

Пустовгар А.П., канд. техн. наук,
научный руководитель НИИ СМиТ

Кузина А.Ф., аспирант, м.н.с.

Адамцевич А.О., канд. техн. наук, н.с.

Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет

КАЛОРИМЕТРИЯ ЦЕМЕНТНЫХ ПАСТ С РАЗЛИЧНЫМ ОВП ВОДЫ ЗАТВОРЕНИЯ

kuzinaAF@mgsu.ru

В работе с использованием метода изотермической калориметрии анализируется степень влияния окислительно-восстановительного потенциала (ОВП) и других физико-химических свойств воды затворения на кинетику процесса гидратации цементных систем в присутствии различных модифицирующих добавок.

Ключевые слова: калориметрия, цемент, модифицирующие добавки, окислительно-восстановительный потенциал.

Введение. На сегодняшний день, основное внимание в вопросах совершенствования технологии производства строительных смесей различного назначения, равно как и изделий на их основе, уделяется преимущественно изучению компонентов твердой фазы: анализу влияния качества цемента и заполнителей на свойства конечного материала [1–4], изучению эффективности и селективности действия добавок [5–9] и т.д. В тоже время, изучению влияния исходных свойств жидкой фазы на качество конечного продукта посвящено кратко меньше исследований. В качестве одного из наиболее активно развиваемых направлений исследований в данной области можно выделить лишь работы, направленные на изучение воздействия физико-химических параметров воды затворения на свойства цементных систем при электрохимической или электромагнитной активации жидкой фазы, а также воздействию данного фактора на характеристики готовых изделий [10–11].

В то же время, процесс гидратации цемента представляет собой сложную химическую реакцию, на протекание которой может оказывать влияние целый спектр исходных свойств воды затворения: величина pH, окислительно-восстановительный потенциал (ОВП), диэлектрическая проницаемость и т.д. Помимо этого, в настоящий момент, в сфере производства сухих строительных смесей до 100 % рецептур содержат различные модификаторы. Неуклонно растет и степень «химизации» в производстве товарного бетона для монолитного строительства, а также заводского изготовления бетонных и железобетонных изделий.

В связи с вышесказанным, важной научной задачей на сегодняшний день становится расширение знаний в области изучения влияния физико-химических свойств воды затворения на

процессы гидратации цементных систем – в том числе, при условии использования различных типов модифицирующих добавок.

Материалы и методы. Для проведения экспериментальных исследований в работе использовался цемент ПЦ 500 Д0 производства ООО «СЕРЕБРЯНСКИЙ ЦЕМЕНТНЫЙ ЗАВОД» с известным химическим, фазовым и гранулометрическим составом (табл. 1, рис. 1).

Таблица 1

Химико-минералогический состав цемента

Химический состав		Минералогический состав	
Оксид/элемент	Содержание, %	Фаза	Содержание, %
CaO	61,55	C ₃ S	61,4
SiO ₂	20,66	β-C ₂ S	14,1
Fe ₂ O ₃	4,79	C ₃ A	4,6
Al ₂ O ₃	3,65	C ₄ AF	15,2
SO ₃	2,95	Полуводный гипс	2,1
MgO	1,95	Двуводный гипс	1,9
K ₂ O	1,03	Ca(OH) ₂	0,7
TiO ₂	0,307		
MnO	0,234		
Na ₂ O	0,191		
SrO	0,154		
Cr ₂ O ₃	0,014		
ППП	2,52		

Для моделирования условий протекания процесса гидратации в многокомпонентной системе использованы модифицирующие добавки, представленные в таблице 2. В качестве пластификаторов использованы добавки с разным принципом действия: суперпластификатор с электро-

статическим эффектом (С-3) и гиперпластификатор на основе поликарбоксилатов со стерическим эффектом (Melflux 5581).

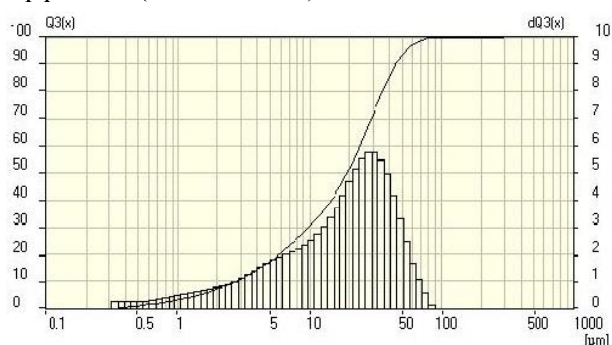


Рис. 1. Гранулометрический состав цемента

Все добавки использовались в дозировках, рекомендуемых производителями. Для создания гомогенной дисперсной системы добавок в жидкой фазе использовался ультразвуковой гомогенизатор Vibra-Cell VCX 750 (режим: мощность 750 Вт, частота 20 кГц, время смешивания 60 сек.).

