



ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДОБАВОК КОМПЛЕКСНЫХ НИТРАТНЫХ СОЛЕЙ НА СВОЙСТВА ОБЩЕСТРОИТЕЛЬНОГО И ТАМПОНАЖНОГО ЦЕМЕНТА

INVESTIGATION OF INFLUENCE OF COMPLEX NITRATE SALT ADDITIVES ON THE PROPERTIES OF STANDARD AND PACKING CEMENTS

НЕВЕРОВ А.Л.

Доцент кафедры бурения нефтяных и газовых скважин (БНГС) Института нефти и газа (ИНИГ) Сибирского федерального университета (СФУ), к.т.н., г. Красноярск, neveroff_man@mail.ru, neveroff_men@mail.ru

ВЕРТОПРАХОВА Л.А.

Заведующая отделом технологии цемента ООО «НТЦ «СибНИИЦемент»», sibniicement@mail.ru

СОЛОВЬЕВА И.А.

Главный специалист отдела технологии цемента ООО «НТЦ «СибНИИЦемент»», solir-67@mail.ru

БАТАЛИНА Л.С.

Доцент кафедры химии и технологии природных энергоносителей и углеродных материалов ИНИГ СФУ, к.х.н., г. Красноярск

МИНЕЕВ А.В.

Заведующий кафедрой БНГС ИНИГ СФУ, д.т.н., профессор, г. Красноярск, mineev_bngs.krsk@mail.ru

NEVEROV A.L.

An associate professor of the department of oil-and-gas well drilling of the Oil-and-Gas Institute of Siberian Federal University, candidate of technical sciences, Krasnoyarsk, neveroff_man@mail.ru, neveroff_men@mail.ru

VERTOPRAHOVA L.A.

The head of the Cement Technology Division of the «SibNIITsement» Scientific and Technical Centre Ltd., Krasnoyarsk, sibniicement@mail.ru

SOLOVYEVA I.A.

The main specialist of the Cement Technology Division of the «SibNIITsement» Scientific and Technical Centre Ltd., Krasnoyarsk, solir-67@mail.ru

BATALINA L.S.

An associate professor of the department of chemistry and technology of natural energy carriers and carbonic materials of the Oil-and-Gas Institute of Siberian Federal University, candidate of science (Chemistry), Krasnoyarsk

MINEEV A.V.

The head of the oil-and-gas well drilling department of the Oil-and-Gas Institute of Siberian Federal University, doctor of technical sciences, professor, Krasnoyarsk mineev_bngs.krsk@mail.ru

Ключевые слова:

комплексные нитратные соли; цемент; цементный раствор; реологические свойства; срок схватывания, прочностные показатели.

Key words:

complex nitrate salts; cement; cement slurry; rheological behavior; setting up time; strength properties.

Аннотация

Статья посвящена исследованию влияния добавок комплексных нитратных солей (полученных при совместной переработке некондиционных азотнокислотных окислителей и нефелинового шлама — отхода глиноземного производства) на свойства общестроительного и тампонажного цемента. Приводятся результаты экспериментальных исследований реологических свойств, сроков схватывания, равномерности изменения объема и прочностных показателей указанных видов цемента без и в присутствии подобных добавок (НКШ-1, ТНК-1).

Введение

Цементное производство, стройиндустрия, техническая мелиорация грунтов и добывающая промышленность достаточно массово используют отходы различных отраслей производства (шлаки, шламы, пыли, отсеивы, полупродукты и многое другое), которые могут не только выступать в роли инертных материалов, но и регулировать свойства цементных растворов и бетонов на стадиях их приготовления, хранения и транспортировки, а также определенным образом влиять на строительные-технические или тампонажно-технические свойства цементного камня или цементного бетона [1].

Технология струйной цементации грунтов в настоящее время является наиболее прогрессивным методом создания противодиффузионных завес. Инженерная идея, которая появилась одновременно в трех странах (Японии, Италии, Англии), оказалась настолько плодотворной, что в течение последнего десятилетия эта технология мгновенно распространилась по всему миру, позволяя не только более эффективно решать традиционные задачи, но и находить новые решения иных многочисленных сложных проблем в области технической мелиорации грунтов. Сущность данной технологии заключается в использовании энергии высоконапорной струи цементного раствора для разрушения и одновременного перемешивания грунта с цемент-

Abstract

The article is devoted to investigation of influence of complex nitrate salt additives (that were got by combined processing of unconditioned nitric-acid oxidizers and nepheline slime — an alumina industry waste) on the properties of standard and packing cements. The authors presents results of experimental investigations of rheological behavior, setting up time, soundness and strength properties of these cements without and with such sort of additives (NKSh-1, TNK-1).



ным раствором в режиме «mix-in-place» («перемешивание на месте»). После затвердевания раствора образуется новый материал — грунтцемент, обладающий высокими прочностными и деформационными характеристиками. По сравнению с традиционными технологиями инъекционного закрепления струйная цементация позволяет укреплять практически весь диапазон грунтов — от гравийных отложений до мелкодисперсных глин и илов. Другим важным преимуществом технологии является чрезвычайно высокая предсказуемость результатов укрепления грунтов. Это дает возможность уже на этапе проектирования и заключения подрядных договоров достаточно точно рассчитать геометрические и прочностные характеристики создаваемой подземной конструкции [13].

