

ВИКОРИСТАННЯ ЛУЖНОГО ПРИСКОРЮВАЧА НА ОСНОВІ АЛЮМІНАТУ НАТРІЮ В ТЕХНОЛОГІЇ БЕТОНУ

© Камінський А. Т., 2019

Розглянуто використання лужних прискорювачів тверднення у будівництві. Досліджено вплив лужного прискорювача тверднення на основі алюмінату натрію (ЛАН) на фізико-механічні властивості дрібнозернистих бетонів. Методом математичного планування експерименту встановлено, що оптимальний вміст алюмінату натрію (1,5 мас. %) та суперпластифікатора полікарбоксилатного типу ПКС (1,0 мас. %) забезпечує одержання бетону на основі композиційного портландцементу ПЦ ІІ/Б-К(Ш-П-В)-400Р-Н з високою ранньою міцністю. Методом рентгенофазового аналізу досліджено продукти взаємодії в системі $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -ЛАН – $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ і встановлено наявність інтенсивних рефлексів еtringіту. Показано, що введенням прискорювача на основі алюмінату натрію до складу бетонів можна прискорити їх тверднення та підвищити ранню міцність, а з використанням композиційного цементу – покращити експлуатаційні властивості. Показано, що лужний прискорювач на основі алюмінату натрію створює можливості одержання безсадкових бетонів і розчинів для торкретування, а також швидкого виконання ремонтних і відновлювальних робіт.

Ключові слова: лужний прискорювач, алюмінат натрію, композиційний портландцемент, полікарбоксилатний суперпластифікатор.

A. T. Kaminsky

Lviv Polytechnic National University
Department of Building Production

THE USE OF ALKALINE ACCELERATOR BASED ON SODIUM ALUMINATE IN CONCRETE TECHNOLOGY

© Kaminsky A. T., 2019

The article considers the use of alkaline accelerators of hardening in the construction industry. The influence of alkaline accelerator on the basis of sodium aluminate on the physical and mechanical properties of fine-grained concrete has been investigated. It has been shown that the including of alkali accelerator of hardening Na $[\text{Al}(\text{OH})_4]$ leads to an increase in water consumption and reducing the strength of the binding agent in the all terms of hardening. The method of mathematical planning of the experiment determined that an optimum content of 1.5 mas.% of aluminum-containing alkaline accelerator and 1 mas.% superplasticizer of polycarboxylate type PCE ensures the production of fine-grained concrete with high early strength. Due to experimental researches was determined that optimal content of Na $[\text{Al}(\text{OH})_4]$ – 1.5 % and PCE – 1 % provides the production of modified concrete with high early strength – after 1 day flexural strength – 4.7 MPa, compressive strength – 15.9 MPa. It has been shown that the introduction of an accelerator based on aluminate and PCE leads to an acceleration of hydration for 5 hours and a decrease in temperature to 60 °C. It has been shown that the mechanism of action of sodium aluminate in the cement system consists in the rapid formation of the product of hydration of the ettringite. The system of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Na $[\text{Al}(\text{OH})_4]$ – $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ was investigated by the method of X-ray diffraction analysis and it was determined the presence of intense reflexes of ettringite. The introduction of an alkaline

accelerator based on sodium aluminate into the composition of concrete allows them to accelerate their hardening and increase the early strength, and the use of composite cement – provides improved operational properties. Using of alkaline accelerator based on sodium aluminate in concrete technology creates the possibility of obtaining sprayed concrete and mortars for gunning, and also the rapid implementation of repair and renovation works.

Key words: alkaline accelerator, sodium aluminate, Portland composite cement, polycarboxylate superplasticizer.

