

в окремих будинках, в Норвегії – відповідно 41,6 і 58,3%, тоді як в Швеції більша частина населення проживає в багатоквартирних будинках – 53,6% (дані на 1 січня 1993 р.).

За даними Державного комітету статистики України введення в експлуатацію житла в 2011 р. за регіонами становило від 0,078 до 0,380 кв.м на одного мешканця (табл. 6) [6].

У результаті аналізу стану забезпечення житлом, обсягів будівництва та перспективних планів розвитку житлового будівництва, а також досвіду розвинутих країн світу, можна зробити такі висновки:

1. Україна має нарощувати обсяги будівництва житла щонайменше на 0,05 кв.м на одного мешканця щорічно і в 2027 році досягти введення в експлуатацію 1 кв.м загальної житлової площі на одну особу.

2. Частка житлової площі в багатоквартирних та індивідуальних будинках має бути у співвідношенні приблизно 1:1.

3. Найменші обсяги будівництва житла спостерігаються у східному та центральному регіонах України. Для залучення інвестицій у житлове будівництво цих

регіонів необхідно реалізувати особливий режим кредитування.

ЛІТЕРАТУРА

1. Белінський Ю. /Методи впливу держави на ринок житла: завдання для розробки житлової політики в Україні // Економіка України. – 1998. – №7. – С. 42.

2. Квартирне питання www.rb.com.ua/ukr/marketing

3. Рудченко Д.Г. /Строительство жилья в Украине в контексте увеличения производства ячеистого бетона. // Будівельні матеріали, виробы та санітарна техніка – 2011. – Вип. 41. – С. 46–54.

4. Калабеков И.Г. Российские реформы в цифрах и фактах. – М.: РУСАКИ, 2010. – 498 с.

5. Ukrstat Новини Державної служби статистики України.

6. Житловий фонд України у 2011 році. Статистичний бюлетень. – К.: Державна служба статистики України, 352 с.

УДК 691.51: 691.533

Якимечко Я.Б., канд. техн. наук, доцент;

Саницький М.А., доктор техн. наук, професор, Національний університет „Львівська політехніка”, м. Львів

ВАПНЯНО-ГІПСОВІ В'ЯЖУЧІ З ПОКРАЩЕНИМИ ЕКСПЛУАТАЦІЙНИМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ

Постановка проблеми. Будівельне вапно має широке застосування в народному господарстві, причому не тільки в будівництві, але і в інших галузях. Це пов'язано з тим, що воно є місцевим в'язучим, а сировинні матеріали (вапняки хімічного та органічного походження, крейда, доломітизовані вапняки, доломіти) є найбільш поширеними породами та зустрічаються у всіх регіонах України.

Аналіз ринку [1] показує, що найбільша кількість негашеного вапна використовується при виробництві автоклавних виробів (силікатна цегла та газосилікат), в дорожньому будівництві для закріплення ґрунтів. Великі об'єми негашеного вапна використовуються для виготовлення тампонажних розчинів, з метою надання їм здатності до розширення [2]. Негашене вапно вводиться в сухі суміші для зменшення усадочних деформацій при влаштуванні наливних підлог [3]. Останнім часом велика кількість досліджень присвячена вапняно-пуццолановим в'язучим [4, 5]. Вапняно-пуццоланові в'язучі знаходять застосування для виготовлення будівельних розчинів та бетонів, а також як основний компонент ніздрюватих бетонів автоклавного і неавтоклавного тверднення.

Однак здатність негашеного вапна утворювати міцний портландитовий камінь в результаті гідратаційного тверднення використовується в неповній мірі. З позицій термодинаміки більша частина енергії, що затра-

чена на випал вапна втрачається, оскільки отримання традиційних в'язучих на вапні передбачає операцію гасіння, яке супроводжується великими втратами теплової енергії в навколишнє середовище.

Існують певні технологічні прийоми, при дотриманні яких можливий перевід тверднення вапна за карбонатною схемою в гідратаційну. Вперше вони були викладені в роботах Б.В. Осіна [6, 7]. Однак, в реальних умовах важко керувати явищами перегріву, паровиділенням та кристалізаційним тиском, який виникає при цьому, особливо, коли вапняне в'язуче використовується для виготовлення масивних виробів.

