

УДК 691.54

Тип статьи: научная статья

ГРНТИ 61.35.33

Научная специальность ВАК: 2.6.14 Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов (технические науки)

EDN ZZWSRJ

DOI 10.62980/2076-0655-2025-74-90

ПОВЫШЕНИЕ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ЦЕМЕНТОВ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ДОБАВОК МОДИФИКАТОРОВ

Урбанов А.В.¹, Потапова Е.Н.¹, Бурвикова Ю.Н.²

¹Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева

² Научно-исследовательский институт «Центр экологической промышленной политики»

АННОТАЦИЯ

С помощью применения многофакторного планирования эксперимента по методу Тагути изучено влияние добавок модификаторов (шести химических соединений, отличающихся по своему строению) на свойства цементов различного минералогического и химического состава. Изучены цементы, отличающиеся содержанием трехкальцевого силиката ($3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ – 68,9-72,9 %) и двухкальцевого силиката ($2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ – 8,6-11,8 %). В качестве минеральных добавок изучено влияние известняка и гранулированного металлургического шлака. Показано, что метод Тагути применим для изучения влияния различных факторов на процессы гидратации и структурообразования цементов. Установлено, что в зависимости от состава цемента, химические вещества – добавки модификаторы по-разному действуют на прочность цементного камня. Так, применение триэтаноламина и тиоционата натрия в большей степени влияет на увеличение ранней прочности, а использование триизопропаноламина и мелассы способствует на увеличение конечной прочности изучаемых цементов. Применение комбинированных изопропаноламинов, таких как диэтанализопропаноламин, сочетающих в себе свойства от алканоламинов, влияют на увеличение ранней прочности за счет ускорения гидратации $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, а также на конечную прочность за счет увеличения степени гидратации $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$, $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ и $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$. Показаны взаимодействия химических соединений – добавок модификаторов между собой. Определены оптимальные дозировки применения химических соединений. Получены уравнения регрессии, благодаря которым становится возможным рассчитать прочность цементов в ранние и конечные сроки твердения в зависимости от используемых дозировок добавок. За счет эффекта увеличения прочности удается достигнуть стабильного снижения содержания цемента в составе бетонной смеси, что положительно сказывается на экономической, а также экологической составляющей.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: метод Тагути, многофакторный эксперимент, цемент, прочность, гидратация, алканоламины, изопропаноламины, модифицирующие добавки

ДЛЯ ЦИТИРОВАНИЯ: Урбанов А.В., Потапова Е.Н., Бурвикова Ю.Н. Повышение эксплуатационных характеристик цементов при использовании добавок модификаторов // Техника и технология силикатов. – 2025. – Т. 32, № 1. – С. 74 – 90, DOI 10.62980/2076-0655-2025-74-90, EDN ZZWSRJ

Type of article - scientific article

OECD 2.04 Chemical engineering

II ENGINEERING, CHEMICAL

EDN ZZWSRJ

DOI 10.62980/2076-0655-2025-74-90

IMPROVEMENT OF THE PERFORMANCE CHARACTERISTICS OF CEMENTS USING MODIFIER ADDITIVES

Urbanov A.V.¹, Potapova E.N.¹, Burvikova Y.N.²

¹D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia

² Research Institute «Environmental Industrial Policy Centre»

ABSTRACT

The influence of modifier additives (six chemical compounds differing in their structure) on the properties of cements of different mineralogical and chemical composition has been studied using the Taguchi method of multifactor experiment planning. Cements differing in the content of tricalcium silicate ($3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ – 68.9-72.9 %) and dicalcium silicate ($2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ – 8.6-11.8 %) were studied. The influence of limestone and granulated metallurgical slag as mineral additives was studied. It is shown that the Taguchi method is applicable to study the influence of various factors on the hydration and structure formation processes of cements. It was found that depending on the cement composition, chemical substances - additives modifiers act differently on the strength of cement stone. Thus, the use of triethanolamine and sodium thiocyanate to a greater extent affects the increase in early strength, and the use of triisopropanolamine and molasses affects the increase in the final strength of the studied cements. The use of combined isopropanolamines, such as diethanolizopropanolamine, combining properties from alkanolamines, affect the increase in early strength by accelerating the hydration of $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, as well as the final strength by increasing the degree of hydration of $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$, $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ and $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$. The chemical compounds - modifier additives interactions between each other are shown. Optimal dosages of chemical compounds application are determined. Regression equations are obtained, thanks to which it becomes possible to calculate the strength of cements in early and final curing periods depending on the dosages of additives used. Due to the effect of strength increase it is possible to achieve a stable reduction of cement content in the concrete mixture, which has a positive effect on the economic and environmental components.

KEY WORDS: Taguchi method, multivariate experiment, cement, strength, hydration, alkanolamines, isopropanolamines, modifying additives

FOR CITATION: Urbanov A.V., Potapova E.N., Burvikova Y.N. Improvement of the performance characteristics of cements using modifier additives // Technique and technology of silicates. – 2025. Vol. – 32, No1. – Pp. 74 – 90, DOI 10.62980/2076-0655-2025-74-90, EDN ZZWSRJ

ВВЕДЕНИЕ

Современные тенденции промышленности строительных материалов направлены на получение готовых изделий и решений за короткий промежуток времени. В настоящее время, самым распространенным и однозначно незаменимым строительным материалом, без которого невозможно представить современный мир – является бетон. Основными видами бетонных смесей являются: товарные бетоны, бетоны для железобетонных изделий, тампонажные бетоны, высокопрочные самоуплотняющиеся бетонные смеси, жесткие бетонные смеси, предназначенные для производства вибропрессованных изделий. Фундаментальным вяжущим материалом, который входит в состав бетонных смесей, является цемент, производство которого в России по состоянию на 1 января 2024 г оценивается в 62,6 миллиона тонн [1]. Известно, что в пик строительного сезона, многие цементные заводы не способны удовлетворить потребность в цементе для всех нуждающихся потребителей. Помимо этого, в России начинают действовать нормы на количество выброшенного парникового газа CO₂ при производстве 1 т продукции [2]. Так, при получении 1 т портландцементного клинкера (основы цемента), выделяется порядка 900 кг углекислого газа, который выбрасывается в атмосферу, тем самым усугубляя явление парникового эффекта. Растущая стоимость энергоносителей, а также электроэнергии заставляет многих производителей задумываться о поисках новых, отчасти «зеленых» решений [3].

Вышеперечисленные факты приводят к тому, что производители цемента вынуждены снижать количества клинкера в составе цемента, замещая его различными добавками. Самыми распространенными добавками на сегодняшний день являются: известняки, шлаки, пуццоланы. Намного реже встречается применение золы-уноса, микрокремнезема и других активных минеральных добавок (АМД). Однако, стоит отметить, что применение таких компонентов сказывается на эксплуатационных характеристиках получаемых цементов. Если в случае применения шлака, пуццоланы и других АМД происходит химическое взаимодействие между клинкерными минералами и добавкой (добавление шлака в портландцементный клинкер, наряду с повышением щелочности воды затворения, обеспечивает избыток гидроксида кальция, который необходим шлаку для высвобождения достаточного количества гидросиликатов кальция C-S-H, чтобы внести существенный вклад в прочность цемента [4]), то в случае применения известняка вместо моносulfата кальция наблюдается образование гемикарбоната трехкальциевого алюмината ($C_3A \cdot 0,5CaCO_3 \cdot 12H_2O$) и монокarbonата трехкальциевого алюмината ($C_3A \cdot CaCO_3 \cdot 11H_2O$) [5]. Стабилизация объемного этtringита вместо моносulfата кальция приводит к увеличению общего объема продуктов гидратации [6–8] и, таким образом, приводит к увеличению прочности строительных растворов на сжатие [9–12].

При применении различных добавок необходимо увеличивать удельную поверхность получаемых цементов, что не всегда положительно сказывается на эксплуатационных характеристиках цемента и бетона. Так, высокая удельная поверхность приводит к значительному увеличению водоцементного отношения, что негативно сказывается на прочности получаемого изделия. К тому же, стоит отметить, что бетоны на основе такого цемента обладают коротким сроком сохранения. Также важно отметить, что практически все

INTRODUCTION

Modern trends in the building materials industry are aimed at obtaining finished products and solutions in a short period of time. At present, the most widespread and indispensable building material, without which it is impossible to imagine the modern world, is concrete. The main types of concrete mixtures are: commodity concrete, concrete for reinforced concrete products, tamping concrete, high-strength self-compacting concrete mixtures, stiff concrete mixtures designed for the production of vibro-pressed products. The fundamental binding material included in concrete mixtures is cement, the production of which in Russia as of January 1, 2024 is estimated at 62.6 million tons [1]. It is known that during the peak construction season, many cement plants are unable to meet the demand for cement for all consumers in need. In addition, Russia is starting to apply norms on the amount of emitted greenhouse gas CO₂ during the production of 1 ton of products [2]. Thus, when producing 1 ton of Portland cement clinker (the base of cement), about 900 kg of carbon dioxide is emitted into the atmosphere, thereby exacerbating the greenhouse effect. The increasing cost of energy carriers, as well as electricity, makes many manufacturers think about finding new, partly “green” solutions [3].

Cement manufacturers are forced to reduce the amount of clinker in cement by replacing it with various additives. The most common additives today are: limestone, slag, pozzolans. Much less common is the use of fly ash, microsilica and other active mineral additives (AMD). However, it should be noted that the use of such components affects the performance characteristics of the resulting cements. When slag, pozzolana and other AMDs are used, chemical interactions occur between clinker minerals and the additive. The addition of slag to Portland cement clinker increases the alkalinity of the mixing water and provides excess calcium hydroxide. This calcium hydroxide is required by the slag to release sufficient C-S-H calcium hydrosilicates to contribute significantly to the strength of the cement [4]. When limestone is used instead of calcium monosulfate, the formation of tris-calcium aluminate hemicarbonates ($C_3A \cdot 0.5CaCO_3 \cdot 12H_2O$) and tris-calcium aluminate monocarbonates ($C_3A \cdot CaCO_3 \cdot 11H_2O$) has been observed [5]. Stabilization of bulk ettringite instead of calcium monosulfate leads to an increase in the total volume of hydration products [6–8]. This leads to an increase in the compressive strength of mortars [9–12].

When various additives are used, it is necessary to increase the specific surface area of the resulting cements. This does not always have a positive effect on the performance characteristics of cement and concrete. A high specific surface area leads to a significant increase in the water-cement ratio. This negatively affects the strength of the resulting product. Concretes based on such cement have a short shelf life. When the specific surface area of cements increases, all the main chemical processes of hydration are completed by 7 days of curing. There is practically no further increase in strength.

основные химические процессы гидратации проходят к 7 суткам твердения, соответственно, дальнейшего прироста прочности практически не происходит.

При помоле цемента используются различные интенсификаторы помола (ИП), которые не только способствуют увеличению производительности помольных агрегатов, улучшению granulometрии полученных порошков, но и влияют на процессы гидратации и структурообразования цемента. В качестве основных компонентов, использующихся в качестве ИП, являются: этаноламины, алкилэтанолламины, изопропанолламины, многоатомные спирты, полигликоли, лигносульфонат содержащие компоненты, вещества нафталинового ряда, углеводы, различные неорганические соли и поликарбоксилатные эфиры.

В настоящий момент существует множество работ [13-16] по влиянию различных химических соединений на свойства цемента именно при его помоле, однако, информации по применению данных добавок в бетонных смесях до сих пор недостаточно.