Вступ. Розроблення інноваційних будівельних матеріалів є одним із пріоритетних завдань технологічного та економічного розвитку в галузі будівництва. Сьогодні висока швидкість будівництва, швидке виконання ремонтних робіт, а також торкретування, цементування свердловин, ремонт доріг потребують застосування бетонів і будівельних розчинів із прискореним наростанням ранньої міцності. З іншого боку, такі будівельні матеріали повинні характеризуватись покращеними експлуатаційними властивостями, зокрема підвищеною водонепроникністю та корозійною стійкістю. Одним з методів регулювання тверднення бетонів, а також збільшення їх ранньої міцності є застосування прискорювачів на основі алюмінату натрію [1, 2]. Застосування лужного активатора на основі алюмінату натрію прискорює терміни тверднення розчинів, а отже. Пришвидшує виконання ремонтних і відновлювальних робіт. Тому розроблення модифікованих спеціальних бетонів і розчинів з прискореною кінетикою набирання ранньої міцності та дослідження їх властивостей визначає актуальність роботи.

Огляд наукових джерел і публікацій (аналіз останніх досліджень). За останні роки у зв'язку із поглибленою спеціалізацією будівельних робіт зросли потреби ринку в хімічних добавках, що дозволяють забезпечити необхідний рівень властивостей цементних розчинів і бетонів спеціального призначення (швидкотверднучих, високоміцних, ремонтних, гідроізоляційних, тампонажних і т. д.) [3, 4]. Із різних типів хімічних функціональних добавок слід виділити модифікатори, що регулюють процес тверднення цементних систем – прискорювачі тужавіння і тверднення. Традиційними ефективними прискорювачами твердіння портландцементу є хлорид кальцію і солі лужних металів. Однак, добавки, що містять іони хлору, сьогодні мають обмежене застосування, оскільки хлор-іон сприяє корозії арматури. Слід також зазначити, що лужні прискорювачі у певних умовах можуть спричиняти руйнування бетону завдяки їх взаємодії з активним кремнеземом заповнювача [5]. Крім цього, лужні прискорювачі тужавіння часто знижують кінцеву міцність бетонів. Тому проблема пошуку і розроблення ефективних добавок-прискорювачів тверднення є особливо актуальною.

Серед перспективних класів прискорювачів тверднення цементних систем можна виділити добавки нового покоління на основі активних оксидів-гідроксидів алюмінію. Вплив добавки алюмінату натрію на властивості будівельних матеріалів досліджували різні вчені [6–8]. Такі лужні прискорювачі є важливими хімічними добавками для торкрет-бетону, які дозволяють прискорити тужавіння від декількох годин до декількох хвилин. Механізм дії алюмінату натрію в цементній системі полягає у швидкому утворенні продукту гідратації гідроалюмінату кальцію (С-А-Н), який через деякий час перекристалізовується в еtringіт [1, 9].

Встановлено, що бетони, виготовлені з добавкою 3–5 мас.% алюмінату натрію, володіють підвищеною водонепроникністю. Разом з тим, при цьому спостерігається зниження міцності бетонів і будівельних розчинів. Водночас введення прискорювача на основі алюмінату натрію значно знижує водовідділення у будівельних розчинах та бетонних сумішах і не спричиняє корозії арматури. Введення підвищеної кількості алюмінатного компонента до складу цементу призводить до різкого підвищення водопотреби в'язучого [7]. Такі технологічні особливості можна використати для систем, де необхідні підвищені значення В/Ц з погляду технологічності виробничого процесу та збереження достатньої кількості води для нормального протікання процесів гідратації, зокрема у складі ремонтних матеріалів, також для цементних розчинів, призначених для транспортування, заливання та перекачування. Водночас такі матеріали повинні характеризуватись

водонепроникністю, що сприяє підвищенню морозостійкості бетонів і будівельних розчинів. Тому для зниження водопотреби сумішей і досягнення їх високої текучості доцільно застосовувати, в комплексі з лужними прискорювачами тверднення на основі алюмінату натрію, суперпластифікатори полікарбоксилатного типу (ПКС). З іншого боку, вплив агресивного навколишнього середовища може призвести до швидкого руйнування будівельних конструкцій, тому доцільно розробляти бетони і ремонтні розчини з використанням композиційних цементів з підвищеним вмістом мінеральних добавок та наповнювачів [5, 10]. Для досягнення високих технологічних і технічних ефектів при одержанні безусадкових бетонів і будівельних розчинів з підвищеними експлуатаційними властивостями для швидкого виконання ремонтних і відновлювальних робіт виникає необхідність дослідження лужних прискорювачів на основі алюмінату натрію.