Цементирование обработанных горных выработок, нефтяных, газовых или других скважин, техническая мелиорация грунтов, выполнение бетонных работ или производство строительных конструкций ведутся в самом широком спектре климатических условий. При этом широко используются регуляторы реологических свойств, противоморозные добавки и ускорители твердения [2, 12].

Наиболее широко в качестве противоморозной добавки, ускоряющей схватывание цемента и бетона, применяется хлорид кальция. Однако в определенных условиях его использование является ограниченным из-за опасности ускорения коррозии арматуры в железобетонных изделиях, закладных деталей в строительных конструкциях или обсадных колонн и крепей, используемых в добывающей промышленности, а также из-за снижения стойкости цемента к сульфатной агрессии. Еще одно отрицательное влияние добавки CaCl_2 заключается в том, что она увеличивает усадку цемента при затвердевании примерно на 10% и, возможно, также увеличивает его ползучесть.

Хорошей альтернативой хлориду кальция может служить нитрат кальция, который не содержит ионов хлора, разрушающих пассивирующую пленку на поверхности стали, и в связи с этим не вызывает коррозии. Пассивирующее действие нитрата кальция сравнимо с влиянием известного ингибитора коррозии — нитрита кальция. Механизмы действия нитрата и нитрита как ингибиторов коррозии схожи в щелочных средах, таких как бетон. Кинетика действия первого медленнее, чем второго, но это важно только при краткосрочных испытаниях, поскольку на практике коррозия — это довольно длительный процесс. Нитрат кальция обеспечивает большой резервный запас, чем нитрит. Помимо этого бетоны с добавкой нитрата не дают высолов при капиллярном подсосе, периодическом увлажнении и высушивании, отличаются повышенной водонепроницаемостью и пониженной способностью к усадке [11, 14].

Нитрат кальция разрешен к применению в качестве модифицирующей добавки в бетоны и строительные растворы при возведении монолитных бетонных и железобетонных конструкций, монолитных частей сборно-монолитных конструкций, при замоноличивании стыков сборных конструкций, изготовлении ячеистых бетонов и др.

На современном рынке модификаторов бетона нитрат кальция представлен рядом изготовителей. Напри-

мер, ОАО «Буйский химический завод» выпускает его в соответствии с ТУ 2181-039-32496445-2004. Норвежский концерн YARA INDUSTRIAL выпускает продукт NITCAL.

Целью данной работы является исследование влияния на физико-механические показатели общестроительного и тампонажного цемента комплексных нитратных солей, полученных при совместной переработке некондиционных азотнокислотных окислителей и нефелинового шлама (отхода глиноземного производства) и представленных в виде двух продуктов — НКШ-1 и ТНК-1.

Исследования проводили на базе комплекса лабораторного и испытательного оборудования аккредитованного испытательного центра НТЦ «СибНИИЦемент» (аттестат аккредитации № РОСС RU.0001.21CA12) с использованием стандартных методов, таких как определение химического состава материалов, физико-механических показателей общестроительного цемента и тампонажного цемента. Кроме этого, при выполнении работы руководствовались нормативными документами [3–10, 15].

Химический состав исходных материалов

Исследования по разработке технологии получения нитрата кальция выполнялись в лаборатории Института химии и химической технологии (ИХХТ) СО РАН (г. Красноярск) с использованием окислителей «Меланж АК-27И» и «АТ». Первый продукт — смесь концентрированной азотной кислоты и окислов азота с добавлением ингибитора коррозии йода. Это темно-вишневая жидкость, выделяющая на воздухе окислы азота, с температурой кипения плюс 44–49°C, температурой замерзания минус 52–61°C, плотностью 1,600 г/см³ при 20°C. Второй продукт представляет собой смесь N_2O_4 и NO_2 . Это жидкость красно-бурого цвета с температурой кипения плюс 21,3°C. Данные продукты поставлялись в емкостях из нержавеющей стали объемом до 800 мл.

Нитрат кальция получали выщелачиванием нефелинового шлама указанными кислотами. Состав исходного шлама был следующим (по результатам рентгенофлуоресцентного анализа):

| Элемент | Содержание, % |
|---------|---------------|
| O | 34,40 |
| F | 1,90 |
| Na | 0,33 |
| Mg | 0,33 |
| Al | 2,20 |
| Si | 10,30 |
| P | 0,10 |
| K | 1,10 |
| Ca | 44,00 |
| Ti | 0,27 |
| Mn | 0,11 |
| Fe | 3,70 |
| Sr | 0,18 |
| Ba | 0,05 |

Влажность шлама составляет 11% (после сушки при 120°C), содержание в нем оксида кальция —


Рис. 1. Внешний вид НКШ-1

61,5%, оксида кремния — 21%. Содержание в шламе примесей (Na, Mg, K, Mn, Sr, Ba), которые достаточно легко могут выщелачиваться азотной кислотой, значительно ниже, чем кальция. Их содержание составляет около 2%.