Мета роботи – встановлення фізико-хімічних та технологічних факторів, за яких відбувається гідратаційне тверднення негашеного вапна та отримання на його основі ефективних видів в'язучих, що характеризуються покращеними фізико-механічними та експлуатаційними характеристиками.

Матеріали та методи досліджень. Для синтезу вапняновмісних в'язучих було використано два види негашеного вапна (середньо- та низькоактивне), що відрізняються часом гасіння. Середньоактивне вапно отримували випалом в шахтних печах за температури 1200 °С з використанням в якості палива вугілля, час гасіння такого вапна становить 10 хв. Для низькоактивного вапна, випаленого за температури 1350 °С, характерна повільна швидкість гасіння (до 25 хв).

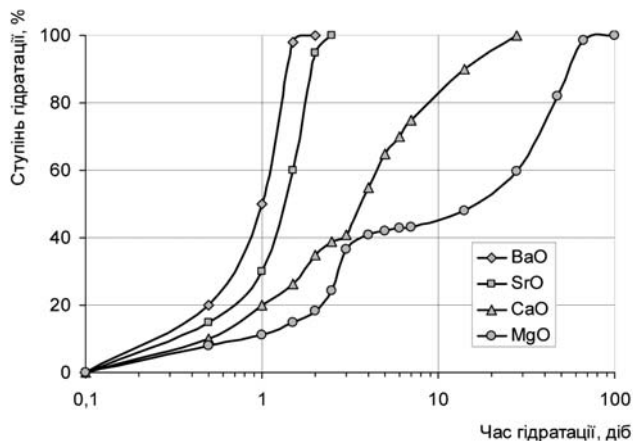


Рис. 1. Ступінь гідратації оксидів лужноземельних металів при витримці в середовищі з відотною вологістю 75 %

Обидва види вапна відносяться до І сорту з вмістом активних CaO та MgO не менше 90 %. Регулювання швидкості гідратації вапна здійснювали органічними та мінеральними добавками, що дозволило збільшити час перетворення CaO в Ca(OH)₂ з 10 хв до 12–72 год. Це є необхідною умовою при отриманні різних видів в'язучих, що вміщували від 5,0 до 50,0 мас.% вільного CaO.

Фізико-механічні та експлуатаційні властивості в'язучих композицій визначали згідно стандартних методик, а також розроблених для спеціальних видів випробувань. Якісний і кількісний склад продуктів реакцій та фазовий склад каменю досліджували методами рентгено-фазового (РФА), диференційно-термічного (ДТА) аналізів та інфрачервоної спектроскопії (ІЧС).

Результати експериментів. Гідратація CaO супроводжується бурхливим тепловиділенням, в результаті чого процес тверднення негашеного вапна закінчується утворенням не каменеподібного стану, а порошкоподібного гідратного вапна. За даними М.А. Саницького [8] висока активність CaO та інших оксидів II групи (BaO, SrO) пов'язана з кристалохімічними особливостями їх структури, зокрема нестабільністю координації катіонів. Встановлено також [9], що при декарбонізації CaCO₃ проходить утворення активних центрів з різним ступенем енергетичної неоднорідності, яка зумовлена наявністю дислокацій, ребер та вершин мікрочастин CaO. Причому, активні центри представляють собою іон-радикали O₂ –

з ненасиченими валентними зв'язками, що мають високу енергію та реакційну здатність.

Для вивчення впливу стану поверхні оксидів на активність визначали ступінь гідратації при зберіганні їх в ексикаторі над поверхнею насиченого розчину (NH₄)₂SO₄, в якого тиск пари знаходиться в рівновазі з твердою фазою при відносній вологості 75% (рис. 1). Як видно, для оксидів BaO та SrO, повне перетворення в гідроксид відбувається протягом трьох діб, в той же час для CaO процес розтягується до 13 діб, а для MgO – до 100 діб. Тобто в даному випадку, визначальним фактором, який впливає на швидкість гідратації лужноземельних оксидів, являється кристалохімічна характеристика оксиду. Зокрема, нещільність кристалічної ґратки змінює енергетичний стан поверхневих шарів частинок, який в значній мірі впливає на швидкість хімічної адсорбції води поверхнею кристалів відповідних оксидів.