Постановка мети і задач досліджень: дослідження впливу лужного прискорювача тверднення на основі алюмінату натрію на фізико-механічні властивості дрібнозернистих бетонів.

Матеріали. Під час досліджень використано композиційний портландцемент ПЦ П/Б-К(Ш-П-В)-400Р-Н, виготовлений на основі портландцементного клінкеру виробництва ПрАТ “Івано-Франківськцемент”. Як лужні прискорювачі використано добавки: сульфат натрію Na_2SO_4 (порошок) та тетрагідроксоалюмінат натрію $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ (ЛА) (водний розчин із густиною $1,34 \text{ г/см}^3$) виробництва ТМ “Мегатрон” ТУ У 20.5-20841500-01:2018. Як модифікатор використано суперпластифікатор полікарбоксилатного типу (PCE) MasterGlenium ACE 430 (BASF).

Методика досліджень. Механічні властивості модифікованих цементних композицій визначали за чинними стандартами та загальноприйнятими методиками. Дрібнозернистий бетон готували на основі піску Жовківського родовища ($M_k=1,78$) при співвідношенні Ц: П=1:3. В/Ц змінювали для досягнення розпливу конуса на струшувальному столику із стабільними показниками в межах 113–115 мм. Дослідження проведено із застосуванням комплексу методів фізико-хімічного аналізу, зокрема рентгенівської дифрактометрії та растрової електронної мікроскопії.

Результати досліджень. Досліджено вплив добавки тетрагідроксоалюмінату натрію на терміни тужавіння композиційного портландцементу. Встановлено, що для ПЦ П/Б-К(Ш-П-В)-400Р НГТ=0,295 початок тужавіння становить 230 хв. Під час введення 1,0–2,0 мас.% лужного активатора $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ початок тужавіння прискорюється на 50–60 хв, при цьому спостерігається зростання водопотреби цементного тіста до 31,6 % для досягнення нормальної густини (рис. 1).