Для исследований специалистами ИХХТ СО РАН авторам были предоставлены два продукта: НКШ-1 — тонкая смесь нитрата кальция и хвостов нефелинового (белитового) шлама; ТНК-1 — твердый нитрат кальция.

НКШ-1 представляет собой сыпучий гигроскопичный материал светло-коричневого цвета (рис. 1) с содержанием водорастворимой части 40–43%. По данным ИХХТ СО РАН, состав НКШ-1 по основным компонентам является следующим: 57–60% — хвосты шлама; 40–43% — нитрат кальция. Химический состав хвостов шлама, содержащихся в этом продукте:

| Вещество | Содержание, вес. % |
|--------------------------------|--------------------|
| SiO ₂ | 60,00 |
| Al ₂ O ₃ | 7,50 |
| Fe ₂ O ₃ | 11,70 |
| CaO | 14,00 |
| MgO | 0,65 |
| SO ₂ | 0,12 |
| Na ₂ O | 0,50 |
| K ₂ O | 1,10 |


Рис. 2. Внешний вид ТНК-1

Показатель pH 50%-ной водной суспензии НКШ-1 был изначально равен 3, что для использования в щелочной среде цементных растворов нежелательно. В связи с этим реакцию среды подкорректировали гидроксидом натрия до pH-нейтральной.

ТНК-1 представляет собой полупрозрачный стекловидный, хорошо растворяющийся в воде продукт бежево-коричневого цвета (рис. 2). По данным ИХХТ СО РАН, компонентный состав этого продукта является следующим: 83–87% — нитрат кальция; не более 6% — нитраты магния, натрия, алюминия и железа; остальное — гидратная вода. pH 50%-ного раствора ТНК-1 равен 4, что так же, как и в случае с раствором НКШ-1, неблагоприятно для использования совместно с цементом, поэтому требуется корректировка pH.

В качестве контрольной добавки при экспериментальных исследованиях использовался безводный чистый хлорид кальция.

При испытаниях указанных продуктов в качестве вяжущей основы использовали бездобавочный цемент типа ЦЕМ I класса прочности 42,5 и цемент с минеральными добавками типа ЦЕМ II класса прочности 32,5, серийно выпускаемые ООО «Красноярский цемент» по ГОСТ 31108. Химический состав этих цементов представлен в табл. 1, из которой видно, что они типичны по своему химико-минералогическому составу. Цемент ЦЕМ I 42,5 не содержит минеральных добавок, кроме гипса. В цементе ЦЕМ II 32,5 содержание минеральной добавки (доменного гранулированного шлака) соответствует нормативному (не более 20%).

Таблица 1

| Химический состав цементов | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|--|--------------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|------|-----------------|-------------------|------------------|------------------|---------------------|-------------------|------------------|--|------|------|---|------------------|------------------|-------------------|
| Вид цемента | Массовая доля оксидов, % | | | | | | | | | | В т.ч., % | | | Модульный состав портландцементного клинкера**** | | | Расчетный минералогический состав клинкера, % | | | |
| | ппп** | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | CaO | MgO | SO ₃ | Na ₂ O | K ₂ O | TiO ₂ | R ₂ O*** | CaO _{св} | Нераств. остаток | КН | n | p | C ₃ S | C ₂ S | C ₃ A | C ₄ AF |
| Цемент без добавок (ЦЕМ I 42,5) | 1,70 | 20,27 | 5,21 | 4,20 | 63,17 | 2,02 | 2,81 | 0,29 | 0,55 | 0,30 | 0,65 | 0,60 | 0,15 | 0,90 | 2,15 | 1,24 | 54 | 17 | 6,7 | 13 |
| Цемент с минеральными добавками* (ЦЕМ II 32,5) | 1,92 | 22,08 | 6,53 | 3,55 | 58,55 | 3,42 | 3,05 | 0,32 | 0,58 | 0,50 | 0,70 | 0,50 | - | - | - | - | - | - | - | - |

* Содержание минеральной добавки в цементе ЦЕМ II 32,5 — 19,5%.
 ** ппп — потери при прокаливании.
 *** Для R₂O данные приводятся в пересчете на Na₂O (0,658·K₂O+Na₂O).
 **** КН — коэффициент насыщения кремнезема известью; n — силикатный модуль; p — глиноземный модуль.