Применение таких химических соединений в бетоне может позволить увеличить прочностные показатели изделий, увеличить оборачиваемость форм (при использовании в технологии ЖБИ) или снизить количество потребляемого цемента в составе товарных бетонов (что положительно скажется на экологической и экономической составляющей).

Именно поэтому, целью данной работы является изучение действия химических соединений на процессы гидратации и структурообразования различных цементов, а также внедрение добавок модификаторов в бетонную промышленность.

Материалы и методы исследования

В данной работе использовались различные цементы: ЦЕМ 0 42,5 Н, ЦЕМ II/B-I 32,5 Н и ЦЕМ II/B-SH 32,5 Н (наименование цементов по ГОСТ 31108-2020), полученные путем совместного помола клинкера, гипса и минеральных добавок в лабораторной шаровой мельнице ШЛМ-50СТ.ОК. Все материалы были предоставлены ОП ООО «Цементум Центр» (п. Ферзиково). Суммарная навеска пробы была равна 8000 г, время помола составило 60 мин при скорости вращения мельницы 40 об/мин. При помоле цемента не использовался интенсификатор помола, так как его введение может влиять на процессы гидратации, что негативно скажется на чистоте эксперимента в будущем. В цементах, содержащих известняк и шлак, содержание минеральной добавки составило по 20 % от общей массы цемента. Данные по химическому и минералогическому составу цементов представлены в таблицах 1 и 2 соответственно.

Various grinding intensifiers (GI) are used in cement grinding. Grinding intensifiers increase the productivity of grinding units and improve the granulometry of the obtained powders. They also influence the hydration and structure formation processes of cement. The main components of grinding intensifiers are: ethanolamines, alkyl ethanolamines, isopropanolamines, polyatomic alcohols, polyglycols, lignosulfonate containing components, naphthalene series substances, carbohydrates, various inorganic salts and polycarboxylate esters.

At present, there are many works [13-16] on the influence of various chemical compounds on the properties of cement during grinding. However, the information on the use of these additives in concrete mixtures is still insufficient.

The use of such chemical compounds in concrete may allow to increase the strength properties of products. Their use in the technology of reinforced concrete products will increase the turnover of molds and or reduce the amount of cement consumed in the composition of commercial concrete. This will have a positive impact on the ecological and economic component of concrete production.

The purpose of this work is to study the effect of chemical compounds on the hydration and structure formation processes of various cements, as well as the introduction of modifier additives in the concrete industry.

Materials and methods of research

Different cements were used in this work: CEM 0 42.5 N, CEM II/B-I 32.5 N and CEM II/B-SH 32.5 N (cement names according to GOST 31108-2020). The cements were obtained by joint grinding of clinker, gypsum and mineral additives in a laboratory ball mill SHLM-50ST.OK. All materials were provided by OP LLC "Cementum Center" (Ferzikovo settlement). The total sample weight was equal to 8000 g, grinding time was 60 min at a mill speed of 40 rpm. No grinding intensifier was used in cement grinding, as its introduction may affect the hydration processes, which will negatively affect the purity of the experiment in the future. In cements containing limestone and slag, the content of the mineral additive amounted to 20% of the total cement mass. Data on the chemical and mineralogical composition of the cements are presented in Tables 1 and 2, respectively.

ТАБЛИЦА 1 – ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ЦЕМЕНТОВ
Table 1 - Chemical composition of the cements

Тип цемента Type of cement	Содержание оксидов, % Oxides content, %							
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	R ₂ O	SO ₃	Cl ⁻
ЦЕМ 0 42,5 Н	21,17	5,74	4,67	65,54	1,50	0,71	0,23	0,01
ЦЕМ II/B-I 42,5 Н	21,60	4,70	3,80	66,90	0,9	0,54	0,71	0,01
ЦЕМ II/B-SH 42,5 Н	21,60	4,70	3,80	66,50	1,12	0,54	0,65	0,01

ТАБЛИЦА 2 – МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЙ СОСТАВ КЛИНКЕРОВ

Table 2 - The mineralogical composition of clinkers

Тип цемента Type of cement	Содержание клинкерных минералов, % Clinker minerals content, %			
	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
ЦЕМ 0 42,5 Н	72,2	8,6	7,9	11,3
ЦЕМ II/В-И 42,5 Н	68,9	11,8	6,4	12,9
ЦЕМ II/В-Ш 42,5 Н	72,9	9,2	6,2	11,7

В качестве химических веществ – добавок модификаторов использовали: триэтаноламин технический (ТЭА), диэтанолпропаноламин (ДЭИПА), триизопропаноламин (ТИПА), тиоцианат натрия (NaSCN), глицерин сырой (Глицерин) и мелассу кормовая (Меласса).

В работе был использован многофакторный эксперимент по методу Тагути. Матрица планирования эксперимента представлена в таблице 3.

As chemical substances - additives of modifiers were used: triethanolamine technical (TEA), diethanolizopropanolamine (DEIPA), triisopropanolamine (TIPA), sodium thiocyanate (NaSCN), crude glycerol (Glycerol) and feed molasses (Melassa).

A multivariate experiment using Taguchi method was used in this work. The experiment planning matrix is presented in Table 3.

ТАБЛИЦА 3 – МАТРИЦА ПЛАНИРОВАНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА ПО МЕТОДУ ТАГУТИ

Table 3 - Taguchi method experiment planning matrix

№	Закодированные факторы Coded factors					
	ТЭА TEA	ДЭИПА DEIPA	ТИПА TIPA	NaSCN	Глицерин Glycerol	Меласса Melassa
	0	0	0	0	0	0
1	0	0	0,5	0,5	1	1
2	0	0,5	0	1	1	0,5
3	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
4	0,5	0,5	1	1	0	0
5	0,5	1	0,5	0	0	1
6	1	0	1	0,5	0,5	0
7	1	1	0	0	0,5	0,5
8	1	1	1	1	1	1
9	0	0,5	1	0	0,5	1
10	0	1	0,5	1	0,5	0
11	0	1	1	0,5	0	0,5
12	0,5	0	0	1	0,5	1
13	0,5	0	1	0	1	0,5
14	0,5	1	0	0,5	1	0
15	1	0	0,5	1	0	0,5
16	1	0,5	0	0,5	0	1
17	1	0,5	0,5	0	1	0
18						

Данный метод позволяет выбрать три различных методики расчета оптимальных значений: «больше – лучше», «меньше – лучше» и «оптимальный вариант – лучше». В зависимости от исследуемого параметра были выбраны методики расчета полученных значений по варианту «больше – лучше» или «меньше – лучше».

Как видно из таблицы 3, эксперимент оценивает крайние и серединные интервалы изучаемых факторов. Дозировки добавок составляли 0,00 %, 0,04 % и 0,08 % от массы цемента. В соответствии с данными таблицы 3 были приготовлены растворы, которыми затворяли цемент. Дозировки добавок рассчитаны таким образом, чтобы в ходе

This method allows you to choose three different methodologies for calculating optimal values: “more is better”, “less is better” and “optimal variant is better”. Depending on the parameter under study, the techniques for calculating the values obtained for the “more is better” or “less is better” option were selected.

As can be seen from Table 3, the experiment evaluates the extreme and middle intervals of the studied factors. The dosages of additives were 0.00 %, 0.04 % and 0.08 % of cement weight. In accordance with the data in Table 3, mortars were prepared for cement mixing. The dosages of additives were calculated in such a way that the water-cement

затворения соблюдалось водоцементное отношение В/Ц равное 0,5. Стоит отметить, что в каждый состав дополнительно вводили триизобутилфосфат (TiBP) в качестве пеногасителя, так как часть исследуемых химических соединений обладает способностью повышенного воздухоувлечения в цементную смесь.

Все клинкера предварительно дробили на лабораторной щековой дробилке простым движением щеки с размером выходного отверстия до 1 мм. Цементы готовили совместным помолом в лабораторной барабанной мельнице объемом 50 л материала. Мелющими телами служили стальные тела диаметром от 15 до 50 мм.

Соотношение измельчаемого материала и стальных мелющих тел составляло 1:3. Масса материала, загружаемого в мельницу, составляла 10 кг. Помол проводили до остатка на сите № 008 5-6 мас. %.

Образцы цемента формовали по ГОСТ 6139-2020 [17] с использованием полифракционного песка. В качестве воды затворения выступали растворы, полученные на основании таблицы 3.

Образцы цемента-балочек 40x40x160 мм после распалубки хранили во влажных условиях (полностью погруженных в воду). Испытания на прочность проводили в возрасте 1,7 и 28 сут.

Измерение удельной поверхности и пористости проводились на автоматическом анализаторе Gemini VII фирмы Micrometrics. В качестве адсорбата использовался азот, измерения проводились при температуре 77 К. Расчет удельной поверхности осуществлялся методом БЭТ.

Исследования проводили на оборудовании ЦКП им. Д.И. Менделеева.

Результаты и их обсуждение

Ранее было изучено влияние отдельных химических соединений на эксплуатационные характеристики цементов различного минералогического состава [18]. Так, при добавлении ТЭА происходит ускорение процессов гидратации трехкальциевого алюмината за счет его морфологических превращений, а также за счет ускоренного образования этtringита. При использовании ТИПА наблюдается увеличение степени гидратации в более поздние сроки твердения за счет уменьшения абсорбции образующегося портландита $\text{Ca}(\text{OH})_2$, а также увеличения степени гидратации трехкальциевого силиката. Использование ДЭИПА позволяет ускорить процессы гидратации на ранних и конечных сроках за счет своего комбинированного строения между ТЭА и ТИПА.

На первом этапе работы было изучено влияние шести химических соединений на свойства бездобавочного цемента. Полученный цемент был затворен в фиксированном В/Ц=0,5 с применением добавок по матрице планирования (таблица 3). Образцы цемента твердели в водной среде. Полученные данные по прочности образцов в возрасте 1, 7 и 28 сут представлены на рисунке 1.

Как видно из полученных данных, введение химических соединений в состав цемента положительно влияет на прочность в возрасте 1 сут. Наибольшим приростом по прочности, характеризуется образец № 11 ($R_{сж}=21,4$ МПа против $R_{сж}=11,1$ МПа у контрольного состава). В возрасте 28 сут также все составы характеризуются большей прочностью, чем контрольный образец. Однако, лишь три состава № 2, № 10 и № 14 имеют прочность выше 60 МПа ($R_{сж}=50,7$ МПа у контрольного образца). Применение

ratio B/C equal to 0.5 was observed during mixing. Triisobutyl phosphate (TiBP) was additionally added to each composition as a defoamer, since some of the chemical compounds under study have the ability of increased air entrapment in the cement mixture.

All clinkers were pre-crushed on a laboratory jaw crusher with a simple jaw movement with an exit opening size of up to 1 mm. Cements were prepared by co-milling in a laboratory drum mill with a volume of 50 liters of material. Grinding bodies were steel bodies with diameters from 15 to 50 mm.

The ratio of the material to be ground to the steel grinding bodies was 1:3. The mass of material loaded into the mill was 10 kg. Grinding was carried out to the residue on the sieve № 008 5-6 wt. %.

Cement samples were molded according to GOST 6139-2020 [17] using polyfractional sand. The solutions obtained on the basis of Table 3 served as mixing water.

Cement beam specimens of 40x40x160 mm were stored in humid conditions (fully immersed in water) after disintegrating. Strength tests were carried out at the age of 1.7 and 28 days.

