava geopolimerno cementne kaše i kamena	48
6.1.3. Usporedba cementnih kaša na bazi odabranog geopolimera i Portland cementa .	48
6.2. POTENCIJALNA UPOTREBA GEOPOLIMERNIH CEMENATA KOD NAPUŠTANJA BUŠOTINA	52
6.2.1. Smanjenje volumena geopolimernog cementnog kamena	54
6.2.2. Tlačna čvrstoća geopolimernog cementnog kamena.....	55
6.2.3. Modul elastičnosti geopolimernog cementnog kamena.....	57

6.3. POTENCIJALNA UPOTREBA GEOPOLIMERNIH CEMENATA KOD CEMENTACIJA BUŠOTINA ZA UTISKIVANJE CO ₂	58
6.3.1. Tlačna čvrstoća geopolimernog cementnog kamena izloženog vodenj otopeni NaCl-a.....	59
6.3.2. Širenje pukotine.....	60
6.4. POTENCIJALNA UPOTREBA GEOPOLIMERNIH CEMENATA U SITUACIJAMA KOJE ZAHTEVAJU OTPORNOST CEMENTNOG KAMENA NA KISELINE	62
7. ZAKLJUČAK	65
8. LITERATURA	66

POPIS SLIKA

Slika 1-1. Postrojenje za proizvodnju geopolimernih cemenata u Coleraine, Sjeverna Irska....	2
Slika 2-1. Glavne komponente geopolimernog cementa.....	3
Slika 2-2. Proces proizvodnje letećeg pepela iz otpadnog ugljena.....	5
Slika 2-3. Povećanje tlačne čvrstoće uzoraka nakon 1. i 28. dana očvršćivanja.....	7
Slika 2-4. Utjecaj primijenjenog tlaka i w/c faktora na tlačnu čvrstoću i ukupnu poroznost cementnog kamena.....	9
Slika 2-5. Dijagram nastanka geopolimernog cementnog kamena.....	11
Slika 3-1. Utjecaj koncentracije NaOH i omjera $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ na fluidnost cementne kaše.....	14
Slika 3-2. Utjecaj omjera voda/leteći pepeo na fluidnost cementne kaše.....	15
Slika 3-3. Utjecaj koncentracije NaOH na zgušćivanja.....	17
Slika 3-4. Utjecaj udjela aktivatorske otopine NaOH na temperaturu geopolimerne cementne kaše.....	18
Slika 3-5. Utjecaj udjela sitnih čestica pijeska na temperaturu geopolimerne cementne kaše.....	19
Slika 4-1. Prikaz omjera voda/vezivo uzoraka geopolimerne kaše na bazi letećeg pepela klase F i C.....	24
Slika 4-2. Utjecaj temperature i vremena očvršćivanja na čvrstoću na savijanje uzoraka geopolimernog cementnog kamena na bazi letećeg pepela klase C.....	25
Slika 4-3. Utjecaj temperature i vremena očvršćivanja na čvrstoću na savijanje uzoraka geopolimernog cementnog kamena na bazi letećeg pepela klase F.....	26
Slika 4-4. Utjecaj temperature i vremena očvršćivanja na tlačnu čvrstoću uzoraka geopolimernog cementnog kamena na bazi letećeg pepela klase C.....	27

Slika 4-5. Utjecaj temperature i vremena očvršćivanja na tlačnu čvrstoću uzoraka geopolimernog cementnog kamena na bazi letećeg pepela klase C.....	28
Slika 5-1. Hidraulična preša za ispitivanje tlačne čvrstoće.....	31
Slika 5-2. Tlačne čvrstoće cementnih kamena različitih uzoraka pripremljenih na bazi letećeg pepela i Portland cementa.....	32
Slika 5-3. Uzorci cementnog kamena prije i poslije ispitivanja tlačne čvrstoće: (a) leteći pepeo:agregat (50%:50%) i (b) OPC:agregat (50%:50%).....	33
Slika 6-1. Geopolimerne smjese s istim omjerima AA/FA=0,8 i SS/SH=1, ali različitim koncentracijama natrijevog hidroksida, a) 5 mol/L, b) 10 mol/L, c) 15 mol/L.....	40
Slika 6-2. Gustoća geopolimerne cementne kaše pri različitim AA/FA omjerima i koncentracijama NaOH-a za SS/SH=1.....	41
Slika 6-3. Odnos smičnog naprezanja i smične brzine cementne kaše na bazi Portland cementa te geopolimerne cementne kaše za različite SS/SH omjere, koncentraciju natrijevog hidroksida od 10 mol/L i AA/FA omjer od 0,4.....	42
Slika 6-4. Utjecaj različitih AA/FA omjera i različitih koncentracija natrijevog hidroksida za SS/SH = 1 na plastičnu viskoznost geopolimernih cementnih kaša.....	43
Slika 6-5. Postupak izvođenja testa sedimentacije.....	44
Slika 6-6. Prikaz uređaja pomoću kojeg se određivala masa izrezanih dijelova geopolimernog uzorka.....	45
Slika 6-7. Filtracija uzoraka geopolimerne cementne kaše za različite AA/FA omjere i NaOH koncentracije pri SS/SH = 1.....	46
Slika 6-8. Vrijednosti tlačnih čvrstoća uzoraka s različitim SS/SH omjerima te različitim koncentracijama NaOH.....	47
Slika 6-9. Usporedba reološkog ponašanja cementne kaše na bazi odabranog geopolimera te cementne kaše na bazi Portland cementa.....	49

Slika 6-10. Usporedba vrijednosti tlačne čvrstoće cementnih kaša na bazi odabranog geopolimera i na bazi Portland cementa.....	50
Slika 6-11. Usporedba volumena filtrata cementne kaše na bazi odabranog geopolimera i cementne kaše na bazi Portland cementa nakon 30 minuta.....	51
Slika 6-12. Mikrostruktura geopolimernih uzoraka na bazi letećeg pepela klase C pri različitim uvjetima očvršćivanja i koncentracijom NaOH od 6 mol/L.....	53
Slika 6-13. Smanjenje volumena Portland cementa klase H i geopolimernog cementa prilikom očvršćivanja pri temperaturama 66 i 93 °C.....	55
Slika 6-14. Rezultati mjerenja tlačne čvrstoće geopolimernog cementnog kamena na bazi letećeg pepela i Portland cementnog kamena klase H nakon 1, 3, 7 i 14 dana očvršćivanja.....	56
Slika 6-15. Krivulje naprezanje/deformacija geopolimernog cementnog kamen na bazi letećeg pepela klase F i Portland cementnog kamena klase H.....	57
Slika 6-16. Prikaz vrijednosti tlačnih čvrstoća geopolimernih uzoraka zasićenih u slanoj vodi.....	59

POPIS TABLICA

Tablica 4-1. Kemijski sastav i udjeli pojedinih komponenata unutar klase C i F letećeg pepela.....	22
Tablica 4-2. Prikaz omjera miješanja za pojedini uzorak geopolimera.....	23
Tablica 5-1. Prikaz dizajna pripreme za geopolimerne i Portland cementne kaše.....	30
Tablica 5-2. Emisija CO ₂ prilikom proizvodnje jedne tone Portland i geopolimernog cementa.....	36
Tablica 5-3. Troškovi proizvodnje jednog kubičnog metra geopolimernog i cementog kamena (betona) na bazi Portland cementa.....	37
Tablica 6-1. Područja primjene geopolimera ovisno o Si:Al omjeru.....	38
Tablica 6-2. Dizajn geopolimerne cementne kaše za različite AA/FA i SS/SH omjere.....	40
Tablica 6-3. Optimalne vrijednosti geopolimerne cementne kaše i kamena.....	48
Tablica 6-4. Prikaz vrijednosti graničnih naprezanja pri kojima dolazi do širenja pukotina geopolimera zasićenog u slanoj vodi.....	60
Tablica 6-5. Vrijednosti tlačne čvrstoće uzoraka cementnog kamena prije i nakon izlaganja kiselinskom mediju.....	64

POPIS KORIŠTENIH OZNAKA

<u>Oznaka</u>	<u>Opis</u>
AA	lužnata aktivatorska otopina (engl. <i>Alcaline activator</i>)
AET	test zvučne emisije (engl. <i>Acoustic Emission Test</i>)
BW	slana voda (engl. <i>Brine Water</i>)
FA	leteći pepeo (engl. <i>Fly Ash</i>)
OPC	običan Portland cement (engl. <i>Ordinary Portland Cement</i>)
SS	natrijev silikat (engl. <i>Sodium Silicate</i>)
SH	natrijev hidroksid (engl. <i>Sodium Hydroxide</i>)
w/c	omjer vode i cementa (engl. <i>Water/Cement</i>)
σ_{cc}	naprezanje pri kojem dolazi do zatvaranja pukotine (engl. <i>Crack Closure</i>),
σ_{cd}	naprezanje pri kojem dolazi do oštećenja (raspucavanja) pukotine (engl. <i>Crack Damage</i>).
σ_{ci}	naprezanje pri kojem dolazi do stvaranja pukotine (engl. <i>Crack Initiation</i>)

1. UVOD

Cementacija je jedna od najvažnijih, ali i najkompleksnijih operacija koja se izvodi prilikom izrade kanala bušotine. Nakon što se izbuši određeni dio kanala bušotine te ugrade zaštitne cijevi, pristupa se njihovoj cementaciji odnosno utiskivanju cemente kaše u prstenasti prostor između kolone zaštitnih cijevi i stijenki kanala bušotine ili prethodno ugrađene kolone. Cementacija je posebno osjetljiva faza izrade kanala bušotine jer loše izvedena cementacija ili loša svojstva korištenog cementa i cementne kaše mogu dovesti do brojnih bušotinskih problema poput urušavanja stijenki kanala bušotine, migracije slojnih fluida prema površini kroz raspucani cementni kamen i ostalo (Gaurina-Međimurec, 2010). Danas se u svijetu izrađuju sve dublje bušotine, što ujedno znači da se i cementiraju sve dulje dionice kanala bušotine te se troši puno cementa zbog čega se mora pomno odabrati odgovarajući cement koji će davati potrebna svojstva cementne kaše, a kasnije i cementnog kamena u uvjetima visokog tlaka i visoke temperature. Glavna sirovina koja se koristi za pripremu cementne kaše namijenjene cementaciji niza zaštitnih cijevi je Portland cement. Međutim, glavni nedostatak ovakve vrste cementa je taj što prilikom njegove proizvodnje dolazi do ogromnih emisija CO₂ u atmosferu (Živica et al., 2014). Danas se u svijetu sve više otvaraju postrojenja koja proizvode nisko-ugljični cement (*engl. low carbon cement plant*), a jedno od njih, ujedno i najveće, otvoreno je 2016. godine u gradu Coleraine u Sjevernoj Irskoj (slika 1-1).

Kao alternativa Portland cementima, pojavili su se geopolimerni cementi. Geopolimer je materijal visoke mehaničke čvrstoće koji nastaje fizikalno-kemijskim procesom miješanja letećeg pepela s alkalnim aktivatorima (vodeno staklo, natrijev hidroksid i njihova kombinacija). Kaya i suradnici (2020) su ispitali mehanička svojstva geopolimernog morta s dodatkom letećeg pepela klasa C i F (*engl. Class C and F fly ash geopolymer mortars*). Leteći pepeo je aktiviran kombiniranom alkalnom otopinom NaOH i Na₂SiO₃ te je razvoj čvrstoće praćen u razdoblju od godinu dana. Uočeno je da vrijednosti tlačne čvrstoće variraju od 10,22 i 15,83 MPa kod mješavina geopolimernog morta s dodatkom letećeg pepela klase C. Tlačna čvrstoća geopolimernog morta s dodatkom letećeg pepela klase F iznosila je 56,44 MPa. Nadalje, Nasvi i suradnici (2012) su naveli da geopolimerni cementi imaju veću tlačnu čvrstoću, veću otpornost na kiselinsko djelovanje te da su znatno ekonomičniji u odnosu na Portland cimente jer je za

njihovu proizvodnju potrebno utrošiti puno manje energije. Također, budući da je emisija CO₂ usko vezana za naftnu industriju, upotreba geopolimernih cementa je odlično rješenje za cementaciju niza zaštitnih cijevi jer se pri proizvodnji geopolimernih cemenata ne emitira CO₂, a na taj se način ujedno i smanjuje globalna emisija CO₂ (Sugumaran, 2015). Stoga, zadatak ovog rada je prikazati i analizirati svojstva geopolimernog cementa te cementnih kaša i kamena na bazi geopolimera i na temelju dobivenih rezultata prikazati njegovu potencijalnu primjenu u naftnoj industriji.

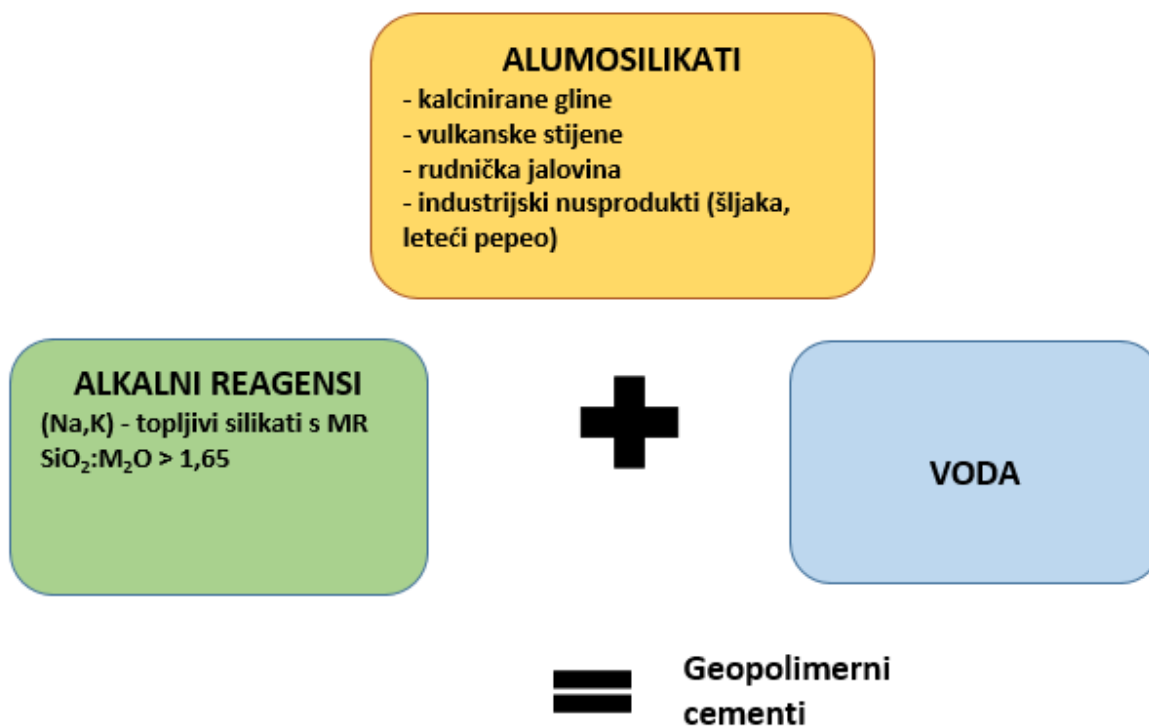


Slika 1-1. Postrojenje za proizvodnju geopolimernih cemenata u Coleraine, Sjeverna Irska (<https://www.constructionmanagemagazine.com>)

2. GEOPOLIMERNI CEMENTI

Geopolimerni cementi su novi tip anorganskih cementirajućih materijala (Živica et al., 2014). Razvili su se kao alternativa Portland cementima, jer Portland cementi uz sve svoje prednosti koje posjeduju, imaju i nedostatke pri čemu se najviše izdvaja onaj ekološki nedostatak odnosno visoka emisija CO₂ u atmosferu. (Živica et al., 2014). Geopolimeri su alkalno–aktivirani mineralni dodaci sastavljeni od dugačkih lanaca molekula nastalih geopolimerizacijom u većini slučajeva silicija i aluminija povezanih kisikom.

Tri glavne komponente geopolimernog cementa su alumosilikati, alkalni reagensi i voda (slika 2-1) (Davidovits, 2013). Kao izvor alumosilikata koriste se kalcinirane gline, vulkanske stijene, rudnička jalovina, leteći pepeo i ostali materijali s dovoljnim udjelom alumosilikatne komponente.



Slika 2-1. Glavne komponente geopolimernog cementa (Davidovits, 2013)

Istraživanja su pokazala da cementne kaše na bazi geopolimernog cementa očvršćivaju u cementni kamen visoke čvrstoće, trajnosti, stabilnosti i otpornosti na kiseline (Živica et al., 2014). Cementne kaše na bazi geopolimernog cementa očvršćuju na sobnoj temperaturi, ali puno brže nego kaše na bazi Portland cementa te razvijaju čvrstoću cementnog kamena unutar 24 sata (Davidovits, 2013). U nastavku su prikazani čimbenici koji utječu na stvaranje geopolimernih cemenata te je opisana priprema geopolimernih cemenata.

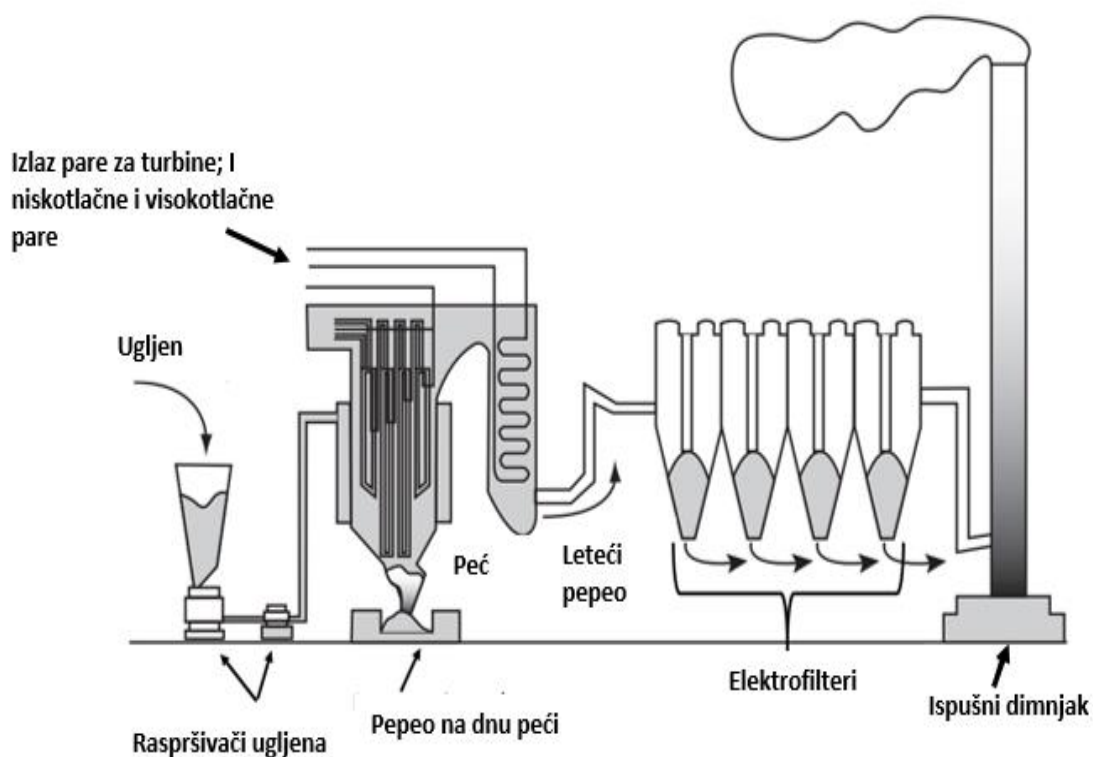
2.1. ČIMBENICI KOJI UTJEČU NA STVARANJE GEOPOLIMERNIH CEMENATA

Nastanak geopolimera ovisi o uspješnosti geopolimerizacije, a ta kemijska reakcija ovisi o brojnim čimbenicima. Među važnijim čimbenicima su: sastav materijala gdje se primarno misli na veličinu zrna i udjel alumosilikata, zatim tip i koncentracija alkalnog aktivatora odnosno otopine u kojoj se otapaju alumosilikati, vrijeme i temperatura očvršćivanja cementne kaše u kamen, udjel staklaste faze (engl. *vitreous phase content*) te omjer vode i veziva (engl. *liquid/solid ratio*) (Živica et al., 2014). U nastavku se detaljnije opisuju navedeni čimbenici.

2.1.1. Materijali

Uvjet koji materijali moraju zadovoljiti da bi se svojim otapanjem u nekoj od lužnatih otopina dogodila geopolimerizacija je taj da moraju sadržavati dovoljnu količinu aluminatne i silikatne komponente. To su materijali poput letećeg pepela, zgure (troske) i rudničke jalovine (engl. *mine tailings*) (Živica et al., 2014). Svi navedeni materijali spadaju u otpadne materijale. Njihovim korištenjem otpadni materijal iz jednog procesa postaje sirovina u drugom procesu, u ovom slučaju u proizvodnji geopolimernih cemenata, čime se štede prirodni resursi i postiže smanjenje onečišćenja okoliša. Proces proizvodnje letećeg pepela prikazan je na slici 2-2. Na slici se vidi da se ugljen koji se dovodi u sustav usitni i rasprši zajedno sa zrakom u komoru za sagorijevanje odnosno u toplinsku peć gdje se tako usitnjeni ugljen odmah zapali stvarajući toplinu i rastaljeni mineralni ostatak (Goswami et al., 2016). Unutar peći se nalaze cijevi koje djeluju kao izmjenjivači topline te odvođe toplinu razvijenu iz sustava, a ujedno na taj način

hlade dimne plinove i uzrokuju stvrdnjavanje rastopljenih mineralnih ostataka i stvaranje pepela. Krupne (engl. *coarse*) čestice pepela, koje se nazivaju donji pepeo ili troska (šljaka) visoke peći, padaju na dno komore za izgaranje, a sitne čestice pepela odnosno leteći pepeo ostaje otopljen u dimnim plinovima. Prije ispuštanja dimnih plinova kroz ispušni dimnjak, leteći pepeo se uklanja uređajima za kontrolu emisije čestica odnosno elektrofilterima.



Slika 2-2. Proces proizvodnje letećeg pepela iz otpadnog ugljena (Goswami et al., 2016)

Problem koji se javlja kod ovih materijala se odnosi na njihovu kemijsku reaktivnost. S obzirom da se kemijska reaktivnost pojedinog materijala (npr. leteći pepeo) mijenja s promjenom veličine njegovih čestica i s promjenom njegovog mineraloškog sastava, rezultati ispitivanja svojstava geopolimera se moraju na taj način zasebno i promatrati (Živica et al., 2014). Drugim riječima, ukoliko je za stvaranje geopolimernih cementa korištena ista vrsta materijala, ali korišteni uzorci imaju različit mineraloški sastav i/ili veličinu čestica, svaki od tih uzoraka će davati cementnu kašu i cementni kamen različitih svojstava. Stoga se danas provode brojna ispitivanja koja pokušavaju pokazati utjecaj različitih vrsta (po mineraloškom sastavu i veličini čestica) istog materijala na fizička i kemijska svojstva cementne kaše na bazi geopolimera, a kasnije i nastalog cementnog kamena te se pokušava pronaći jedinstvena kemijska formulacija koja će u ovisnost dovesti mineraloški sastav, reaktivnost materijala te buduća svojstva geopolimernog cementa (Živica et al., 2014).