Таблица 2

| Результаты физико-химических испытаний по стандартам для общестроительного цемента | | | | |
|--|---------------------------------------|---|---|--|
| Наименование добавки к вяжущей основе* | Ввод добавки в цемент, % | Водоцементное отношение цементно-песчаного раствора 1:3 | Растекаемость цементно-песчаного раствора 1:3, мм | Нормальная густота цементного теста, % |
| Без добавки (контрольная проба) | 0 | 0,38 | 115,0 | 25,00 |
| CaCl ₂ | 0,5 | 0,38 | 115,0 | 25,00 |
| | 1,0 | 0,37 | 115,0 | 25,50 |
| | 2,0 | 0,37 | 114,0 | 26,00 |
| НКШ-1 | Ca(NO ₃) ₂ 0,5 | 0,38 | 113,5 | 26,00 |
| | Ca(NO ₃) ₂ 1,0 | 0,38 | 113,5 | 27,00 |
| | Ca(NO ₃) ₂ 2,0 | 0,38 | 113,0 | 30,00 |
| ТНК-1 | Ca(NO ₃) ₂ 0,5 | 0,38 | 115,0 | 25,00 |
| | Ca(NO ₃) ₂ 1,0 | 0,38 | 114,0 | 25,50 |
| | Ca(NO ₃) ₂ 2,0 | 0,38 | 113,5 | 25,75 |

* В качестве вяжущей основы использован общестроительный цемент с минеральными добавками.

Исследование влияния добавок НКШ-1 и ТНК-1 на реологические свойства цементных растворов

Физико-механическим испытаниям по ГОСТ 310.1-4 и ГОСТ 30744 (стандартам для испытаний общестроительных цементов) подвергли более массовый вид цемента — с минеральными добавками. В качестве тампонажных для низких, нормальных и умеренных температур по ГОСТ 26798.1 испытывали оба вида цемента — и бездобавочный, и с минеральными добавками. В связи с тем что обе эти вяжущие основы выпускаются по ГОСТ для общестроительного цемента и не являются тампонажными, при оценке экспериментальных результатов оценивали не абсолютные значения полученных характеристик, а влияние добавок на свойства образцов по сравнению с контрольным.

Из-за большой продолжительности экспериментов вместо определения времени загустевания для низких и нормальных температур измеряли консистенцию затвердевающего цементного раствора через 90 минут работы консистометра при 22°C. В принципе для этого времени вполне достаточно, т.к. по нормативным требованиям к тампонажным цементам типа ПЦТ I и ПЦТ II время загустевания раствора до консистенции 30 Вс должно быть не менее 90 минут. НКШ-1, ТНК-1 и CaCl₂ в цемент добавляли в виде водных растворов, концентрация Ca(NO₃)₂ и CaCl₂ составляла 0,5; 1,0 и 2,0%.

Влияние добавок на реологические свойства и сроки схватывания общестроительных цементов оценивали по нормальной густоте цементного теста, водоцементному отношению, растекаемости цементно-песчаного раствора (расплыву стандартного конуса), а для тампонажных цементов типов I и II для низких, нормальных и умеренных температур — по растекаемости цементного раствора при фиксированном водоцементном отношении 0,5 [12]. Результаты испытаний приведены в табл. 2, 3.

Анализ результатов, представленных в табл. 2, показал, что пластичность цементно-песчаного раствора в присутствии добавок, содержащих Ca(NO₃)₂, практически не изменяется. Водоцементное отношение остается неизменным — 0,38, растекаемость снижа-

ется максимум на 2 мм (со 115 мм до 113 мм). В присутствии НКШ-1, содержащего хвосты белитового шлама, абсолютная величина растекаемости самая низкая — 113–113,5 мм. Более очищенный продукт — ТНК-1 — действует на растекаемость слабее. Ввод CaCl₂ на стадии приготовления раствора способствует росту его пластичности. Степень разжижения раствора зависит от концентрации CaCl₂, максимальный эффект наблюдается при вводе 1% CaCl₂: в этом случае при водоцементном отношении 0,37 растекаемость раствора достигает 115 мм.

Нормальная густота цементного теста как в случае ввода CaCl₂, так и при использовании добавок НКШ-1 и ТНК-1, содержащих нитрат кальция, возрастает пропорционально их дозировке. Наибольшей величиной нормальной густоты цементного теста (что не является положительным фактором) характеризуются цементы в присутствии добавки НКШ-1. Вероятно, на водопробность цемента в этих случаях влияют высококремнеземистые хвосты шлама, содержащиеся в НКШ-1. В случае с ТНК-1 рост нормальной густоты теста менее значителен. При дозировке ТНК-1, равной 0,5–1,0%, величина нормальной густоты теста одинакова по сравнению с образцами, содержащими такое же количество CaCl₂, а при более высокой дозировке (2%) этот показатель даже несколько ниже — 25,75% против 26,00%.

На подвижность, стабильность и консистенцию тампонажного цементного раствора с водоцементным отношением 0,5 (см. табл. 3) присутствие химических добавок также оказывает довольно заметное влияние, особенно в случае с растворами на основе портландцемента без минеральных добавок.

Увеличение растекаемости раствора на бездобавочном портландцементе наблюдается как в присутствии CaCl₂, так и при добавлении ТНК-1, причем ввод ТНК-1 от 0,5 до 2% действует более стабильно, чем CaCl₂, который при дозировке 2% от массы цемента начинает загущать раствор. Ввод НКШ-1 способствует загущению раствора даже при самых малых концентрациях, растекаемость снижается пропорционально росту дозировки. Что касается растворов на основе портландцемента с минеральной добавкой, то на его растекае-



мость ввод 1% каждого из изучаемых реагентов практически не оказал никакого влияния.