The specific surface area and porosity were measured on an automatic analyzer Gemini VII from Micrometrics. Nitrogen was used as adsorbate and measurements were carried out at 77 K temperature. The specific surface area was calculated by the BET method.

The studies were carried out on the equipment of the D.I. Mendeleev Central Research Center.

Results and discussion

The influence of some chemical compounds on the performance characteristics of cements of different mineralogical composition was studied earlier [18]. Addition of TEA accelerates the hydration processes of tricalcium aluminate due to its morphological transformations, as well as due to accelerated formation of ettringite. When using TIPA, there is an increase in the degree of hydration in the later terms of hardening due to a decrease in the absorption of formed portlandite $\text{Ca}(\text{OH})_2$, as well as an increase in the degree of hydration of tricalcium silicate. The use of DEIPA allows to accelerate the hydration processes at early and final terms due to its combined structure between TEA and TIPA.

In the first stage of the work, the effect of six chemical compounds on the properties of the additive-free cement was studied. The obtained cement was set in fixed B/C=0.5 with additives according to the planning matrix (Table 3). The cement specimens were hardened in aqueous medium. The obtained data on the strength of specimens at the age of 1, 7 and 28 days are presented in Figure 1.

As can be seen from the data obtained, the introduction of chemical compounds into the cement composition has a positive effect on the strength at the age of 1 day. The greatest increase in strength is characterized by sample No. 11 ($R_{сж}=21.4$ MPa against $R_{сж}=11.1$ MPa in the control composition). At the age of 28 days all compositions are also characterized by higher strength than the control sample. However, only three compositions No. 2, No. 10 and No. 14 have strength above 60 MPa ($R_{сж}=50.7$ MPa in the control sample). The use of such additives allows increasing the

таких добавок позволяет увеличить марочную прочность цемента на один класс, не повышая его удельную поверхность, что экономически целесообразно при его производстве.

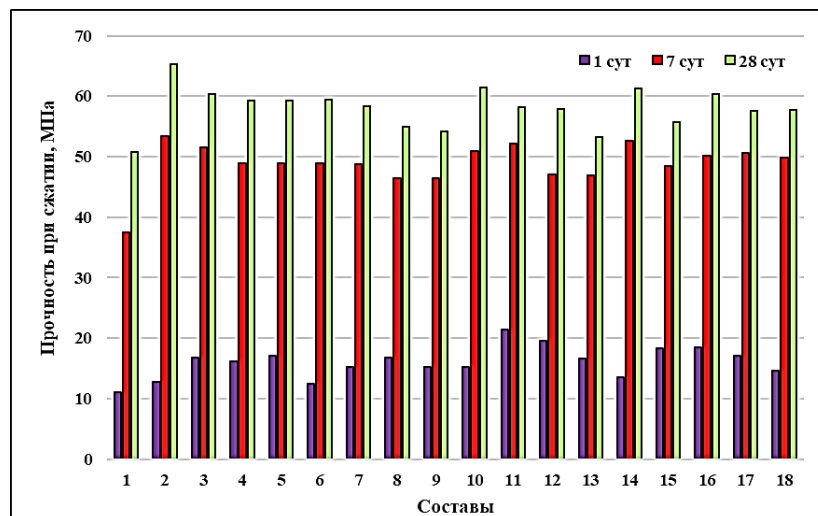
strength of cement by one class without increasing its specific surface area, which is economically feasible in its production.

РИСУНОК 1

ПРОЧНОСТЬ ПРИ СЖАТИИ ОБРАЗЦОВ ЦЕМЕНТА ЦЕМ0 42,5 Н

Figure 1

Compressive strength of cement samples
CEM0 42.5 N



При изучении комплексного влияния химических добавок на свойства бездобавочного цемента было определено, что введение добавок в состав цемента положительно сказывается на прочностных характеристиках на всех этапах твердения. Стоит отметить, что данные по прочности полностью коррелируют с результатами плотности (таблица 4).

When studying the complex influence of chemical additives on the properties of additive-free cement, it was determined that the introduction of additives into the cement composition has a positive effect on the strength characteristics at all stages of curing. The strength data are fully correlated with the density results (Table 4).

ТАБЛИЦА 4 – ПИКНОМЕТРИЧЕСКАЯ ПЛОТНОСТЬ ИЗУЧЕННЫХ ОБРАЗЦОВ ЦЕМЕНТА
Table 4 - Pycnometric density of the studied cement samples

№	Дозировка добавок Dosage of additives						Плотность, кг/м ³ Density, kg/m ³		
	ТЭА TEA	ДЭИПА DEIPA	ТИПА TIPA	NaSCN	Глицерин Glycerol	Меласса Melassa	ЦЕМ 0 42,5 Н	ЦЕМ II/В-II 32,5 Н	ЦЕМ II/В-III 32,5 Н
1	0	0	0	0	0	0	2334	2307	2314
2	0	0	0,04	0,04	0,08	0,08	2366	2344	2334
3	0	0,04	0	0,08	0,08	0,04	2377	2309	2332
4	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	2346	2320	2324
5	0,04	0,04	0,08	0,08	0	0	2357	2261	2328
6	0,04	0,08	0,04	0	0	0,08	2338	2288	2348
7	0,08	0	0,08	0,04	0,04	0	2342	2295	2326
8	0,08	0,08	0	0	0,04	0,04	2359	2310	2336
9	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	2346	2298	2321
10	0	0,04	0,08	0	0,04	0,08	2369	2305	2342
11	0	0,08	0,04	0,08	0,04	0	2344	2300	2342
12	0	0,08	0,08	0,04	0	0,04	2363	2305	2344
13	0,04	0	0	0,08	0,04	0,08	2356	2317	2342
14	0,04	0	0,08	0	0,08	0,04	2338	2294	2325
15	0,04	0,08	0	0,04	0,08	0	2312	2317	2316
16	0,08	0	0,04	0,08	0	0,04	2348	2305	2342
17	0,08	0,04	0	0,04	0	0,08	2361	2302	2328
18	0,08	0,04	0,04	0	0,08	0	2336	2319	2330

В данной интерпретации результатов довольно тяжело определить, какой именно компонент способен влиять на те или иные свойства продукта. Именно поэтому полученные результаты были обработаны с

In this interpretation of the results, it is rather difficult to determine which component is able to influence certain product properties. That is why the obtained results were processed with Minitab software using the Taguchi data

помощью ПО Minitab, используя метод обработки данных по Taguchi. В ходе работы был выбран метод «больше-лучше», который можно выразить следующим уравнением:

$$S/N = -10 \log \left[\sum_{i=1}^n \frac{n}{y_i^2} \right], \quad (1)$$

Результатом данной интерпретации являются графики, показывающие влияние дозировки изученного химического соединения на свойства цемента (рисунок 2).

Как видно из полученных данных, основное повышение прочности наблюдается при использовании ДЭИПА и тиоционата натрия в максимально изученной дозировке. Такое явление связано с тем, что тиоционат натрия влияет на интенсификацию процессов гидратации клинкерных минералов. Происходит увеличение содержания ионов кальция в системе, что приводит к повышению растворимости минералов и как следствие – снижение гелевой и капиллярной пористости цементного камня.

processing method. In the course of the work, the “more is better” method was chosen, which can be expressed by the following equation:

The result of this interpretation are the graphs showing the effect of the dosage of the studied chemical compound on cement properties (Figure 2).

As can be seen from the data obtained, the main increase in strength is observed when using DEIPA and sodium thio-cionate at the maximum studied dosage. This phenomenon is due to the fact that sodium thio-cionate affects the intensification of hydration processes of clinker minerals. There is an increase in the content of calcium ions in the system, which leads to an increase in the solubility of minerals and, as a consequence, a decrease in gel and capillary porosity of cement stone.

РИСУНОК 2

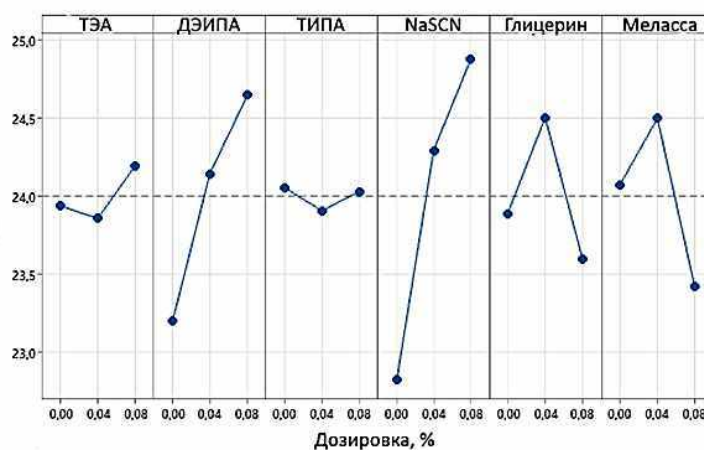
ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК И ИХ ДОЗИРОВОК НА ПРОЧНОСТЬ ЦЕМЕНТА ЦЕМ 0 42,5 Н ПРИ СЖАТИИ

в возрасте: а – 1 сут, б – 28 сут

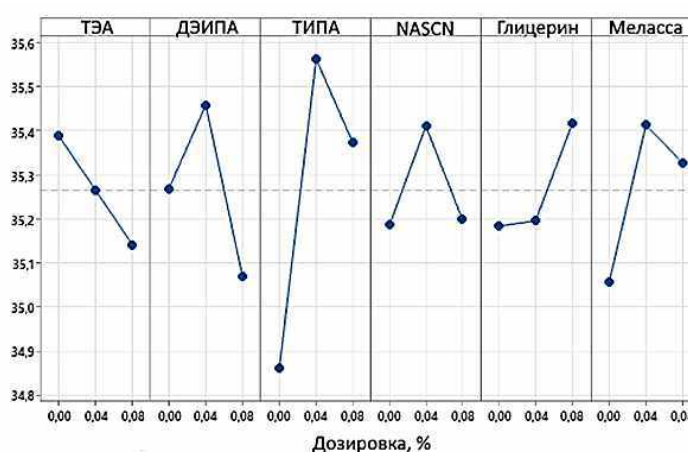
Figure 2

Effect of additives and their dosages on the strength of cement CEM 0 42.5 N in compression

at the age of: a - 1 day, b - 28 days



а (a)



б (b)

Эффект повышения прочности при введении ДЭИПА связан с тем, что диэтанализопропаноламин способствует ускорению гидратации минерала C_3A с образованием гексагональных алюминатов кальция (Amf-фаз), а позднее – кубического C_3AH_6 . Ускоряется также образование этрингита. К тому же, в начале гидратации ДЭИПА может

The effect of strength increase at introduction of DEIPA is connected with the fact that diethanolizopropanolamine promotes acceleration of hydration of mineral C_3A with formation of hexagonal calcium aluminates (AFm-phases), and later - cubic C_3AH_6 . The formation of ettringite is also accelerated. In addition, at the beginning

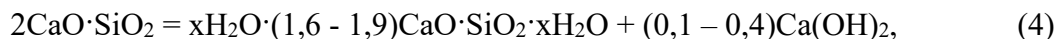
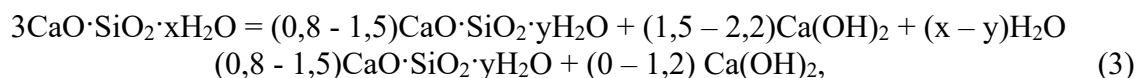
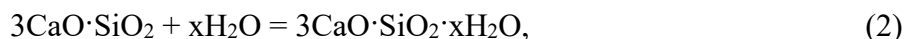
ускорить растворение и гидратацию C_4AF путем образования комплекса Fe^{3+} в гидратационной суспензии с высоким значением pH, что приводит к увеличению содержания продуктов реакции [19].

