

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования

**«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО»**

Кафедра нефтехимии и техногенной безопасности

**Исследование влияния добавки бентонита на сульфатостойкость
тампонажного портландцемента**

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

студентки 4 курса 431 группы
направления 18.03.01 «Химическая технология»

код и наименование направления, специальности

Института химии

Михайловой Александры Алексеевны

Научный руководитель

доцент, к.х.н.
должность, уч. ст., уч. зв.

подпись, дата

В.З. Угланова
инициалы, фамилия

Заведующий кафедрой

д.х.н., профессор
должность, уч. ст., уч. зв.

подпись, дата

Р.И. Кузьмина
инициалы, фамилия

Саратов 2025

ВВЕДЕНИЕ

Цемент занимает первое место среди строительных материалов как основной компонент связующей силы в создании бетонных и железобетонных конструкций, асбестоцементных изделий, гипсовых смесей и растворов. Его применение охватывает возведение промышленных, жилых объектов, общественных сооружений, мостов, тоннелей и плотин. Он также участвует в процессах реконструкции различных инфраструктурных проектов.

Наиболее обширна группа гидравлических вяжущих веществ, которые после контакта с водой могут затвердевать как на открытом воздухе, так и в водной среде. Существуют множество видов таких веществ: портландцемент, глиноземистый, шлаковый, пуццолановый, расширяющийся цемент. В соответствии со специальными свойствами и различными добавками выделяют такие разновидности портландцементов, как быстротвердеющий, сульфатостойкий, тампонажный, дорожный.

В настоящее время, с учетом постоянной добычи нефти, глубина залегания нефтегазоносных пластов увеличивается. При этом исследования показали, что в некоторых случаях повышается агрессивность окружающей среды – в частности, содержание сульфатов в пластовых водах, почве. Также существует практика добычи нефти на территориях с повышенным содержанием сульфатов.

Для решения этой проблемы в нефтегазовой отрасли применяют тампонажные цементные растворы обладающие сульфатостойкостью. Однако, при небольших содержаниях сульфатов применение тампонажных растворов с высокой сульфатостойкостью экономически не выгодно (очень дорого).

В связи с этим **актуальными** являются исследования, направленные на увеличение выхода тампонажного сульфатостойкого цемента, путем введения добавок, а также получение умеренно-сульфатостойкого тампонажного цемента. Такой подход позволит расширить область применения тампонажных портландцементов в агрессивных средах и удешевит их себестоимость.

Целью бакалаврской работы является оценка сульфатостойкости цементов определенных марок, не обладающих сульфатостойкостью, и увеличение выхода сульфатостойкого цемента за счет введения добавки бентонит. Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

1) получение и сравнение значений величины относительной деформации образцов (без/с добавкой бентонита), находившихся в агрессивной среде и дистиллированной воде (определение относительной деформации и предела прочности при сжатии у испытываемых образцов);

2) определение химического состава образцов (РФА);

3) изучение влияния компонентов цемента на относительную деформацию (гипотезы).

Структура и объем работы. Бакалаврская работа изложена на 67 страницах. Состоит из введения, двух разделов:

Раздел 1 Обзор литературы «Особенности производства цемента»

1.1 Сырьевые материалы

1.2 Химические и физические характеристики портландцемента

1.3 Способы производства портландцемента

1.4 Особенности этапов получения портландцемента

1.5 Особые виды портландцемента

Раздел 2 Практическая часть

2.1 Объект исследования

2.2 Основные этапы производства цемента

2.3 Расчетно-экспериментальная часть

заклучения, списка использованных источников и приложения. Список использованных источников включает 41 наименование. Текст сопровождается 14 таблицами и 20 рисунками, включая таблицу и рисунки приложений А, Б.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Раздел 1: Обзор литературы «Особенности производства цемента». В данном разделе рассматриваются ключевые аспекты производства цемента, начиная с исторического развития вяжущих материалов и заканчивая современными технологиями изготовления различных видов портландцемента.

Первыми вяжущими материалами, используемыми в строительстве, были глина, гипс и воздушная известь. Однако они обладали существенными недостатками: глина давала усадку и трещины при высыхании, гипс и известь не обладали достаточной водостойкостью. Со временем люди обнаружили, что добавление пуццоланы (вулканического пепла) или измельченного кирпича к извести повышает её гидравлические свойства. Дальнейшее развитие привело к созданию гидравлической извести, романцемента и, наконец, портландцемента, который сегодня является основным вяжущим материалом в строительстве.