Поява горизонтальних ділянок на кривих гідратації (для CaO та MgO) пов'язана з меншою розчинністю гідроксидів, а також станом поверхні зерен даних оксидів. Продукти гідратації, в даному випадку гідроксиди, повільно виводяться із зони реакції, що зменшує швидкість доступу води до реакційних поверхонь.

Дослідження гідратації CaO методом електронної мікроскопії показали, що процес гідратації CaO можна розділити на декілька стадій. На *першій стадії* поверхня частинок вапна покривається новоутвореннями, які відщеплюються від поверхні (рис.2 а). Проникнення води у внутрішні пори частинок (*друга стадія*) і утворення Ca(OH)₂ викликає виникнення внутрішніх напружень (*третья стадія*). Причому, за характером утворених тріщин можна зробити висновок, що величина напружень зростає від поверхні до глибини частинки (рис. 2 б). На *четвертій стадії* швидкість гідратації зростає та супроводжується утворенням великої кількості кристалітів портландиту, що відрізняються за розмірами та зовнішніми обрисами.

Спираючись на отримані результати, можна цілеспрямовано регулювати гідратаційну активність CaO. Так, швидкість проходження першої стадії гідратації можна зменшити за рахунок введення в воду для гасіння поверхнево-активних речовин чи сполук, що утворюють на поверхні CaO малорозчинні плівки. Змінювати швидкість проходження другої стадії можливо або за рахунок впливу на рухливість молекул води, чи

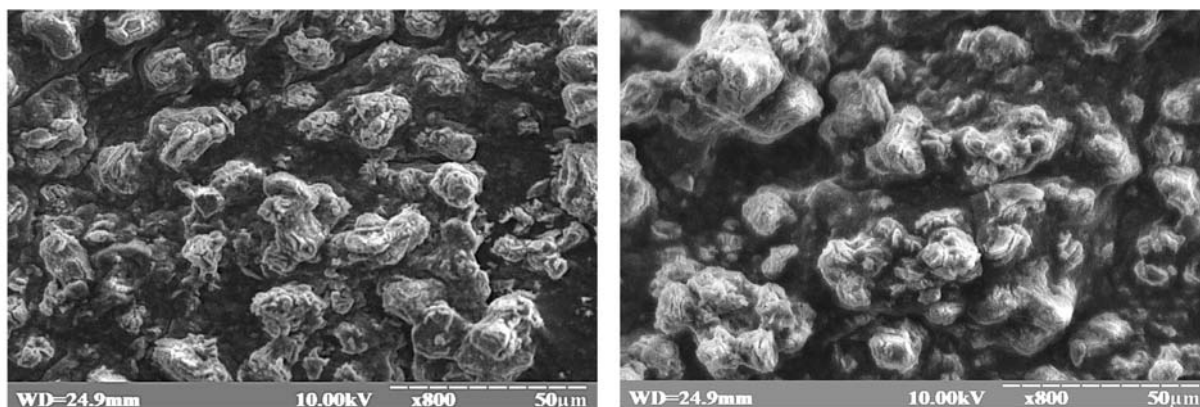
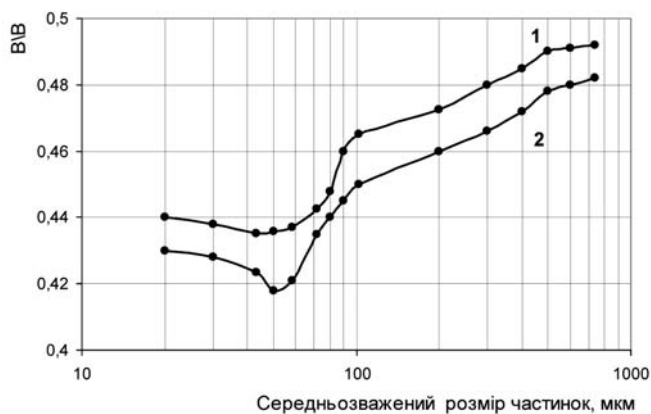


Рис. 2. Поверхня частинок негашеного вапна, гідратованого: а – 30 с; б – 1 хв.