Отмечено положительное влияние добавок на повышение седиментационной устойчивости тампонажных растворов как на основе портландцемента без минеральных добавок, так и на основе цемента с добавкой доменного шлака. Снижение водоотделения усиливается с ростом дозировки добавки. Наиболее эффективными оказались продукты, содержащие $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, — ТНК-1 и НКШ-1. При этом необходимо отметить, что в присутствии НКШ-1 раствор практически сразу же потерял подвижность. Вероятно, это связано с наличием в составе НКШ-1 активных высококремнеземистых хвостов белитового шлака, имеющих большое сродство к цементу (клинкерным минералам). Начальная консистенция раствора на основе портландцемента без минеральных добавок в присутствии НКШ-1 возрастает на 1–2 единицы вязкости в отличие от добавки CaCl_2 , которая при вводе 0,5% незначительно снижает вязкость, а при увеличении дозировки до 1–2% не влияет на нее. Добавка ТНК-1 на консистенцию свежеприготовленного тампонажного раствора не влияет. При вводе ТНК из расчета 0,5–2,0% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ первоначальная консистенция равна 6 Вс, так же как и у контрольного раствора. Через 90 минут работы консистометра при температуре 22°C во всех случаях наблюдается рост вязкости, но в случае с НКШ-1 нарастание величины консистенции самое значительное — в зависимости от дозировки добавки консистенция составляет от 14 до 28 Вс. Вязкость тампонажного раствора на основе портландцемента с минеральными добавками нарастает менее интенсивно.

Необходимо отметить, что в течение 90 минут работы консистометра наблюдается небольшой саморазогрев цементных растворов с химическими добавками. При вводе НКШ-1 и ТНК-1 температура раствора

на 1–2°C выше, чем для раствора с добавкой CaCl_2 , что может представлять интерес при использовании изучаемых продуктов в качестве противоморозных добавок при зимнем бетонировании.

При испытаниях по режиму для умеренных температур (75°C) время загустевания раствора на основе цемента без минеральных добавок в присутствии малых дозировок реагентов не меняется. С ростом концентрации химических добавок время загустевания сокращается на 2–13 минут в зависимости от вида добавки. Максимальное сокращение времени загустевания наблюдается в присутствии 2% CaCl_2 . Что касается НКШ-1 и ТНК-1, то они действуют синхронно.

Исследование влияния добавок НКШ-1 и ТНК-1 на сроки схватывания и равномерность изменения объема цемента

По влиянию на сроки схватывания цемента можно оценивать пригодность добавок в качестве ускорителей схватывания. Равномерность изменения объема — это нормируемая характеристика для общестроительных цементов, которая должна обеспечиваться в 100% случаев.

Экспериментальные результаты, представленные в табл. 4, показали, что ввод химических добавок способствует сокращению сроков схватывания цемента. Добавки НКШ-1 и ТНК-1 по сравнению с CaCl_2 действуют более интенсивно, сокращая начало схватывания на 40–140 минут, а окончание схватывания на 70–165 минут (в зависимости от дозировки). Значительное сокращение сроков схватывания в присутствии добавок, содержащих $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, может представлять интерес при производстве различного рода ремонтных работ, в т.ч. аварийных, когда требуется быстрая ликвидация протечек.

Таблица 3

| Результаты определения консистенции цементного раствора по стандарту для тампонажного цемента | | | | | | | |
|---|--|--------------------------------|-------------------|-------------------|----------------------------|---|-----------------------------------|
| Вязущая основа (цемент) | Наименование добавки к вязущей основе* | Ввод добавки в цемент, % | Растекаемость, мм | Водоотделение, мл | Начальная консистенция, Вс | Консистенция через 90 мин. при 22°C, Вс | Время загустевания при 75°C, мин. |
| Без минеральных добавок | Без добавки (контрольная проба) | 0 | 210 | 9,6 | 6 | 8 | 75 |
| | CaCl_2 | 0,5 | 235 | 8,5 | 5 | 8 | 75 |
| | | 1,0 | 231 | 6,2 | 6 | 8 | 66 |
| | | 2,0 | 199,5 | 4,2 | 6 | 8 | 62 |
| | НКШ-1 | $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 0,5 | 180 | 5,5 | 7 | 14 | 74 |
| | | $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 1,0 | 177 | 3,2 | 7 | 20 | 72 |
| | | $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 2,0 | 173 | 0 | 8 | 28 | 69 |
| | ТНК-1 | $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 0,5 | 220 | 3,0 | 6 | 9 | 75 |
| | | $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 1,0 | 220 | 2,0 | 6 | 10 | 73 |
| | | $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 2,0 | 220 | 1,0 | 6 | 12 | 69 |
| С минеральными добавками | Без добавки (контрольная проба) | 0 | 220 | 10,0 | 5 | 6 | 86 |
| | CaCl_2 | 1,0 | 220 | 5,4 | 5 | 7 | 79 |
| | НКШ-1 | $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 1,0 | 218 | 2,3 | 7 | 9 | 74 |
| | ТНК-1 | $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 1,0 | 220 | 2,6 | 5 | 8 | 76 |