При использовании мелассы в низких дозировках также наблюдается повышение прочности на ранние сроки твердения (рисунок 2, а). Это можно объяснить тем, что в состав мелассы входит до 15 % органических азотосодержащих соединений, которые, по всей видимости, вступают в химические реакции с клинкерными минералами, тем самым влияя на ускорение процессов гидратации. Дальнейшее повышение содержания мелассы резко снижает начальную прочность из-за сильной блокировки центров кристаллизации за счет образования вокруг клинкерных минералов гидратной оболочки.

При рассмотрении прочности цемента при сжатии в возрасте 28 сут (рисунок 2, б), то видно, что основной вклад в увеличение прочности вносят ДЭИПА, ТИПА и меласса. Остальные химические соединения вносят меньший вклад в процессы твердения цемента.

Помимо ускорения процессов гидратации клинкерных минералов C_4AF и C_3A , применение ДЭИПА и ТИПА препятствует адсорбции продуктов гидратации (таких как $Ca(OH)_2$) на зернах цемента.

Уравнение гидратации C_3S и C_2S можно выразить следующими химическими реакциями:



Исходя из вышеописанных химических реакций можно сделать вывод о том, что при гидратации C_3S суммарно образуется (1,5-3,4) $Ca(OH)_2$, в то время как при гидратации C_2S образуется всего лишь 0,1-0,4 $Ca(OH)_2$.

Глицерин повышает растворимость клинкерных минералов и гидроксида кальция, а также ускоряет ионный обмен в оболочках гидратирующихся зёрен цемента. Благодаря этому повышается степень гидратации трёхкальцевого силиката – основного клинкерного минерала и существенно сокращается длительность индукционного периода. Кроме того, глицерин за счёт образования растворимых глицератов уводит из зоны реакции гидролиза часть $Ca(OH)_2$, что ускоряет процесс гидролиза и дальнейшую гидратацию цемента, а также создаёт условия для образования низкоосновных гидросиликатов кальция.

Увеличение прочностных характеристик изученного цемента при введении в его состав карбогидратов (в данном случае мелассы) можно объяснить тем, что молекулы мелассы, адсорбируясь на поверхности частиц клинкерных минералов, создают гидратную оболочку, которая обладает водоудерживающей способностью. Именно за счет такого эффекта происходит замедление начальной гидратации, но и увеличение конечной прочности, в связи с тем, что вода из гидратной оболочки расходуется на достижение более полной гидратации минералов.

На основании обработки полученных данных, были составлены уравнения регрессии для 1 и 28 сут твердения:

of hydration DEIPA can accelerate the dissolution and hydration of C_4AF by formation of Fe^{3+} complex in hydration suspension with high pH value, which leads to an increase in the content of reaction products [19].

The use of melassa in low dosages also shows an increase in early curing strength (Figure 2, a). This can be explained by the fact that in the composition of melassa includes up to 15 % of organic nitrogen-containing compounds, which enter into chemical reactions with clinker minerals, thereby affecting the acceleration of hydration processes. Further increase of molasses content sharply reduces initial strength due to strong blocking of crystallization centers due to formation of hydrate shell around clinker minerals.

When the compressive strength of cement at the age of 28 days (Figure 2, b) is considered, it can be seen that the main contribution to the increase in strength is made by DEIPA, TIPA and molasses. The other chemical compounds contribute less to the cement hardening processes.

In addition to accelerating the hydration of clinker minerals C_4AF and C_3A , the use of DEIPA and TIPA prevents the adsorption of hydration products (such as $Ca(OH)_2$) on cement grains.

The hydration equation of C_3S and C_2S can be expressed by the following chemical reactions:

Based on the chemical reactions described above, it can be concluded that the hydration of C_3S produces a total of (1.5-3.4) $Ca(OH)_2$, while the hydration of C_2S produces only 0.1-0.4 $Ca(OH)_2$.

The glycerine increases the solubility of clinker minerals and calcium hydroxide and accelerates ion exchange in the shells of hydrated cement grains. Thanks to this, the degree of hydration of calcium tri-calcium silicate, the main clinker mineral, increases and the duration of the induction period is significantly reduced. Besides, glycerol due to the formation of soluble glycerates takes away a part of $Ca(OH)_2$ from the hydrolysis reaction zone, which accelerates the hydrolysis process and further cement hydration, as well as creates conditions for the formation of low- basic calcium hydrosilicates.

The increase in the strength characteristics of the studied cement with the introduction of carbohydrates (in this case melassic acid) into its composition can be explained by the fact that melassic acid molecules adsorbed on the surface of clinker mineral particles create a hydrate shell, which has a water-holding capacity. It is due to this effect that the initial hydration slows down, but also increases the final strength, due to the fact that water from the hydrate shell is used to achieve a more complete hydration of minerals.

Based on the processing of the obtained data, regression equations were prepared for 1 and 28 days of hardening:

$$F(1 \text{ сут}) = 11,10 + 48,33 X_1 + 45,83 X_2 + 28,96 X_3 + 35,83 X_4 + 48,33 X_5 - 9,792 X_6 + 296,9 X_1^2 + 125,0 X_2^2 + 171,9 X_3^2 + 31,25 X_4^2 - 375,0 X_5^2 - 296,9 X_6^2 - 890,6 X_1 X_2 - 1328 X_1 X_3 + 234,4 X_1 X_4 - 15,63 X_1 X_5 + 234,4 X_1 X_6, \quad (5)$$

$$F(28 \text{ сут}) = 50,70 + 101,0 X_1 + 26,88 X_2 + 161,0 X_3 + 18,33 X_4 + 41,46 X_5 + 37,50 X_6 + 26,04 X_{12} - 349,0 X_{22} - 1120 X_{32} - 208,3 X_4^2 + 713,5 X_5^2 - 208,3 X_6^2 + 52,08 X_1 X_2 - 218,7 X_1 X_3 - 385,4 X_1 X_4 - 2135 X_1 X_5 - 447,9 X_1 X_6, \quad (6)$$

Где: X_1 – ТЭА, X_2 – ДЭИПА, X_3 – ТИПА, X_4 – NaSCN, X_5 – глицерин, X_6 – меласса

Where: X_1 – TEA, X_2 – DEIPA, X_3 – TIPA, X_4 – NaSCN, X_5 – glycerol, X_6 – molasses

Данные уравнения регрессии позволяют математически рассчитать теоретическую прочность, которую можно получить при использовании изученных химических соединений в зависимости от их дозировки.

Представленные ниже диаграммы представляют зависимости, показывающие влияние использования химических соединений на прочностные характеристики материала (рисунок 3). Благодаря полученным данным становится возможным более подробно рассмотреть их влияние на свойства цемента.

These regression equations allow to mathematically calculate the theoretical strength, which can be obtained when using the studied chemical compounds depending on their dosage.

The diagrams below represent the dependencies showing the effect of chemical compounds on the strength properties of the material (Figure 3). Thanks to the data obtained, it is possible to examine their influence on cement properties in more detail.

РИСУНОК 3

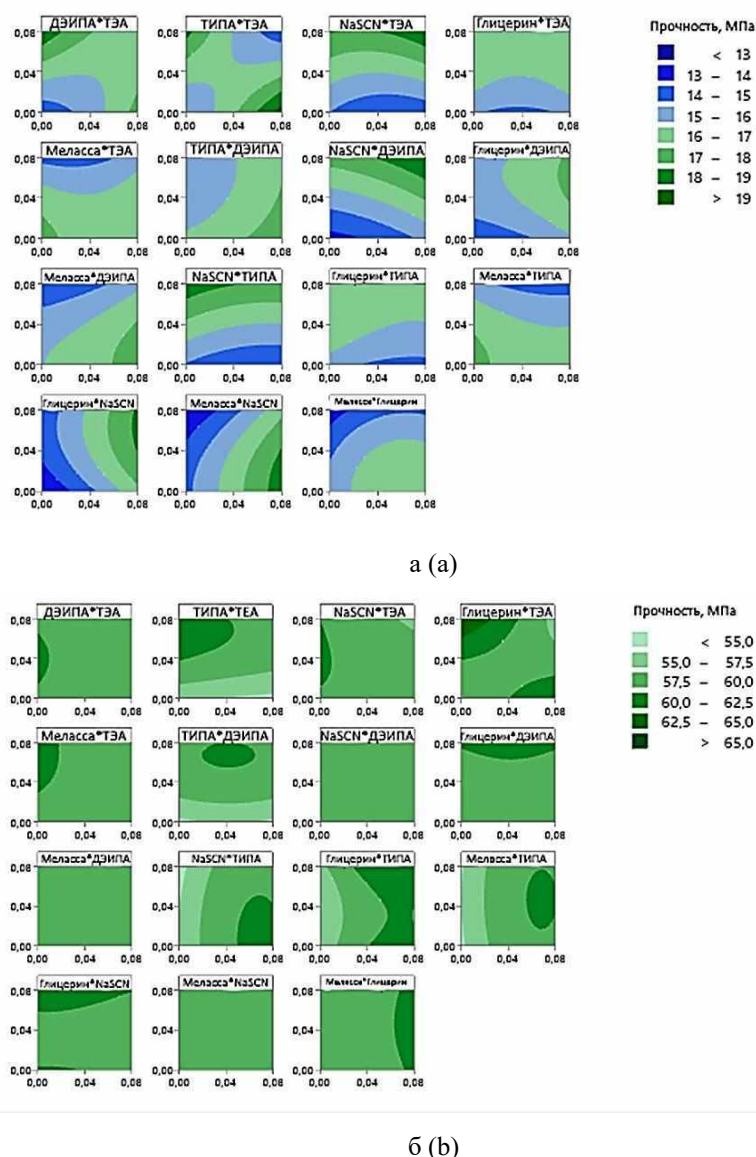
ДИАГРАММЫ ВЛИЯНИЯ ИЗУЧЕННЫХ ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА СВОЙСТВА ЦЕМЕНТА ЦЕМ 0 42,5 Н

Время твердения: а – 1 сут, б – 28 сут

Figure 3

Diagrams of influence of studied chemical compounds on properties of cement CEM 0 42.5 N

Hardening time: a - 1 day, b - 28 days



Следующим этапом работы было изучение прочностных свойств добавочного цемента ЦЕМ II/В-И 32,5 Н. Данный цемент был получен путем совместного помола ранее изученного клинкера, а также гипса и известняка.