В качестве жидкой фазы использованы образцы воды из различных источников. [12] Для всех исходных и полученных после гомогенизации образцов жидкой фазы определены следующие характеристики: уровень pH и окислительно-восстановительный потенциал (ОВП) (табл. 3). Измерения свойств воды проводились в лабораторном помещении с постоянным температурно-влажностным режимом при 20 °С и 50 % влажности.

Таблица 2

Модифицирующие добавки

№	Тип (основной эффект действия)	Добавка	Производитель/ Поставщик	Дозировка, % (по массе цемента)
1	Суперпластификатор	С-3	ЗАО «Владимирский ЖБК»	0,5
2	Гиперпластификатор	Melflux 5581	BASF Constraction Polymers (Trostberg, Германия)	0,5
3	Ускоритель (противоморозная добавка)	Формиат кальция $\text{Ca}(\text{HCOO})_2$	ЗАО «ЕВРОХИМ-1»	2

Таблица 3

Образцы воды

№	Обозначения	Вода	Добавка	pH	ОВП, мВ
1	Дист	Дистиллированная	-	7,8	259
2	Дист+С3	Дистиллированная	С-3	10,0	104
3	Дист+MF	Дистиллированная	MF 5581	8,7	130
4	Дист+ФК	Дистиллированная	Формиат кальция $\text{Ca}(\text{HCOO})_2$	7,5	-61
5	П	Проточная источник 1	-	8,0	128
6	П+С3	Проточная источник 1	С-3	9,3	61
7	П+MF	Проточная источник 1	MF 5581	8,1	100
8	П+ФК	Проточная источник 1	Формиат кальция $\text{Ca}(\text{HCOO})_2$	7,1	-33
9	Проточная источник 2	Проточная источник 2	-	7,0	230
10	Проточная источник 3	Проточная источник 3	-	7,3	395
11	Биореактор	Очищенная сточная вода из биореактора	-	7,5	224
12	Бутилированная	Бутилированная питьевая вода	-	9,5	247

Изучение влияния различных факторов на кинетику процесса гидратации в рамках исследования осуществлялось с использованием метода изотермической калориметрии на микрокалориметре TAM AIR с воздушным термостатом. Все измерения проводились при температуре 20 °С по стандартной методике [13–15].

Постановка эксперимента. На первом этапе производилась оценка влияния свойств

воды затворения на кинетику протекания процесса гидратации. По результатам данного эксперимента были отобраны 2 образца воды затворения с различным уровнем ОВП, для которых проведены дальнейшие исследования с использованием модификаторов. Полученные графики теплового потока при измерении тепловыделения гидратации образцов с добавками интегрирова-

лись с целью получения графиков полной тепловой энергии. Числовые значения полной тепловой энергии в контрольных точках на 8, 16, 24,

32, 40, 54 часах с момента затворения заносились в таблицу для дальнейшего анализа.