Таблица 4

| Результаты определения сроков схватывания при испытаниях по стандартам для общестроительного цемента | | | |
|--|---------------------------------------|----------------------------|-------------------------------|
| Наименование добавки к вяжущей основе* | Ввод добавки в цемент, % | Начало схватывания, ч-мин. | Окончание схватывания, ч-мин. |
| Без добавки (контрольная проба) | 0 | 2-40 | 3-35 |
| CaCl ₂ | 0,5 | 2-10 | 3-05 |
| | 1,0 | 1-45 | 2-00 |
| | 2,0 | 0-25 | 1-10 |
| НКШ-1 | Ca(NO ₃) ₂ 0,5 | 2-00 | 2-25 |
| | Ca(NO ₃) ₂ 1,0 | 1-30 | 2-00 |
| | Ca(NO ₃) ₂ 2,0 | 0-20 | 0-50 |
| ТНК-1 | Ca(NO ₃) ₂ 0,5 | 1-35 | 2-10 |
| | Ca(NO ₃) ₂ 1,0 | 1-00 | 1-50 |
| | Ca(NO ₃) ₂ 2,0 | 0-20 | 0-50 |

* В качестве вяжущей основы использован общестроительный цемент с минеральными добавками.

Исследование влияния добавок НКШ-1 и ТНК-1 на прочностные показатели цемента

Прочностные показатели цементов определялись в разные сроки и при разных условиях:

- при испытаниях по стандарту для тампонажного цемента — через 2 суток твердения при температуре 22°C и через 1 сутки твердения при температуре 75°C;
- при испытаниях по стандартам для общестроительного цемента с монофракционным песком после ТВО по режиму ГОСТ 310.4 — через 3 и 28 суток нормального твердения, а с полифракционным песком — через 2 и 28 суток нормального твердения. Результаты этих испытаний приведены в табл. 5–7.



Рис. 3. Внешний вид образцов-лепешек после испытаний на равномерность изменения объема

Таблица 5

| Результаты определения прочностных показателей при испытаниях по стандарту для тампонажного цемента (ГОСТ 26798.1) | | | | | | |
|--|---------------------------------|---------------------------------------|--|------------|--|------------|
| Вяжущая основа (цемент) | Наименование добавки | Ввод добавки в цемент, % | Предел прочности через 2 суток твердения при 22°C, МПа | | Предел прочности через 1 сутки твердения при 75°C, МПа | |
| | | | при изгибе | при сжатии | при изгибе | при сжатии |
| Без минеральных добавок | Без добавки (контрольная проба) | 0 | 4,5 | 16,7 | 6,4 | 30,9 |
| | CaCl ₂ | 0,5 | 5,2 | 22,3 | 6,3 | 34,0 |
| | | 1,0 | 5,2 | 22,9 | 6,0 | 41,3 |
| | | 2,0 | 5,1 | 24,3 | 6,4 | 35,3 |
| | НКШ-1 | Ca(NO ₃) ₂ 0,5 | 3,7 | 12,9 | 6,8 | 31,8 |
| | | Ca(NO ₃) ₂ 1,0 | 3,3 | 11,8 | 6,1 | 28,9 |
| | | Ca(NO ₃) ₂ 2,0 | 3,0 | 9,5 | 6,0 | 26,5 |
| | ТНК-1 | Ca(NO ₃) ₂ 0,5 | 3,0 | 9,1 | 6,7 | 32,2 |
| | | Ca(NO ₃) ₂ 1,0 | 3,0 | 8,9 | 6,3 | 29,6 |
| | | Ca(NO ₃) ₂ 2,0 | 3,0 | 8,7 | 6,0 | 27,6 |
| С минеральными добавками | Без добавки (контрольная проба) | 0 | 3,4 | 9,2 | 5,6 | 23,6 |
| | CaCl ₂ | 1,0 | 3,5 | 10,6 | 6,0 | 24,1 |
| | НКШ-1 | Ca(NO ₃) ₂ 1,0 | 2,4 | 6,3 | 4,2 | 16,6 |
| | ТНК-1 | Ca(NO ₃) ₂ 1,0 | 2,3 | 6,1 | 4,6 | 17,4 |

Таблица 6

| Результаты определения прочности при испытаниях цементного раствора с монофракционным песком по ГОСТ 30744 | | | |
|--|---------------------------------------|--|------------|
| Наименование добавки | Ввод добавки в цемент, % | Предел прочности через 1 сутки твердения при 75°C, МПа | |
| | | при изгибе | при сжатии |
| Без добавки (контрольная проба) | 0 | 6,4 | 30,9 |
| НКШ-1 | Ca(NO ₃) ₂ 0,5 | 6,8 | 31,8 |
| ТНК-1 | Ca(NO ₃) ₂ 0,5 | 6,7 | 32,2 |