The next stage of the work was to study the strength properties of the addition cement CEM II/B-I 32.5 N. This cement was obtained by joint grinding of the previously studied clinker, as well as gypsum and limestone. The

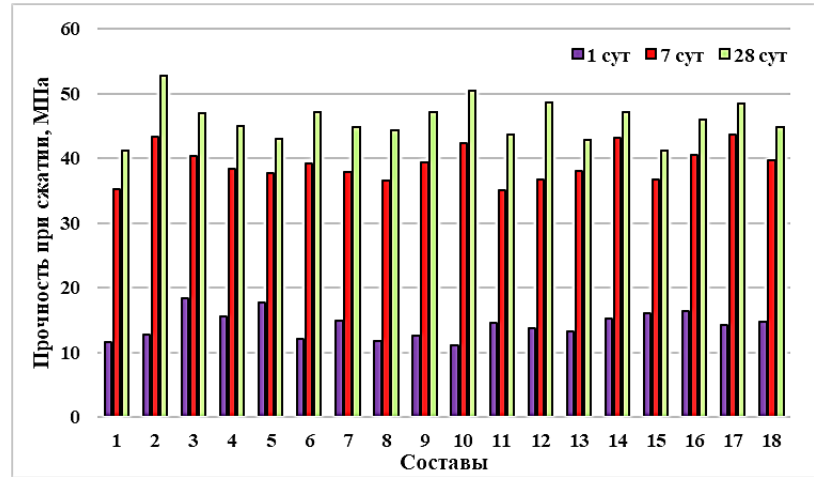
Содержание известняка составляло 20 % от общей массы цемента. Как и ранее, цемент был затворен с В/Ц=0,5 с использованием различных химических соединений (таблица 3). Полученные результаты по прочности представлены на рисунке 4.

РИСУНОК 4

ПРОЧНОСТЬ ПРИ СЖАТИИ ОБРАЗЦОВ ЦЕМЕНТА ЦЕМ П/В-И 32,5 Н

Figure 4

Compressive strength of cement samples ЦЕМ П/В-И 32,5 Н



Как и в случае с бездобавочным цементом – применение химических соединений положительно сказывается на прочностных характеристиках образцов. Наибольший прирост по прочности в ранние этапы твердения (1 сут) относительно контрольного образца ($R_{сж}=11,6$ МПа) характеризуются образцы № 3 ($R_{сж}=18,3$ МПа) и № 5 ($R_{сж}=17,7$ МПа). Важно отметить, что в сравнении с цементом ЦЕМ 0 42,5 Н, который был описан ранее, применение химических соединений в случае с образцами № 6, № 8, № 9 и № 10 показали аналогичную прочность, что и контрольный образец. В возрасте 28 сут, только образец № 15 показывает аналогичную прочность с контрольным образцом ($R_{сж}=41,2$ МПа), в то время как все остальные составы характеризуются большей прочностью. Так, образцы № 2 ($R_{сж}=52,8$ МПа) и № 10 ($R_{сж}=50,5$ МПа) показали максимальные значения по прочности на данном цементе.

Замещение части клинкера известняком приводит к тому, что изменяются эффективные дозировки для достижения максимальных значений по прочности (рисунок 5). Это можно объяснить тем, что часть клинкера была замещена относительно «инертным» материалом (известняком), тем самым количество добавки на единицы массы увеличилось, и как следствие – для достижения целевых значений снижается необходимая дозировка химических добавок.

При анализе зависимостей, полученных на основании проведения факторного эксперимента по методу Тагути, определено, что на начальную прочность в большей степени влияет введение 0,04 % ТЕА, 0,04 % ДЭИПА, 0,04 % мелассы и тиоцианат натрия в максимальной дозировке. При совместной гидратации минерала C_3A и $CaSO_4$ происходит образование этtringита, который способствует замедлению процессов гидратации, за счет перекрытия центров кристаллизации C_3A . В свою очередь механизм действия ТЕА основан на процессе массопереноса ионов кальция за счет образования Ca^{2+} -ТЕА комплексов. Ускорение процесса гидратации C_3A происходит за счет массопереноса ионов с поверхности частицы цемента (рисунок 6),

limestone content was 20% of the total cement mass. As before, the cement was set with B/C=0.5 using different chemical compounds (Table 3). The obtained strength results are presented in Figure 4.

As in additive-free cement, the use of chemical compounds has a positive effect on the strength characteristics of the samples. The greatest increase in strength in the early stages of hardening (1 day) relative to the control sample ($R = 11.6$ МПа) is characterized by samples № 3 ($R = 18.3$ МПа) and № 5 ($R = 17.7$ МПа). In comparison with cement CEM 0 42.5 Н, which was described earlier, the use of chemical compounds in samples No. 6, No. 8, No. 9 and No. 10 showed similar strength to the control sample. At the age of 28 days, only sample No. 15 shows similar strength to the control sample ($R=41.2$ МПа), while all other compositions are characterized by higher strength. Samples No. 2 ($R = 52.8$ МПа) and No. 10 ($R = 50.5$ МПа) showed the maximum strength values for this cement.

The replacement of part of the clinker with limestone leads to a change in the effective dosage to achieve the maximum strength values (Figure 5). This can be explained by the fact that part of the clinker was replaced by a relatively “inert” material (limestone), thus the amount of additive per unit mass increased, and as a consequence - to achieve the target values the required dosage of chemical additives decreases.

In the analysis of the dependencies obtained on the basis of factor experiment by Taguchi method, it was determined that the initial strength is more affected by the introduction of 0.04 % TEA, 0.04 % DEIPA, 0.04 % molasses and sodium thiocyanate in the maximum dosage. At joint hydration of mineral C_3A and $CaSO_4$ there is a formation of ettringite, which contributes to the slowing down of hydration processes, due to the overlapping of C_3A crystallization centers. The mechanism of TEA action is based on the process of mass transfer of calcium ions due to the formation of Ca^{2+} -TEA complexes. Acceleration of the C_3A hydration process occurs due to the mass transfer of ions from the surface of the cement particle (Figure 6), thereby reducing the thickness of the protective

тем самым уменьшается толщина защитного слоя (эттрингита) и происходит ускорение гидратации клинкерного минерала [20].

layer (ettringite) and accelerating the hydration of clinker mineral [20].

РИСУНОК 5

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК И ИХ ДОЗИРОВОК НА ПРОЧНОСТЬ ЦЕМЕНТА ЦЕМ II/B-I 32,5 Н ПРИ СЖАТИИ

в возрасте: а – 1 сут, б – 28 сут

Figure 5

Effect of additives and their dosages on the strength of cement CEM II/B-I 32.5 N in compression

at the age of: a - 1 day, b - 28 days

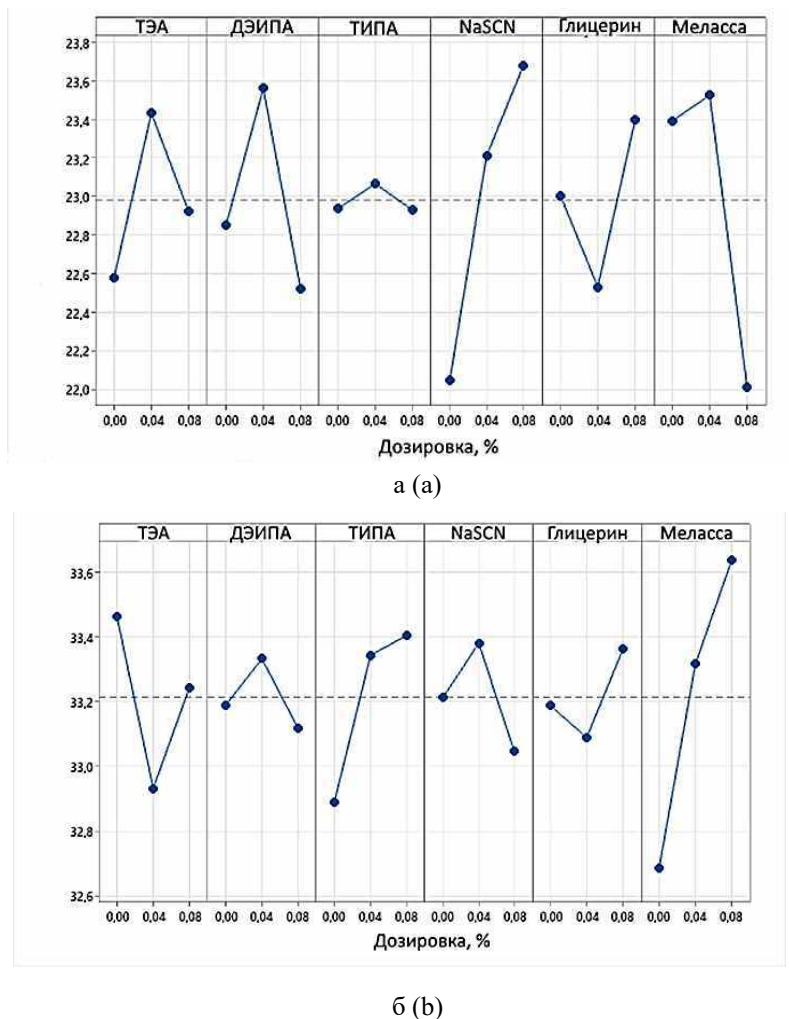
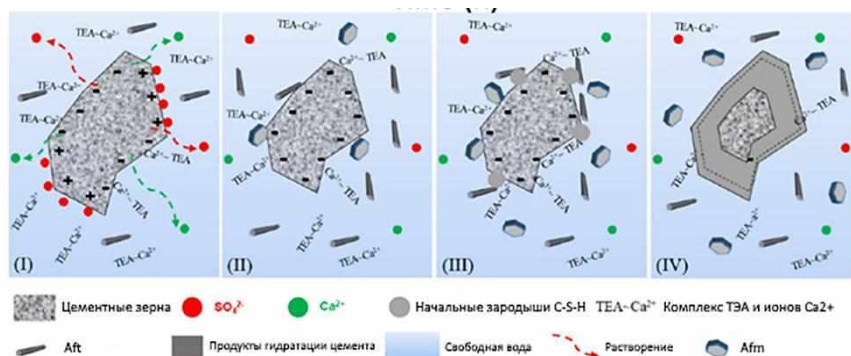


РИСУНОК 6

МЕХАНИЗМ ГИДРАТАЦИИ ЦЕМЕНТА В ПРИСУТСТВИИ ТЭА

Figure 6

The mechanism of cement hydration in the presence of TEA



Для цемента с добавкой известняка максимальный прирост по прочности на сжатие в возрасте 28 сут достигается при добавлении ТИПА и мелассы в дозировке 0,08 %.

Получены уравнения регрессии для прочностных характеристик на сжатие в возрасте 1 и 28 сут.

$$F(1 \text{ сут}) = 11,60 + 99,17X_1 + 83,75X_2 - 23,54X_3 + 32,29X_4 - 34,38X_5 + 26,46X_6 - 687,5X_1^2 - 833,3X_2^2 + 213,5X_3^2 - 57,29X_4^2 + 807,3X_5^2 - 630,2X_6^2 - 427,1X_1X_2 + 197,9X_1X_3 - 135,4X_1X_4 - 552,1X_1X_5 - 52,08X_1X_6, \quad (7)$$

$$F(28 \text{ сут}) = 41,20 - 75,63X_1 + 9,792X_2 + 80,21X_3 + 55,00X_4 - 27,92X_5 + 73,54X_6 + 1401X_1^2 - 213,5X_2^2 - 359,4X_3^2 - 656,3X_4^2 + 791,7X_5^2 - 140,6X_6^2 + 93,75X_1X_2 - 177,1X_1X_3 - 427,1X_1X_4 - 697,9X_1X_5 - 114,6X_1X_6, \quad (8)$$

For cement with limestone addition the maximum increase in compressive strength at the age of 28 days is achieved with the addition of TIPA and melassa in the dosage of 0.08 %.

Regression equations for compressive strength characteristics at the age of 1 and 28 days were obtained.

Где: X_1 – ТЭА, X_2 – ДЭИПА, X_3 – ТИПА, X_4 – тиоционат натрия, X_5 – глицерин, X_6 – меласса

Установлены закономерности совместного влияния химических добавок на свойства цемента с добавкой известняка (рисунок 7).