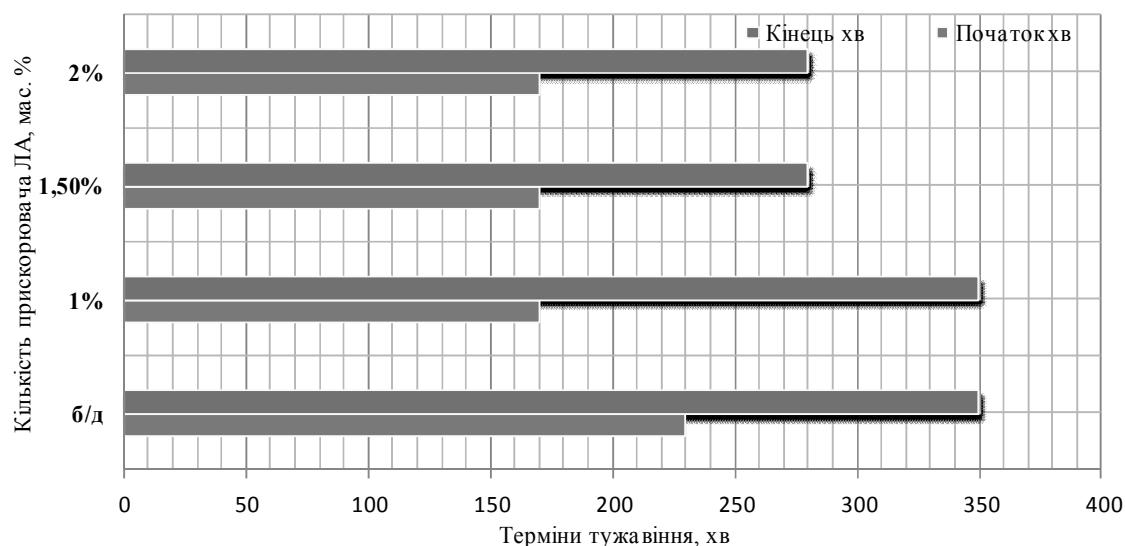


Рис. 1. Вплив лужного прискорювача на основі алюмінату натрію на терміни тужавіння композиційного портландцементу

Як видно з табл. 1, введення лужного прискорювача тверднення $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ призводить до збільшення водопотреби в'язучого і зниження міцності у всі терміни тверднення. Тому виникає необхідність застосування суперпластифікатора полікарбоксилатного типу ПКС і дослідження його впливу з лужним активатором $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ (ЛА) на міцність дрібнозернистих бетонів..

Таблиця 1

Вплив лужного прискорювача на основі алюмінату натрію на властивості композиційного портландцементу ПЦ П/Б-К(Ш-П-В)-400Р-Н (тісто 1:0)

Кількість добавки $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$, мас.%	НГТ	Терміни тужавіння, хв		Міцність на стиск, МПа, у віці, діб			
		початок	кінець	1	3	7	28
-	0,295	230	350	15,0	32,5	41,6	52,3
1,0	0,301	180	320	12,5	17,5	22,4	28,2
1,5	0,310	170	280	14,3	27,5	35,2	44,3
2,0	0,316	160	280	9,5	20,0	25,6	32,2

Досліджено вплив алюмінійвмісної добавки та полікарбоксилатного суперпластифікатора ПКС на властивості дрібнозернистого бетону (Ц: П=1:3, РК=113-115 мм) методом математичного планування експерименту. Оптимізовано базовий склад на основі композиційного портландцементу ПЦ П/Б-К(Ш-П-В)-400Р-Н з використанням двофакторного експерименту, в якому вибрано такі змінні фактори: вміст ЛА (0...3,0 мас.%) (X1) та ПКС (0...2,0 мас.%) (X2). Поверхні відгуку зміни границі міцності на згин та стиск дрібнозернистого бетону через 1 добу представлено на рис. 2, а, б. Графічна інтерпретація даних експериментально-статистичного моделювання свідчить, що оптимальний вміст ЛА становить 1,5 мас.% та ПКС – 1,0 мас.%. Оптимальний вміст комплексного модифікатора забезпечує одержання модифікованого бетону з високою ранньою міцністю – через 1 добу міцність на згин – 4,7 МПа, міцність на стиск – 15,9 МПа.