2.1.2. Tip i koncentracija aktivatora

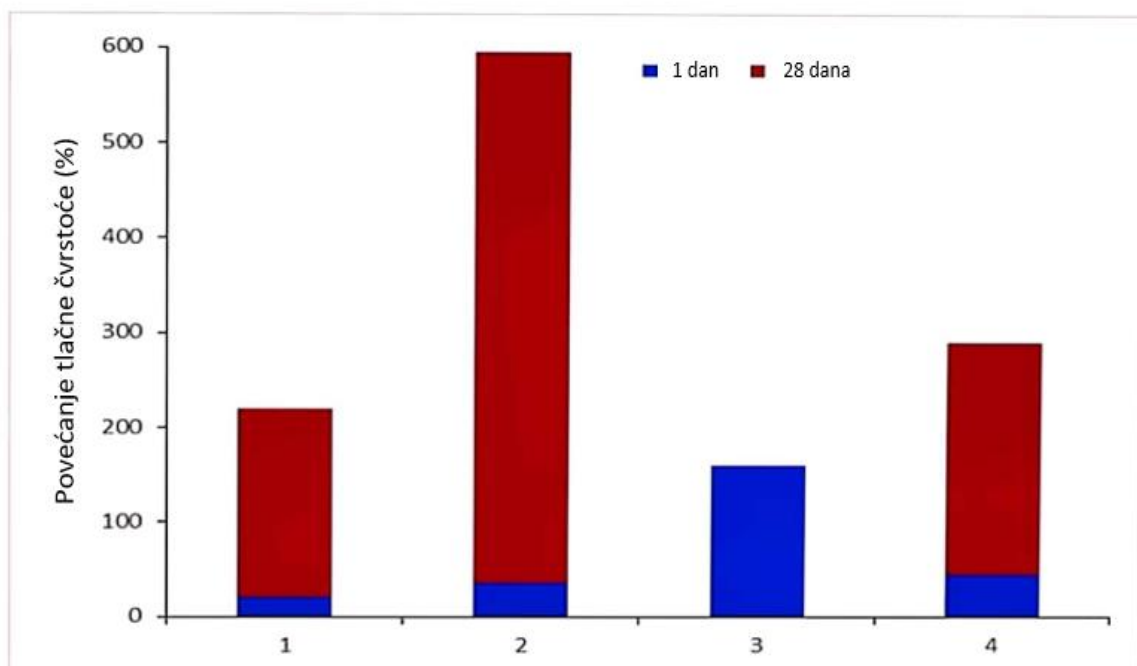
Tip i koncentracija aktivatora također utječu na proces geopolimerizacije, a samim time i na svojstva cementne kaše i cementnog kamena. Topivost materijala ovisi o pH vrijednosti „aktivatorske“ otopine. Općenito je topivost materijala veća u kiselim otopinama odnosno u otopinama koje imaju pH vrijednost manju od 7. Međutim, ispitivanja su pokazala da proizvod koji nastaje otapanjem materijala u kiselim otopinama ima vrlo nestabilnu strukturu, a samim time je onemogućeno stvaranje bilo kakvih čvrstih vezivnih struktura (Živica et al., 2014). S druge strane, ispitivanja su pokazala da će otapanjem materijala u lužnatim otopinama (pH vrijednost veća od 11) nastati stabilni hidrati s postepenim povećanjem vezivnih svojstava. Upravo zbog potrebe za dobrim vezivnim svojstvima, za proizvodnju geopolimernih cementa kao aktivatorske otopine u kojima će se otapati alumosilikati najčešće se koriste: natrijev hidroksid, natrijev silikat, natrijev karbonat i natrijev sulfat (Živica et al., 2014).

S druge strane, smatra se da koncentracija aktivatora utječe na tlačnu (mehaničku) čvrstoću materijala odnosno da se ona povećava s povećanjem koncentracije aktivatora. Međutim to nije potpuno točno. Istina je da povećanjem koncentracije alkalnog aktivatora raste

i tlačna čvrstoća materijala, ali samo do određene granice. Nakon što se prekorači ta granična vrijednost, mehanička čvrstoća neće značajnije rasti, a u nekim slučajevima će čak i opadati (Živica et al., 2014). Razlog leži u tome da visoka koncentracija alkalne komponente može dovesti do visoke lomljivosti materijala, a uz to veće koncentracije alkalnog aktivatora povećavaju troškove proizvodnje geopolimernog cementa.

Na slici 2-3 prikazan je utjecaj alkalnog aktivatora na tlačnu čvrstoću uzoraka cementnog kamena na bazi različitih materijala nakon jedan i 28 dana. Uzorci su pripremljeni na sljedeći način:

- a) uzorak broj 1: zgura + otopina natrijeva hidroksida (NaOH),
- b) uzorak broj 2: 30% Portland cement + 70% zgura + voda,
- c) uzorak broj 3: 10% Portland cement + 90% zgura + voda,
- d) uzorak broj 4: zgura + otopina natrijevog silikata (vodeno staklo).

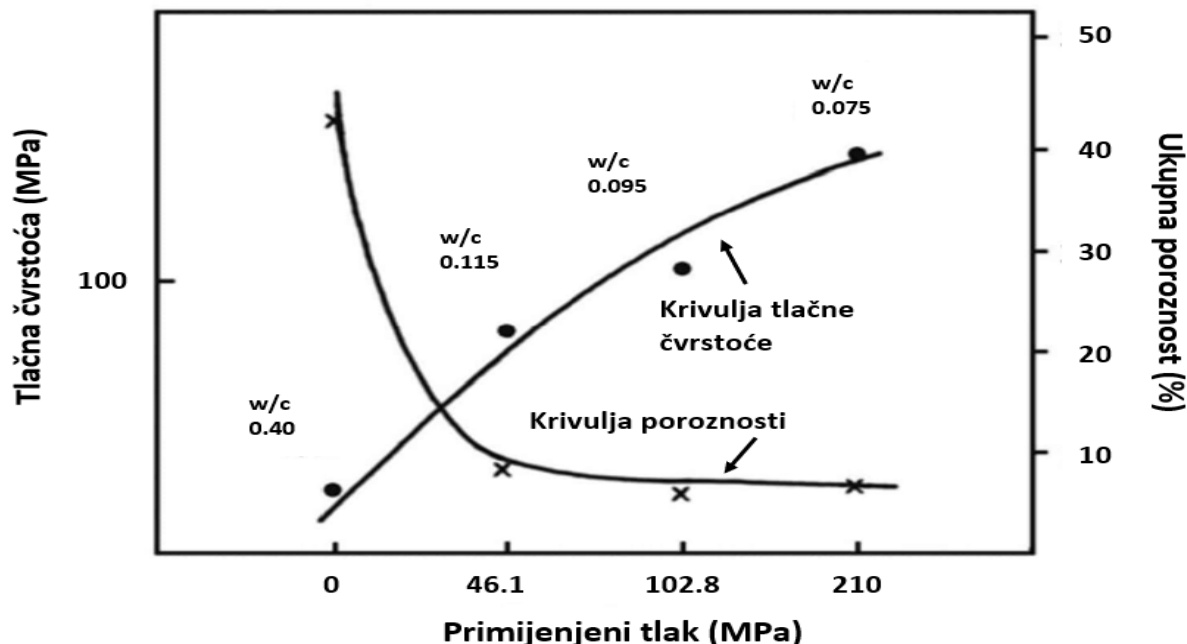


Slika 2-3. Povećanje tlačne čvrstoće uzoraka nakon 1. i 28. dana očvršćivanja (Živica et al., 2014)

Kao što se vidi na slici 2-3 nakon 28 dana najveće povećanje tlačne čvrstoće zabilježeno je na uzorku broj 2 gdje je to povećanje iznosilo čak oko 600 % od početne vrijednosti. Također, zanimljivo je primijetiti da je uzorak broj 3 imao jednako povećanje tlačne čvrstoće i nakon jednog i nakon 28 dana očvršćivanja jer kod ovog uzorka udio geopolimernog materijala (zgure) iznosi gotovo 90%, a njegova karakteristika je brzo razvijanje konačne tlačne čvrstoće. Iz ovoga se može zaključiti da će veći udio geopolimernog materijala rezultirati većom tlačnom čvrstoćom, ali samo do određene granice. Stoga treba veliku pažnju posvetiti upravo odabiru vrste i koncentracije lužnate otopine i materijala koji će se koristiti prilikom pripreme geopolimernih cementa.

2.1.3. Omjer vode i veziva

Dosad je u svijetu izveden velik broj cementacija kanala bušotine, a samim time su i povoljni omjeri vode i veziva (engl. *water/binder ratio*) odnosno cementa već dobro poznati i iskustveno potvrđeni. Poznato je da se vrijednosti tlačne čvrstoće cementnog kamena povećavaju kad je omjer vode i cementa manji. Ipak treba uzeti u obzir i da preveliko smanjenje w/c faktora može dovesti do nepovoljnih svojstava (primarno onih reoloških) svježe pripremljene cementne kaše koja se treba utisnuti u bušotinu. Ukoliko je w/c faktor prenizak dolazi do otežanog protiskivanja cemente kaše u bušotinu, a samim time i povećanog tlaka u sustavu koji može otežati proces cementacije. Za olakšano protiskivanje cementnih kaša s takvim omjerom vode i cementa koriste se dispergatori. U građevinarstvu se koriste plastifikatori i superplastifikatori (Živica et al., 2014). To su aditivi koji se dodaju pri izradi betona velike čvrstoće te omogućuju pripremu cementnih kaša s vrlo niskim omjerom vode i cementa. Također za pripremu kaša s w/c faktorom manjim od 0,1. koristi se postupak koji uključuje zbijanje cementne kaše pod visokim tlakom. Slika 2-4 prikazuje utjecaj w/c faktora i primjenjenog tlaka na tlačnu čvrstoću i ukupnu poroznost cementog kamena (engl. *cement paste*) nakon jednog dana očvršćivanja.



Slika 2-4. Utjecaj primijenjenog tlaka i w/c faktora na tlačnu čvrstoću i ukupnu poroznost cementnog kamena (Živica et al., 2014)

Na temelju prikazanih rezultata moguće je zaključiti da se s povećanjem primijenjenog tlaka (tijekom očvršćivanja cementne kaše) i smanjenjem w/c faktora povećava tlačna čvrstoća, a smanjuje ukupna poroznost cementnog kamena.

2.1.4. Uvjeti očvršćivanja

U svrhu poboljšavanja mehaničke čvrstoće cementnog kamena vrlo bitno je poznavati vrijednosti temperature i vremena očvršćivanja odnosno prelaska cementne kaše u cementni kamen. Danas se u svijetu rade sve dublje bušotine, a poznato je kako vrijednost temperature raste s povećanjem dubine bušotine. Visoke temperaturne vrijednosti tijekom početnog razdoblja očvršćivanja cementnog kamena ubrzavaju kemijsku reakciju, a samim time i proces očvršćivanja. Dosadašnja istraživanja su pokazala da se optimalni raspon temperatura očvršćivanja kreće u vrijednostima od 60 do 90 °C, vrijeme očvršćivanja u rasponu vrijednosti od 24 do 72 sata, a optimalna tlačna čvrstoća cementnog kamena koja bi se trebala postići nalazi se u rasponu vrijednosti od 40 do 50 MPa (Živica et al., 2014).

2.2. PRIPREMA GEOPOLIMERNIH CEMENTNIH KAMENA

U prethodnim poglavljima već je spomenuto kako je za nastanak geopolimera potrebno ostvariti reakciju između lužnate otopine (aktivatora) i alumosilikatnih materijala. Uvjet je da alumosilikatni materijal sadrži $> 80 \text{ mas.\% SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ i da imaju dobru topljivost u alkalnim otopinama od kojih se najčešće koriste natrijev hidroksid (NaOH) i natrijev silikat (Na_2SiO_3) (Živica et al., 2014).

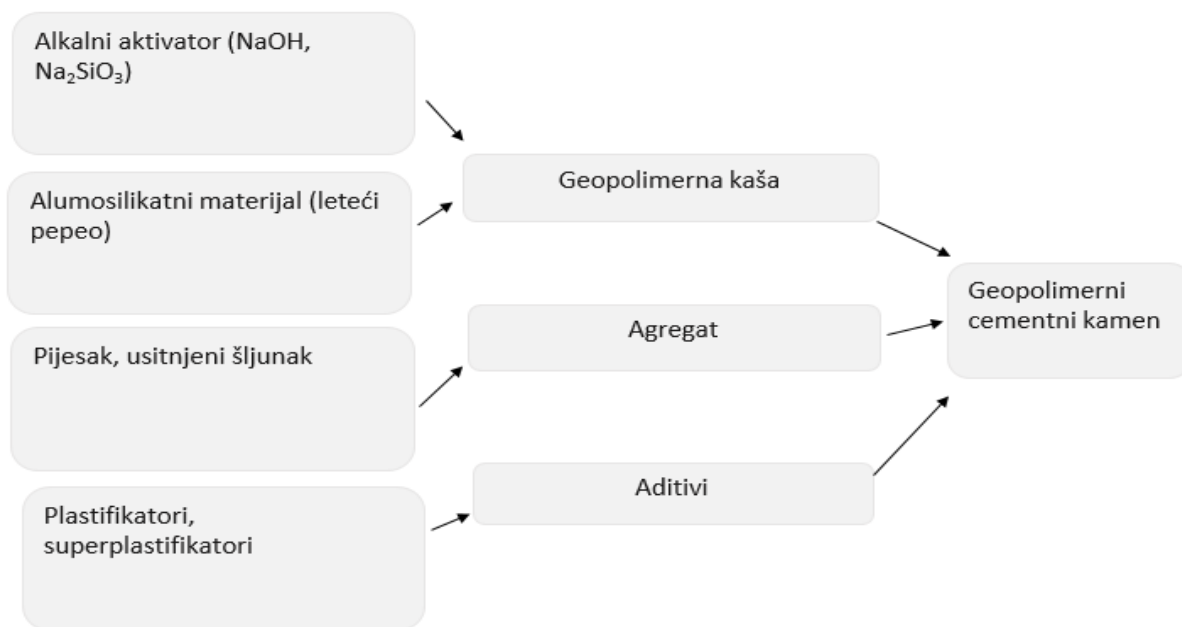
Za proizvodnju geopolimera iz kaolina i ostalih glinovitih materijala potrebna su tri koraka (Živica et al., 2014):

- a) termalna aktivacija,
- b) alkalna aktivacija,
- c) polikondenzacija.

Prvi od njih je termalna aktivacija čiji je cilj dobivanje glinovitog materijala koji ima visoku kemijsku aktivnost te koji će u procesu dehidroksilacije tvoriti nestabilnu amorfnu krutinu. Drugi korak podrazumijeva alkalnu aktivaciju pri čemu se aktivirani alumosilikatni materijal otapa u visoko lužnatoj otopini što dovodi do nastajanja silikatnih i aluminatnih monomera. Treći korak je reaktivno stvrdnjavanje ili polikondenzacija u kojoj silikatni i aluminatni monomeri kondenziraju u stabilnu polimernu mrežu odnosno geopolimer.

Dakle, proces polimerizacije uključuje izuzetno brzu kemijsku reakciju alumosilikatnih materijala u lužnatom mediju što rezultira trodimenzionalnom polimernom strukturom lanaca i prstena koja se sastoji Si-O-Al-O veza. Stoga pri pripremi geopolimernih cemenata, vrlo je važno osigurati materijale s visokom kemijskom aktivnosti i topivosti u lužnatim otopinama kako bi se u konačnici dobila struktura geopolimera s prihvatljivim fizičko-kemijskim svojstvima. Toplinska aktivacija izvornog alumosilikatnog materijala neophodna je za poboljšanje njegove aktivnosti i topivosti u otopini alkalija te za dobivanje dobro strukturiranog geopolimera s prihvatljivim mehaničkim svojstvima.

U građevinarstvu, nakon što je pripremljena geopolimerna cementna kaša, u nju se kao i kod Portland cemenata dodaju agregati poput pijesaka ili sitnih šljunaka te po potrebi aditivi (plastifikatori) kako bi se u konačnici dobio geopolimerni cementni kamen odnosno beton (slika 2-5).



Slika 2-5. Dijagram nastanka geopolimernog cementnog kamena (Zerfu i Ekaputri, 2016)

2.3. PODJELA GEOPOLIMERNIH CEMENATA

Geopolimerni cementi se generalno mogu svrstati u 4 kategorije (Davidovits, 2013):

- a) geopolimerni cementi na bazi zgure (troske),
- b) geopolimerni cementi na bazi stijene,
- c) geopolimerni cementi na bazi letećeg pepela,
 - tip 1: alkalijski aktiviran geopolimerni cement na bazi letećeg pepela,
 - tip 2: geopolimerni cement na bazi zgure/letećeg pepela,
- d) geopolimerni cementi na bazi željeznih oksida.

Prema Davidovits-u (2013), prva pojava geopolimernih cemenata vezana je za geopolimerne cemente na bazi zgure visokih peći (engl. *Slag-based geopolymer cement*) koji su prvi puta proizvedeni 1980. godine u SAD-u. Sirovine koje su se koristile u proizvodnom procesu bile su metakaolin MK – 750, zgura i alkalni silikat. Kasnije upotreba geopolimernih cemenata na bazi zgure smanjena je pojavom geopolimernih cemenata na bazi stijene (engl. *Rock-based geopolymer cement*). Ovu vrstu geopolimernih cemenata karakterizira vulkanski tuf odnosno materijal koji je zamijenio dotad korištenu zguru, a to je piroklastični sediment sastavljen od vulkanskog pepela i prašine koji može, a i ne mora sadržavati 50% sedimentnih čestica (npr. gline ili pijeska). Prednost ovakve vrste materijala u odnosu na zguru je taj da pri svojoj proizvodnji emitira manje CO₂ čestica u atmosferu. Treći tip geopolimernih cemenata su cementi na bazi letećeg pepela (engl. *Fly ash-based geopolymer cement*) koji su danas najčešće korišteni tip geopolimernih cemenata.

Također, prema Davidovits (2013) mogu se izdvojiti dva tipa takvih geopolimernih cemenata: alkalijski aktiviran geopolimerni cement na bazi letećeg pepela i geopolimerni cement na bazi zgure/letećeg pepela. Alkalijski aktivirani geopolimerni cementi zahtijevaju temperaturu očvršćivanja u rasponu vrijednosti od 60 do 80 °C. S druge strane, geopolimerni cementi na bazi zgure/letećeg pepela mogu se, za razliku od prethodno navedenog tipa, očvršćivati na sobnoj temperaturi.

Zadnja kategorija geopolimernih cemenata su geopolimerni cementi na bazi željeznih oksida (engl. *Ferro-sialate-based geopolymer cement*) koji imaju slična svojstva kao geopolimerni cementi na bazi stijene, ali u svoj sastav uključuju minerale s visokim sadržajem željeznih oksida. Međutim, ovaj tip geopolimernih cemenata je tek u fazi istraživanja i nije još prikladan za industrijsku upotrebu.

3. SVOJSTVA CEMENTNE KAŠE I CEMENTNOG KAMENA NA BAZI GEOPOLIMERA

Svojstva cementne kaše na bazi geopolimera i cementnog kamena koji nastaje njenim očvršćivanjem tijekom vremena detaljno su opisana u nastavku teksta. O njima posebno treba voditi računa u slučaju primjene geopolimerne cementne kaše u bušotinskim uvjetima jer direktno utječu na uspješnost cementacije.

3.1. SVOJSTVA CEMENTNE KAŠE NA BAZI GEOPOLIMERA

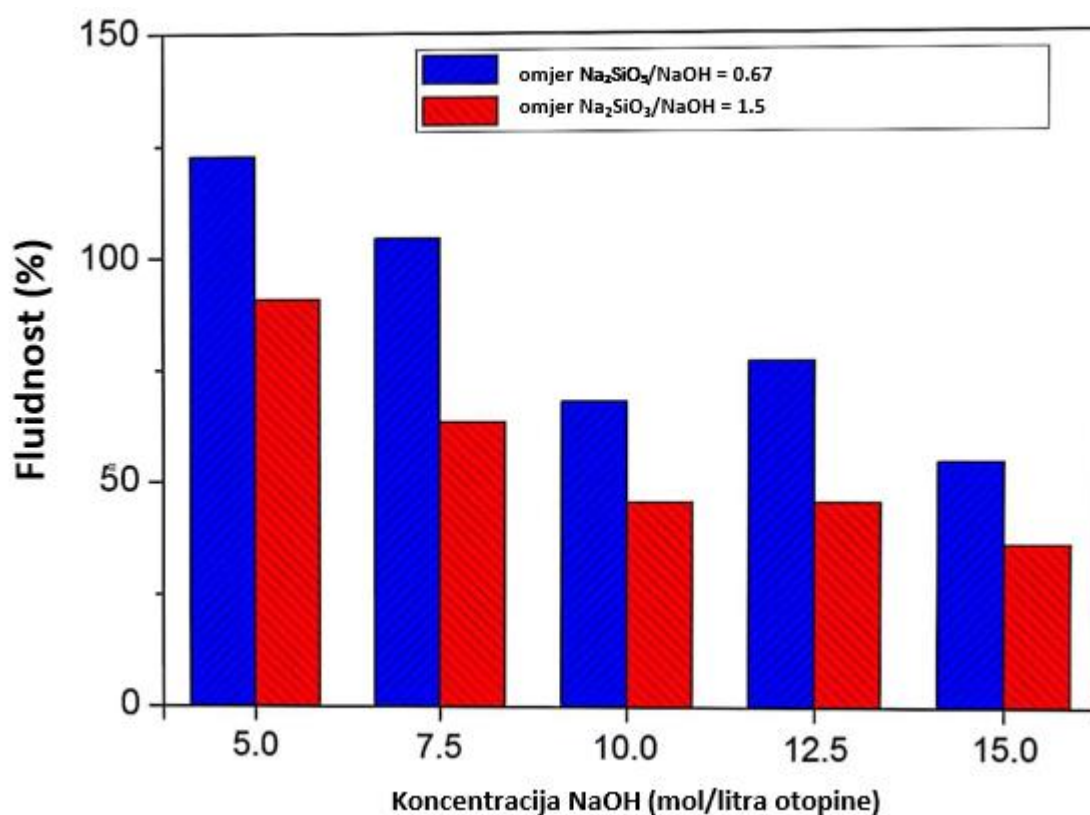
Svojstva cementne kaše bitna za cementaciju ugrađenih kolona zaštitnih cijevi su: vodocementni faktor, gustoća, vrijeme zgušćivanja, reološka svojstva te filtracija (Gaurina-Međimurec, 2018)

Među navedenim svojstvima posebno su bitna reološka svojstva cementne kaše jer utječu na njezinu pumpabilnost prilikom protiskivanja kroz bušotinu. S obzirom da su geopolimerne cementne kaše relativno novi pojam u svijetu, za razliku od klasičnih Portland cementnih kaša, njihova svojstva nisu još u potpunosti istražena (Živica et al., 2014). Glavna reološka svojstva geopolimerne cementne kaše koja su do sada promatrana i koja će biti obrađena u ovome radu su pumpabilnost, vrijeme zgušćivanja i temperatura cementne kaše.

3.1.1. Pumpabilnost

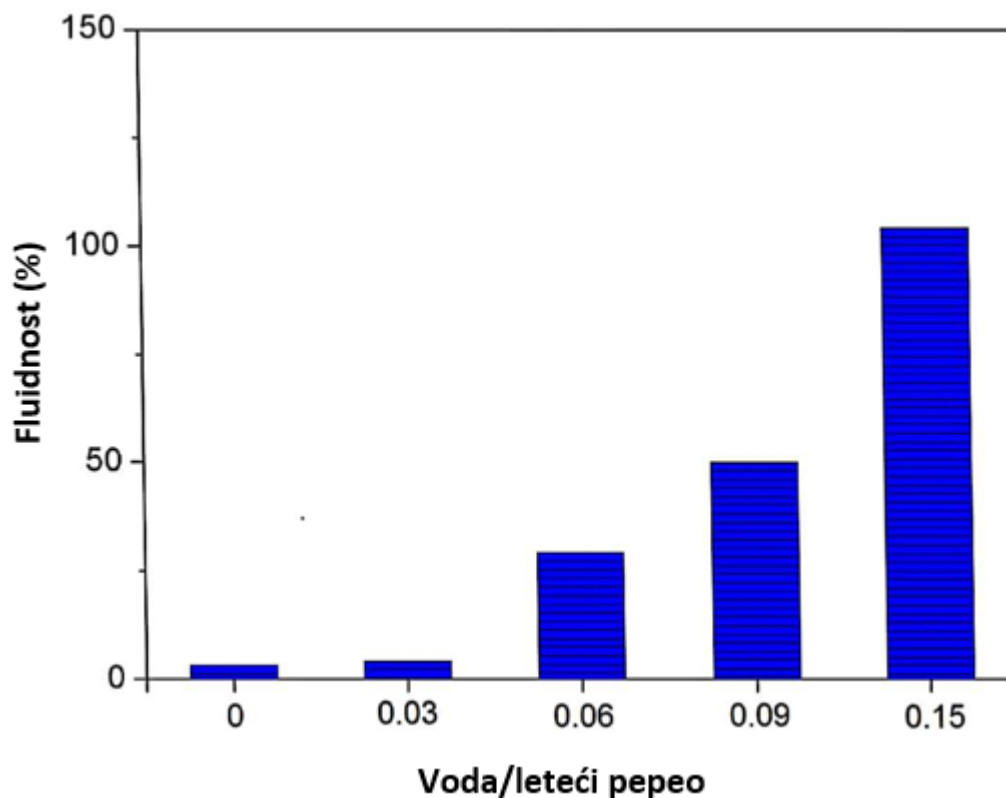
Pumpabilnost (engl. *Workability*) je svojstvo svježe pripremljene cementne kaše koje se kontrolira dodavanjem većih ili manjih količina vode prilikom pripreme cementne kaše ovisno o tome kakva se svojstva cementne kaše žele postići. Brojni čimbenici utječu na pumpabilnost geopolimernih cementnih kaša, a ovdje će biti navedena dva važnija čimbenika.