Where: X_1 - TEA, X_2 - DEIPA, X_3 - TIPA, X_4 - sodium thiocionate, X_5 - glycerol, X_6 - melassa

The patterns of joint influence of chemical additives on the properties of cement with limestone addition were established (Figure 7).

РИСУНОК 7

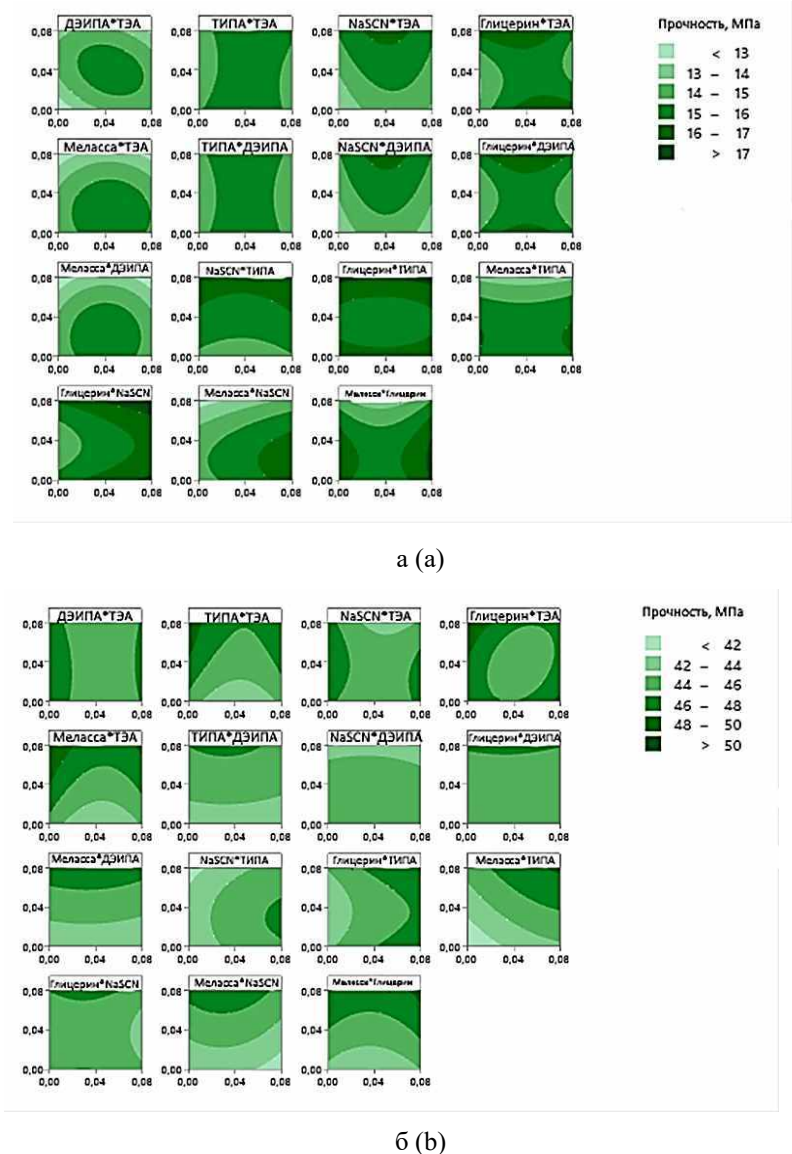
ДИАГРАММЫ ВЛИЯНИЯ ИЗУЧЕННЫХ ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА СВОЙСТВА ЦЕМЕНТА ЦЕМ II/B-I 32,5 N

Время твердения: а – 1 сут, б – 28 сут

Figure 7

Diagrams of influence of studied chemical compounds on properties of cement CEM II/B-I 32.5 N

Hardening time: a - 1 day, b - 28 days



Третьим изученным цементом является цемент ЦЕМ II/B-Ш 32,5 Н, полученный путем совместного измельчения клинкера, гипса и гранулированного доменного шлака. Количество минеральной добавки составляло 20 % от общей массы цемента. Подготовка и дальнейшее формирование образцов проводилось, как и в предыдущих исследованиях.

Получены результаты по прочности образцов балочек в возрасте 1-7-28 сут (рисунок 8). В ранние сроки твердения контрольный образец характеризуется прочностью равной 11 МПа. Введение в состав цемента добавок под номерами № 2 ($R_{сж}=10,3$ МПа) и № 9 ($R_{сж}=5,7$ МПа) приводит к снижению показателей. Образцы № 6, № 10, № 14 и № 17 характеризуются аналогичной прочностью, что и контрольный образец. Наибольшей прочностью в возрасте 1 сут характеризуются образцы № 3 ($R_{сж}=16,3$ МПа), № 5 ($R_{сж}=16,8$ МПа), № 7 ($R_{сж}=16,9$ МПа) и № 15 ($R_{сж}=16$ МПа). В возрасте 28 сут наибольшей прочностью на

The third cement studied is cement CEM II/B-SH 32.5 N, obtained by joint grinding of clinker, gypsum and granulated blast furnace slag. The amount of mineral admixture was 20 % of the total mass of cement. Preparation and further formation of samples was carried out as in previous studies.

The results on the strength of beam specimens at the age of 1-7-28 days were obtained (Figure 8). In early terms of hardening the control sample is characterized by strength equal to 11 MPa. The introduction of additives numbered No. 2 ($R = 10.3$ MPa) and No. 9 ($R = 5.7$ MPa) into the cement composition leads to a decrease in the values. Samples No. 6, No. 10, No. 14 and No. 17 are characterized by similar strength as the control sample. The highest strength at the age of 1 day is characterized by samples No. 3 ($R = 16.3$ MPa), No. 5 ($R = 16.8$ MPa), No. 7 ($R = 16.9$ MPa) and No. 15 ($R = 16$ MPa). At the age of 28 days, the greatest compressive strength is characterized

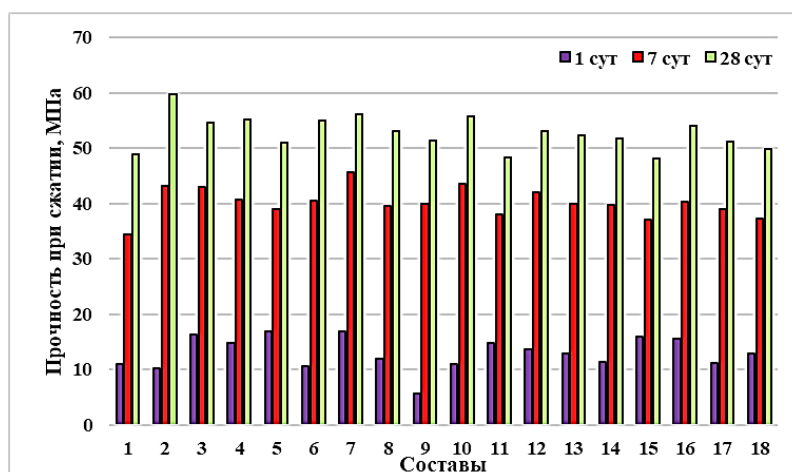
сжатие характеризуется образец № 2 ($R_{сж}=59,8$ МПа против прочности контрольного образца $R_{сж}=48,9$ МПа). Образцы № 5, № 9, № 11, № 15 и № 18 характеризуются аналогичной прочностью, что и контрольный образец. Стоит отметить, что в случае применения шлака часть образцов характеризуются меньшей прочностью, чем контрольный образец (№ 1). В данном случае это явление связано с двумя факторами: первый фактор – удельная поверхность полученного цемента оказалась ниже, чем у цемента с добавлением извести, второй фактор – в начале гидратации шлакового цемента сначала образуются высокоосновные гидросиликаты кальция, которые в последующем перекристаллизуются в низкоосновные силикаты, характеризующиеся большей прочностью.

РИСУНОК 8

ПРОЧНОСТЬ ПРИ СЖАТИИ ОБРАЗЦОВ ЦЕМЕНТА ЦЕМ II/B-Ш 32,5 Н

Figure 4

Compressive strength of cement samples ЦЕМ II/B-SH 32.5 N



Изучение влияния химических добавок на свойства цемента с добавкой гранулированного доменного шлака показало, что в начальные сроки гидратации (рисунок 9, а) повышение прочности происходит при введении ТЭА, ДЭИПА и тиоционата натрия в дозировке до 0,04 %. Дальнейшее увеличение дозировки химических добавок негативно сказывается на прочностных характеристиках цемента. Введение ТИПА и мелассы в любой дозировке также приводит к уменьшению изучаемого параметра.

В возрасте 28 сут твердения для данного типа цемента увеличение прочности на сжатие наблюдается при введении ТИПА и тиоционата натрия (до 0,04% от массы цемента), а также при введении мелассы. Причем при введении последней, увеличение прочности наблюдается прямопропорционально повышению ее дозировки (рисунок 9, б).

Ниже представлены уравнения регрессии для прочностных характеристик шлакового цемента в возрасте 1 и 28 сут, полученные на основании проведенных исследований.

$$F(1 \text{ сут}) = 11,00 + 143,8X_1 + 68,75X_2 - 67,08X_3 + 40,21X_4 + 30,00X_5 + 40,62X_6 - 708,3X_1^2 - 375,0X_2^2 + 479,2X_3^2 - 213,5X_4^2 + 270,8X_5^2 - 619,8X_6^2 - 739,6X_1X_2 + 239,6X_1X_3 - 31,25X_1X_4 - 697,9X_1X_5 - 1094X_1X_6, \quad (9)$$

$$F(28 \text{ сут}) = 48,90 - 11,67X_1 - 51,67X_2 + 3,333X_3 + 90,83X_4 + 54,58X_5 + 198,3X_6 + 453,1X_1^2 + 281,2X_2^2 - 343,7X_3^2 - 968,8X_4^2 - 687,5X_5^2 - 1031X_6^2 + 890,6X_1X_2 + 1266X_1X_3 - 359,4X_1X_4 - 921,9X_1X_5 - 1734X_1X_6 \quad (10)$$

Где: X_1 – ТЭА, X_2 – ДЭИПА, X_3 – ТИПА, X_4 – тиоционат натрия, X_5 – глицерин, X_6 – меласса

Аналогично с предыдущими исследованиями, для цемента ЦЕМ II/B-Ш 32,5 Н были получены зависимости совместного влияния химических соединений на

by sample No. 2 ($R = 59.8$ MPa against the strength of the control sample $R = 48.9$ MPa). Samples No. 5, No. 9, No. 11, No. 15 and No. 18 are characterized by similar strength as the control sample. When slag was added, some of the samples are characterized by lower strength than the control sample (No. 1). This phenomenon is associated with two factors: the first factor - the specific surface of the obtained cement was lower than that of cement with the addition of slag, the second factor - at the beginning of hydration of slag cement first formed high-basic calcium hydrosilicates, which are subsequently recrystallized into low-basic silicates characterized by higher strength.

The study of the influence of chemical additives on the properties of cement with the addition of granulated blast furnace slag showed that in the initial terms of hydration (Figure 9, a) the strength increase occurs with the introduction of TEA, DEIPA and sodium thiocionate at a dosage of up to 0.04 %. Further increase in the dosage of chemical additives negatively affects the strength characteristics of cement. The introduction of TIPA and molasses in any dosage also leads to a decrease in the studied parameter.