Сырье и его подготовка. Основными компонентами для производства портландцемента служат: известняк, глина, корректирующие добавки. Сырье добывается открытым способом в карьерах, после чего транспортируется на цементный завод. Важным этапом является гомогенизация – смешивание сырья в нужных пропорциях для получения однородной сырьевой смеси с заданным химическим составом.

Способы производства цемента. Существует три основных способа производства:

- мокрый способ – измельчение сырья происходит в воде, образуется шлам (смесь с влажностью 30–50 %). Преимущество – простота смешивания, недостаток – высокий расход энергии на обжиг;
- сухой способ – сырье высушивается и измельчается в виде сухого порошка. Более экономичен, но требует тщательного контроля влажности;
- комбинированный (полумокрый) способ – сочетает элементы мокрого и сухого методов, например, обезвоживание шлама перед обжигом.

Обжиг клинкера. Сырьевая смесь проходит несколько температурных зон во вращающейся печи:

- сушка (до 100°C) – удаление влаги;
- подогрев ($100\text{--}800^{\circ}\text{C}$) – разложение глинистых минералов;
- декарбонизация ($800\text{--}1100^{\circ}\text{C}$) – разложение карбоната кальция;
- экзотермические реакции ($1100\text{--}1300^{\circ}\text{C}$) – образование промежуточных минералов;
- спекание ($1300\text{--}1450^{\circ}\text{C}$) – формирование клинкера с основным минералом алитом;
- охлаждение – быстрое снижение температуры.

После обжига клинкер измельчается в мельницах вместе с гипсом, который регулирует скорость схватывания. В цемент могут вводиться минеральные добавки (шлак, зола, пуццоланы) для улучшения свойств.

Особые виды портландцемента. В зависимости от состава и назначения выделяют:

- сульфатостойкий цемент – содержит пониженное количество C_3A (менее 5%), устойчив к агрессивным сульфатным средам;
- тампонажный цемент – используется для изоляции нефтяных и газовых скважин, обладает высокой прочностью и быстрым схватыванием;
- быстротвердеющий цемент – содержит повышенное количество C_3S , набирает прочность за короткий срок.

В разделе предоставляется полное представление о технологических процессах производства цемента, его химическом составе и разновидностях. Это позволяет перейти к экспериментальной части работы, где исследуется влияние добавок (бентонита) на сульфатостойкость тампонажного цемента.

Раздел 2: Практическая часть. В данном разделе представлены экспериментальные исследования, направленные на изучение влияния добавки бентонита на сульфатостойкость тампонажного портландцемента. Работа включает описание объекта исследования, методики проведения испытаний, анализ полученных данных и выводы.

Исследование проводилось на базе предприятия по производству различных видов цемента, включая тампонажные и сульфатостойкие марки.

На заводе применяют два метода производства: мокрый и полумокрый.

Основной целью проведенных испытаний являлась комплексная оценка устойчивости различных марок тампонажных цементов (ПЦТ-III-О65-50, ПЦТ-I-G-CC-1 и ПЦТ-I-50) к воздействию агрессивной сульфатной среды (5 % раствор сульфата натрия Na_2SO_4). Особое внимание уделялось изучению влияния бентонитовой добавки на коррозионную стойкость цементных составов.

Для проведения исследований были подготовлены четыре различных состава цементных растворов, отличающихся содержанием бентонита. Образцы для испытаний формовались в виде балок размером 25×25×254 мм, что соответствует требованиям нормативной документации.

Процесс подготовки и испытания образцов включал несколько ключевых этапов. Первоначальное твердение в течение 24 часов в условиях повышенной влажности и последующее выдерживание в дистиллированной воде на протяжении 27 суток. Разделение образцов на две группы: контрольная группа (хранение в дистиллированной воде) и основная группа (воздействие 5 % раствора Na_2SO_4). Продолжительность основного этапа испытаний составила 12 месяцев.

В течение всего периода исследований проводился регулярный мониторинг следующих параметров:

- относительная деформация образцов (ежемесячные измерения);
- прочностные характеристики (по окончании 12-месячного периода);
- визуальные изменения структуры и поверхности образцов.

Анализ полученных данных позволил сделать следующие выводы:

Эталонный состав (ПЦТ-I-G-CC-1) продемонстрировал наилучшие показатели устойчивости к сульфатной коррозии, что объясняется его специально разработанным составом с пониженным содержанием трехкальциевого алюмината.