Результаты

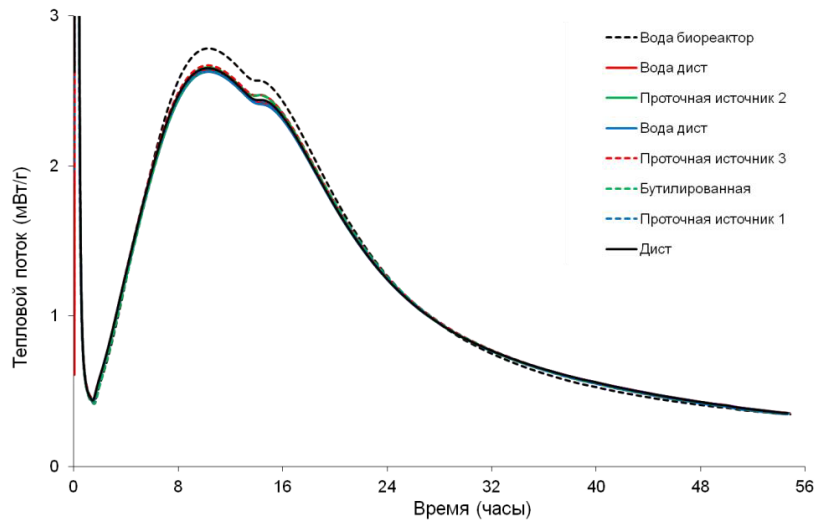


Рис. 2. Тепловыделение образцов с различной водой затворения

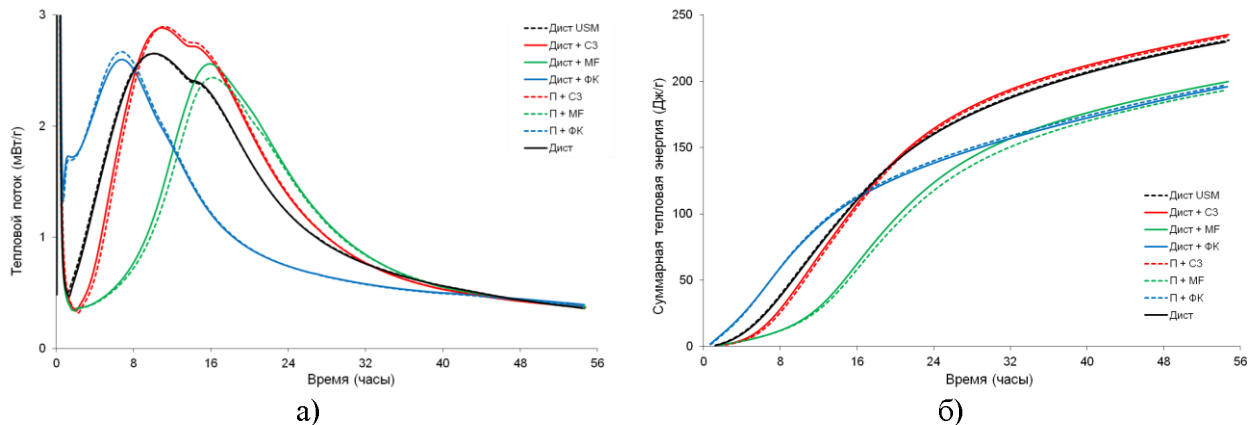


Рис. 3. Тепловыделение образцов с различной водой затворения в присутствии добавок а) – графики теплового потока; б) – интегральные графики суммарного тепловыделения

Таблица 4

Численные значения тепловой энергии к различным моментам времени

Добавка	Значения полного тепловыделения, Дж/г											
	8 часов		16 часов		24 часа		32 часа		40 часов		54 часа	
Дистиллированная вода												
-	39,09		111,31		160,73		188,25		207,06		229,99	
С-3	28,2	0,72	107,3	0,96	164,3	1,02	193,7	1,03	211,9	1,02	234,2	1,02
MF 5581	12,2	0,31	62,2	0,56	123,5	0,77	156,8	0,83	176,2	0,85	198,8	0,86
Формиат кальция	59,2	1,51	111,7	1,00	138,2	0,86	156,9	0,83	172,3	0,83	195,0	0,85
Проточная вода (Источник 1)												
-	37,99		110,52		160,00		187,38		206,09		228,97	
С-3	25,7	0,68	105,0	0,95	162,6	1,02	192,2	1,03	210,4	1,02	232,7	1,02
MF 5581	11,7	0,31	57,8	0,52	117,3	0,73	150,3	0,80	169,8	0,82	192,5	0,84
Формиат кальция	59,8	1,57	113,2	1,02	140,0	0,87	158,7	0,85	174,0	0,84	196,3	0,86

В таблице 4 значения полного тепловыделения к различным моментам времени при использовании одной воды затворения сравниваются с

аналогичными значениями при использовании другой воды. Точки, в которых наблюдаются более высокие значения выделены зеленым, а в которых значения ниже – красным.

Обсуждение результатов. Результаты проведенного исследования показали следующее:

1) изменение ОВП воды затворения оказывает незначительное влияние на кинетику процесса гидратации и объем тепловыделения образцов в процессе твердения.

2) Диспергирование в воде затворения всех рассмотренных в рамках исследования добавок приводит к снижению значения ОВП жидкой фазы. Наиболее существенное уменьшение значения ОВП зафиксировано при использовании ускоряющей добавки на основе формиата кальция.

3) При использовании в составе цементной пасты суперпластификатора С-3 с электростатическим эффектом, исходный уровень ОВП воды затворения не оказывает существенного влияния на изменение кинетики гидратации исследуемых образцов. В то же время при использовании гиперпластификатора Melflux 5581 на основе поликарбоксилатов обладающие стерическим эффектом наблюдается более существенное замедление процесса гидратации исследуемых образцов при использовании воды затворения с более низким исходным значением ОВП. При этом для ускоряющей добавки на основе формиата кальция наблюдается обратная зависимость, что также свидетельствует о том, что различные добавки обладают различной степенью чувствительности к свойствам жидкой фазы как в количественном, так и в качественном плане.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Adamtsevich A., Eremin A., Pustovgar A., Pashkevich S., Nefedov S. Research on the Effect of Prehydration of Portland Cement Stored in Normal Conditions // *Applied Mechanics and Materials*. 2014. Vol. 670-671. P. 376–381
2. Баженов Ю.М. Технология бетона. М.: АСВ, 2007. 528с
3. Inozemtcev A.S., Korolev E.V. A method for the reduction of deformation of high-strength lightweight cement concrete // *Advances in Cement Research*. 2016. Vol. 28 (2). Pp. 92–98
4. Grishina A.N., Korolev E.V. Influence of nanoscale barium hydrosilicates on composition of cement stone // *Key Engineering Materials*. 2016. Vol. 683. Pp. 90–94
5. Пустовгар А.П., Бурьянов А.Ф., Василик П.Г. Особенности применения гиперпластификаторов в сухих строительных смесях // *Строительные материалы*. 2010. №12. С. 62–65.