Jedan od njih prikazuje ovisnost pumpabilnosti cementne kaše, izražene preko njezine fluidnosti, o koncentraciji alkalnog aktivatora NaOH. Prema Zhang et al. (2018) ispitivanja su pokazala da ukoliko je vrijednost koncentracije NaOH veća, fluidnost takve cementne kaše biti će manja (slika 3-1) što može dovesti do otežanog protiskivanja. Također, pokazalo se da će, u slučajevima gdje se kao alkalni aktivator koristi kombinacija Na_2SiO_3 i NaOH, fluidnost ovisiti i o omjeru ta dva kemijska spoja jer veći udio Na_2SiO_3 povećava viskoznost, a smanjuje fluidnost takve smjese (Zhang et al., 2018).



Slika 3-1. Utjecaj koncentracije NaOH i omjera $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ na fluidnost cementne kaše (Zhang et al., 2018)

Drugi faktor koji utječe na fluidnost geopolimerne cementne kaše je omjer vode i materijala koji se koristi za pripremu geopolimernog cementa. Na slici 3-2 je prikazan utjecaj omjera vode i letećeg pepela na fluidnost cementne kaše.

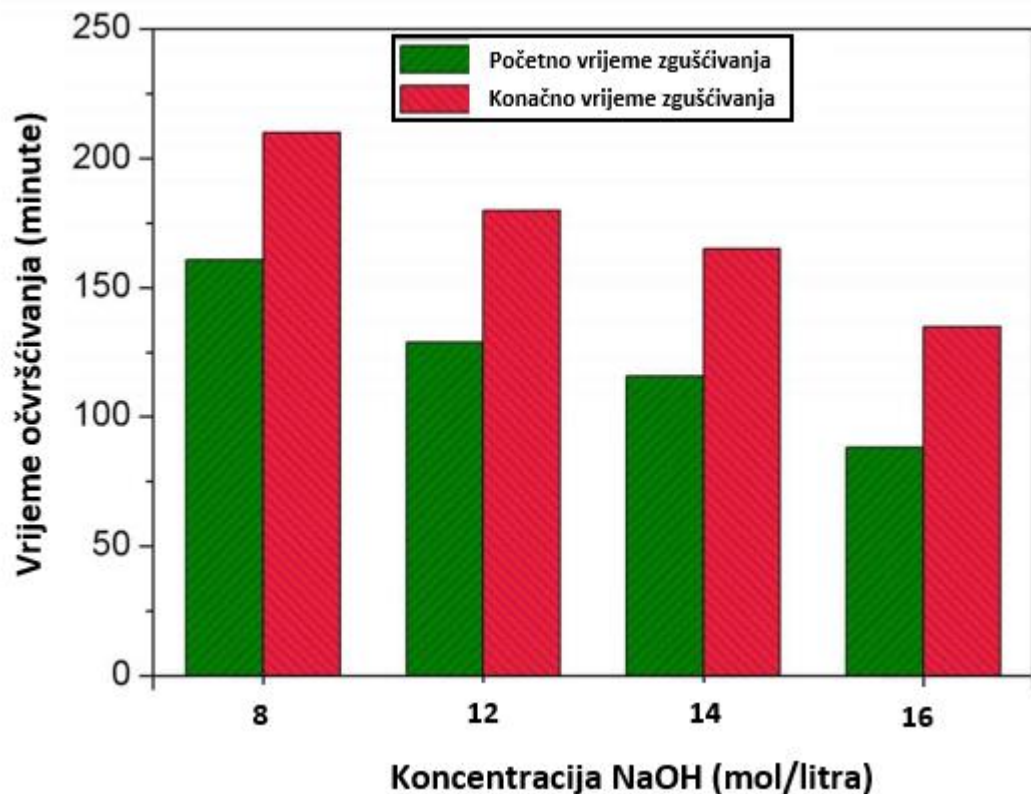


Slika 3-2. Utjecaj omjera voda/leteći pepeo na fluidnost cementne kaše (Zhang et al., 2018)

Na slici 3-2 se uočava da veće vrijednosti omjera voda/leteći pepeo rezultiraju većom fluidnošću, a samim time i olakšano protiskivanje cementne kaše u sustav. Međutim, s dodavanjem većih količina vode treba biti oprezan zbog kasnijeg utjecaja na tlačnu čvrstoću cementnog kamena koja može biti znatno smanjena zbog velikog udjela vode.

3.1.2. Vrijeme zgušćivanja

Vrijeme zgušćivanja je vrijeme potrebno da svježa cementna kaša prijeđe iz svojeg fluidnog agregatnog stanja u cementni kamen. Idealno vrijeme zgušćivanja je ono vrijeme u kojem se cementna kaša stigne utisnuti u bušotinu na željenu dubinu prije nego se krene očvršćivati. Također, ovdje treba razlikovati početno i konačno vrijeme zgušćivanja. Početno vrijeme zgušćivanja se odnosi na početak očvršćivanja cementne kaše dok se konačno vrijeme zgušćivanja odnosi na vrijeme koje protekne od početnog vremena zgušćivanja cementne kaše pa sve do trenutka kada je cementna kaša očvrsnuta u zadovoljavajućoj odnosno potrebnoj mjeri (Zhang et al., 2018). U slučaju letećeg pepela, dokazano je da takva vrsta materijala u sastavu geopolimernog cementa pokazuje vrlo kratko vrijeme zgušćivanja nakon reakcije s alkalnim aktivatorom iz razloga što sadrži visok udio kalcija. Jedan od razloga kratkog vremena očvršćivanja takvog materijala s određenim udjelom staklastih komponenti je taj da dolazi do formiranja C-H-S gela u ranoj fazi kemijske reakcije kao rezultat vezivanja Ca^{2+} iona prisutnih u letećem pepelu na silikatne ione prisutne u aktivatorskoj otopini (Živica et al., 2014). Drugi faktor koji utječe na vrijeme zgušćivanja je već spomenuta koncentracija NaOH. Slika 3-3 pokazuje da veća koncentracija NaOH rezultira manjim početnim, ali i konačnim vremenom zgušćivanja, što u većini slučajeva nije povoljno svojstvo pogotovo ukoliko se radi o cementaciji dubokih bušotina gdje je poželjno da cementna kaša ima duže vrijeme zgušćivanja.



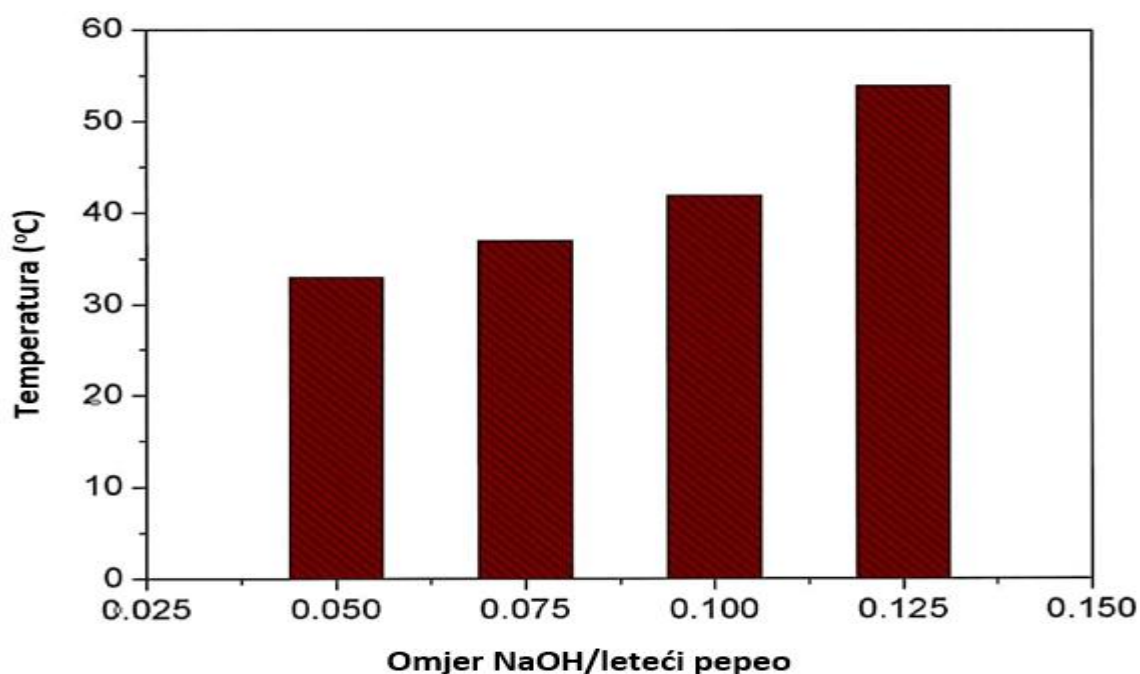
Slika 3-3. Utjecaj koncentracije NaOH na vrijeme zgušćivanja (Zhang et al., 2018)

Trenutno u svijetu ne postoji niti jedna službeno dokazana metoda prema kojoj bi se mogla uspostaviti kontrola vremena zgušćivanja, no neka istraživanja su dovela do potencijalnih rješenja. Jedno od njih je dodavanje anorganskog bora u alkalnu otopinu što rezultira duljim vremenom zgušćivanja (Živica et al., 2014).

3.1.3. Temperatura geopolimerne cementne kaše

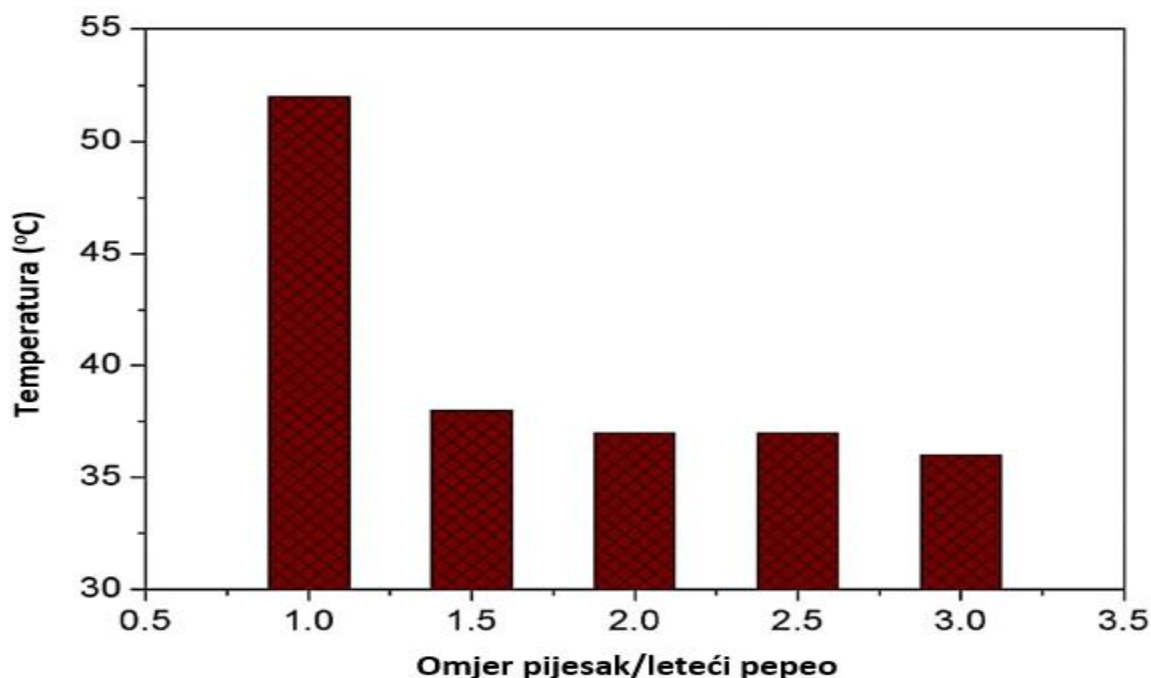
Uvjeti u bušotini poput tlaka i temperature su vrlo bitni faktori koji utječu na očvršćivanje cementne kaše. Za razliku od običnih Portland cemenata, cementne kaše na bazi geopolimera imaju više početne vrijednosti temperature s obzirom na kemijske procese koji se odvijaju prilikom tvorbe geopolimera, a takvi procesi ujedno oslobađaju veliku količinu topline. Prema Zhang et al. (2018) provedeno je istraživanje u kojem se mjerila temperatura svježih geopolimernih cementnih kaša pomoću digitalnog termometra prema ASTM C 1064 standardu. Utvrđeno je da se temperature geopolimernih cementnih kaša kreću u rasponu vrijednosti od 32 do 54 °C.

Slika 3-4 prikazuje ovisnost natrijevog hidroksida NaOH o temperaturi cementne kaše gdje se vidi da viši udjeli navedene komponente uzrokuju povećanje temperature geopolimernih cementnih kaša.



Slika 3-4. Utjecaj udjela aktivatorske otopine NaOH na temperaturu geopolimerne cementne kaše (Zhang, 2018)

S druge strane, slika 3-5 prikazuje ovisnost omjera pijesak/lebdeći pepeo na temperaturu geopolimerne cementne kaše gdje je uočeno da će viši udio pijeska, koji je sastavni dio agregata, rezultirati manjim temperaturama geopolimernih cementnih kaša.



Slika 3-5. Utjecaj omjera pijesak/lebdeći pepeo na temperaturu geopolimerne cementne kaše (Zhang et al., 2018)

3.2. SVOJSTVA CEMENTNOG KAMENA NA BAZI GEOPOLIMERA

Cementni kamen ima brojne vrlo važne funkcije tijekom svoje životnog vijeka u bušotini. Glavna svojstva cementnog kamena su (Gaurina–Međimurec, 2018): tlačna čvrstoća (minimalno 6,9 MPa), propusnost za vodu ($< 10^{-4} \text{ m}^2$) i otpornost na djelovanje korozivnih slojnih voda. Također, pored navedenih svojstava, cementni kamen mora biti dovoljno stabilan kako bi učvrstio kolonu zaštitnih cijevi te joj osigurao dodatnu stabilnost. Svojstva koja će biti opisana u nastavku ovog rada su tlačna čvrstoća cementnog kamena te njegova trajnost gdje se prvenstveno misli na njegovu otpornost na vanjske utjecaje poput kiselina.

3.2.1. Tlačna čvrstoća geopolimernog cementnog kamena

Tlačna čvrstoća cementnog kamena na bazi geopolimera varira ovisno o materijalu koji je korišten pri pripremi geopolimernih cementa isto kao i o metodi koja se koristila. U svakom slučaju, da bi se postigla izrazito visoka tlačna čvrstoća cementnog kamena potrebno je ispuniti iduća dva zahtjeva: visoka čvrstoća gel faze i visok faktor omjera gela i nepolimerne faze (Živica et al., 2014). Oba su ova zahtjeva direktno povezana s tipom i molarnim omjerom oksida u alumosilikatnoj sirovini, tipom i pH vrijednosti alkalne otopine i topivosti sirovog materijala u otopini alkalnogaktivatora.

3.2.2. Trajnost geopolimernog cementnog kamena

Iduće važno svojstvo koje se promatra kod cementnog kamena je njegova trajnost odnosno njegova stabilnost i otpornost na kiseline. Studije su pokazale da geopolimerni cement na bazi letećeg pepela ima bolju otpornost prema kiselinama u odnosu na klasični Portland cement (Živica et al., 2014). Kao što je već poznato, agresivno kiselinsko djelovanje ima negativan utjecaj na svojstva određenih materijala, između ostalog i geopolimera. Stoga je važno da geopolimeri imaju visoku otpornost na kiselinsko djelovanje kako bi se izbjeglo stvaranje pukotina na samom matriksu geopolimernog materijala. Nadalje, uzorci s većim udjelom lužnate komponente više gube na masi od uzoraka s manjim udjelom lužina, dok uzorci s minimalnim udjelom lužina gube više na konačnoj čvrstoći cementnog kamena (Živica et al., 2014). Također, mikroskopskim promatranjem uočena je veća površinska istrošenost geopolimernog uzorka s manjim udjelom natrijeve lužine.

Osim otpornosti na kiseline, trajnost cementnog kamena se očituje i s obzirom na izloženost povišenim temperaturama. Pri takvim temperaturama ponašanje geopolimernog cementnog kamena će ovisiti o njegovoj veličini. Prema tome, manji geopolimerni cementni kameni (manji od 10 mm) prilikom izloženosti visokim temperaturama, mogu biti raspucani te razrušeni. S druge strane veći cementni kameni (veći od 10 mm) su više stabilniji u takvim uvjetima (Živica et al., 2014).

4. ISPITIVANJE MEHANIČKIH SVOJSTAVA GEOPOLIMERNIH CEMENATA NA BAZI LETEĆEG PEPELA KLASA C I F

Leteći pepeo je vrsta otpadnog materijala koji može nastati kao nusprodukt u termoelektranama koje kao sirovinu koriste ugljen. S obzirom na sastav, leteći pepeo se može podijeliti u više klasa, a kao materijali za proizvodnju geopolimernih cementa najčešće su korištene klase C i F. Klasa C u svojem sastavu sadrži više od 70% alumosilikatnih materijala koji su neophodni za proces nastajanja geopolimera, a dobiva se većinom iz bitumenskog ugljena. S druge strane, leteći pepeo klase F dobiva se najčešće iz lignita, a udio alumosilikatnih materijala unutar njegovog sastava iznosi preko 50% (Kaya et al., 2020). Iako su i klasa C i klasa F pretežito sastavljene od istih komponenata, zbog različitih udjela svaka od ovih klasa će davati drugačija svojstva geopolimernih cementa, a u konačnici i geopolimernih cementnih kamena. U nastavku teksta biti će opisana metoda i rezultati ispitivanja mehaničkih svojstava geopolimernih cementa odnosno uzoraka dobivenih posebno od letećeg pepela klase C i posebno letećeg pepela klase F.

4.1. MATERIJALI I METODA ISPITIVANJA

Klasa C i F letećeg pepela koji su korišteni za potrebe ovog ispitivanja su dobiveni iz termoelektrana u Turskoj. Njihov kemijski sastav i fizička svojstva prikazana su u tablici 4-1. U tablici se može primijetiti da je unutar sastava letećeg pepela klase C povišen udio živog vapna odnosno kalcijeva oksida (CaO). Klasa C sadrži 25,75%, a klasa F sadrži 1,88% CaO (Kaya et al., 2020). S druge strane, u sastavu letećeg pepela klase F može se uočiti povišen udio Al_2O_3 i SiO_2 komponenti u odnosu na klasu C. Uz navedene materijale, kao aktivatorska otopina korištena je lužnata otopina koja je bila kombinacija natrijevog hidroksida (97%) te natrijevog silikata.

Tablica 4-1. Kemijski sastav i udjeli pojedinih komponenata unutar klase C i F letećeg pepela (Kaya et al., 2020)

Kemijski sastav letećeg pepela		
	Klasa F (%)	Klasa C (%)
MgO	3,68	3,12
Al ₂ O ₃	21,41	14,2
SiO ₃	58,73	35,01
SO ₃	0,25	7,56
Na ₂ O	0,28	1,21
Ka ₂ O	1,65	1,06
CaO	1,88	25,75
Fe ₂ O ₃	10,46	5,42
Netopivi ostaci	24,33	24,21
Gubitak na zapaljenju	0,64	6,02
Ukupno	98,98	99,35

Ispitivanje je provedeno tako da su svi uzorci geopolimerne kaše pripremani u standardnom Hobart mikseru. Prvo se leteći pepeo miješao (posebno klasa C, posebno klasa F) jednu minutu te se nakon toga pripremila aktivatorska otopina koja je bila kombinacija NaOH, Na₂SiO₃ i vode i u nju se dodao promiješani leteći pepeo i sve zajedno se miješalo iduće 3 minute. Omjeri miješanja prikazani su u tablici 4-2. Nadalje, cementna kaša pripremljena, posebno od svake klase, ulivena je u kalupe dimenzija 40 x 40 x 160 mm. Uzorci geopolimernih kaša su ostavljeni da očvršćavaju 48 sati na temperaturama od 50, 60, 70, 80, 90 i 100 °C. Nakon tog perioda, uzorci su izvađeni iz kalupova te su ostavljeni na sobnoj temperaturi od 22 °C (Kaya et al., 2020).

Tablica 4-2. Prikaz omjera miješanja za pojedini uzorak geopolimera (Kaya et al., 2020)

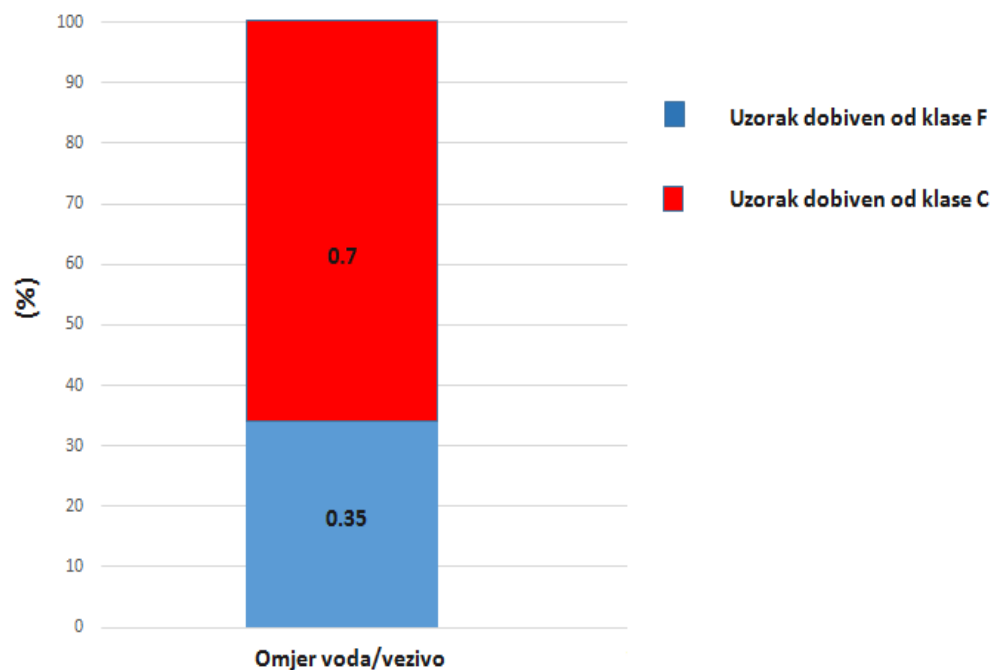
Uzorak	Leteći pepeo (g)	Pijesak (g)	Na/leteći pepeo (%)	Na₂O/SiO₂	Voda/leteći pepeo
Leteći pepeo klase F	450	1175	14	0,2	0,35
Leteći pepeo klase F	450	1175	12	0,6	0,70

4.2. REZULTATI ISPITIVANJA

Nakon pripreme uzoraka geopolimerne cementne kaše, izmjerena su njena svojstva te mehanička svojstva cementnog kamena nakon 3, 7, 14, 28, 90, 180 i 360 dana očvršćivanja. Rezultati odnosno mjerena mehanička svojstva koja će biti prikazana ovim radom su konzistencija cementne kaše, čvrstoća na savijanje te tlačna čvrstoća geopolimernog cementnog kamena.