At the age of 28 days of curing for this type of cement, the increase in compressive strength is observed with the introduction of TIPA and sodium thiocionate (up to 0.04% of cement weight), as well as with the introduction of molasses. Moreover, with the introduction of the latter, the increase in strength is observed in direct proportion to the increase in its dosage (Figure 9, b).

Regression equations for the strength characteristics of slag cement at the age of 1 and 28 days, obtained on the basis of the conducted research, are presented below.

Where: X_1 - TEA, X_2 - DEIPA, X_3 - TIPA, X_4 - sodium thiocionate, X_5 - glycerol, X_6 - melassa

Similarly to the previous studies, for cement ЦЕМ II/B-SH 32.5 N, the dependences of the joint effect of chemical

прочностные характеристики при сжатии в возрасте 1 и 28 сут твердения (рисунок 10).

compounds on compressive strength characteristics at the age of 1 and 28 days of curing were obtained (Figure 10).

РИСУНОК 10

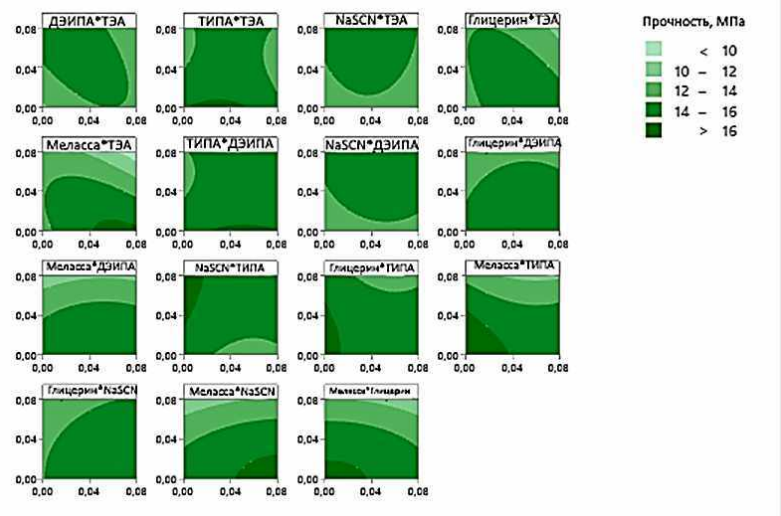
ДИАГРАММЫ ВЛИЯНИЯ ИЗУЧЕННЫХ ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА СВОЙСТВА ЦЕМЕНТА ЦЕМ II/B-III 32,5 N

Время твердения: а – 1 сут, б – 28 сут

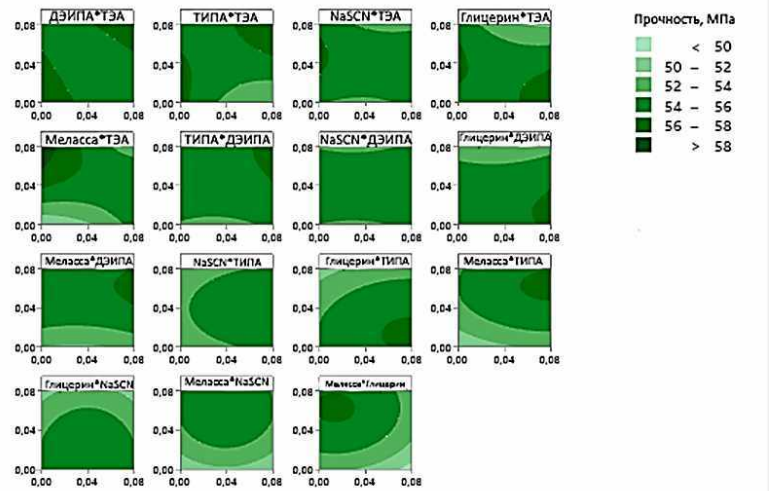
Figure 7

Diagrams of influence of studied chemical compounds on properties of cement CEM II/B-SH 32.5 N

Hardening time: a - 1 day, b - 28 days



а (a)



б (b)

Закключение

Изучение влияния шести различных химических соединений, которые широко используются в цементной промышленности, на свойства различных типов цемента, с помощью математического планирования эксперимента по методу Тагути, показало, что в зависимости от минералогического состава и используемых активных минеральных добавок, данные химические соединения – добавки модификаторы по-разному влияют на прочностные характеристики цементов.

Так, применение триэтаноламина повышает начальную прочность цементов за счет ускорения процессов массопереноса ионов Ca^{2+} с поверхности клинкерных минералов за счет образования Ca^{2+} -ТЭА комплексов. Максимальный эффект от введения добавки наблюдается для цементов с высоким содержанием C_3A в своем составе.

Применение триизопропаноламина эффективнее всего для цементов с высоким содержанием минерала C_4AF , так как при его гидратации образуются труднорастворимые алюмоферриты кальция, блокирующие доступ воды для

Conclusion

The effect of six different chemical compounds which are widely used in cement industry has been studied. The properties of different types of cement are determined, using mathematical planning of experiment by Taguchi method. It is shown that depending on the mineralogical composition of clinker and active mineral additives used, these chemical compounds - additive modifiers have a different effect on the strength characteristics of cements.

The use of triethanolamine increases the initial strength of cements by accelerating the mass transfer of Ca^{2+} ions from the surface of clinker minerals due to the formation of Ca^{2+} -TEA complexes. The maximum effect of the additive is observed for cements with a high content of C_3A in their composition.

The use of triisopropanolamine is most effective for cements with a high content of C_4AF mineral, since during its hydration hard-to-soluble calcium aluminoferrites are formed, blocking water access for further hydration of clinker minerals. Introduction of TIPA increases the

дальнейшей гидратации клинкерных минералов. Введение в состав ТИПА увеличивает растворимость алумоферритов кальция, тем самым ускоряя процессы гидратации и увеличивая ее степень.

Введение в цемент диэтанализопропаноламина позволяет влиять на процессы гидратации минералов C_3A и C_4AF , но в меньшей степени, чем при введении триэтаноламина и триизопропаноламина, так как содержит в себе два радикала этанола и один радикал изопропанола.

Вне зависимости от минералогического состава цементов, введение тиоционата натрия оказывает положительное влияние на прочность цементов за счет увеличения содержания ионов кальция в системе, что приводит к повышению растворимости минералов и как следствие – снижению гелевой и капиллярной пористости цементного камня.

Глицерин благоприятно влияет на прочностные характеристики цементов за счет образования растворимых глицератов кальция, что выводит $Ca(OH)_2$ из зоны проведения химической реакции, тем самым повышается степень гидратации трехкальциевого силиката, и создаются условия для образования низкоосновных гидросиликатов кальция.

Модификация цемента с помощью карбогидратов (мелассы) обуславливает снижение начальной прочности, но увеличивает прочность в более поздние сроки за счет того, что молекулы мелассы, адсорбируясь на поверхности частиц клинкерных минералов, создают гидратную оболочку, обладающую водоудерживающей способностью – вода из гидратной оболочки расходуется на достижение более полной гидратации минералов.

Использование математического планирования эксперимента по методу Тагути позволяет изучить влияние большого числа химических соединений на свойства цемента. На основании данного метода можно подбирать состав модифицирующей добавки в зависимости от предъявляемых требований к характеристикам цемента и изделиям на его основе.

Выводы

1. Методом математического планирования эксперимента Тагути по методике определения целевого значения «больше-лучше» изучено влияние триэтаноламина, диэтанализопропаноламина, триизопропаноламина, тиоционата натрия, глицерина и мелассы на свойства цемента различного минералогического и химического состава.

2. Определено, что для цемента ЦЕМ 0 42,5 Н (цемента без добавок), наибольший вклад в раннюю прочность вносит комплексное применение ДЭИПА и тиоционата натрия, поскольку данные химические добавки модификаторы способствуют ускорению процессов гидратации. Так, комплексная добавка № 11 повышает раннюю прочность цемента с 11,1 МПа до 21,4 МПа. В возрасте 28 сут твердения наибольший вклад в прочность вносят ДЭИПА, ТИПА и меласса (образец № 2, прочность повышается с 50,1 до 65,3 МПа).

3. Для цемента с добавкой известняка ЦЕМ II/B-I повышение ранней прочности происходит при введении ТЭА, ДЭИПА, тиоционата натрия и мелассы (образец №3, увеличение прочности на 6 МПа по сравнению с контрольным образцом). В возрасте 28 сут наибольший эффект достигается только добавлением ТИПА и мелассы (образец № 2, увеличение прочности с 41,2 до 52,8 МПа).

4. Изучение цемента с добавкой шлака ЦЕМ II/B-III показало, что увеличение ранней прочности происходит в

solubility of calcium aluminoferrites, thereby accelerating the hydration process and increasing its degree.

Introduction of diethanol isopropanolamine into cement allows to influence the hydration processes of C_3A and C_4AF minerals, but to a lesser extent than at introduction of triethanolamine and triisopropanolamine, as it contains two ethanol radicals and one isopropanol radical.

Regardless of the mineralogical composition of cements, the introduction of sodium thiocyanate has a positive effect on the strength of cements by increasing the content of calcium ions in the system, which leads to an increase in the solubility of minerals and as a consequence – a decrease in gel and capillary porosity of cement stone.

The glycerine favorably affects the strength characteristics of cements due to the formation of soluble calcium glycerates, which removes $Ca(OH)_2$ from the zone of the chemical reaction, thereby increasing the degree of hydration of three-calcium silicate, and creating conditions for the formation of low-basic calcium hydrosilicates.

Modification of cement with the help of carbs (melassa) causes decrease of initial strength, but increases strength in later terms due to the fact that melassa molecules, adsorbed on the surface of clinker mineral particles, create a hydrate shell with water-holding capacity – water from the hydrate shell is used to achieve more complete hydration of minerals.

The use of mathematical planning of experiment by Taguchi method allows to study the influence of a large number of chemical compounds on cement properties. On the basis of this method it is possible to select the composition of modifying additive depending on the requirements to the characteristics of cement and products based on it.

The Findings are

1. The influence of triethanolamine, diethanolizopropanoamine, triisopropanolamine, sodium thiocyanate, glycerol and molasses on the properties of cement of different mineralogical and chemical composition was studied by the method of mathematical planning of Taguchi experiment.

2 It was determined that for cement CEM 0 42.5 H (cement without additives), the greatest contribution to early strength is made by the complex application of DEIPA and sodium thiocionate, because these chemical additives modifiers contribute to the acceleration of hydration processes. Thus, complex additive No. 11 increases the early strength of cement from 11.1 MPa to 21.4 MPa. At the age of 28 days of curing, the greatest contribution to strength is made by DEIPA, TIPA and molasses (sample No. 2, strength increases from 50.1 to 65.3 MPa).

3. For cement with CEM II/B-I limestone addition, the increase in early strength occurs with the addition of TEA, DEIPA, sodium thiocyanate and molasses (sample No. 3, strength increase by 6 MPa compared to the control sample). At the age of 28 days, the greatest effect is achieved only by the addition of DEIPA and molasses (sample No. 2, strength increase from 41.2 to 52.8 MPa).

4 The study of cement with the addition of CEM II/B-SH slag showed that the increase in early strength occurs in the presence of TEA, DEIPA and sodium thiocionate (samples № 3, № 5 and № 7, the increase in strength by 5 MPa), and the increase in final strength is achieved by the

присутствии ТЕА, ДЭИПА и тиоцианат натрия (образцы № 3, № 5 и № 7, повышение прочности на 5 МПа), а увеличение конечной прочности достигается путем введения в состав ТИПА, тиоцианат натрия и мелассы (образец № 2, $R_{сж} = 9,8$ МПа против $R_{сж} = 8,9$ МПа у контрольного образца).