Добавление бентонита приводит к двоякому эффекту:

- кратковременное увеличение прочности (на 18-20 %);
- последующее развитие деформаций (0,08-0,54 %).

Наибольшая деформация (0,54 %) зафиксирована у состава ПЦТ-I-50 с бентонитовой добавкой, что свидетельствует о его низкой пригодности для работы в сульфатсодержащих средах.

Полученные результаты имеют важное практическое значение для нефтегазовой отрасли, где тампонажные цементы подвергаются интенсивному воздействию сульфатсодержащих пластовых вод и флюидов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам проведенных исследований сделаны выводы.

1. После прохождения заданных циклов в течение года испытания образцов показали следующие результаты:

- образцы, изготовленные из состава №1, в возрасте 12 месяцев имеют значения относительной деформации 0,04 %, являются сульфатостойкими. Данный состав показал наименьшие значения относительной деформации на протяжении всего срока испытаний; в данном составе присутствует наименьшее значение алюминатов кальция, что также подтверждает, что данный состав устойчив к воздействию сульфатной среды.

- образцы, изготовленные из состава №2, в возрасте 11 месяцев достигли значения предельной деформации 0,1 % данный состав являлся умеренно сульфатостойким. Однако относительная деформация в возрасте 12 месяцев составила 0,12 %. В состав цемента, на основе которого были изготовлены образцы, входила опока, которая частично связывала выделяющийся в ходе гидратации портландит. Увеличение трехкальциевого алюмината сказалось на уменьшении сульфатостойкости.

- образцы, изготовленные из состава №3, являются сульфатостойкими. Значение относительной деформации в возрасте 12 месяцев составило 0,08 %. В

данный состав вводился бентонит (в качестве минеральной добавки для облегчения готового раствора), что повысило содержание алюминатов кальция в системе.

· образцы, изготовленные из состава №4, показали самое высокое значение относительной деформации в возрасте 12 месяцев – 0,54 %, данный образец не является сульфатостойким. Состав имеет самое высокое значение алюминатов кальция в системе, что снижает его устойчивость к сульфатной среде. Это подтверждается результатами испытаний относительной деформации.

2. Установлено, что количество портландита не влияет на коррозионную устойчивость в сульфатной среде, как и количество алита в цементе, основной клинкерной фазы, выделяющей при гидратации основную массу портландита.

Гипотеза: количество гидроксида кальция, который выделяется при гидратации цемента и далее вымывается в среде дистиллированной воды, может повлиять на сульфатостойкость состава, так как при вымывании портландита происходит коррозия первого типа (выщелачивание). В результате коррозии вымывается основной структурный элемент цементного камня, следовательно, в структуре цементного камня появляются поры, в которые впоследствии проникают сульфат-ионы, предположительно, образуя вторичный эттрингит с продуктами гидратации.

3. Установлено, что количество алюминатов кальция влияет на сульфатостойкость цементного камня. Чем больше алюминатов кальция в системе, тем большему воздействию сульфатной коррозии подвергается цементный камень.

Гипотеза: При использовании глинистых минералов, прослеживается изменение деформаций. Предполагается, что при взаимодействии бентонита с щелочами цемента, глинистые минералы могут распадаться. Создаются условия для появления вторичного эттрингита в цемент содержащих составах, при нахождении их в сульфатной среде.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Потапова, Е.Н. История развития вяжущих материалов: Учебное пособие для вузов / Е. Н. Потапова. – СПб.: Лань, 2016. – 151 с.
2. Дворкин, Л.И. Строительные минеральные вяжущие материалы / Л. И. Дворкин, О. Л. Дворкин. – М.: Инфра-Инженерия, 2011. – 544 с.
3. Рахимов, Р.З. Гипс в строительстве с древних веков до современности / Р. З. Рахимов // Academia. Архитектура и строительство. – 2021. – № 4. – С. 120-124.
4. Белов, С.В. Романцемент – материал строительного наследия / С. В. Белов, Р. Р. Сагдиев // Вестник южно-уральского государственного университета. Серия: строительство и архитектура. – 2023. – Т. 23, № 3. – С. 64-72.
5. Бутт, Ю.М. Химическая технология вяжущих материалов / Ю. М. Бутт, М. М. Сычев, В. В. Тимашев. – М.: Высшая школа, 1980. – 472 с.
6. Илхомжонов, А.И. Технология и способы добычи сырья для производства цемента / А. И. Илхомжонов // Вестник науки. – 2024. – Т. 3, № 2. – С. 576-582.
7. Иванова, М.И. Принцип выбора участка и района работ для разработки карьера по добыче глин / М. И. Иванова, В. А. Юровских // Вестник науки. – 2023. – Т. 2, № 7. – С. 218-220.
8. Тюпин, В.Н. Определение безопасных расстояний при ведении взрывных работ вблизи искусственных и естественных полостей в трещиноватых массивах горных пород / В. Н Тюпин // Вестник ЧитГУ. – 2004. – № 36. – С. 121-129.
9. Кахаров, З.В. Железнодорожная конструкция для высокоскоростных дорог / З. В Кахаров // Universum: технические науки. – 2022. – №. 5-4. – С. 43-45.