4.2.1. Konzistencija cementne kaše

Rezultati određivanja konzistencije cementne kaše pokazali su da su uzorci proizvedeni od letećeg pepela klase C zahtijevali više vode za postizanje bolje pumpabilnosti za razliku od uzoraka dobivenih od klase F (Kaya et al., 2020). Razlog je taj da leteći pepeo klase C u svojem sastavu sadrži visok udio CaO koji zahtijeva više vode za povećanje fluidnosti odnosno pumpabilnosti. Također ispitivanje je pokazalo da se kod uzoraka dobivenih od letećeg pepela klase C nije mogao postići w/c faktor manji od 0,7 dok se kod uzoraka dobivenih od letećeg pepela klase F mogao postići w/c faktor vrijednosti čak 0,35 (slika 4-1.).

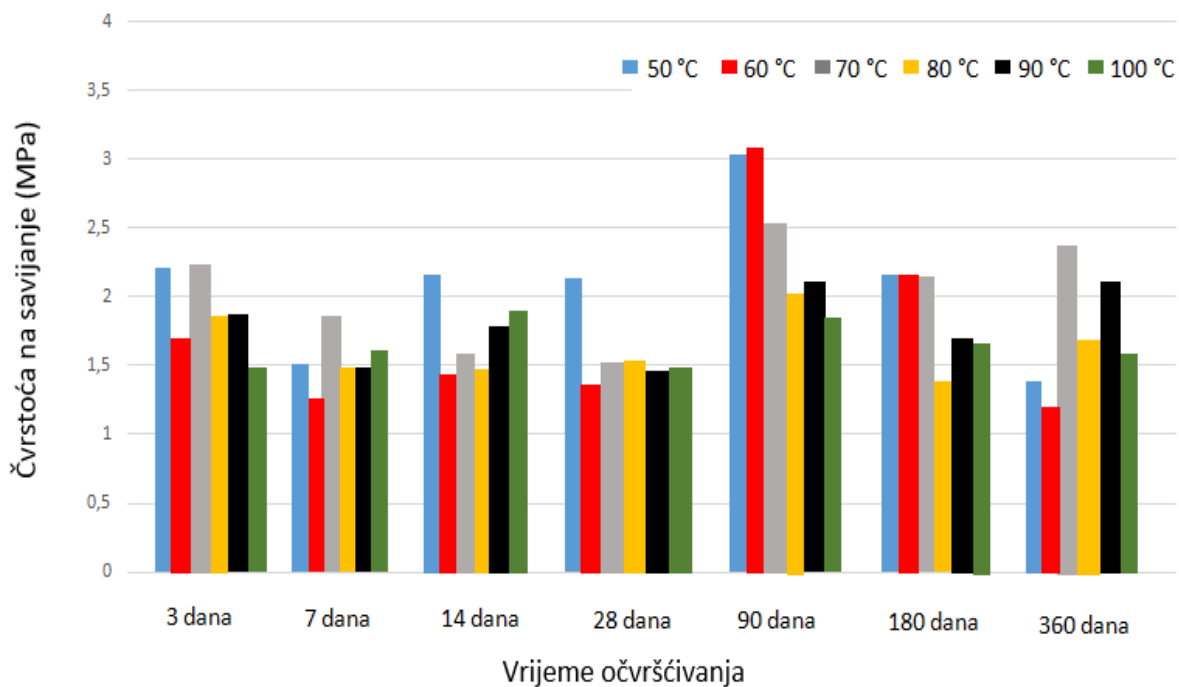


Slika 4-1. Prikaz omjera voda/vezivo uzoraka geopolimerne kaše na bazi letećeg pepela klase C i F (Kaya et al., 2020)

4.2.2. Ispitivanje čvrstoće na savijanje

Radi lakšeg razumijevanja, prije same analize rezultata ispitivanja čvrstoće na savijanje i ispitivanja tlačne čvrstoće geopolimernog cementnog kamena treba napomenuti da svi uzorci imaju oznaku tipa C50-3 gdje prva oznaka C50 označuje da je uzorak očvršćivao 48 sati pri temperaturi od 50 °C, a drugi broj (u ovome slučaju broj 3) pokazuje da se uzorak nakon početnih 48 sati očvršćivanja pri o temperaturi 50 °C nastavio očvršćivati još 3 dana na sobnoj temperaturi (Kaya et al., 2020)

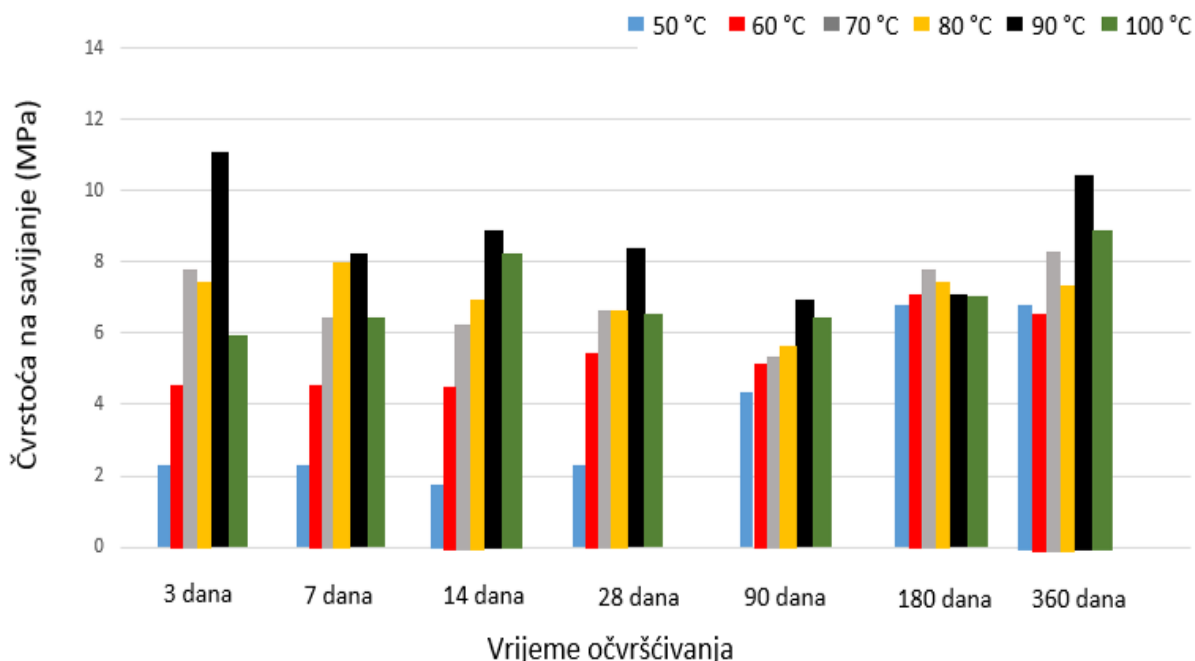
Ispitivanje čvrstoće na savijanje pokazalo je da uzorci dobiveni od letećeg pepela klase C imaju vrijednosti čvrstoće na savijanje u rasponu vrijednosti od 1,13 do 3,02 MPa (slika 4-2). Na slici se također vidi da je najveću čvrstoću na savijanje u iznosu od 3,02 MPa imao uzorak C60-90, a najmanju čvrstoću na savijanje (1,13 MPa) imao je uzorak C60-360.



Slika 4-2. Utjecaj temperature i vremena očvršćivanja na čvrstoću na savijanje uzoraka geopolimernog cementnog kamena na bazi letećeg pepela klase C (Kaya et al., 2020)

Na temelju toga može se zaključiti da uzorci dobiveni od klase C ne pokazuju značajnija povećanja u kasnijim fazama očvršćivanja, a sve temperaturne grupe su imale najveću čvrstoću na savijanje u 90-tom danu očvršćivanja. Gubitak čvrstoće nakon 90-og dana može se pripisati ranije spomenutom kalciju koji se u povišenom udjelu nalazi u sastavu letećeg pepela klase C te pod utjecajem vlažnosti u zraku dolazi do povećanja volumena cementnog kamena te u konačnici njegovog pucanja (Kaya et al. 2020).

S druge strane, rezultati ispitivanja čvrstoće na savijanje uzoraka proizvedenih od letećeg pepela klase F nalazili su se u rasponu vrijednosti od 2,23 MPa pa sve do 12,42 MPa (slika 4-3). Najveća vrijednost zabilježena je na uzorku C90-3, a najmanja na C50-3.

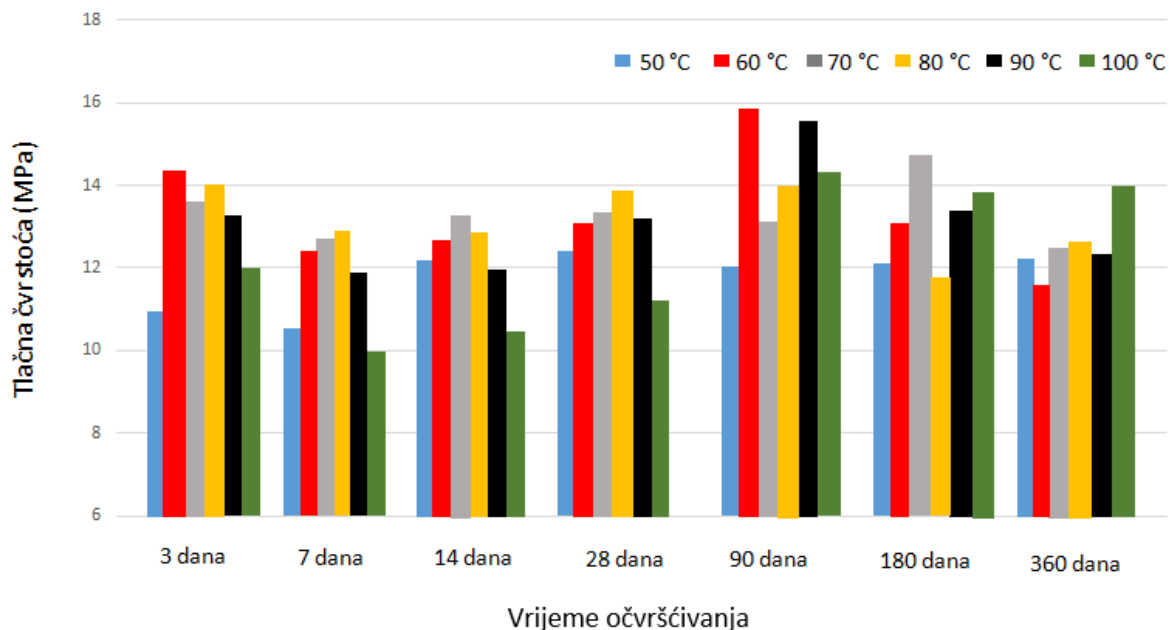


Slika 4-3. Utjecaj temperature i vremena očvršćivanja na čvrstoću na savijanje uzoraka geopolimernog cementnog kamena na bazi letećeg pepela klase F (Kaya et al., 2020)

Na slici 4-3 može se uočiti povećanje vrijednosti čvrstoće na savijanje s vremenom kod uzoraka koji su očvršćivani pri niskim temperaturama. Razlog leži u tome da geopolimerne kemijske reakcije nisu brze pri sobnoj temperaturi te su stoga povećanja u čvrstoći na savijanje uočena tek u kasnijim fazama očvršćivanja (Kaya et al., 2020). Međutim, razlika u povećanju čvrstoće na savijanje između 180-tog i 360-tog dana nije značajnija zbog toga jer su kemijske reakcije potrebne za stvaranje geopolimernog cementnog kamena gotovo već dovršene.

4.2.3. Ispitivanje tlačne čvrstoće

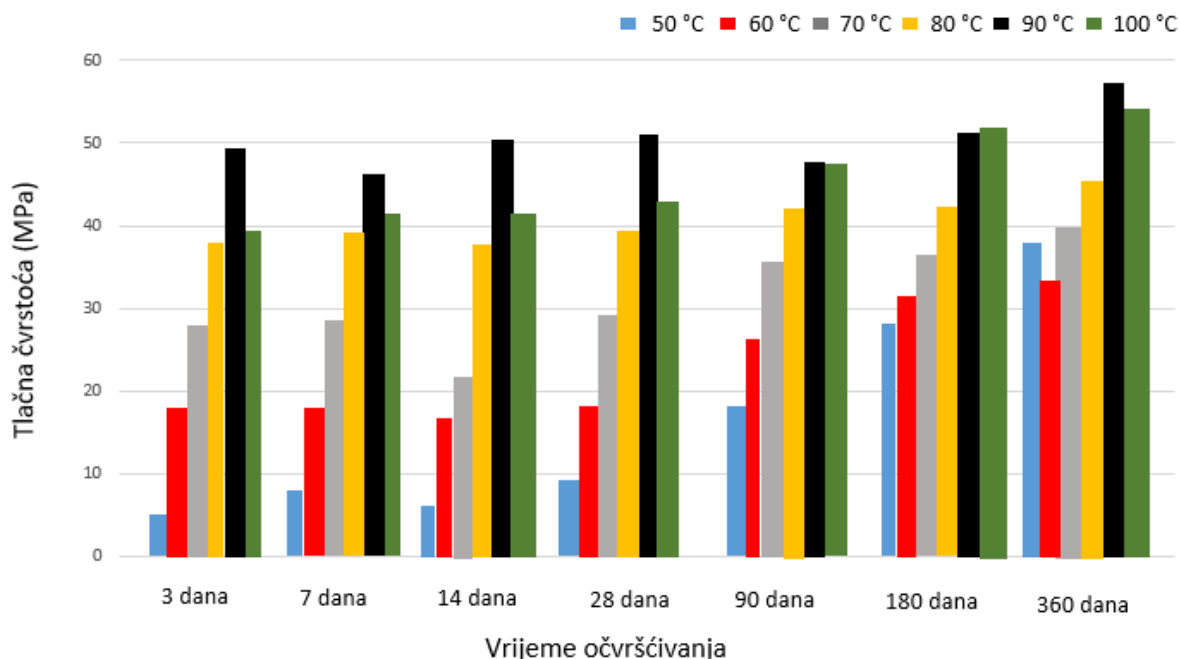
Slika 4-4 prikazuje da najniža vrijednost tlačne čvrstoće uzoraka dobivenih od letećeg pepela klase C iznosi 10,22 MPa, a ona je uočena pri uzorku C100-7 dok je najvišu vrijednost tlačne čvrstoće u iznosu od 15,83 MPa imao uzorak C60-90.



Slika 4-4. Utjecaj temperature i vremena očvršćivanja na tlačnu čvrstoću uzoraka geopolimernog cementnog kamena na bazi letećeg pepela klase C (Kaya et al., 2020)

Također može se primjetiti da uzorci dobiveni od letećeg pepela klase C ne pokazuju nikakvo značajnije povećanje tlačne čvrstoće u kasnijim fazama očvršćivanja, već u nekim temperaturnim grupama dolazi i do smanjena tlačne čvrstoće pri povećanju vremena očvršćivanja. Nemogućnost ostvarivanja većih vrijednosti tlačnih čvrstoća uzoraka na bazi letećeg pepela klase C leži u činjenici da ovakvi uzorci u svojoj strukturi imaju višak CaO koji ne dozvoljava razvijanje većih tlačnih čvrstoća (Kaya et al., 2020).

S druge strane, vrijednosti tlačnih čvrstoća uzoraka dobivenih od letećeg pepela klase F iznosile su u rasponu od 3,21 do 48,96 MPa (slika 4-5).



Slika 4-5. Utjecaj temperature i vremena očvršćivanja na tlačnu čvrstoću uzoraka geopolimernog cementnog kamena na bazi letećeg pepela klase F (Kaya et al., 2020)

Jednako kao i kod čvrstoće na savijanje, uzorci očvršćivani pri nižim temperaturama su pokazali povećanje vrijednosti tlačne čvrstoće u kasnijim fazama očvršćivanja zbog toga jer su pri niskim temperaturama očvršćivanja kemijske reakcije usporene te do postizanja većih tlačnih čvrstoća dolazi tek u kasnijim fazama (Kaya et al., 2020).

Na kraju provedenih testova dolazi se do zaključka da uzorci na bazi letećeg pepela klase F daju bolje odnosno više vrijednosti i tlačne čvrstoće i čvrstoće na savijanje. Isto tako prilikom pripreme cementne kaše zahtijavaju manje vode za postizanje bolje pumpabilnosti. Stoga, njihovom upotrebom postiže se veća efikasnost za razliku od upotrebe letećeg pepela klase C te se u konačnici postižu bolja svojstva cementnog kamena na bazi geopolimera.

5. USPOREDBA GEOPOLIMERNIH I PORTLAND CEMENTATA

U prethodnim poglavljima navedeno je da su geopolimerni cementi razvijeni kao alternativa Portland cementima. Stoga, u ovom poglavlju prikazana je usporedba geopolimernih i Portland cemenata s obzirom na njihova mehanička svojstva (čvrstoća i gustoća cementnog kamena, sposobnost upijanja vode), ekološke te ekonomske čimbenike.

5.1. MEHANIČKA SVOJSTVA CEMENTNOG KAMENA NA BAZI PORTLAND CEMENTA TE NA BAZI GEOPOLIMERA

Postoje brojne prednosti koje karakteriziraju cementni kamen na bazi geopolimera, a jedna od njih je zasigurno razvijanje visoke tlačne čvrstoće u vrlo kratkom periodu (Abdullah et al., 2013). Međutim, vrijednosti tih tlačnih čvrstoća bilo je potrebno staviti u kontekst dosad korištenog Portland cementa te usporediti njihove rezultate. Abdullah i suradnici (2013) proveli su ispitivanje u kojem su uspoređivali mehanička svojstva geopolimernih i Portland cemenata.

U ispitivanju su korišteni sljedeći materijali: leteći pepeo, alkalni aktivator (kombinacija natrijevog silikata (Na_2SiO_3) i natrijevog hidroksida (NaOH)), običan Portland cement, voda, agregat sastavljen od granita i vapnenca (veličina zrna u rasponu od 5 do 50 mm) i agregat sastavljen od pijeska (veličina zrna u rasponu od 75 μm do 5 mm). Ispitana su po 4 uzorka posebno za svaku vrstu cementnog kamena (jedna vrsta bila je na bazi običnog Portland cementa (OPC-a), a druga na bazi geopolimera proizvedenog iz letećeg pepela), ali u različitim omjerima udjela pojedinog materijala kao što je prikazano u tablici 5-1.

Tablica 5-1. Prikaz dizajna pripreme geopolimernih i Portland cementnih kaša (Abdullah et al., 2013)

Uzorak	Udjeli	Geopolimerna smjesa			OPC smjesa		Agregat	
		Leteći pepeo (g)	Na ₂ SiO ₃ (g)	NaOH (g)	Portland cement (g)	Voda (g)	Sastavljen od grubih čestica (g)	Sastavljen od finih čestica (g)
1	Leteći pepeo 50 % Agregat 50 %	9400	3350	1300	-	-	8420	5620
	Portland cement 50 % Agregat 50 %	-	-	-	14050	7025		
2	Leteći pepeo 40 % Agregat 60 %	7490	2670	1070	-	-	10100	6740
	Portland cement 40 % Agregat 60 %	-	-	-	11230	5615		
3	Leteći pepeo 30 % Agregat 70 %	5610	2010	810	-	-	11790	7860
	Portland cement 30 % Agregat 70 %	-	-	-	8430	4215		
4	Leteći pepeo 20 % Agregat 80 %	3750	1350	540	-	-	13500	9000
	Portland cement 20 % Agregat 80 %	-	-	-	5640	2820		

Prvi korak ispitivanja uključivao je miješanje suhog letećeg pepela i suhih agregata u „Pan mikseru“ tijekom 3 minute. Nakon toga je u mješavinu letećeg pepela i agregata dodan alkalni aktivator te je miješanje nastavljeno još 4 minute. Ista metoda miješanja se provela i kad se kao sirovina koristio Portland cement, ali razlika je u tome da je umjesto alkalnog aktivatora korištena voda. U drugom su koraku svi uzorci postavljeni u kockasti kalup dimenzija 100 mm x 100 mm x 100 mm te su stavljeni u peć da očvršćavaju jedan dan pri temperaturi od 60 °C. Nakon tog perioda kalupi su izvađeni iz peći i ostavljeni da se hlade na sobnoj temperaturi sve do trenutka ispitivanja (nakon 1, 7 i 28 dana).

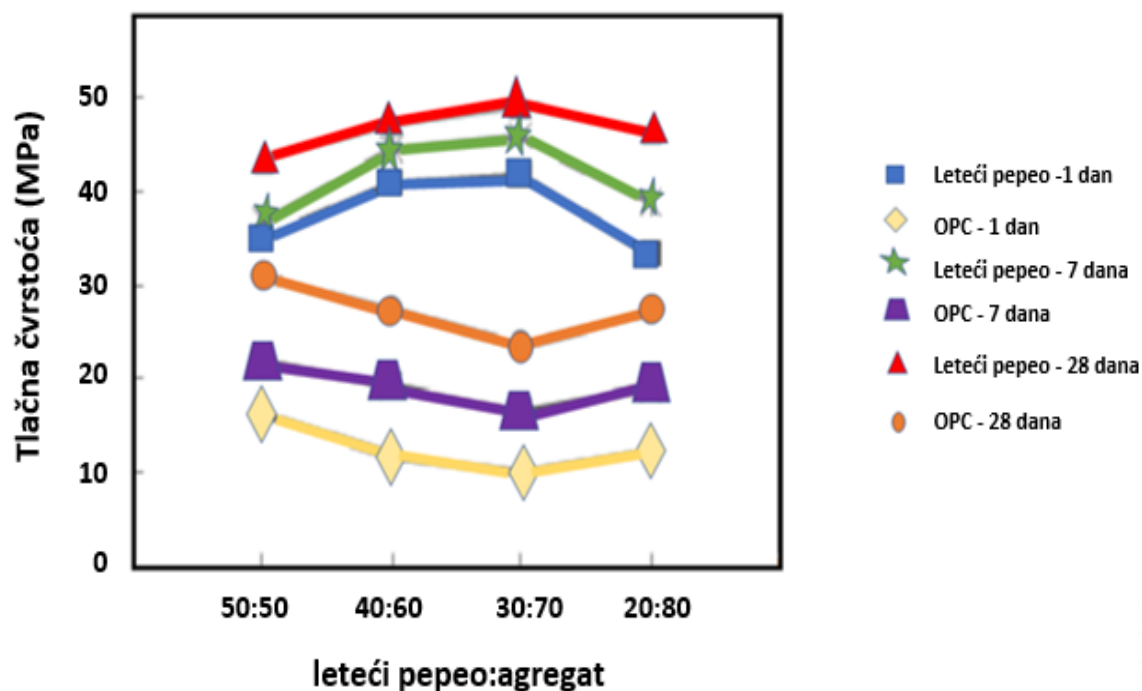
5.1.1. Tlačna čvrstoća

Ispitivanje tlačne čvrstoće obje vrste cementnih kamena provodilo se upotrebom hidraulične preše za određivanje maksimalne tlačne čvrstoće prikazane na slici 5-1. Uređaj radi na principu utvrđivanja tlačne čvrstoće pri kojoj dolazi do pucanja cementnog kamena. U ovom ispitivanju oba uzorka su stavljena pod opterećenje od 50 kN, a brzina kojom su se opterećivali uzorci bila je 5 mm/min.



Slika 5-1. Hidraulična preša za ispitivanje tlačne čvrstoće (<http://www.testmak.com>)

Rezultati ispitivanja tlačne čvrstoće uzoraka cementnog kamena (betona) (engl. *concrete*) prikazani su na slici 5-2.