5. На основании обработки полученных экспериментальных данных были составлены уравнения регрессии изменения прочностных показателей в возрасте 1 и 28 сут твердения, с помощью которых математически можно рассчитать теоретическую прочность цемента при применении тех или иных химических соединений – модификаторов качества в различных дозировках.

6. Анализ полученных результатов показывает, что применение метода планирования эксперимента Тагути эффективно для разработки состава комплексных добавок, повышающих прочностные характеристики цементов на ранних и конечных этапах твердения.

Литература:

1. Ермолина Л., Пронина Н., Мельникова Д. Промышленность строительных материалов в условиях новой экономической реальности. *Технические науки. Строительство и архитектура*. **2023**. Т.21. №2. С. 38-44.
2. Gan C., Yu J., Zhao W., Fan Y. Big data industry development and carbon dioxide emissions: A quasi-natural experiment. *Journal of Cleaner Production*. **2023**. Vol. 422. 138590.
3. Sinkhonde D, Bezabih T. On the computational evaluation of carbon dioxide emissions of concrete mixes incorporating waste materials: A strength-based approach. *Cleaner Waste Systems*. **2024**. Vol. 8. 100149.
4. Harrison A., Winter N., Taylor H. Microstructure and microchemistry of slag cement pastes // *Mater Res Soc Symp Proc*. **1986**. P. 85–185.
5. Jianfeng W., Dongmin W., Duanle L., Guanbao T., Cheng D. The Theoretical Research on Development Direction of Cement Grinding Aids. *Advanced Materials Research*. **2013**. Vol. 668. P. 269-273.
6. Assaad J., Issa C. Effect of clinker grinding aids on flow of cement-based materials. *Cement and Concrete Research*. **2014**. Vol. 63. P. 23-31.
7. Toprak N., Benzer A., Karahan C., Zencirci E. Effects of grinding aid dosage on circuit performance and cement fineness. *Construction and Building Materials*. **2020**. Vol. 265. P. 155-162.
8. Shakhova L., Luginina I., Cherkasov R. Intensification of Cement Grinding with Apply Grinding Aids with Modify Effect. *Modern Applied Science*. **2014**. Vol. 8. P. 296-305.
9. Zhao J., Dongmin W., Xueguang W., Shucong L., Hui L. Effect of Grinding Aids on the Particles Characteristics of Cement and Analysis of Action Mechanism. *Advanced Materials Research*. **2014**. Vol. 946. P. 1404-1408.
10. Qing C., Zhendong T. Influences of composite grinding aids on grinding efficiency and performances of cement. *Conference on Materials for Renewable Energy & Environment*. **2011**. 237-241.
11. Haiyan L., Yongfu Y., Yujiang W. Study on Grinding Aids of Different Organic Group. *Advanced Materials Research*. **2012**. Vol. 476-478. P. 1702-1708.
12. Haoxin L., Zhengwu J., Xiaojie Y., Long Y., Guofang Z., Jianguo W., XiangYong L. Sustainable Resource Opportunity for Cane Molasses: Use of Cane Molasses as a Grinding Aid in the Production of Portland Cement. *Journal of Cleaner Production*. **2015**. Vol. 93. P. 56-64.
13. Prziwara P., Kwade A. Grinding aids for dry fine grinding processes – Part I: Mechanism of action and lab-scale grinding. *Powder Technology*. **2020**. Vol. 375. P. 140-160.

introduction of TIPA, sodium thiocyanate and molasses (sample № 2, $R = 9.8$ MPa vs. $R = 8.9$ MPa in the control sample).

5. On the basis of processing of the obtained experimental data the regression equations of change of strength indices at the age of 1 and 28 days of curing were made, with the help of which it is possible to calculate mathematically the theoretical strength of cement at application of these or those chemical compounds - quality modifiers in different dosages.

6. The analysis of the obtained results shows that the application of Taguchi experiment planning method is effective for the development of complex additives that increase the strength characteristics of cements at the early and final stages of hardening.

References:

1. Ermolina L., Pronina M., Melnikova D. The construction materials industry in the context of a new economic reality. *Technical sciences. Construction and architecture*. **2023**. Vol. 21. №2. P. 38-44.
2. Gan C., Yu J., Zhao W., Fan Y. Big data industry development and carbon dioxide emissions: A quasi-natural experiment. *Journal of Cleaner Production*. **2023**. Vol. 422. 138590.
3. Sinkhonde D, Bezabih T. On the computational evaluation of carbon dioxide emissions of concrete mixes incorporating waste materials: A strength-based approach. *Cleaner Waste Systems*. **2024**. Vol. 8. 100149.
4. Harrison A., Winter N., Taylor H. Microstructure and microchemistry of slag cement pastes // *Mater Res Soc Symp Proc*. **1986**. P. 85–185.
5. Jianfeng W., Dongmin W., Duanle L., Guanbao T., Cheng D. The Theoretical Research on Development Direction of Cement Grinding Aids. *Advanced Materials Research*. **2013**. Vol. 668. P. 269-273.
6. Assaad J., Issa C. Effect of clinker grinding aids on flow of cement-based materials. *Cement and Concrete Research*. **2014**. Vol. 63. P. 23-31.
7. Toprak N., Benzer A., Karahan C., Zencirci E. Effects of grinding aid dosage on circuit performance and cement fineness. *Construction and Building Materials*. **2020**. Vol. 265. P. 155-162.
8. Shakhova L., Luginina I., Cherkasov R. Intensification of Cement Grinding with Apply Grinding Aids with Modify Effect. *Modern Applied Science*. **2014**. Vol. 8. P. 296-305.
9. Zhao J., Dongmin W., Xueguang W., Shucong L., Hui L. Effect of Grinding Aids on the Particles Characteristics of Cement and Analysis of Action Mechanism. *Advanced Materials Research*. **2014**. Vol. 946. P. 1404-1408.
10. Qing C., Zhendong T. Influences of composite grinding aids on grinding efficiency and performances of cement. *Conference on Materials for Renewable Energy & Environment*. **2011**. P. 237-241.
11. Haiyan L., Yongfu Y., Yujiang W. Study on Grinding Aids of Different Organic Group. *Advanced Materials Research*. **2012**. Vol. 476-478. P. 1702-1708.
12. Haoxin L., Zhengwu J., Xiaojie Y., Long Y., Guofang Z., Jianguo W., XiangYong L. Sustainable Resource Opportunity for Cane Molasses: Use of Cane Molasses as a Grinding Aid in the Production of Portland Cement. *Journal of Cleaner Production*. **2015**. Vol. 93. P. 56-64.
13. Prziwara P., Kwade A. Grinding aids for dry fine grinding processes – Part I: Mechanism of action and lab-scale grinding. *Powder Technology*. **2020**. Vol. 375. P. 140-160.

14. Shihua H., Binghua L., Xinyong Y. Review on research of cement grinding aids and certain problems. *Key Engineering Materials*. **2017**. Vol. 753. P. 295-299.
15. Assaad J., Issa C. Rheological properties of cement pastes containing amine- and glycol-based grinding aids. *Advances in Cement Research*. **2015**. Vol. 27. P. 28-41.
16. Yan H., Shuhua L., Qi L., Wenbin L., Mingfeng X. Influence of PCE-type GA on cement hydration performances. *Construction and Building Materials*. **2021**. Vol. 302. P. 328-339.
17. ГОСТ 6139 – 2004 Песок для испытаний цемента. Технические условия. – М.: Стандартинформ. **2004**. 22с.
18. Урбанов А., Потапова Е. Добавки-модификаторы для повышения эксплуатационных свойств цементов. *Химия и химическая технология в XXI веке*. **2024**. Т1. С. 106-107.
19. Gonzalez-Panicello L., Palacios M. Influence of DEIPA and TIPA on the hydration and microstructure of model cements. *Journal of Building Engineering*. **2020**. Vol. 82. 108242.
20. Zhiqiang X., Weifeng L., Jinfeng S., Yueyang H. Hydration of Portland cement with alkanolamines by thermal analysis. *Hydration of Portland cement with alkanolamines by thermal analysis*. **2018**. Vol. 131. P. 37-47.
14. Shihua H., Binghua L., Xinyong Y. Review on research of cement grinding aids and certain problems. *Key Engineering Materials*. **2017**. Vol. 753. P. 295-299.
15. Assaad J., Issa C. Rheological properties of cement pastes containing amine- and glycol-based grinding aids. *Advances in Cement Research*. **2015**. Vol. 27. P. 28-41.
16. Yan H., Shuhua L., Qi L., Wenbin L., Mingfeng X. Influence of PCE-type GA on cement hydration performances. *Construction and Building Materials*. **2021**. Vol. 302. P. 328-339.
17. GOST 6139 – 2004 Sand for cement tests. Technical conditionals. – М.: Стандартинформ. **2004**. P.22.
18. Urbanov A., Potapova E. Additives-modifiers to improve the performance properties of cements. *Chemistry and Chemical Technology in XXI century*. **2024**. Vol. 1. P. 106-107.
19. Gonzalez-Panicello L., Palacios M. Influence of DEIPA and TIPA on the hydration and microstructure of model cements. *Journal of Building Engineering*. **2020**. Vol. 82. 108242.
20. Zhiqiang X., Weifeng L., Jinfeng S., Yueyang H. Hydration of Portland cement with alkanolamines by thermal analysis. *Hydration of Portland cement with alkanolamines by thermal analysis*. **2018**. Vol. 131. P. 37-47.

Урбанов Андрей Витальевич – аспирант факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов, РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.
E-mail: urbanov.andrey@ru.sika.com (автор для связи)

Потапова Екатерина Николаевна – д.т.н., профессор кафедры химической технологии композиционных и вяжущих материалов, РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.
E-mail: potapova.e.n@muctr.ru.

Бурвикова Юлиана Николаевна – научный сотрудник научно-консультационного отдела Федеральное государственное автономное учреждение «Научно-исследовательский институт «Центр экологической промышленной политики».
E-mail: u.burvikova@eipc.center

Вклад авторов: Урбанов А.В. – разработка методик, обработка материала, написание статьи; Потапова Е.Н. – научное руководство, научное редактирование статьи; Бурвикова Ю.Н. – разработка методик, обработка материала, написание статьи.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Urbanov Andrew Vitalievich - graduate student at the Faculty of Technology of Inorganic Substances and High-temperature Materials, D. I. Mendeleev Russian State Technical University, Russia, Moscow. E-mail: urbanov.andrey@ru.sika.com (author for contact)

Potapova Ekaterina Nikolaevna - Doctor of Technical Sciences, Professor of the Department of Chemical Technology of Composite and Binding Materials, D. I. Mendeleev Russian State Technical University, Moscow, Russia.
E-mail: potapova.e.n@muctr.ru.

Burvikova Juliana Nikolaevna – Researcher at the Scientific Advisory the Department of the Federal State Autonomous Institution "Scientific Research Institute "Center for Environmental Industrial Policy". E-mail: u.burvikova@eipc.center

Contribution of the authors: Urbanov A.V. – development of methods, processing of material, writing an article; Potapova E.N. – scientific guidance, scientific editing of the article; Burvikova J.N. – development of methods, processing of material, writing an article.

The authors declare that there is no conflict of interest.