6. Адамцевич А.О., Пустовгар А.П., Еремин А.В., Пашкевич С.А., Исследование влияния формиата кальция на процесс гидратации цемента с учетом фазового состава и температурного режима твердения // *Строительные материалы*. 2013. №7. С. 59–61

7. Ушеров-Маршак А.В. Бетонovedение: Современные этюды. Х.: Раритеты Украины, 2016. 135 с.

8. Пустовгар А.П. Модифицирующие добавки для сухих строительных смесей // *Известия высших учебных заведений. Строительство*. 2002. №4. С. 8–10

9. Egor Secrieru, Victor Mechtcherine, Christof Schröfl, Dmitry Borin Rheological characterisation and prediction of pumpability of strainhardening cement-based-composites (SHCC) with and without addition of superabsorbent polymers (SAP) at various temperatures // *Construction and Building Materials* 112 (2016). Pp. 581–594

10. Рыжаков Д.С., Гульков А.Н., Гуляев В.Т., Козин А.В., Голохваст К.С. Исследование физико-химических параметров воды затворения при электрохимической активации и влияние на прочностные характеристики бетона // *Известия Самарского научного центра Российской академии наук. Выпуск № 5-2. Т 11*. 2009.

11. Баженов Ю.М., Фомичев В.Т., Ерофеев В.Т., Федосов С.В., Матвиевский А.А., Осипов А.К., Емельянов Д.В., Митина Е.А., Юдин П.В. Теоретическое обоснование получения бетонов на основе электрохимически- и электромагнитноактивированной воды затворения // *Интернет-вестник ВолгГАСУ*. 2012. Выпуск 2 (22).

12. Elena Gogina., Igor Gulshin. Simultaneous Denitrification and Nitrification in the Lab-scale Oxidation Ditch with Low C/N Ratio // *Procedia Engineering*. 2015. Т. 117. С. 107–113.

13. Адамцевич А.О., Пашкевич С.А., Пустовгар А.П. Использование калориметрии для прогнозирования роста прочности цементных систем ускоренного твердения // *Инженерно-строительный журнал*, 2013. №3(38). С. 36–42.

14. Адамцевич А.О., Пустовгар А.П. Особенности влияния модифицирующих добавок на кинетику твердения цементных систем // *Сухие строительные смеси*. 2015. №4. С. 26–29.

15. Deboucha W., Leklou N., Khelidj A., Oudjit M.N. Hydration development of mineral additives blended cement using thermogravimetric analysis (TGA): Methodology of calculating the degree of hydration // *Construction and Building Materials* 146. С. 687–701.

Kuzina A.F., Pustovgar A.P., Adamtsevich A.O.

CALORIMETRY CEMENT PASTES WITH DIFFERENT ORP OF MIXING WATER

This work dealt with the method of isothermal calorimetry analyzes the degree of influence of the oxidation-reduction potential (ORP) and other physico-chemical properties of mixing water on the kinetics of hydration of cement systems in the presence of various modifiers.

Key words: *calorimetry, cement, modifying agents, oxidation - reduction potential.*

Пустовгар Андрей Петрович, кандидат технических наук, научный руководитель Научно-исследовательского института Строительных материалов и технологий.

Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет.

Адрес: 129337, г. Москва, Ярославское шоссе, д.26.

E-mail: pustovgarap@mgsu.ru

Кузина Аниса Фаруковна, аспирант, младший научный сотрудник Научно-исследовательского института Строительных материалов и технологий.

Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет.

Адрес: 129337, г. Москва, Ярославское шоссе, д.26.

E-mail: anisakuzina@mail.ru

Адамцевич Алексей Олегович, кандидат технических наук, научный сотрудник Научно-исследовательского института Строительных материалов и технологий.

Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет.

Адрес: 129337, г. Москва, Ярославское шоссе, д.26.

E-mail: AdamtsevichAO@mgsu.ru