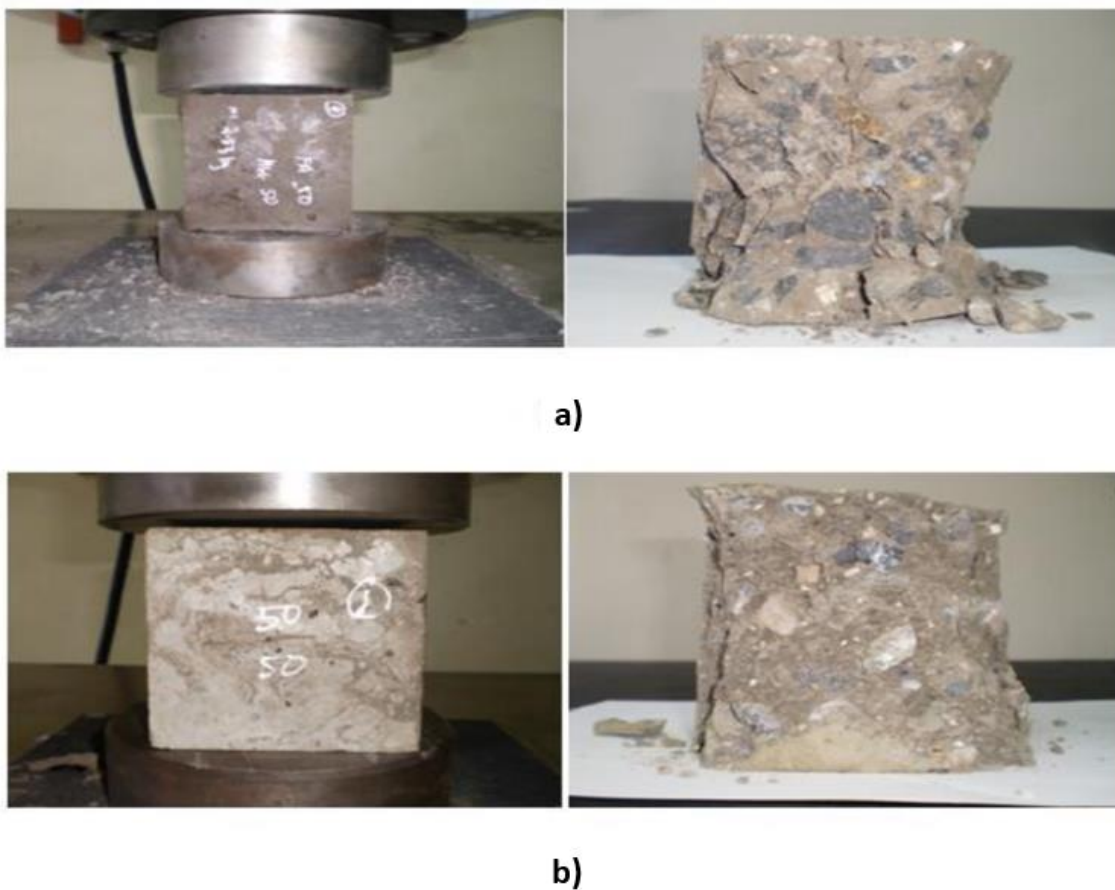


Slika 5-2. Tlačne čvrstoće cementnih kamena različitih uzoraka pripremljenih na bazi letećeg pepela i Portland cementa (Abdullah et al., 2013)

Na temelju dobivenih rezultata može se zaključiti da cementni kamen na bazi letećeg pepela ima veću tlačnu čvrstoću nego cementni kamen na bazi običnog Portland cementa (OPC) nakon 1, 7 i 28 dana očvršćivanja. Najveću vrijednost tlačne čvrstoće od 49,3 MPa imao je geopolimerni cementni kamen na bazi 30% letećeg pepela i 70% agregata nakon 28 dana očvršćivanja (linija označena crvenom bojom na slici 5-2). Ovaj uzorak geopolimernog cementnog kamena postigao je visoku vrijednost tlačne čvrstoće i nakon jednog dana očvršćivanja (41,8 MPa), što znači da geopolimerni cementni kamen na bazi letećeg pepela postiže visoku tlačnu čvrstoću u vrlo kratkom periodu. S druge strane, cementni kameni pripremljeni u omjerima leteći pepeo 50% i agregat 50% (označeno zelenom bojom) te leteći pepeo 20% i agregat 80% (označeno plavom bojom), pokazuju niže vrijednosti tlačne čvrstoće

od prethodno navedenog uzorka. Međutim njihove vrijednosti tlačnih čvrstoća su i dalje veće od vrijednosti tlačnih čvrstoća za cementne kamene pripremljene na bazi običnog Portland cementa. Ispitivanje je još pokazalo da premali (20% od suhe mase) ili preveliki (50% od suhe mase) udjel letećeg pepela rezultira manjim vrijednostima tlačne čvrstoće geopolimernog cementnog kamena (Abdullah i dr., 2013).

Ispitivani uzorci prije i poslije ispitivanja tlačne čvrstoće prikazani su na slici 5-3.



Slika 5-3. Uzorci cementnog kamena prije i poslije ispitivanja tlačne čvrstoće: (a) leteći pepeo:agregat (50%:50%) i (b) OPC:agregat (50%:50%) (Abdullah i dr, 2013)

5.1.2. Gustoća cementnog kamena

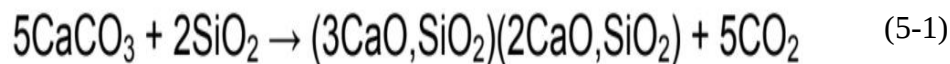
Drugo mehaničko svojstvo koje se ispitivalo bila je gustoća. Gustoća uzoraka cementnog kamena određena je na temelju mase i volumena kockastog uzorka, a ona prvenstveno ovisi o masi agregata prisutnog u mješavini. Rezultati ispitivanja pokazali su da su vrijednosti gustoće uzoraka geopolimernog cementnog kamena na bazi letećeg pepela u rasponu od 2290 do 2460 kg/m³ (bez razmatranja gustoće uzorka sa 20% letećeg pepela i 80% agregata zbog prevelikog udjela agregata) nakon 28 dana očvršćivanja (Abdullah et al., 2013). Također, dokazano je da veći udjel alkala (engl. *alkali content*) u korištenom alkalnom aktivatoru, poboljšava njegovu reaktivnost s letećim pepelom što povećava gustoću i tlačnu čvrstoću uzorka geopolimernog cementnog kamena. S druge strane, gustoća Portland cementnog kamena u ovom ispitivanju nalazila se u rasponu od 2200 do 2400 kg/m³ što znači da geopolimerni cementi mogu rezultirati cementnim kamenom veće gustoće. Iako vrijednost te razlike nije značajnija ona se odražava na tlačnu čvrstoću cementnog kamena jer će veća gustoća cementnog kamena u većini slučajeva rezultirati i većom tlačnom čvrstoćom (Abdullah et al., 2013). Također, dokazano je da je upotreba visoko lužnatih komponenti dobra zbog poboljšanja reaktivnosti s letećim pepelom što će rezultirati uzorkom visoke gustoće i tlačne čvrstoće.

5.1.3. Apsorpcija vode i poroznost cementnog kamena

Sposobnost cementnog kamena (engl. *concrete paste*) da apsorbira (upija) vodu (engl. *water absorption*) može se koristiti za određivanje njegove poroznosti. Test apsorpcije vode proveden je prema ASTM C140 na potpuno suhim uzorcima (engl. *oven-dried specimens*) te na potpuno zasićenim uzorcima (engl. *fully saturated specimens*). Masa uzoraka je mjerena prije i nakon upijanja vode u vremenskom razdoblju od 24 sata. Vrijednosti apsorpcije vode izražene su u postocima povećanja mase uzorka. Uzorci cementnog kamena na bazi letećeg pepela imali su vrijednosti apsorpcije vode u rasponu od 0,4% do 1%, dok su uzorci cementnih kamena na bazi običnog Portland cementa imali vrijednosti od 1,3% do 2,5% (Abdullah et al., 2013). S druge strane, vrijednosti poroznosti geopolimernog cementnog kamena bile su u rasponu od 1 do 1,9% (Abdullah et al., 2013).

5.2. EMISIJA CO₂

Emisija stakleničkih plinova u atmosferu (posebice CO₂) smatra se jednom od najvećih prijetnji za zaštitu i očuvanje okoliša u budućnosti. Trenutno se u svijetu provode brojni projekti i uvode mnogi zakoni koji za cilj imaju smanjenje emisija CO₂ u atmosferu. CO₂ se može ispuštati u atmosferu na razne načine poput ispuha na automobilima koji koriste motore s pogonom na fosilna goriva, izdvajanjem CO₂ na plinskim stanicama u svrhu pročišćavanja plina koji smije ulaziti u sustav odnosno u cjevovode u točno određenim postocima primjesa i na ostale druge načine. Jedan od tih načina je vezan i za proizvodnju Portland cemenata. Dakle, smanjenom proizvodnjom Portland cemenata ostvariti će se ujedno i pozitivan utjecaj na okoliš jer će se na taj način smanjiti i emitiranje CO₂ u atmosferu. Jednadžba 5-1 prikazuje kemijsku reakciju koja se događa prilikom proizvodnje Portland cementa odnosno pokazuje da se prilikom proizvodnje Portland cementa kao nusprodukt uvijek proizvede i određena količina CO₂ (Oyebisi et al., 2019).



Iz gornje jednadžbe se može iščitati da se pri proizvodnji jedne tone Portland cementa direktno proizvede 0,55 tona CO₂ i ako se uz to još uračuna otprilike 0,4 tone CO₂ koje su potrebne za procese izgaranja fosilnih goriva prilikom proizvodnje dobiva se ukupno 0,95 tona CO₂ (Oyebisi et al., 2019). Drugim riječima prilikom proizvodnje jedne tone Portland cementa, u atmosferu se emitira otprilike isto toliko CO₂.

S druge strane, za proizvodnju geopolimernog cementa ne koristi se kalcijev karbonat te su emisije CO₂ prilikom proizvodnje smanjene za 40 do gotovo 90% (Davidovits, 2013). U tablici 5-2 prikazane su vrijednosti smanjenja emisija CO₂ u postocima prilikom proizvodnje jedne tone Portland cementa i jedne tone geopolimernog cementa na bazi stijene.

Tablica 5-2. Emisija CO₂ prilikom proizvodnje jedne tone Portland i geopolimernog cementa
(Oyebisi et al., 2019)

CO ₂ emisija (tona)	Oksidacija	Drobljenje	Očvršćivanje silikata	Ukupno	Smanjenje (%)
Portland cement	1,00	0,020	-	1,020	0
Geopolimerni cement (troska je dobivena kao nusprodukt)	0,14	0,018	0,050	0,208	80
Geopolimerni cement (troska je posebno proizvedena)	0,24	0,018	0,050	0,308	70

Tablica 5-2 prikazuje dva slučaja proizvodnje jedne tone geopolimernog cementa. U prvom slučaju za proizvodnju se koristila troska koja je nastala kao nusprodukt u čeličnoj industriji, a u drugom slučaju je troska posebno proizvedena ponovnim topljenjem negranulirane troske. Povoljniji slučaj je kada je troska dobivena kao nusprodukt jer je tada utrošeno manje energije, a u tom slučaju smanjenje emisija CO₂ iznosi čak 80% dok u drugom slučaju smanjenje iznosi 70%. S obzirom da pri proizvodnji Portland cementa uopće ne postoji nikakvo smanjenje emisija CO₂, oba načina proizvodnje geopolimernog cementa su ekološki daleko prihvatljivija u odnosu na proizvodnju Portland cementa. Također ispitivanja su pokazala da se po toni proizvedenog geopolimernog cementa na bazi letećeg pepela klase F emitira od 0,09 do 0,25 tona CO₂ što rezultira u smanjenjenju emisije CO₂ u rasponu od 75 do čak 95% (Oyebisi et al., 2019)

5.3. EKONOMSKI ČIMBENICI

Prema Oyebisi i suradnicima (2019) energija potrebna za proizvodnju jedne tone Portland cementa iznosi 4700 MJ, dok za proizvodnju jedne tone geopolimernog cementa te vrijednosti energije mogu biti i do čak 59% manje. U tablici 5-3 su prikazani troškovi proizvodnje jednog kubičnog metra Portland cementnog kamena i geopolimernog cementnog kamena. Iz tablice se vidi da ukupni troškovi proizvodnje cementnog kamena na bazi Portland cementa iznose 109,59 \$, a troškovi proizvodnje geopolimernog cementnog kamena iznose 79,22 \$ te su za 27,71% manji u odnosu na proizvodnju jednog kubičnog metra cementnog kamena na bazi Portland cementa.

Tablica 5-3. Troškovi proizvodnje jednog kubičnog metra geopolimernog i cementog kamena (betona) na bazi Portland cementa (Oyebisi et al., 2019)

Sastav	Količina (kg/m ³)	Iznos (\$)	Udjel u ukupnoj cijeni cementa (%)
Cementni kamen na bazi Portland cementa			
Portland cement	390	58.50	53.38
Agregat sastavljen od sitnih čestica	675	6,75	6,16
Agregat sastavljen od krupnih čestica	1031	20,62	18,82
Voda	204,15	2,04	1,86
Superplastifikator (Conplast)	3,90	21,68	19,78
Ukupno		109,59	100
Cementni kamen na bazi geopolimernog cementa			
Troska	390	3.90	4.92
Agregat sastavljen od sitnih čestica	675	6,75	8,52
Agregat sastavljen od krupnih čestica	1,031	20,62	26,03
Otopina NaOH	21,24	29,52	37,26
Otopina Na ₂ SiO ₃	66,15	17,20	21,71
Voda	122,61	1,23	1,55
Ukupno		79,22	100

6. POTENCIJALNA PRIMJENA GEOPOLIMERNIH CEMENTATA U NAFTNOJ INDUSTRIJI

Geopolimeri su nova vrsta materijala koja polako svoju primjenu pronalazi u različitim industrijama. Svojstva geopolimera značajno ovise o Si:Al omjeru, a ovaj omjer također diktira i njihovo potencijalno područje primjene što je prikazano u tablici 6-1 (Živica et al., 2014).

Tablica 6-1. Područja primjene geopolimera ovisno o Si:Al omjeru (Živica et al., 2014)

Omjer Si:Al	Područje primjene
1	Područje vezano za opeku (ciglu)
	Keramička industrija
	Zaštita od požara
2	Nisko-ugljični cementi i cementni kameni
	Zbrinjavanje radioaktivnog i otrovnog otpada
3	Materijali od staklenih vlakana za zaštitu od požara
	Ljevaonice
	Materijali otporni na toplinu, 200 °C do 1000 °C
	Zrakoplovna industrija (vezano za područje titanija)
> 3	Brtvila za industrijsku primjenu, 200 °C do 600 °C
	Zrakoplovna industrija (vezano za područje aluminija)
20 – 35	Vlaknasti materijali otporni na vatru i toplinu

Iz tablice 6-1 uočava se kako je područje primjene geopolimera vrlo široko. U nastavku teksta prikazana je potencijalna primjena geopolimera u naftnoj industriji.

6.1. POTENCIJALNA PRIMJENA GEOPOLIMERNIH CEMENTATA U PRIMARNOJ CEMENTACIJI KOLONA ZAŠTITNIH CIJEVI

Budući da je cementacija jedna od bitnijih operacija u naftnoj industriji, pogotovo prilikom izrade kanala bušotine, počela su se detaljnije proučavati svojstva geopolimernog cementa te njegova prikladnost za cementaciju kolone zaštitnih cijevi i zonsku izolaciju slojeva. Suppiah i suradnici (2016) su prikazali rezultate ispitivanja utjecaja različitih koncentracija natrijevog hidroksida (NaOH) odnosno alkalnog aktivatora na gustoću, reologiju i tlačnu čvrstoću geopolimerne cementne kaše, s ciljem prikazivanja potencijalne primjene geopolimera za cementaciju niza zaštitnih cijevi. Rezultati ispitivanja su pokazali da povećanje udjela natrijevog hidroksida uzrokuje povećanje gustoće, viskoznosti, ali i tlačne čvrstoće geopolimernog cementne kaše. Također, prethodna ispitivanja primjene geopolimera za cementaciju naftnih i plinskih bušotina bila su u većini slučajeva neuspješna zbog nemogućnosti postizanja razumnog vremena zgušćivanja. Na temelju toga, Salehi i suradnici (2016) su proveli ispitivanje na geopolimernim cementnim kašama gdje su nastojali pripremiti geopolimernu cementu kašu visoke tlačne čvrstoće, visoke trajnosti odnosno otpornosti na korozivno djelovanje i produljenim vremenom zgušćivanja. Nadalje, Ahdaya i suradnici (2019) su proveli ispitivanje na geopolimernim uzorcima gdje su nastojali odrediti optimalne vrijednosti svojstava geopolimera koje će biti prikladne za cementaciju kolone zaštitnih cijevi, a rezultati ispitivanja su detaljnije opisani i analizirani u nastavku teksta.

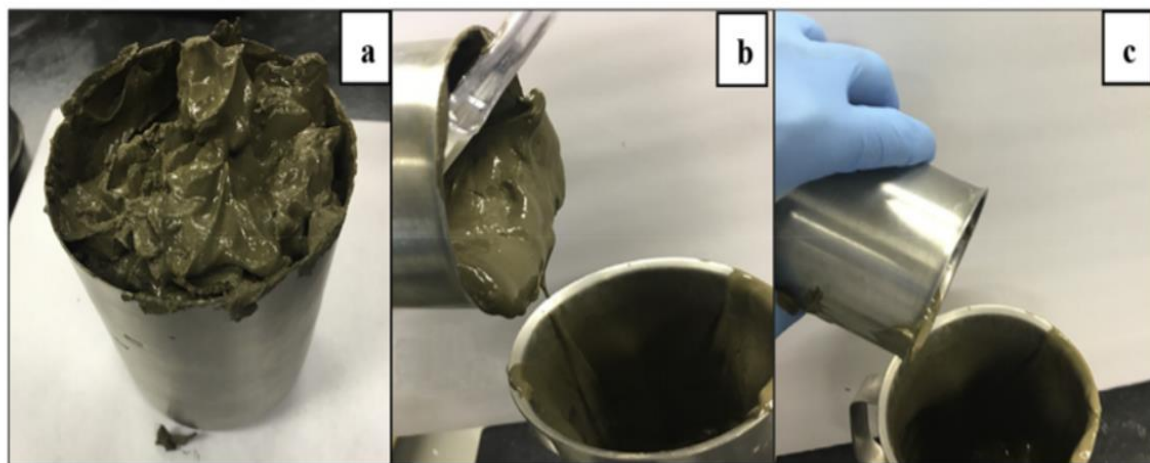
6.1.1 Primarna cementacija i gubitak isplake

Ahdaya i suradnici (2019) su ispitivali gustoću, reološka svojstva, sadržaj slobodne vode i filtraciju geopolimerne cementne kaše te tlačnu čvrstoću geopolimernog cementnog kamena. Za ispitivanje su se koristila 3 uzorka gdje je leteći pepeo bio pomiješan s otopinom NaOH koja je u svakom uzorku imala različiti molaritet odnosno koncentraciju (5, 10 i 15 mol/L). Kako bi se pravilno odredila optimalna svojstva geopolimernog cementa pri ispitivanju su se koristili i različiti omjeri alkalnog aktivatora i letećeg pepela (AA/FA) te natrijeva silikata i natrijeva hidroksida (SS/SH) (tablica 6-2).

Tablica 6-2. Dizajn geopolimerne cementne kaše za različite AA/FA i SS/SH omjere (Ahdaya et al., 2019)

DIZAJN GEOPOLIMERA ZA RAZLIČITE AA/FA I SS/SH OMJERE				
AA/FA	FA (g)	SS/SH	SH otopina (g)	SS otopina (g)
0,2	600	0,25	96	24
		0,5	80	40
		1	60	60
		2	40	80
0,4	600	0,25	192	48
		0,5	160	80
		1	120	120
		2	80	160
		1	240	240

Slika 6-1 prikazuje geopolimerne smjese s istim omjerima AA/FA=0,8, SS/SH=1 i različitim koncentracijama natrijevog hidroksida.

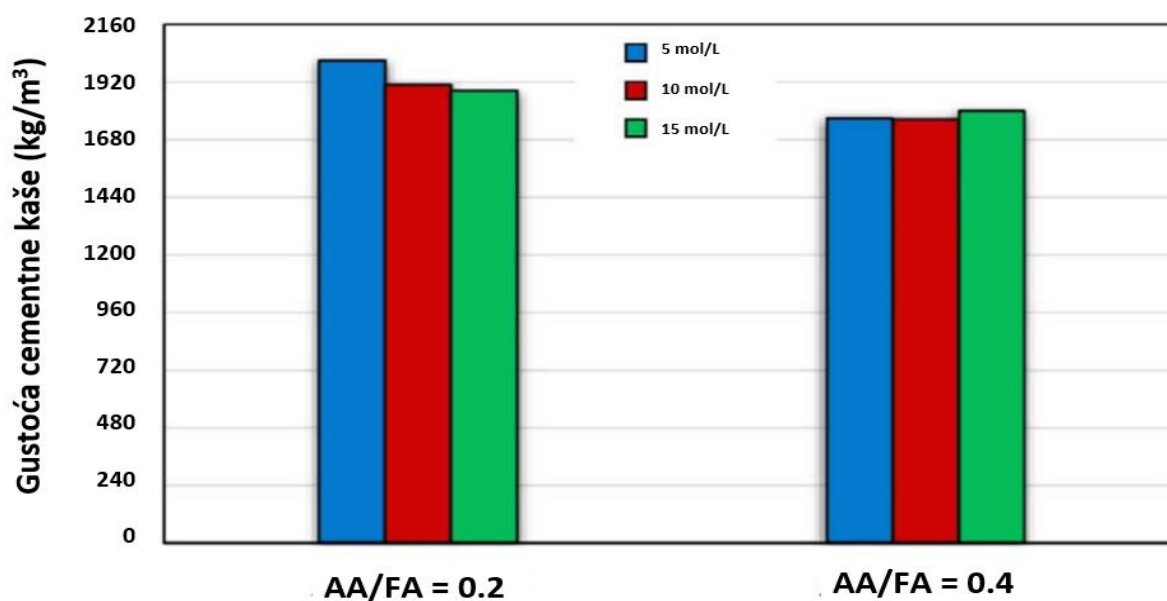


Slika 6-1. Geopolimerne smjese s istim omjerima AA/FA=0,8 i SS/SH=1, ali različitim koncentracijama natrijevog hidroksida, a) 5 mol/L, b) 10 mol/L, c) 15 mol/L (Ahdaya et al., 2019)

Rezultati su pokazali da se geopolimeri očvršćavaju u vrlo kratkom vremenu, obično manjem od 10 s. Razlog leži u činjenici da povećanje AA/FA omjera povećava količinu silikatne otopine u smjesi, što uzrokuje višu stopu reakcije između natrijevog i silicijevog hidroksida te na taj način ubrzava se nastanak silikatnog gela.

Gustoća geopolimerne cementne kaše

Gustoća uzoraka geopolimerne cementne kaše mjerena je vagom za mjerenje gustoće isplake, a rezultati mjerenja su prikazani na slici 6-2 gdje je prikazan utjecaj različitih AA/FA omjera i koncentracija NaOH na gustoću cementne kaše.

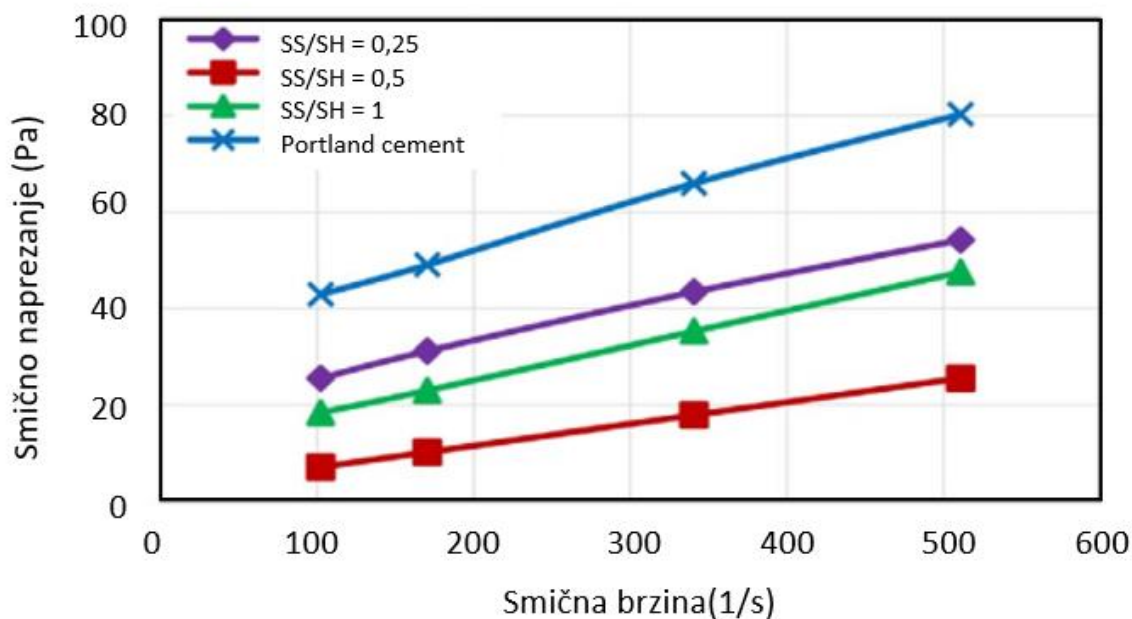


Slika 6-2. Gustoća geopolimerne cementne kaše pri različitim AA/FA omjerima i koncentracijama NaOH-a za SS/SH=1 (Ahdaya, et al., 2019)

Na temelju rezultata mjerenja prikazanih na slici 6-2 može se zaključiti da povećanje AA/FA omjera odnosno povećanje količine lužnate aktivatorske otopine rezultira manjom gustoćom cementne kaše dok povećanje količine letećeg pepela rezultira povećanjem gustoće cementne kaše.