10. ГОСТ 25328-82. Цемент для строительных растворов. Технические условия // [Электронный ресурс]: [сайт]. – URL: <https://clck.ru/3G29Su> (дата обращения: 03.01.2025). – Загл. с экрана. – Яз. рус.

11. ГОСТ 5382-2019. Цементы и материалы цементного производства. Методы химического анализа // [Электронный ресурс]: [сайт]. – URL: <https://clck.ru/3G29VW> (дата обращения: 03.01.2025). – Загл. с экрана. – Яз. рус.

12. Бойкова, А.И. Химия, структура и свойства клинкеров / А. И. Бойкова // Наука и технология силикатных материалов - настоящее и будущее: труды Международной научно-практической конференции. Москва – 2003. – Т. 1. – С. 107-126.

13. Методические указания к выполнению лабораторной и самостоятельной работы по курсу «Общая технология силикатов» // [Электронный ресурс]: [сайт]. – URL: <https://clck.ru/3G29m5> (дата обращения: 04.01.2025). – Загл. с экрана. – Яз. рус.

14. Сухой цемент: мокрый и сухой способ производства цемента // [Электронный ресурс]: [сайт]. – URL: <https://clck.ru/3G2EsN> (дата обращения: 05.01.2025). – Загл. с экрана. – Яз. рус.

15. Способы производства цемента // [Электронный ресурс]: [сайт]. – URL: <https://clck.ru/3G2F5S> (дата обращения: 05.01.2025). – Загл. с экрана. – Яз. рус.

16. Вузлит.ком комбинированный способ производства цемента // [Электронный ресурс]: [сайт]. – URL: <https://clck.ru/3G2FB3> (дата обращения: 05.01.2025). – Загл. с экрана. – Яз. рус.

17. Евроцемент.ру. Цементная технология // [Электронный ресурс]: [сайт]. – URL: <https://clck.ru/3G2FH7> (дата обращения: 06.01.2025). – Загл. с экрана. – Яз. рус.

18. Звягинцева, В.Ю. Исследование фазового состава тонкой фракции при помоле клинкера / В. Ю Звягинцева // Международная научно-техническая конференция молодых ученых БГТУ им. В.Г. ШУХОВА. – 2015. – С. 176-180.

19. Збожинек, П. Линии дробления и сортировки цементного сырья и других материалов / П. Збожинек // Цемент и его применение. – 2008. – № 4. – С. 57-60.
20. Биннер, Й. Технология измельчения и классификация шлака / Й. Биннер, Р. Ассмус, Е. В. Щеголяев // Цемент и его применение. – 2006. – № 5. – С.31-36.
21. Белоусов, С.В. Анализ текстуры природных и техногенных материалов, существующих технологий и техники их измельчения / С. В. Белоусов, И. С. Зернов, К. Л. Мозговой // Инновационное развитие подъемно-транспортной техники. – 2019. – С. 10-15.
22. Борщев, В.Я. Оборудование для измельчения материалов: дробилки и мельницы: Учебное пособие / В. Я. Борщев. – Тамбов: ТГТУ, 2004. – 90 с.
23. Гусев, Б.В. Технология портландцемента и его разновидностей: Учебное пособие / Б. В. Гусев, Ю. Р. Кривобородов, С. В. Самченко. – М.: Изд-во МГСУ, Ай Пи Ар Медиа, 2016. – 113 с.
24. Щипалов, Ю.К. Физико-химические основы технологии вяжущих материалов: Учебное пособие / Ю. К. Щипалов. Под ред. Г. В. Куликова. – Иваново: ИХТИ, 1979. – 87 с.
25. Беседин, П.В. Исследование и оптимизация процессов в технологии цементного клинкера / П. В. Беседин, П. А. Трубаев. Под общ. ред. П. В. Беседина. – Белгород: Изд-во БелГТАСМ, БИЭИ, 2004. – 420 с.
26. Голованова, С.П. Химия твердофазных реакций в теории клинкерообразования / С. П. Голованова, А. П. Зубехин // Alitinform: Цемент. Бетон. Сухие смеси. – 2009. – №. 4-5. – С. 26-30.
27. Сакович, А.А. Химическая технология вяжущих материалов: Учебное пособие / А. А. Сакович, О. Е. Хотянович. – Минск: БГТУ, 2024. – 147 с.
28. Котов, С.В. Интенсификация измельчения цемента с добавкой известняка / С. В. Котов, С. П. Сивков // Строительные материалы. – 2013. – № 10. – С. 66-69.