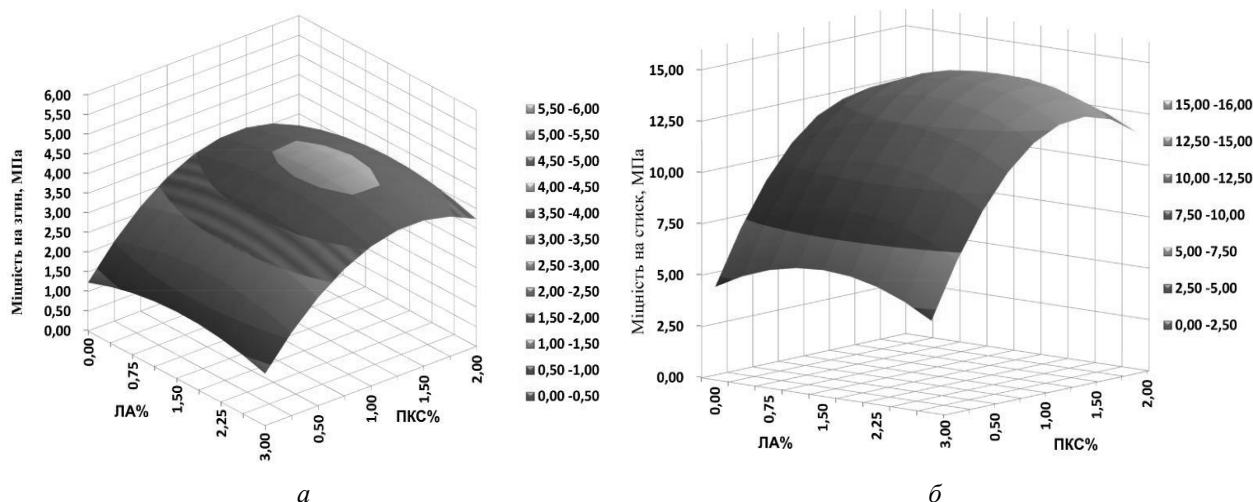


Рис. 2. Поверхні відгуку зміни границі міцності на згин (а) та стиск (б) дрібнозернистого бетону через 1 добу

Виділення теплоти під час гідратації цементного тіста змінюється залежно від виду прискорювача тверднення. Як видно з рис. 3, для композиційного портландцементу найвищої температури гідратації ($T=75^{\circ}\text{C}$) досягають через 700 хв. Введення алюмінатного прискорювача та ПКС прискорює гідратацію на 300 хв і знижує температуру на 15°C .

У присутності лужного прискорювача на основі алюмінату натрію спостерігається прискорення процесів гідратації композиційних цементних систем. Згідно з даними рентгено-фазового аналізу, на дифрактограмах через 1 добу спостерігаються незначні лінії портландиту

($d/n=0,493$; $0,263$ нм) та високої інтенсивності лінії еtringіту ($d/n=0,973$; $0,561$ нм). Слід зазначити, що під час дослідження системи $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-ЛА-CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ встановлено наявність інтенсивних рефлексів еtringіту, утворення якого визначає можливість одержання безусадкових бетонів і розчинів для торкретування, а також швидкого виконання ремонтних і відновлювальних робіт.

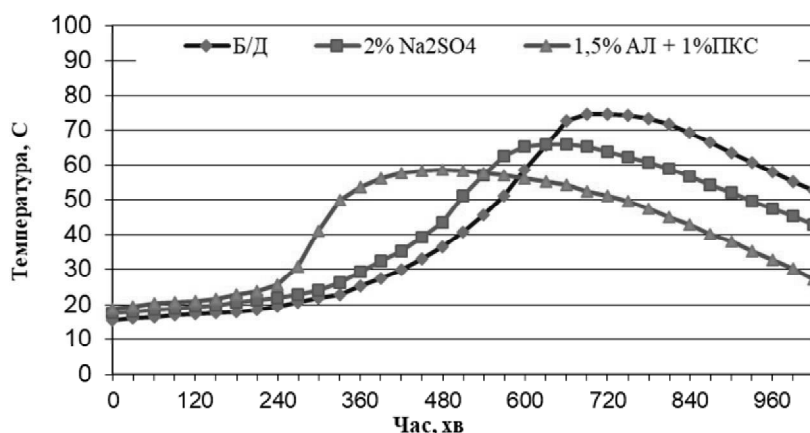


Рис. 3. Вплив лужних прискорювачів на кінетику зміни температури гідратації композиційного портландцементу ПЦ ІІ/Б-К-400Р-Н

Досліджено вплив лужних активаторів тверднення на деформації усадки дрібнозернистих бетонів на основі ПЦ ІІ/Б-К-400Р-Н. Показано (рис. 4), що для бетону на основі ПЦ ІІ/Б-К-400Р-Н деформації усадки через 2 доби і 20 діб становлять $0,25$ і $0,74$ мм/м. Із введенням добавки $1,5$ мас. % ЛА та 1 мас. % ПКС усадка зменшується до $0,06$ і $0,37$ мм/м відповідно.