Таблица 7

| Результаты определения прочности при испытаниях цементного раствора с полифракционным песком по ГОСТ 30744 | | | | | |
|--|---------------------------------------|---|------------|----------------|------------|
| Наименование добавки | Ввод добавки в цемент, % | Предел прочности в нормальных условиях твердения, МПа | | | |
| | | через 2 суток | | через 28 суток | |
| | | при изгибе | при сжатии | при изгибе | при сжатии |
| Без добавки (контрольная проба) | 0 | 3,2 | 12,7 | 6,6 | 38,5 |
| CaCl ₂ | 1,0 | 2,9 | 14,5 | 6,3 | 43,6 |
| НКШ-1 | Ca(NO ₃) ₂ 1,0 | 3,2 | 12,8 | 7,2 | 46,8 |
| ТНК-1 | Ca(NO ₃) ₂ 1,0 | 3,1 | 12,2 | 7,2 | 43,3 |

По данным табл. 5 видно, что при испытаниях по стандарту для тампонажных цементов характер воздействия добавок, содержащих Ca(NO₃)₂, на прочность зависит от температурного режима твердения и состава цемента. При твердении в условиях низких и нормальных температур (22°C) в присутствии НКШ-1 и ТНК-1 наблюдается довольно значительное снижение прочности цемента (как без минеральных добавок, так и с добавкой доменного шлака), причем более очищенный продукт ТНК-1 снижает прочность даже в большей степени, чем содержащий хвосты белитового шлака НКШ-1. Возможно, при более длительных сроках твердения, чем предусмотрено ГОСТ 1581 (при твердении в условиях низких и нормальных температур нормируется прочность через 2 суток после затворения), результаты испытаний окажутся иными. Содержащийся в составе НКШ-1 кремнезем может образовывать дополнительные продукты гидратации, что должно способствовать упрочнению цементного камня. При твердении в условиях умеренных температур (75°C) малые добавки НКШ-1 и ТНК-1 (0,5% от массы цемента), наоборот, вызывают небольшое (5–6% при изгибе, 3–4% при сжатии) повышение прочности цементного раствора на основе портландцемента без минеральных добавок.

При увеличении количества добавок до 1–2% отмечается падение прочности на 5–7% при изгибе и на 6,5–14,0% при сжатии. Следует отметить, что прочность при сжатии — показатель факультативный, т.к. техническими требованиями к тампонажным цементам ПЦТ I и ПЦТ II он не нормируется. В отношении прочностных показателей растворов на основе портландцемента с минеральными добавками, независимо от условий твердения, при вводе НКШ-1 и ТНК-1 отмечается довольно значительное падение прочности — до 25–30%, из чего следует, что более эффективными

исследуемые продукты являются для бездобавочных цементов типа ПЦТ I.

При испытаниях по стандартам для общестроительных цементов (с монофракционным песком по ГОСТ 310.4, с полифракционным песком по ГОСТ 30744) отрицательного воздействия химических добавок, содержащих нитрат кальция, на прочность не выявлено, по крайней мере, в пределах опробованных дозировок. При испытаниях с монофракционным песком (см. табл. 6) ввод добавки ТНК-1 в дозировке от 0,5 до 2,0% (по Ca(NO₃)₂) не ухудшает прочностных показателей цемента при твердении в нормальных условиях, а при тепловлажностной обработке дозировка не должна быть выше 1%. В этом случае потеря прочности практически не наблюдается. Через 28 суток твердения вообще не отмечено снижения прочности относительно контрольной пробы, а при увеличении дозировки добавки до 1–2% выявлен рост марочной прочности на 1,3–1,8 МПа. Добавка НКШ-1 в ранние сроки твердения и при ТВО по эффективности не уступает хлориду кальция — с ростом дозировки Ca(NO₃)₂ от 0,5 до 2,0% увеличивается прирост прочности при изгибе и сжатии. Через 28 суток твердения темпы нарастания прочности несколько замедляются, но рост, тем не менее, отмечается — на 0,8–1,9 МПа относительно контрольного цемента в зависимости от дозировки добавки.

При испытаниях с полифракционным песком (см. табл. 7) ранняя прочность (через 2 суток нормального твердения) цементов с добавками НКШ-1 и ТНК-1 находится на уровне контрольной пробы, уступая прочности цемента с добавкой CaCl₂. Через 28 суток твердения выявлено существенное увеличение этого параметра в присутствии добавок Ca(NO₃)₂. Эффективность ТНК-1 примерно равна CaCl₂ — с его добавлением прочность пробы относительно контрольной



возрастает на 4,8 МПа. Добавка НКШ-1 показала себя еще более эффективной — отмечен прирост прочности 8,3 МПа.

На разницу в характере воздействия $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ на прочность общестроительного цемента при испытаниях по разным стандартам скорее всего оказало влияние различие в зерновом составе песка. Полифракционный песок позволяет получить более плотную упаковку цементного раствора, обеспечивающую хороший контакт заполнителя с компонентами цемента, в т.ч. с аморфными кремнеземистыми хвостами белитового шлама, которые в течение длительного периода твердения успевают образовать дополнительные соединения с первичными продуктами гидратации цемента.

Все это в совокупности позволяет при вводе добавок НКШ-1 или ТНК-1 из рядового цемента типа ЦЕМ II класса 32,5 получить цемент более высокого класса прочности — 42,5. При испытаниях с монофракционным песком цементы остаются в пределах одной марки по прочности — 400.