Reološka svojstva geopolimerne cementne kaše

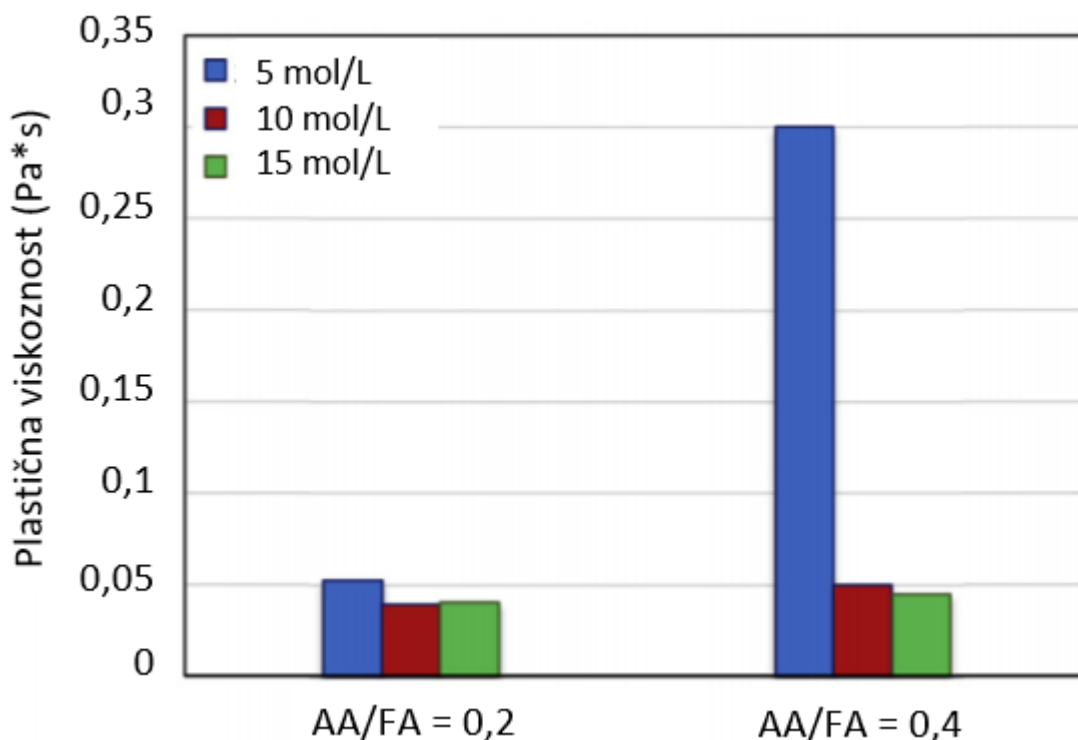
Za ispitivanje reoloških svojstava pripremljena su 24 uzorka s različitim koncentracijama natrijevog hidroksida (5 mol/L, 10 mol/L i 15 mol/L), različitim SS/SH omjerima (0,25, 0,5, 1 i 2) te različitim AA/FA omjerima (0,2 i 0,4). Nakon mjerenja gustoće, upotrebom Ofite (model 800) viskozimetra određeno je reološko ponašanje geopolimernih uzoraka. Slika 6-3 pokazuje odnos smične brzine i smičnog naprezanja za Portland cementne kaše i geopolimerne cementne kaše za različite SS/SH omjere.



Slika 6-3. Odnos smičnog naprezanja i smične brzine cementne kaše na bazi Portland cementa te geopolimerne cementne kaše za različite SS/SH omjere, koncentraciju natrijevog hidroksida od 10 mol/L i AA/FA omjer od 0,4 (Ahdaya et al., 2019)

Rezultati su pokazali da većina geopolimernih uzoraka ima manju viskoznost od cementnih kaša na bazi Portland cementa. Iako imaju manju viskoznost, što pozitivno utječe na pumpabilnost cementne kaše, pokazuju slično reološko ponašanje kao i cementne kaše na bazi Portland cementa.

Slika 6-4 prikazuje rezultate plastične viskoznosti geopolimernih cementnih kaša za različite AA/FA omjere s različitim koncentracijama natrijevog hidroksida, ali s istim SS/SH omjerom koji je iznosio 1.



Slika 6-4. Utjecaj različitih AA/FA omjera i različitih koncentracija natrijevog hidroksida za SS/SH = 1 na plastičnu viskoznost geopolimernih cementnih kaša (Ahdaya et al., 2019)

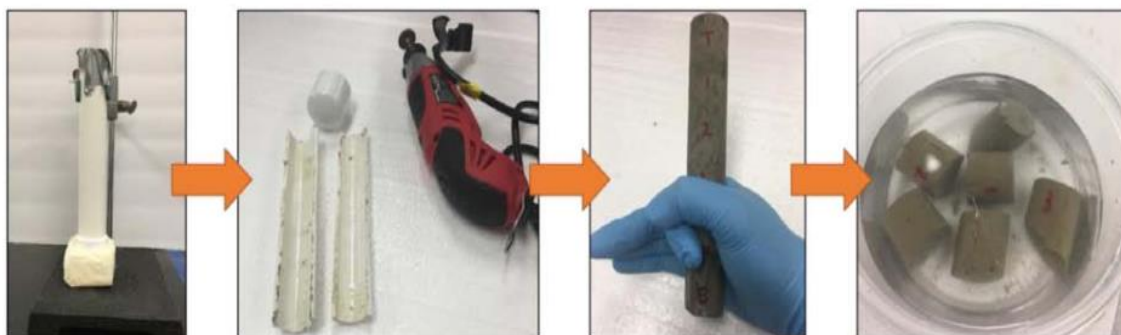
Rezultati su pokazali da povećanje alkalnog aktivatora u AA/FA omjeru uzrokuje povećanje plastične viskoznosti. S druge strane, povećanje koncentracije natrijevog hidroksida dovodi do smanjenja vrijednosti plastične viskoznosti. Također, na slici se vidi odstupanje rezultata kod uzorka gdje je AA/FA = 0,4 i koncentracija NaOH = 5 mol/L. U tom slučaju plastična viskoznost nije mogla biti izmjerena jer je navedeni uzorak imao vrlo kratko vrijeme zgušćivanja (Ahdaya et al., 2019).

Sadržaj slobodne vode geopolimerne cementne kaše

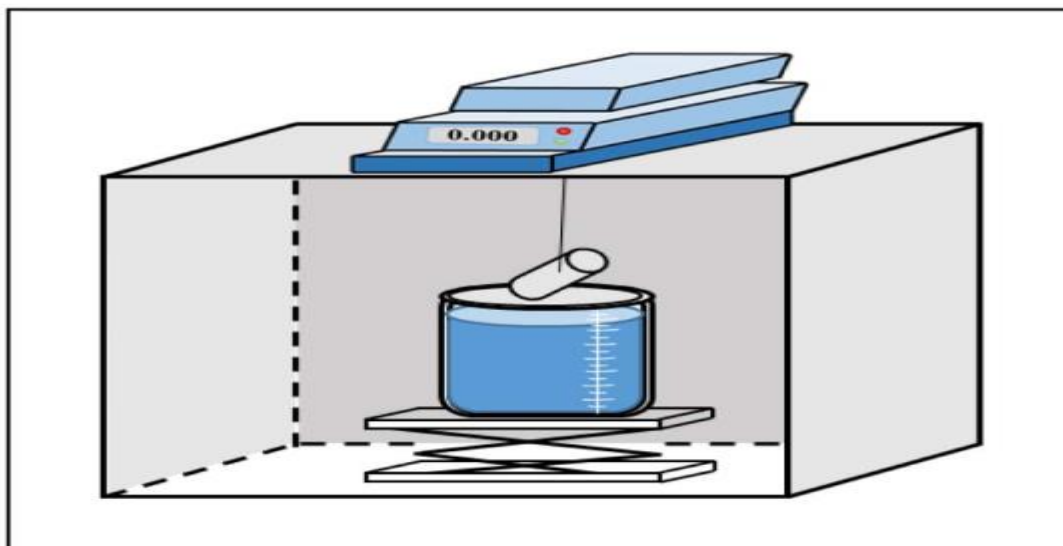
Sadržaj slobodne vode je još jedan važan čimbenik koji osigurava da cementna kaša zadrži željena svojstva. Navedeni parametar se određivao pomoću dva testa, test sadržaja slobodne vode i test sedimentacije. Test sadržaja slobodne vode se proveo na način da je 250 ml geopolimerne cementne kaše ostavljeno dva sata u graduiranoj posudi te se sadržaj slobodne vode nakon dva sata odredio pomoću jednadžbe 6-1. Slobodna voda (engl. *Free water content*) je količina vode, dodana bušotinskom cementu, pri kojoj se ne izdvoji više od 3,5 ml vode iz 250 ml cementne kaše nakon dva sata mirovanja u graduiranoj staklenoj menzuri, pri sobnoj temperaturi (Gaurina-Međimurec, 2018).

$$\text{Sadržaj slobodne vode (\%)} = \frac{\text{slobodna voda (ml)}}{\text{cementna kaša (ml)}} \times 100 \quad (6-1)$$

Sedimentacija se izvela na način da se pripremio geopolimerni uzorak koji je ostavljen 24 sata u kalupu duljine 20,07 cm i promjera 2,54 cm prema API RP 10B-2, (2012.) standardu. Zatim, uzorak je izrezan na šest jednakih dijelova te je masa (u vodi i na zraku) svakog segmenta određena pomoću vage prikazane na slici 6-6. Cijeli postupak izvođenja testa sedimentacije prikazan je na slici 6-5.



Slika 6-5. Postupak izvođenja testa sedimentacije (Ahdaya et al., 2019)



Slika 6-6. Prikaz uređaja pomoću kojeg se određivala masa izrezanih dijelova geopolimernog uzorka (Ahdaya et al., 2019)

Na temelju dobivenih rezultata odredila se gustoća pojedinog segmenta geopolimernog uzorka pomoću sljedećih jednadžbi:

$$\rho = \frac{Wt_a}{V} \quad (6-2)$$

$$V = \frac{Wt_a - Wt_w}{\rho_w} \quad (6-3)$$

Gdje su: ρ – gustoća uzorka (g/cm^3),

V – volumen uzorka (cm^3),

Wt_a – masa uzorka na zraku (g),

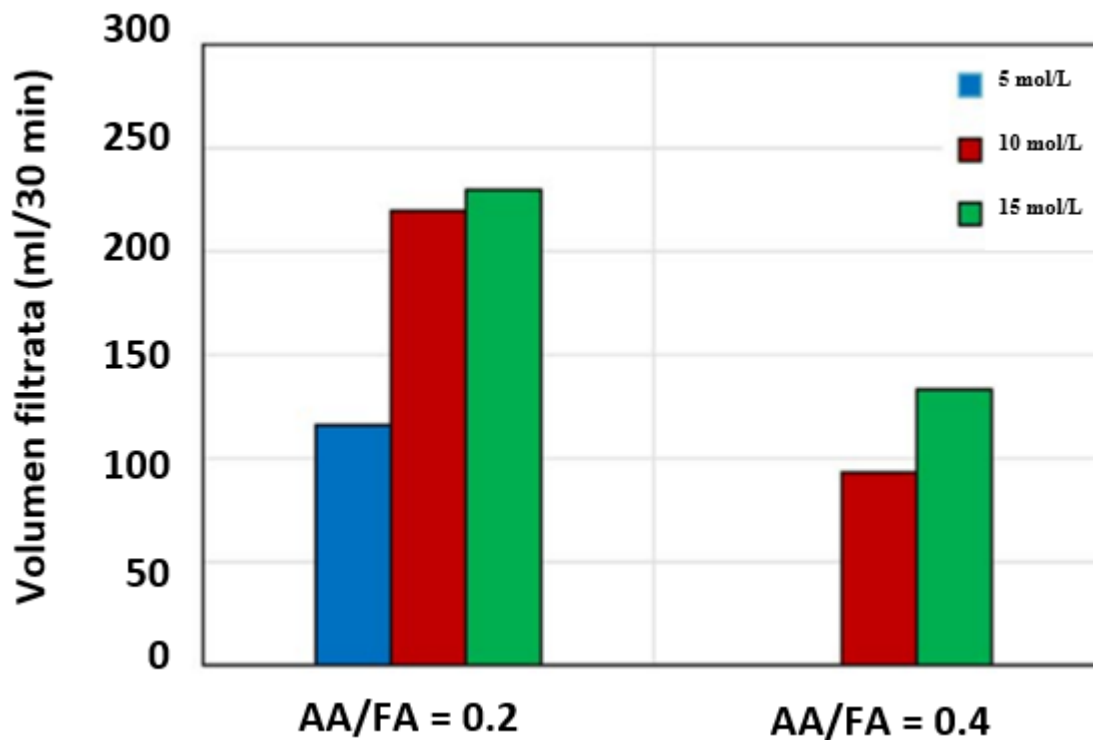
Wt_w – masa uzorka u vodi (g),

ρ_w – gustoća vode u g/cm^3 .

Ispitivanje je pokazalo da kod navedenih geopolimernih uzoraka nije dolazilo do taloženja čestica, a isto tako u uzorcima nije uočeno postojanje slobodne vode.

Filtracija geopolimerne cementne kaše

Ispitivanje filtracije (engl. *fluid loss test*) provedeno je pri omjerima AA/FA 0,2 i 0,4 i pri različitim koncentracijama NaOH (5, 10 i 15 mol/L) pri čemu je u svim uzorcima omjer SS/SH iznosio 1. Rezultati ispitivanja filtracije prikazani su na slici 6-7.

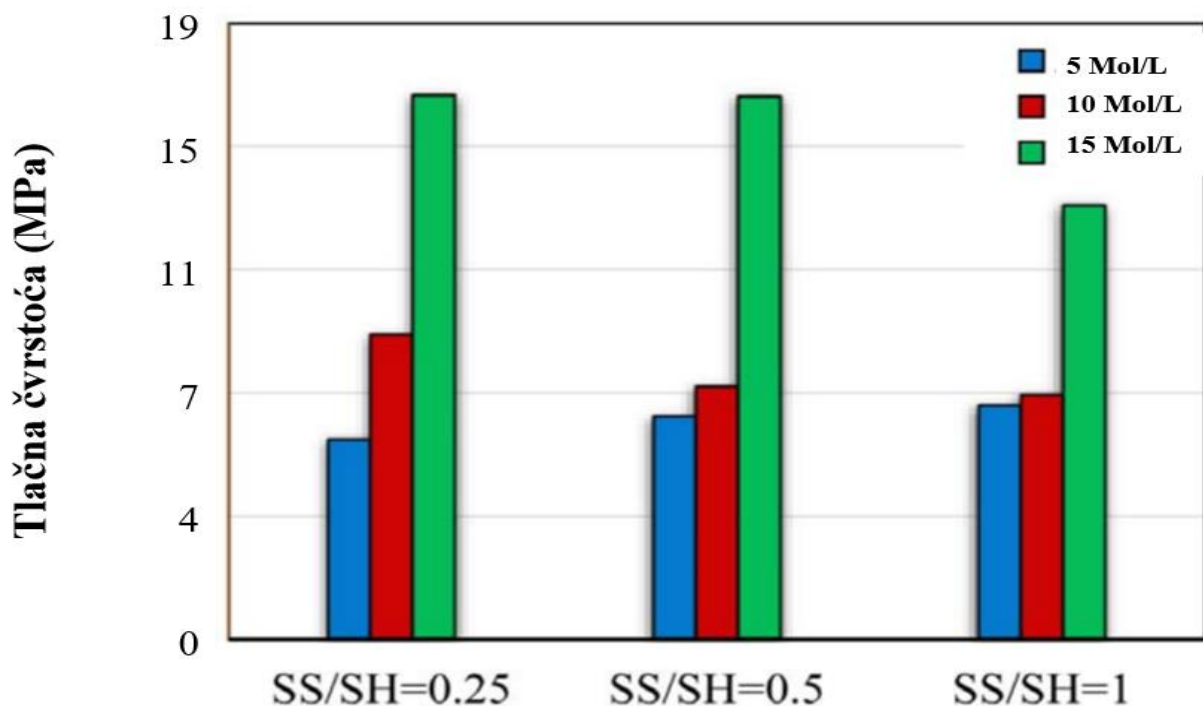


Slika 6-7. Filtracija uzoraka geopolimerne cementne kaše za različite AA/FA omjere i NaOH koncentracije pri SS/SH = 1 (Ahdaya et al. , 2019)

Na temelju rezultata mjerenja prikazanih na slici 6-7 može se zaključiti da povećanje AA/FA omjera odnosno alkalnog aktivatora rezultira manjim volumenom filtrata nakon 30 minuta. Razlog leži u tome da veći broj silikatnih iona, koji u reakciji s Al ionima tvore kompaktni alumosilikatni gel, ne dozvoljavaju gubitak fluida iz svoje strukture (Ahdaya et al., 2019). S druge strane, povećanje koncentracije NaOH rezultira većim volumenom filtrata.

Tlačna čvrstoća geopolimernog cementnog kamena

Ispitivanje tlačne čvrstoće se provodilo na način da se određivala maksimalna tlačna čvrstoća uzorka odnosno tlačna čvrstoća pri kojoj dolazi do pucanja uzorka. Slika 6-2 prikazuje rezultate mjerenja tlačne čvrstoće pri različitim SS/SH omjerima i različitim NaOH koncentracijama gdje je AA/FA omjer svih uzoraka iznosio 0,2. Rezultati ispitivanja prikazani su na slici 6-8.



Slika 6-8. Vrijednosti tlačnih čvrstoća uzoraka s različitim SS/SH omjerima te različitim koncentracijama NaOH (Ahdaya et al., 2019)

Na slici 6-8 vidi se da povećana koncentracija NaOH dovodi do povećanja vrijednosti tlačne čvrstoće. Također, vidi se da pri istom SS/SH omjeru povećanje tlačne čvrstoće je puno veće povećanjem koncentracije NaOH s 10 mol/L na 15 mol/L nego s 5 mol/L na 10 mol/L. Razlog leži u tome da povećana koncentracija NaOH dovodi do bržeg i boljeg otapanja Si i Al iona u toj otopini te samim time do geopolimerizacije i stvaranja aluminosilikatnog gela koji rezultira visokom tlačnom čvrstoćom cementnog kamena (Ahdaya et al., 2019).

6.1.2. Optimiranje svojstava geopolimerno cementne kaše i kamena

Nakon obavljenog ispitivanja na uzorcima različitih AA/FA i SS/SH omjera te koncentracija NaOH odredile su se optimalne vrijednosti svojstava geopolimernog cementa kako bi se što efikasnije, jeftinije, a u konačnici i sigurnije obavila cementacija bušotine. Tablica 6-3 daje prikaz odabranih optimalnih vrijednosti na temelju grafova iz poglavlja 6.1.

Tablica 6-3. Optimalne vrijednosti geopolimerne cementne kaše i kamena (Ahdaya et al., 2019)

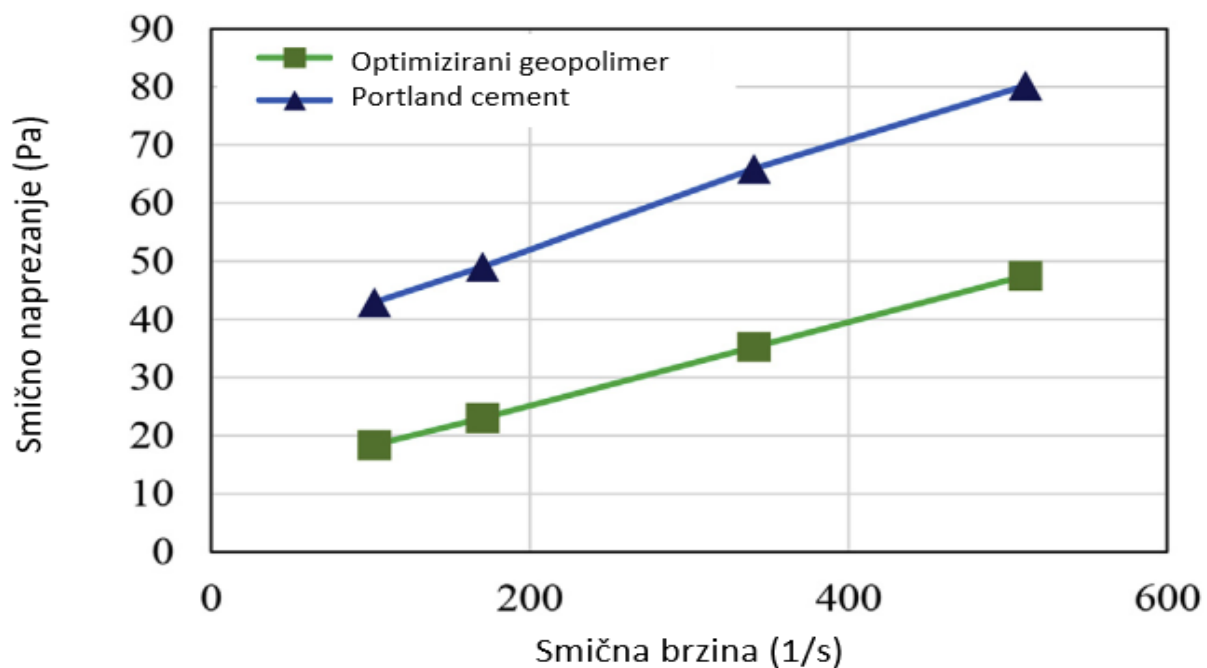
Svojstvo	Optimizirani geopolimer	Minimalni zahtjev
Gustoća (kg/m ³)	1767,5	1677 - 2037
Tlačna čvrstoća (MPa)	8,24	3,45
API filtracija (ml/30 min)	93	<100

Iz tablice 6-3 vidi se da optimalna gustoća geopolimerne cementne kaše iznosi 1767,5 kg/m³, tlačna čvrstoća geopolimernog cementnog kamena je 8,24 MPa, a optimalna API filtracija cementne kaše iznosi 93 ml/30 min (Ahdaya et al., 2019). S obzirom na vrijednosti minimalnih zahtjeva koje bi geopolimerna cementna kaša i cementni kamen trebali imati (tablica 6-3.), može se zaključiti kako geopolimerni cement itekako posjeduje svojstva potrebna za primarnu cementaciju kolone zaštitnih cijevi.