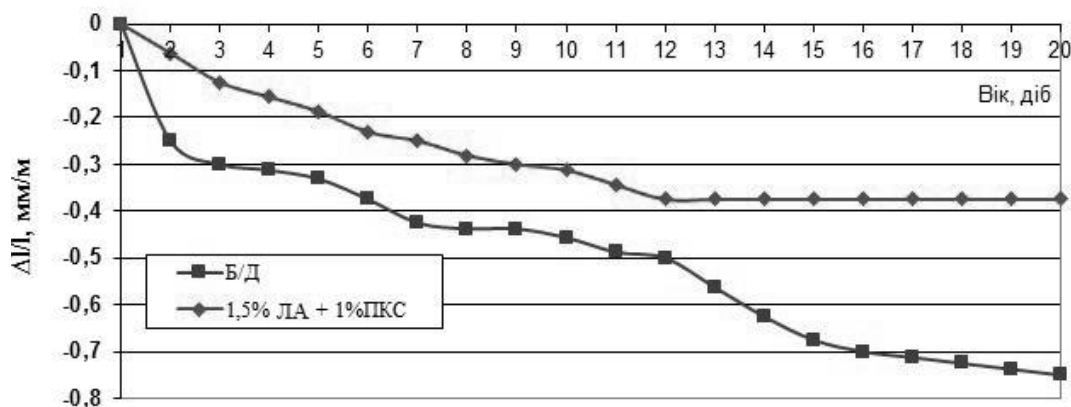


Рис. 4. Деформації усадки дрібнозернистих бетонів на основі ПЦ ІІ/Б-К-400Р-Н з лужним прискорювачем ЛА та ПКС

Лужна добавка алюмініату натрію знижує водовідділення в бетонних сумішах і будівельних розчинах і не спричиняє корозії металевої арматури через підвищення рН. Модифіковані бетони і розчини з лужною добавкою алюмініату натрію можна використовувати під час нового будівництва, торкретування, реконструкції та відновлення будівель і споруд, герметизації технічних отворів, тампонажу швів, виконання спеціальних будівельних робіт. Одночасне досягнення високої рухливості сумішей та ранньої міцності бетонів створює можливість розроблення торкрет-бетонів, які використовують для будівництва басейнів, резервуарів для рідини, зведення тунелів, мостів, покриттів в будівлях різного призначення, бетонування складних архітектурних конструкцій, посилення бетонних і залізобетонних споруд, а також закладення стиків і гідроізоляцію.

Висновок. Введення алюмінійвмісного лужного активатора до складу композиційного портландцементу ПЦ ІІ/Б-К-400Р-Н призводить до прискорення початку тужавіння, збільшення водопотреби та зменшення показників міцності. Методом математичного планування експерименту

оптимізовано кількість лужного прискорювача на основі алюмінату натрію та ПКС для виготовлення дрібнозернистих бетонів. Встановлено, що використання модифікованих композиційних портландцементів з лужними добавками на основі алюмінату натрію та ПКС дозволяє через 1 добу досягнути 35–40 % марочної міцності бетону, що є важливо для швидкого виконання ремонтних і відновлювальних робіт.