Заключение

Анализ выполненных исследований позволяет сделать следующие выводы.

Более технологичным представляется порошок НКШ-1. При использовании надежной водонепроницаемой упаковки этот продукт будет сохранять сыпучесть. Для использования в цементных растворах показатель рН водного раствора НКШ-1, очевидно, должен быть не менее 6 (оптимально — не менее 7). НКШ-1 может представлять интерес в качестве модификатора бетона и цементного раствора, ускоряющего схватывание. Учитывая положительное действие НКШ-1 на прочностные показатели общестроительного цемента, возможно сокращение технологического цикла изготовления железобетонных изделий в опалубке при использовании этой добавки, а также модификация цементных растворов при проведении технической мелиорации грунтов по технологии струйной цементации.

Усилить эффективность НКШ-1 возможно при грамотном подборе ассортимента инертных заполнителей для бетона, на что указывает разница в приросте прочности при испытаниях с использованием моно- и полифракционного песка.

НКШ-1 способствует интенсификации саморазогрева цементного раствора, причем его температура на 1–2°C превышает температуру раствора с добавкой CaCl_2 , широко использующегося в качестве противоморозной добавки при зимнем бетонировании. В этом направлении перспективы НКШ-1 также просматриваются, учитывая положительное влияние данной добавки на раннюю прочность общестроительного цемента в условиях нормального твердения. В то же время необходимо определить тепловыделение растворов с НКШ-1, чтобы исключить трещинообразование в затвердевшем цементном камне.

НКШ-1 интенсивно снижает водоотделение тампонажного раствора. С учетом действия этой добавки на прочностные показатели наиболее эффективно использовать ее в тампонажных растворах на основе цемента типа ПЦТ I (тампонажный цемент без минеральных

добавок) для умеренных температур. В цементах для низких и нормальных температур и типа ПЦТ II добавка НКШ-1 недостаточно эффективна. В связи с этим в дальнейшем необходимо провести исследования и оценить влияние добавок в зависимости от минералогического состава цементов, в т.ч. тампонажного цемента, особенно низкоалюминатного типа G.

Для более полного представления о действии изучаемых продуктов на строительные и тампонажно-технические свойства цементов помимо подбора оптимальной дозировки в последующем целесообразно изучить кинетику твердения тампонажных и общестроительных цементов, сульфатную коррозию цементного камня, деформативные свойства, склонность к высолообразованию, тепловыделение, долговечность и др. 

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Булатов А.И., Макаренко П.П., Проселков Ю.М. Буровые промывочные и тампонажные растворы: учебное пособие для вузов. М.: Недра, 1999. 424 с.
2. Глекель Ф.Л. Физико-химические основы применения добавок к минеральным вяжущим. Ташкент, УзССР: Фан, 1975. 198 с.
3. ГОСТ 1581-96. Портландцементы тампонажные. Технические условия. М.: Минстрой России, МНТКС, 1996.
4. ГОСТ 30744-2001. Цементы. Методы испытаний с использованием полифракционного песка. М.: Госстрой России, МНТКС, 2001.
5. ГОСТ 310.1-76*. Цементы. Методы испытаний. Общие положения. М.: Госстрой СССР, 1976 (по сост. на 2008 г.).
6. ГОСТ 310.2-76*. Цементы. Методы определения тонкости помола. М.: Госстрой СССР, 1976 (по сост. на 2008 г.).
7. ГОСТ 310.3-76*. Цементы. Методы определения нормальной густоты, сроков схватывания и равномерности изменения объема. М.: Госстрой СССР, 1976 (по сост. на 2008 г.).
8. ГОСТ 310.4-81*. Цементы. Методы определения предела прочности при изгибе и сжатии. М.: Госстрой СССР, 1976 (по сост. на 1992 г.).
9. ГОСТ 31108-2003. Цементы общестроительные. Технические условия. М.: Госстрой России, МНТКС, 2003.
10. ГОСТ 5382-91. Цементы и материалы цементного производства. Методы химического анализа. М.: Госстрой СССР, 1991.
11. Грапп В.Б., Ратинов В.Б. Применение химических добавок для интенсификации процесса производства и повышения качества бетона и железобетона. Рига: Изд-во ЛатНИИИТИ, 1979. 38 с.
12. Данюшевский В.С., Алиев Р.М., Толстых И.Ф. Справочное руководство по тампонажным материалам. М.: Недра, 1987. 373 с.
13. Малинин А.Г. Струйная цементация грунтов: монография. Пермь: Пресстайм, 2007. 168 с.
14. Рябоконт С.А. Технологические жидкости для заканчивания и ремонта скважин. Краснодар: Изд-во ОАО НПО «Бурение», 2006. 264 с.
15. ТУ 2181-039-32496445-2004. Кальций азотнокислый 4-водный (кальциевая селитра). Буй: ОАО «Буйский химический завод», 2013. URL: http://www.bhz.kosnet.ru/Rus/Prod/Tech/NK_01.html.