6.1.3. Usporedba cementnih kaša na bazi odabranog geopolimera i Portland cementa

Na temelju odabranih optimiziranih vrijednosti svojstava cementne kaše na bazi geopolimera, provedena je usporedba navedenih vrijednosti s cementnom kašom na bazi Portland cementa klase H koja se koristila u prethodnom ispitivanju. Na slici 6-9 prikazana je

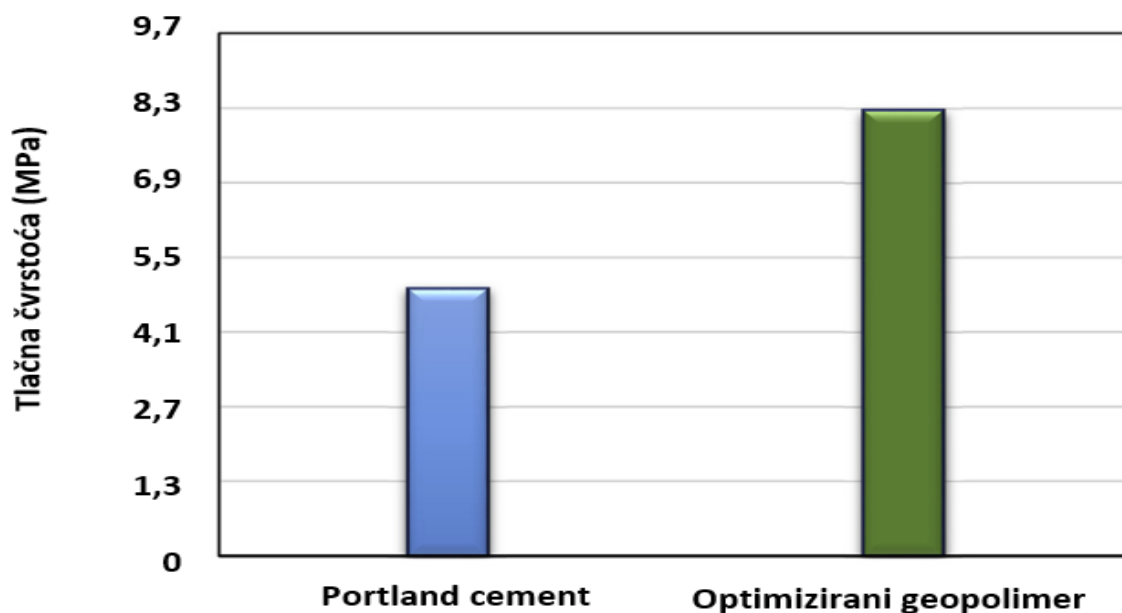
usporedba reološkog ponašanja cementne kaše na bazi odabranog geopolimera i Portland cementa.



Slika 6-9. Usporedba reološkog ponašanja cementne kaše na bazi odabranog geopolimera te cementne kaše na bazi Portland cementa (Ahdaya et al., 2019)

Na slici 6-9 vidi se da obje cementne kaše pokazuju slično reološko ponašanje. Jedina razlika je u tome što odabrani geopolimer pri istim vrijednostima smične brzine pokazuje manje smično naprezanje.

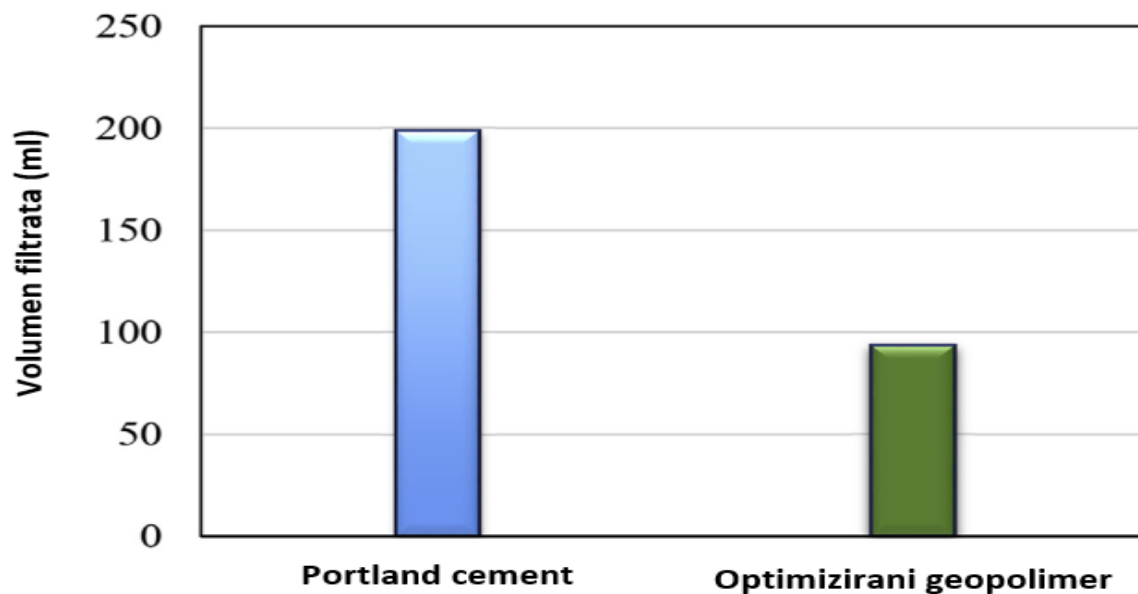
Nadalje, slika 6-10 prikazuje usporedu navedenih cementnih kaša u odnosu na vrijednosti njihovih tlačnih čvrstoća.



Slika 6-10. Usporedba vrijednosti tlačne čvrstoće cementnih kaša na bazi odabranog geopolimera i na bazi Portland cementa (Ahdaya et al., 2019)

Na slici 6-10 vidi se da odabrani geopolimer ima veću vrijedost tlačne čvrstoće (8,24 MPa) u odnosu na uzorak na bazi Portland cementa (4,95 MPa) što ukazuje da bi odabrani geopolimer bolje podnosio različita opterećenja koja se pojavljuju u bušotinskim uvjetima.

Slika 6-11 prikazuje usporedbu volumena filtrata cementne kaše na bazi odabranog geopolimera te cementne kaše na bazi Portland cementa. Na slici 6-11 vidi se da volumen filtrata cementne kaše na bazi odabranog geopolimera nakon 30 minuta iznosi 93 ml. S druge strane, vrijednost volumena filtrata cementne kaše na bazi Portland cementa je znatno veća te iznosi 199 ml. Rezultati ukazuju na to da odabrani geopolimer ima veću sposobnost zadržavanja vode te zbog toga nije potrebno dodavati aditive za kontrolu filtracije (Ahdaya et al., 2019).



Slika 6-11. Usporedba volumena filtrata cementne kaše na bazi odabranog geopolimera i cementne kaše na bazi Portland cementa nakon 30 minuta (Ahdaya et al., 2019)

Na temelju provedenih ispitivanja autori su zaključili (Ahdaya et al., 2019):

- koncentracije NaOH su obrnuto proporcionalne plastičnoj viskoznosti; povećanje koncentracije NaOH rezultirati će manjim vrijednostima plastične viskoznosti. Povećana koncentracija NaOH pozitivno utječe na tlačnu čvrstoću. Povećanje SS/SH omjera rezultira smanjenjem volumena filtrata cementne kaše.
- Ispitivanje sadržaja slobodne vode cementne kaše pokazuje da u odabranom geopolimernom uzorku ne postoji slobodna voda te ne dolazi do taloženja čestica.
- Odabrani geopolimer ima veću tlačnu čvrstoću i manji volumen filtrata u odnosu na uzorak na bazi Portland cementa.

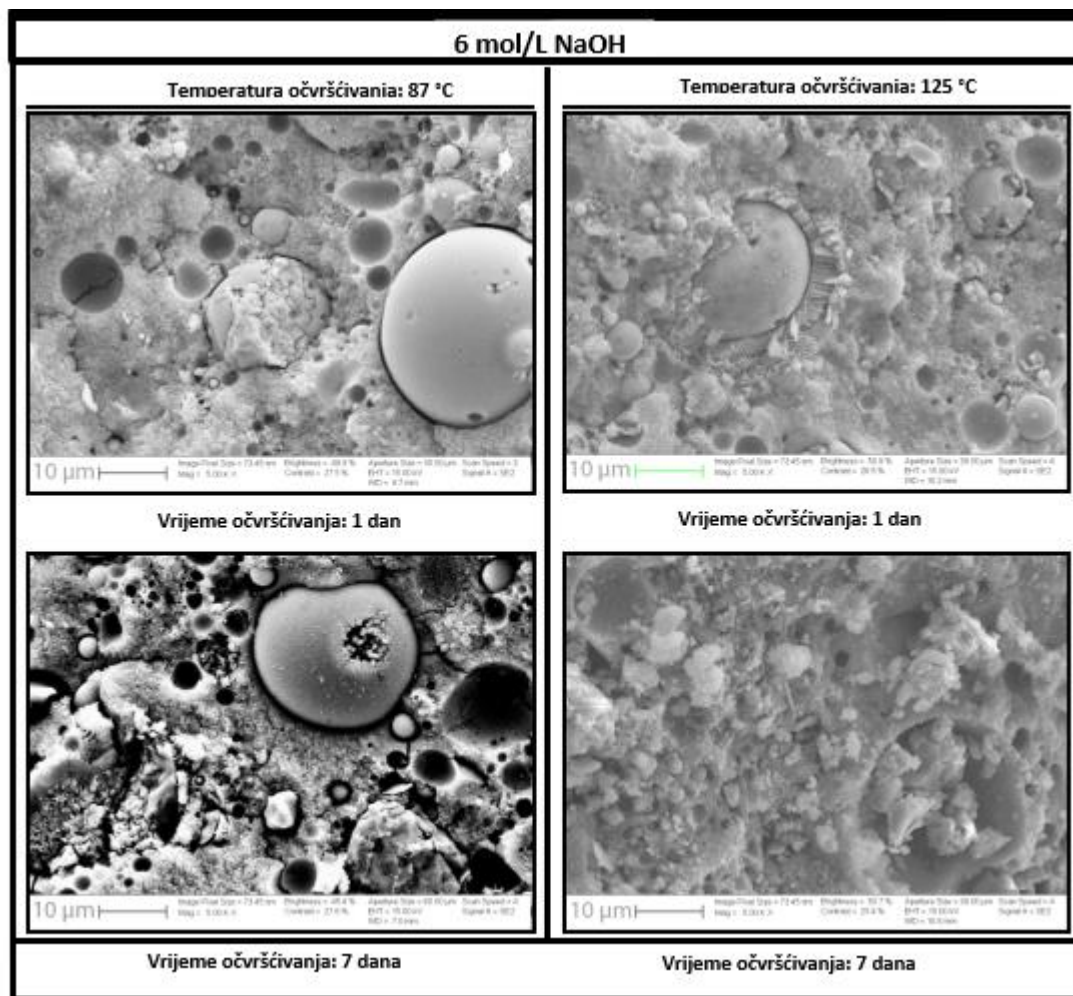
6.2. POTENCIJALNA UPOTREBA GEOPOLIMERNIH CEMENATA KOD NAPUŠTANJA BUŠOTINA

Svaka naftna ili plinska bušotina nakon svojeg radnog vijeka treba biti na siguran način trajno napuštena postavljanjem cementnih čepova na određenim dubinama sukladno provjerenom rudarskom projektu (Khalifeh et al., 2014). Budući da se radi o operaciji napuštanja bušotine, kompanije nastoje to izvesti učinkovito, ali s minimalnim troškovima. Nastoje se uštedjeti u svim segmentima, a jedan od njih je svakako postavljanje geopolimernog cementnog čepa jer je geopolimer jeftiniji od Portland cementa.

Glavne karakteristike koje bi cementni čep trebao posjedovati kako bi se napuštanje bušotine smatralo uspješnim, a u konačnici i sigurnim su: dugotrajni mehanički integritet, nepropusnost, zadržavanje istog početnog volumena tijekom vremenskog razdoblja, dobra izdržljivost pod raznim mehaničkim opterećenjima, otpornost prema kiselinama te propisno prijanjanje uz čelik odnosno zaštitne cijevi unutar bušotine (Salehi i Ezeakacha, 2017; Khalifeh et al., 2014).

Khalifeh i suradnici su (2014) u svom radu ukratko prikazali geopolimere, njihova fizikalno-kemijska svojstva i potencijalnu primjenu tijekom privremenog i trajnog napuštanja bušotina (*engl. plug and abandonment (P&A) operations*). Ispitivali su leteći pepeo klase C (*engl. Class C fly ash – CFA*) norveške kompanije NorCEM AS te alkalni aktivator koji je bio kombinacija natrijevog hidroksida i natrijevog silikata i koji je pripremljen u tri različite koncentracije, 6, 8 i 10 mol/L. Svojstva koja su ispitivali bila su sljedeća: gustoća geopolimerne cementne kaše, reološka svojstva, vrijeme zgušćivanja, tlačna čvrstoća, pH vrijednost te mikrostruktura. Nastojalo se simulirati bušotinske uvjete visokog tlaka i visoke temperature, stoga su se ispitivanja provodila pri temperaturama očvršćivanja od 87 °C i 125 °C te pri tlaku od 34,47 MPa. Za usporedbu su koristili Portland cement klase G njemačke kompanije Dyckerhoff. Rezultati ispitivanja su pokazali da geopolimerna cementna kaše pokazuje reološko ponašanje po Newtonovom modelu. Nadalje, ispitivanje tlačne čvrstoće je pokazalo da geopolimeri razvijaju visoku tlačnu čvrstoću u vrlo kratkom vremenu očvršćivanja. Također, očvršćivanje pri temperaturi od 125 °C pokazalo je značajne promjene vezane za pH vrijednosti uzoraka.

Na slici 6-12 prikazana je mikrostruktura geopolimernih uzoraka očvršćivanih pri temperaturama od 87 °C i 125 °C i tlaku od 34,47 MPa. Koncentracija NaOH iznosila je 6 mol/L, a uzorci su očvršćivani 1 i 7 dana.

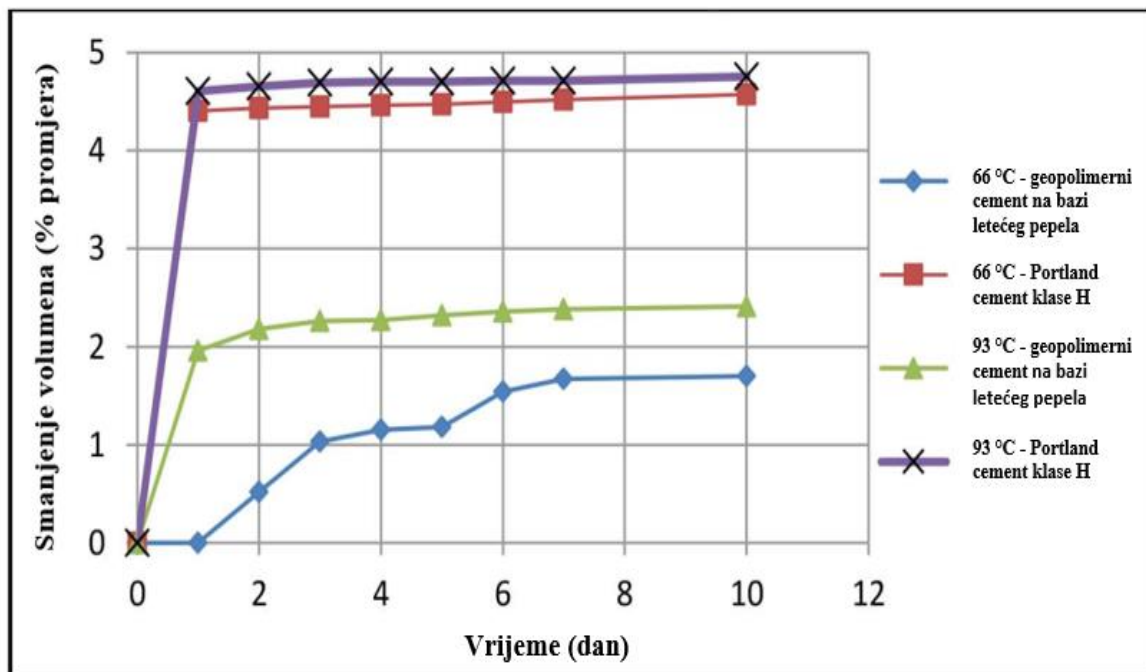


Slika 6-12. Mikrostruktura geopolimernih uzoraka na bazi letećeg pepela klase C pri različitim uvjetima očvršćivanja i koncentracijom NaOH od 6 mol/L (Khalifeh et al., 2014)

Salehi i Ezeakacha (2017) su također objavili rezultate ispitivanja koje su proveli kako bi ispitali prikladnost geopolimernog cementa za operacije napuštanja bušotina, a korišteni geopolimerni cement je bio na bazi letećeg pepela klase F. U ispitivanju su korištena 3 uzorka u kojima je koncentracija otopine NaOH iznosila 6, 8 i 10 mol/dm³. Za usporedbu s navedenim geopolimernim cementom, u ispitivanju se koristio i Portland cement klase H. Ispitali su smanjenje volumena, tlačnu čvrstoću i modul elastičnosti geopolimernog cementnog kamena.

6.2.1. Smanjenje volumena geopolimernog cementnog kamena

Pri visokim bušotinskim temperaturama Portland cementna kaša tijekom očvršćavanja u cementni kamen gubi vodu, a budući da je udio vode kod geopolimernih cementih kaša jako mali, smanjenje volumena geopolimernog cementnog kamena je puno manje. Smanjenje volumena nije prihvatljiva opcija prilikom postavljanja cementnog čepa kod operacija napuštanja bušotina jer uzrokuje veću propusnost i poroznost cementnog kamena, čime se povećava mogućnost migracije slojnih fluida prema površini. Slika 6-13 prikazuje vrijednosti smanjenja volumena u postocima smanjenja od vrijednosti početnog promjera cementnog kamena u razdoblju od 10 dana pri dvije različite temperature očvršćavanja (66 i 93 °C).



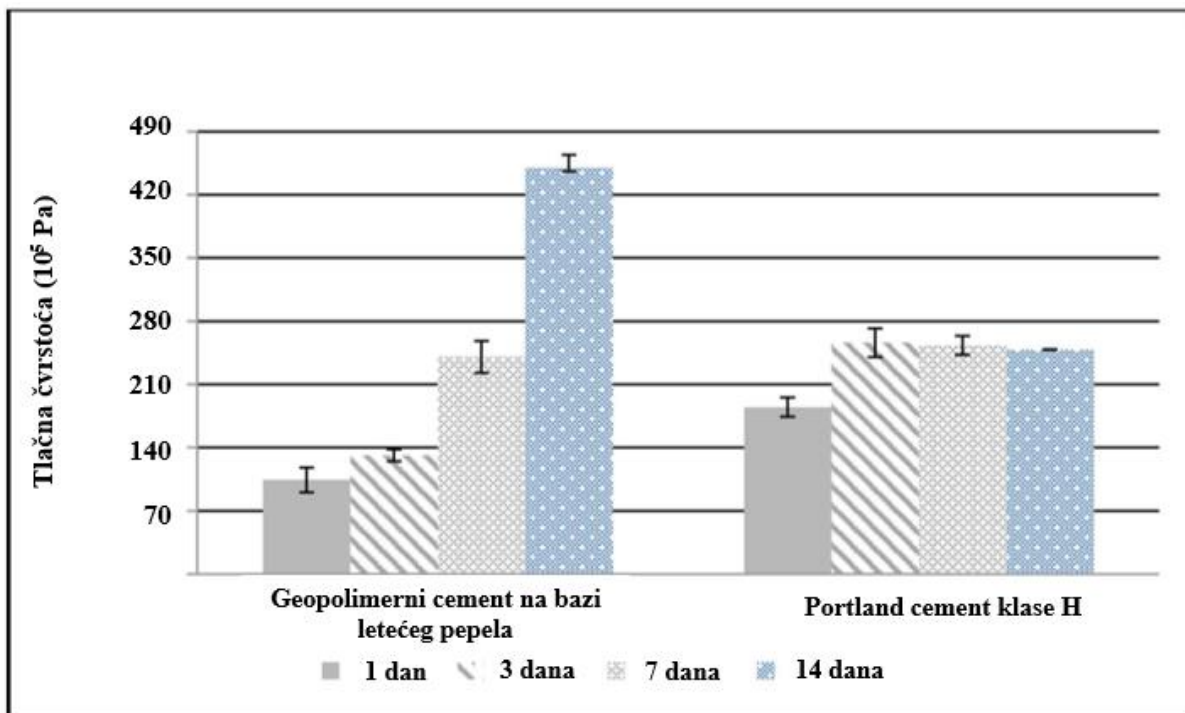
Slika 6-13. Smanjenje volumena Portland cementa klase H i geopolimernog cementa prilikom očvršćivanja pri temperaturama 66 i 93 °C (Salehi i Ezeakacha, 2017).

Na slici 6-13 vidi se da cementni kamen na bazi Portland cementa klase H ima veći postotak smanjenja volumena pri obje temperature očvršćivanja od geopolimernog cementnog kamena na bazi letećeg pepela. Kod obje vrste cemenata, najveći postotak smanjenja volumena se događa u ranoj fazi očvršćivanja odnosno nakon jednog dana, dok je nakon 7 dana to smanjenje zanemarivo.

6.2.2. Tlačna čvrstoća geopolimernog cementnog kamena

Ispitivanje tlačne čvrstoće cementnog kamena se provodilo na uzorcima geopolimernog cementnog kamena na bazi letećeg pepela klase F te cementnog kamena na bazi Portland cementa klase H koji su očvršćivali 1, 3, 7 i 14 dana. Uzorci kamena su tlačeni različitim opterećenijima sve do njihova pucanja. Maksimalna tlačna čvrstoća uzoraka izračunata je dijeljenjem očitane sile s površinom uzorka. Na slici 6-14 vidi se da se kod geopolimernog cementnog kamena uočava konstantno povećanje vrijednosti tlačne čvrstoće s povećanjem

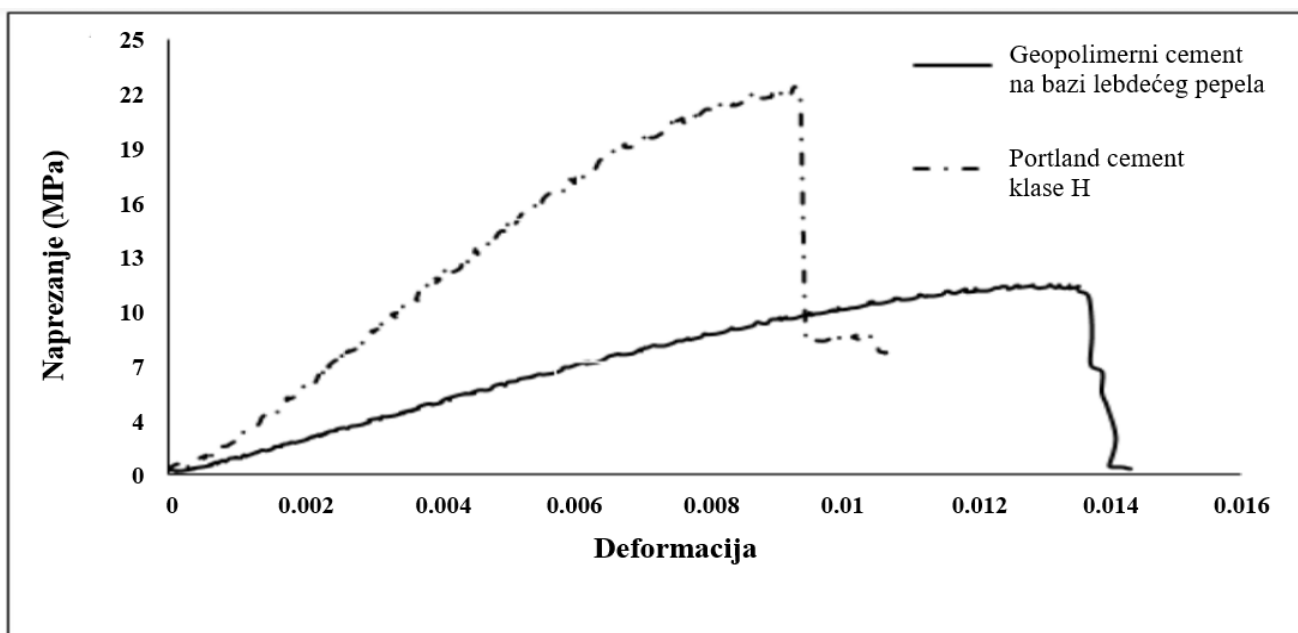
vremena očvršćivanja odnosno napretkom procesa geopolimerizacije. S druge strane, ovakva situacija nije uočena kod Portland cementnog kamena klase H nego se vidi čak i mali pad tlačne čvrstoće s vremenom očvršćivanja. Najveća vrijednost tlačne čvrstoće kod klase H iznosila je $250 \cdot 10^5$ Pa dok je najveća vrijednost tlačne čvrstoće geopolimernog cementog uzorka iznosila oko $440 \cdot 10^5$ Pa što je dvostruko veća vrijednost u odnosu na Portland cement.