1. Xu Qi. *A model of early cement hydration with an alkaline setting accelerator* / Qi. Xu, J. Stark, F. A. Finger // *Cement international*. – 2008. – No. 1. – P. 67-74. 2. *Influence of sodium aluminate on cement hydration and concrete properties* / J. Han, K. Wang, J. Shi, Y. Wang // *Construction and Building Materials*. – 2014. – № 64. – P. 342–349. 3. Bier A. *Calcium Aluminate Cement (CAC) in Building Chemistry Formulations* / A. Bier, Amathieu // In: *Proceedings of Conchem, Düsseldorf*. – 1997. 4. *Studying the effect of nano-liquids on the operational properties of brick building structures* / T. Kropyvnytska, R. Semeniv, R. Kotiv et al. // *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. – 2018. – Vol. 5/6(95). – P. 27–32. 5. Krol M. *Beton ekspansyvny* / M. Krol, W. Tur // *Arkady, Warszawa*. – 1999. – 240 s. 6. *Characteristics of Rapid – Hardening Mortar Added with Amorphous Calcium Aluminate* / M. Morioka, T. Higuchi, A. Hori, E. Sakai // In: *Transactions Von einander lernen – Innovationen in Bauchemie und Lackchemie (in Koblenz)*. – 2008. – P. 263–271. 7. Andersen M. D. *Characterization of white Portlandcement hydration and the C–S–H structure in the presence of sodium aluminate by ^{27}Al and ^{29}Si MAS NMR spectroscopy* / M. D. Andersen, H. J. Jakobsen, J. Skibsted // *Cem. Concr. Res.* – 2005. – Vol. 34(5). – P. 857–68. 8. *Characterization of a sodium aluminate(NaAlO_2)-based accelerator made via a tablet processing method* / Y. S. Li, D. S. Lima, B. S. Chunb // *J. Ceram. Process. Res.* – 2013. – Vol. 14(1). – P. 87–91. 9. Саницький М. А. Концепція підвищення ефективності негашеного вапна в будівельних композиціях / М. А. Саницький, Я. Б. Якимечко // *Строительные материалы и изделия*. – 2013. – № 2 – С. 4–6. 10. Саницький М. А. Модифіковані композиційні цементы / М. А. Саницький, Х. С. Соболев, Т. Є. Марків // *Львів: Вид-во Львів. політехніки*. – 2010. – 132 с.

References

1. Xu Qi., Stark J., Finger F. A. (2008). *A model of early cement hydration with an alkaline setting accelerator*. *Cement international*, 1, 67-74. 2. Han J., Wang K., Shi J., Wang Y. (2014). *Influence of sodium aluminate on cement hydration and concrete properties*. *Construction and Building Materials*, 64, 342–349. 3. Bier A., Amathieu (1997). *Calcium Aluminate Cement (CAC) in Building Chemistry Formulations*. In: *Proceedings of Conchem, Düsseldorf*. 4. Kropyvnytska T., Semeniv R., Kotiv R., Kaminsky A., Gots V. (2018). *Studying the effect of nano-liquids on the operational properties of brick building structures*. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 5/6(95), 27–32. 5. Krol M, Tur W. (1999) *Beton ekspansyvny*. *Arkady, Warszawa*, 240. 6. Morioka M., Higuchi T., Hori A., Sakai E. (2008). *Characteristics of Rapid – Hardening Mortar Added with Amorphous Calcium Aluminate*. In: *Transactions Von einander lernen – Innovationen in Bauchemie und Lackchemie (in Koblenz)*, 263–271. 7. Andersen M. D., Jakobsen H. J., Skibsted J. (2005). *Characterization of white Portlandcement hydration and the C–S–H structure in the presence of sodium aluminate by ^{27}Al and ^{29}Si MAS NMR spectroscopy*. *Cem. Concr. Res.*, 34(5), 857–68. 8. Li Y. S., Lima D. S., Chunb B. S., Ryou J. S. *Characterization of a sodium aluminate(NaAlO_2)-based accelerator made via a tablet processing method*. *J. Ceram. Process. Res.*, 14(1), 87–91. 9. Sanytsky M. A., Yakymchko Ya. B. (2013). *Koncepcia pidvyshchennia efektyvnosti nehashenoho vapna v budivelnikh kompozytsiakh*. *Stroitelnie materialy i izdeliia*, 2, 4–6. 10. Sanytsky M. A., Sobol Kh. S., Markiv T. Ye. (2010). *Modyfikovani kompozytsijni cementy*. *Lviv: Vydavnytstvo Lviv. Politekhniky*, 132.