29. Бауман, В.А. Механическое оборудование предприятий строительных материалов, изделий и конструкций / В. А. Бауман. – М.: Машиностроение, 1975. – 351 с.

30. Янюк, Е.А. Влияние современных технологий производства цемента с интенсификаторами помола на эффективность действия химических добавок / Е. Я. Янюк // Alitinform: Цемент. Бетон. Сухие смеси. – 2017. – № 6. – С. 20-30.

31. Крупник, Л.А. Разработка составов закладочных смесей на основе измельченных доменных гранулированных шлаков / Л. А. Крупник, Г. Т. Нуршайыкова, Ю. Н. Шапошник, С. Н. Шапошник // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. – 2019. – № 1. – С. 74-85.

32. Заинковский, М.А. Исследование минеральных и органических отходов в качестве пуццолановых добавок в строительные материалы на основе цементного связующего / М. А. Заинковский, Д. А. Немущенко, А. К. Рубцов // Наука, промышленность, оборона. – 2024. – Т. 3. – С. 275-278.

33. ГОСТ 31108-2020. Цементы общестроительные. Технические условия // [Электронный ресурс]: [сайт]. – URL: <https://clck.ru/3G4p5U> (дата обращения: 10.01.2025). – Загл. с экрана. – Яз. рус.

34. Богомазова, А.А. Виды портландцемента / А. А. Богомазова, В. С. Яковлева // Наука через призму времени. – 2022. – № 6. – С. 24-25.

35. ГОСТ 22266-2013. Цементы сульфатостойкие. Технические условия // [Электронный ресурс]: [сайт]. – URL: <https://clck.ru/3G4p7W> (дата обращения: 10.01.2025). – Загл. с экрана. – Яз. рус.

36. ГОСТ 1581-2019. Портландцементы тампонажные. Технические условия // [Электронный ресурс]: [сайт]. – URL: <https://clck.ru/3G4p7t> (дата обращения: 10.01.2025). – Загл. с экрана. – Яз. рус.

37. МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ В СТРОИТЕЛЬСТВЕ_1: Вопрос 4.2. Специальные виды цементов // [Электронный ресурс]: [сайт]. – URL: <https://clck.ru/3G5fPN> (дата обращения: 11.01.2025). – Загл. с экрана. – Яз. рус.

38. Замедлители схватывания и твердения тампонажных цементов (основные представители, дозировка, условия применения) // [Электронный

ресурс]: [сайт]. – URL: <https://studfile.net/preview/5322817/page:39/> (дата обращения: 12.01.2025). – Загл. с экрана. – Яз. рус.

39. Ушацкая, Ю.А. Виды бурения скважин в нефтегазовой отрасли и их особенности / Ю. А. Ушацкая // Молодой исследователь: вызовы и перспективы. – 2019. – Т. 11. – С. 89-91.

40. Дмитриев, А.Ю. Основы технологии бурения скважин: Учебное пособие / А. Ю. Дмитриев. Под ред. П. В. Мангазеева. – Томск: ТПУ, 2008. – 216 с.

41. ГОСТ Р 56687-2015. Защита бетонных и железобетонных конструкций от коррозии. Метод определения сульфатостойкости бетона // [Электронный ресурс]: [сайт]. – URL: <https://clck.ru/3HyV4Q> (дата обращения: 20.03.2025). – Загл. с экрана. – Яз. рус.