Slika 6-14. Rezultati mjerenja tlačne čvrstoće geopolimernog cementnog kamena na bazi letećeg pepela i Portland cementnog kamena klase H nakon 1, 3, 7 i 14 dana očvršćivanja (Salehi i Ezeakacha, 2017)

6.2.3. Modul elastičnosti geopolimernog cementnog kamena

Poznato je da su materijali koji imaju veću vrijednost Young-ovog modula elastičnosti generalno jako kruti, imaju krhku strukturu te manje podnose veća naprezanja. Važnost promatranja Young-ovog modula elastičnosti u ovome slučaju odnosi se na cementne čepove koji se postavljaju pri napuštanju bušotine koji moraju imati visoku tlačnu čvrstoću, a ujedno moraju biti dovoljno elastični kako bi bolje podnosili različita naprezanja te kako ne bi došlo do njihove plastične deformacije. Slika 6-15 prikazuje krivulje Young-ovog modula elastičnosti za slučaj geopolimernog cementnog kamena na bazi letećeg pepela klase C i Portland cementnog kamena klase H.



Slika 6-15. Krivulje naprezanje/deformacija geopolimernog cementnog kamen na bazi letećeg pepela klase F i Portland cementnog kamena klase H (Salehi i Ezeakacha, 2017)

Usporedbom krivulja sa slike vidi se da je geopolimerni cementni kamen elastičniji, bolje podnosi opterećenja i teže dolazi do njegove plastične deformacije u odnosu na Portland cementni kamen.

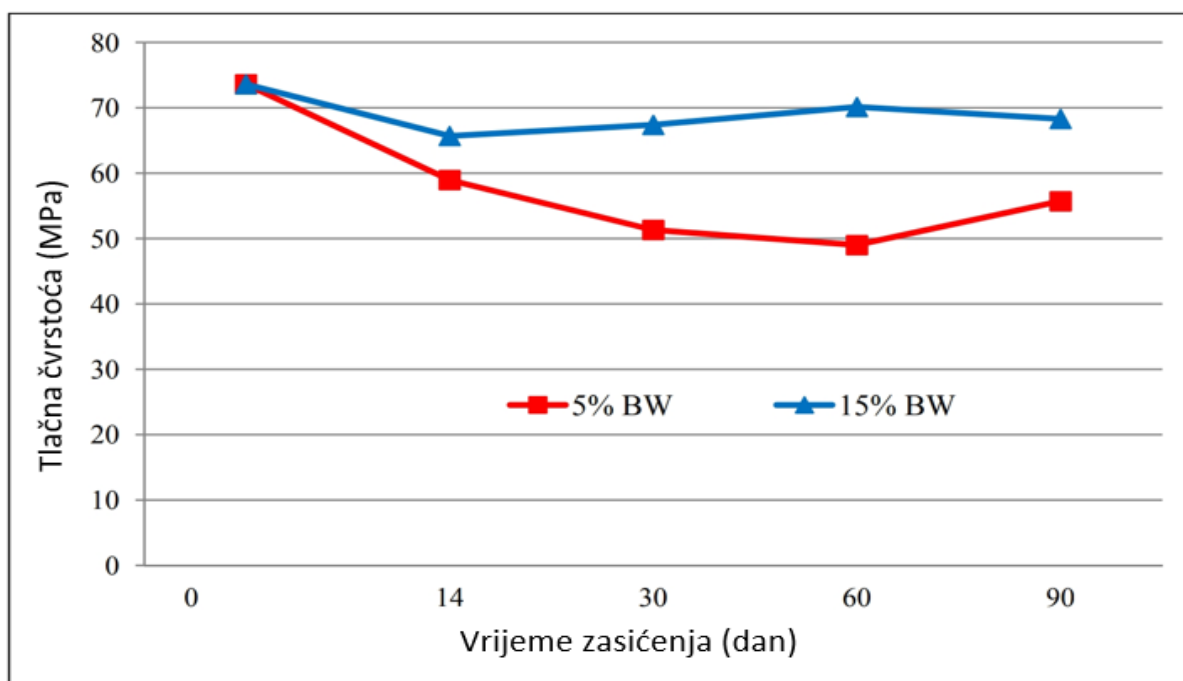
6.3. POTENCIJALNA UPOTREBA GEOPOLIMERNIH CEMENATA KOD CEMENTACIJA BUŠOTINA ZA UTISKIVANJE CO₂

Emisija CO₂ u atmosferu je danas jedan od glavnih problema u okviru globalnog zatopljenja. Na temelju toga sve se više projekata provodi u cilju sigurnog i ekonomičnog zbrinjavanja CO₂ njegovim utiskivanjem u odabrane podzemne formacije. Jedan od načina je ponovno utiskivanje u iscrpljena naftna i plinska ležišta ili solne dome (Nasvi et al., 2012). Upravo cementacija upotrebom Portland cementa u slanim okruženjima (npr. slana slojna voda) se pokazala vrlo izazovnom operacijom zbog toga jer visoka koncentracija NaCl-a ima negativan utjecaj na Portland cement. Pojava geopolimernih cementa je ukazala i na njegovu potencijalnu primjenu u raznim operacijama vezanim za naftnu industriju te se tako provelo i ispitivanje ponašanja geopolimernog cementa u slanom okruženju.

Nasvi i suradnici (2012) opisali su ispitivanje u kojem se upotrebljavao leteći pepeo klase F, a svojstva koja su se promatrala bila su tlačna čvrstoća cementnog kamena te naprezanja prilikom kojih dolazi do stvaranja i širenja pukotina geopolimernog cementnog kamena. Pripremljena su dva uzorka geopolimernog cementnog kamena gdje je jedan bio uronjen u 5%-tnu vodenu otopinu NaCl-a, a drugi u 15%-tnu vodenu otopinu NaCl-a određeni broj dana odnosno sve dok nije došlo do njihova zasićenja tom otopinom. U nastavku teksta zbog jednostavnosti za uzorke zasićene u slanoj vodi s koncentracijom NaCl-a 5% odnosno 15% biti će korištene oznake BW 5% odnosno BW 15% (engl. *Brine Water*).

6.3.1. Tlačna čvrstoća geopolimernog cementnog kamena izloženog vodenj otopini NaCl-a

Rezultati ispitivanja tlačne čvrstoće su ukazali na smanjenje tlačne čvrstoće u oba slučaja, ali ipak manji iznos smanjenja zabilježen je kod uzorka BW 15%. Maksimalna vrijednost smanjenja tlačne čvrstoće kod tog uzorka iznosila je oko 10 MPa dok se tlačna čvrstoća kod uzorka BW 5% nakon 60-tog dana zasićenja smanjila za otprilike 20-ak MPa (slika 6-16.). Ova pojava je objašnjena na način da veća koncentracija NaCl-a više reagira s geopolimerom te na taj način sprječava ispiranje alkalnih komponenti iz geopolimernog matriksa (Nasvi et al., 2012). Međutim, stopa smanjenja tlačne čvrstoće kod geopolimernih cemenata je daleko manja nego kod Portland cemenata jer smanjenje tlačne čvrstoće Portland cemenata u slanom okruženju iznosi čak do 50% (Nasvi et al., 2012).



Slika 6-16. Prikaz vrijednosti tlačnih čvrstoća geopolimernih uzoraka zasićenih u slanoj vodi (Nasvi et al., 2012)

6.3.2. Širenje pukotine

Druga svojstvo koja se ispitivalo bilo je vezano za određivanje naprezanja pri kojem dolazi do stvaranja i širenja pukotine. Za određivanje graničnih naprezanja primijenjena je nedestruktivna metoda ispitivanja širenja zvuka (engl. *Acoustic emission testing -AET*). Prilikom ispitivanja zapisivali su se rezultati tri karakteristična naprezanja:

- a) σ_{cc} - naprezanje pri kojem dolazi do zatvaranja pukotine (engl. *Crack Closure*),
- b) σ_{ci} - naprezanje pri kojem dolazi do stvaranja pukotine (engl. *Crack Initiation*)
- c) σ_{cd} - naprezanje pri kojem dolazi do oštećenja (raspucavanja) pukotine (engl. *Crack Damage*).

Tablica 6-4 pokazuje rezultate dobivene za oba uzorka geopolimernog cementnog kamena (BW 5% i BW 15%) nakon 14, 30, 60 i 90 dana.

Tablica 6-4. Prikaz vrijednosti graničnih naprezanja pri kojima dolazi do širenja pukotina geopolimera zasićenog u slanoj vodi (Nasvi et al., 2012)

	Vrijeme izlaganja slanoj vodi											
	14 dana			30 dana			60 dana			90 dana		
UZORAK	Granična naprezanja nakon izlaganja slanoj vodi (MPa)											
	σ_{cc}	σ_{ci}	σ_{cd}	σ_{cc}	σ_{ci}	σ_{cd}	σ_{cc}	σ_{ci}	σ_{cd}	σ_{cc}	σ_{ci}	σ_{cd}
5% BW	6,5	27,1	57,2	na*	38,9	50,1	na*	36,8	47,9	na*	39,2	54,5
15% BW	27,6	49,3	65,5	na*	52,1	67,3	na*	46,6	69,9	na*	45,8	67,3
na* - nije se moglo izmjeriti												

Iz tablice se vidi da su vrijednosti graničnih naprezanja pri kojima dolazi do širenja pukotina veći kod uzorka koji su zasićeni s BW 15%. Iz ovoga se može zaključiti da je veća koncentracija NaCl-a uvijek poželjna u svrhu boljeg podnošenje naprezanja i sprječavanja nastajanja i širenja pukotina unutar geopolimernog cementnog kamena. Stoga se za utisne bušotine koje služe za utiskivanje primjerice, CO₂ u ležište visokog saliniteta, više preferira cementacija s geopolimernim cementom jer je kompatibilniji s okruženjem u kojem je udio NaCl-a visok za razliku od Portland cemenata.

Na temelju rezultata tlačne čvrstoće i granica naprezanja pri kojima dolazi do širenja pukotina vidljivo je da su geopolimerni cementi vrlo prikladni za cementaciju u područjima visokog saliniteta. Stoga, jedno od potencijalnih područja primjene geopolimera svakako može biti cementacija kanala bušotine prilikom utiskivanja i skladištenja CO₂ u solne dome (Nasvi et al., 2012).

6.4. POTENCIJALNA UPOTREBA GEOPOLIMERNIH CEMENATA U SITUACIJAMA KOJE ZAHTEVAJU OTPORNOST CEMENTNOG KAMENA NA KISELINE

Za poboljšanje proizvodnih karakteristika bušotine u određenom razdoblju njezinog životnog vijeka provode se kiselinske obrade. Kiseline koje se utiskuju imaju agresivno djelovanje na stijenu kako bi povećale poroznost stijene te omogućile bolje protjecanje slojnog fluida iz ležišta u bušotinu. Međutim to agresivno djelovanje može, a i u dosta slučajeva ima negativan utjecaj na bušotinski cementni kamen na način da mu smanjuje tlačnu čvrstoću te stvara dodatne pukotine odnosno pore kroz koje može migrirati slojni fluid sve do površine. Cementni kamen izložen djelovanju kiseline mora posjedovati visoku tlačnu čvrstoću (minimalno 6,9 MPa), malu propusnost ($< 10^{-4} \mu\text{m}^2$) te visoku otpornost na djelovanje korozivnog medija (Gaurina-Međimurec, 2018). Iako su u ranijim poglavljima navedene brojne prednosti geopolimernih cemenata, svakako je trebalo nadograditi sastav takvih cemenata kako bi se ta svojstva dodatno poboljšala te bila zadovoljavajuća pri dodiru s kiselim medijem. Na temelju toga počela se istraživati nova vrsta geopolimernog cementa odnosno nano-geopolimerni cementi. Oni su zapravo nadogradnja geopolimernih cemenata gdje se u sastavu osim geopolimera i lužnate otopine nalaze određeni materijali nano veličine od kojh se najčešće koristiti silicijev dioksid (SiO_2) (Ridha i Yerikania, 2015). Stoga, provelo se istraživanje navedenog cementa kako bi se odredilo njihovo ponašanje prilikom izlaganja kiselinskom djelovanju. U nastavku su prikazani različiti sastavi cemenata i rezultati ispitivanja tlačne čvrstoće u simuliranim bušotinskim uvjetima, pri temperaturi od 120 °C i tlaku 28 MPa (Ridha i Yerikania, 2015).

Zbog usporedbe cemenata ispitana je tlačna čvrstoća četiri različita uzoraka cementnog kamena koji su bili izloženi kiselinskom djelovanju. Uzorci su bili na bazi:

- a) Portland cementa klase G,
- b) geopolimernog cement (70 % leteći pepeo, 30 % lužnata komponenta),
- c) geopolimernog cementa s 1% nanočestica SiO_2 ,
- d) geopolimernog cementa s 3% nanočestica SiO_2 .

Rezultati tlačnih čvrstoća sva 4 uzorka cementnog kamena prikazana su u tablici 6-5. U tablici se vidi da prije izlaganja uzoraka kiselinskom mediju najmanju tlačnu čvrstoću (10,57 MPa) ima čisti geopolimerni uzorak sastava 70% leteći pepeo i 30% lužnate komponente, manju čak i od uzorka dobivenog od Portland cementa (13,63 MPa). Nakon kiselinskog djelovanja najviše na tlačnoj čvrstoći izgubio je Portland cementni kamen i to čak 28% od njegove početne vrijednosti. S druge strane, vrijednost tlačne čvrstoće čistog geopolimenog cementnog kamena nakon kiselinskog djelovanja smanjila se samo za 1,7%. Glavni razlog je kalcijev hidroksid Ca(OH)_2 koji je neopohdan kod Portland cementa klase G za tvorbu vezivnog materijala poput C-S-H gela, ali prilikom kiselinskih obrada, velika količina Ca(OH)_2 reagira s kiselinama te je na taj način smanjena tvorba C-S-H gela koji povećava tlačnu čvrstoću cementnog kamena (Ridha i Yerikania, 2015). S druge strane, geopolimerni cementi ne trebaju Ca(OH)_2 za tvorbu vezivnog materijala jer oni tvore Si-O-Al gel, pa je samim time i smanjenje tlačne čvrstoće geopolimernog cementnog kamena prilikom izlaganja kiselom mediju puno manje. Nadalje, uzorci geopolimernog cementnog kamena dodatkom nanočestica SiO_2 su, za razliku od Portland cementa i čistog geopolimernog cementa, pokazali najviše vrijednosti tlačne čvrstoće i prije i nakon izlaganja kiselinama, dok je veću vrijednost od ova dva uzorka imao uzorak s 1% nanočestica SiO_2 (Ridha i Yerikania, 2015). Ovaj fenomen je objašnjen na način da je uzorak s 3% nanočestica SiO_2 već dostigao potrebnu količinu nanomaterijala koji zapunjava sitne pore unutar geopolimernog matriksa te svaka dodatna količina neće pridonijeti većim vrijednostima tlačne čvrstoće kamena. Prema tome može se zaključiti da je dovoljna jako mala količina nanomaterijala kako bi se osigurala potrebna svojstva cementnog kamena koji bi na taj način bio najprikladniji izbor za bušotine u kojima bi se često obavljale operacije poput kiselinskih obrada (Ridha i Yerikania, 2015).

Tablica 6-5. Vrijednosti tlačne čvrstoće uzoraka cementnog kamena prije i nakon izlaganja kiselinskom mediju (Ridha i Yerikania, 2015)

Tlačna čvrstoća (MPa)		
Uzorak	Prije kiselinskog djelovanja	Poslije kiselinskog djelovanja
Portland cement	13,63	9,81
Geopolimerni cement (70 % lebdeći pepeo)	10,57	10,39
Geopolimerni cement (1% nanočestica SiO ₂)	32,12	30,13
Geopolimerni cement (3% nanočestica SiO ₂)	22,29	19,37

7. ZAKLJUČAK

Iz ovog rada može se izvući generalni zaključak da su se geopolimerni cementi pokazali kao moguća alternativa različitim klasama Portland cementa. Svojstva cementne kaše i cementnog kamena na bazi geopolimera su u svim ispitivanjima pokazala bolje rezultate u odnosu na uzorke na bazi Portland cementa. Što se tiče ekološke prednosti, utvrđeno je da se tijekom proizvodnje jedne tone geopolimernog cementa emisija CO₂ smanjuje do čak 80% u odnosu na emitiranje CO₂ pri proizvodnji jedne tone Portland cementa. Također, za pripremu geopolimera upotrebljavaju se otpadni materijali poput letećeg pepela na način da se oni otapanjem u lužnatim otopinama pretvaraju u korisne proizvode odnosno geopolimere te se na taj način smanjuje onečišćenje okoliša i štede prirodni resursi. Osim ekološke prednosti, geopolimerni cementi imaju i ekonomsku prednost. Kao što je prikazano ovim radom, za proizvodnju jednog kubičnog metra cementnog kamena na bazi geopolimera potrebno je oko 30 \$ manje nego za proizvodnju jednog kubičnog metra cementnog kamena na bazi Portland cementa. Upotreba geopolimernih cementa za pripremu cementnog čepa pri operacijama napuštanja bušotina u ovome radu je prikazana kao jako dobra opcija zbog toga jer manji udio vode unutar sastava geopolimerne cementne kaše ne rezultira smanjenjem volumena u uvjetima visokih temperatura, a ujedno takve cementne kaše očvršćavaju u cementni kamen iznimno visoke vrijednosti tlačne čvrstoće te puno bolje podnose različita opterećenja zbog manjeg Youngovog modula elastičnosti. Također, geopolimerni cementi vrlo dobro reagiraju i u slanom okruženju što je vrlo povoljan slučaj prilikom izvođenja cementacije u stijenama visokog saliniteta, a što može biti situacija prilikom skladištenja CO₂ u solne dome. Na kraju, geopolimerni cementi su pokazali puno veću otpornost od Portland cementa prema djelovanju kiselih medija. Na temelju navedenih rezultata, za očekivati je da će geopolimerni cementi u budućnosti, osim u građevinskoj industriji, naći primjenu i u naftnoj industriji.

8. LITERATURA

1. ABDULLAH, M. M. A., KAMARUDIN, H., BINHUSSAIN, M., KHAIRUL NIZAR, I., RAFIZA, A. R., ZARINA Y., 2013. Comparison of Geopolymer Fly Ash and OPC to the Strength of Concrete. *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience*.
2. AHDAYA, S., IMQAM, A., JANI, P., FAKHER, S., ELGAWADY, M., 2019. Fly ash Class C based geopolymer for oil well cementing, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 179 (2019), 750-757.
3. DAVIDOVITS, J., 2013. Geopolymer Cement: A review. *Geopolymer Science and Technics*, Technical Paper 21, Geopolymer Institute Library
4. GAURINA-MEĐIMUREC, N., 2018. Prezentacije s predavanja iz kolegija Bušotinski fluidi 2. Zagreb: Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Sveučilište u Zagrebu (neobjavljeno).
5. GAURINA-MEĐIMUREC, N., 2010. The influence of CO₂ on well cement. *Rudarsko-geološko-naftni zbornik*. Zagreb: 2010, Volume 22, str. 19 – 25.
6. GOSWAMI, G., PUROHIT, B., ARORA, J., 2016. Fly Ash Waste Management – A Congenial Approach. 2nd International Conference on „Innovative Trend in Science, Engineering and Managment,“ New Delhi, 05. November 2016.
7. KAYA, M., UYSAL, M., YILMAZ, K., KARAHAN, O., ATIS, D. C., 2020. Mechanical properties of class C and F fly ash geopolymer mortars. *Građevinar*, 72 (4), str. 297 – 309.
8. KHALIFEH, M., SAASEN, A., VRALSTAD, T., HODNE, H., 2014. Potential Utilization of Geopolymers in Plug and Abandonment Operations. SPE-169231-MS, SPE Bergen One Day Seminar, Bergen, Norway, 2 April 2014.
9. NASVI, C. M. M., RANJITH, P. G., SANJAYAN J., 2012. Mechanical properties of geopolymer cement in brine: its suitability as well cement for geological sequestration of carbon dioxide (CO₂). 7th Asian Rock Mechanism Symposium, Seoul, South Korea, 15-19 October 2012.
10. OYEBISI, S., EDE, A., OLUTOGE, F., OFUYATAN, O., ALAYANDE, T., 2019. Building a sustainable world: Economy index of geopolymer concrete, May 2019.

11. RIDHA, S., YERIKANIA, U., 2015. New Nano – Geopolymer Cement System Improves Wellbore Integrity Upon Acidizing Job: Experimental Findings. SPE/IATMI Asia Pacific Oil & Gas Conference and Exhibition, Nusa Dua, Bali, 20 – 22 October 2015.
12. SALEHI, S., KHATTAK, M. J., ALI, N., RIZVI, H. R., 2016. Development of Geopolymer-based Cement Slurries with Enhanced Thickening Time, Compressive and Shear Bond Strength and Durability. IADC/SPE-178793-MS, IADC/SPE Drilling Conference and Exhibition, Texas, USA, 1–3 March 2016.
13. SALEHI, S., EZEAKACHA, C. P., 2017. Geopolymer cements: How Can You Plug and Abandon a Well with New Class of Cheap Efficient Sealing Materials. SPE Oklahoma City Oil and Gas Symposium, Oklahoma, USA, March 27 – 31, 2017.
14. SUGUMARAN, M., 2015. Study on Effect of Low Calcium Fly Ash on Geopolymer Cement for Oil Well Cementing. SPE-176454-MS, SPE/IATMI Asia Pacific Oil & Gas Conference and Exhibition, Nusa Dua, Bali, Indonesia, 20 –22 October 2015.
15. SUPPIAH, R. R., RAHMAN, S. H. A., IRAWAN, S., SHAFIQ, N., 2016. Development of New Formulation of Geopolymer Cement for Oil Well Cementing. IPTC-18757-MS International Petroleum Technology Conference, Bangkok, Thailand, 14-16 November 2016.
16. ZERFU, K., EKAPUTRI, J. J., 2016. Review on Alkali-Activated Fly Ash Based Geopolymer Concrete. Materials Science Forum, Volume 841, p. 162-169.
17. ZHANG, P., ZHENG, Y., WANG, K., ZHANG, J., 2018. A review on properties of fresh and hardened geopolymer mortar. Composites Part B Engineering, 152:79-95, June 2018.
18. ŽIVICA, V., PALOU, M. T., KRIŽMA M., 2014. Geopolymer cements and their properties: A review. Building Research Journal, Volume 61, pp. 85 – 100.

Web izvori:

19. TestMak URL: <http://www.testmak.com/LS-Automatic-Compression-Testing-Machines> (25.11.2020.)
20. Construcion manager URL: (<https://www.constructionmanagemagazine.com/worlds-big4gest-low-ca3rbon-ce6ment-plant-open-uk/>) (12.12.2020.)

IZJAVA

*Izjavljujem da sam ovaj rad izradio samostalno na temelju znanja stečenih na Rudarsko
geološko - naftnom fakultetu služeći se navedenom literaturom.*

Dinko Begić

Dinko Begić



KLASA: 602-04/20-01/262
URBROJ: 251-70-12-21-2
U Zagrebu, 03.02.2021.

Dinko Begić, student

RJEŠENJE O ODOBRENJU TEME

Na temelju Vašeg zahtjeva primljenog pod KLASOM: 602-04/20-01/262, UR. BROJ: 251-70-12-20-1 od 14.12.2020. godine priopćujemo temu diplomskog rada koja glasi:

GEOPOLIMERNI CEMENTI I NJIHOVA PRIMJENA U NAFTNOJ INDUSTRIJI

Za voditeljicu ovog diplomskog rada imenuje se u smislu Pravilnika o diplomskom ispitu dr. sc. Nediljka Gaurina - Međimurec, redovita profesorica Rudarsko-geološko-naftnog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu.

Voditeljica

(potpis)

Prof. dr. sc. Nediljka Gaurina -
Međimurec

(titula, ime i prezime)

**Predsjednik povjerenstva za
završne i diplomske ispite**

(potpis)

Izv. prof. dr. sc. Vladislav Brkić

(titula, ime i prezime)

**Prodekan za nastavu i
studente**

(potpis)

Izv. prof. dr. sc. Dalibor Kuhinek

(titula, ime i prezime)