Фізико-механічні характеристики вапняного-гіпсового каменю (тісто нормальної густоти)

№	Склад в'язучого, мас.%			В/Т	Міцність при стиску, МПа, в віці, діб			Коефіцієнт водостійкості
	негашене вапно	гідратне вапно	гіпс Г-5		1	7	28	
1	-	-	100	0,65	5,10	5,82	6,21	0,45
2	5	-	95	0,62	5,56	6,75	7,01	0,56
3	10	-	90	0,53	6,84	7,98	8,02	0,65
4	20	-	80	0,50	7,35	8,87	9,22	0,78
5	30	-	70	0,51	8,56	9,21	10,28	0,89
6	40	-	60	0,62	8,98	7,45	6,43	0,56
7	-	5	95	0,60	4,56	5,01	5,23	0,56
8	-	10	90	0,59	4,21	4,55	4,60	0,60
9	-	20	80	0,66	4,02	4,20	4,55	0,62
10	-	30	70	0,70	3,78	3,80	3,85	0,55
11	-	40	60	0,73	3,20	3,54	3,56	0,51

Рис. 3. Зміна водопоглинання вапняної суспензії при однаковій рухливості за Суттардом ($180 \pm 5 \text{ мкм}$) в залежності від розміру частинок:

1 – середньоактивне вапно;

2 – низькоактивне вапно

створюючи певне зовнішнє обтискування системи, яке б обмежувало саморуйнування частинок.

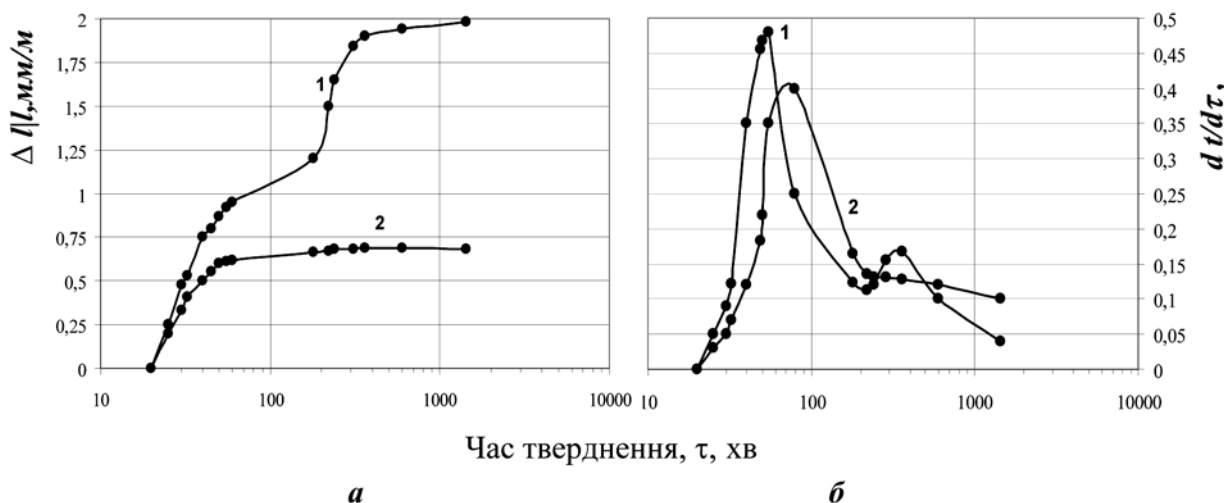
Важливим фактором, який впливає на кінетику гасіння СаО, є дисперсія розмірів внутрішніх пор, які утворились в процесі випалу вапняку. Визначення тепловиділення двох типів вапна – низькоактивного та середньоактивного – показало, що кінетика їх гасіння значно відрізняється. Встановлена відмінність пов'язана із характером пористості негашеного вапна. Про характер дисперсності та розмір пор можна судити за зміною водопоглинання вапняної суспензії за температури 0°C (рис. 3). Наявність мінімального значення В/В, при досягненні якого розмір частинок вапна не впливає на рухливість суспензії, свідчить про те, що при таких розмірах частинок процеси внутрішньої дифузії практично відсутні. В той же час, на кривій водопоглинання середньоактивного вапна відсутній яскраво виражений мінімум значень В/В, що вказує на більш полідисперсний характер внутрішньої пористості.

Автори [10] стверджують, що схема проходження гідратації СаО залежить від водовмісту системи. Так, при значеннях В/В $< 2,0$ гідратація відбувається за топохімічним механізмом, а при надлишку рідкої фази

(В/В $> 3,0$) – переважаючим є розчинний механізм. А це, в свою чергу, впливає на властивості кінцевого продукту, зокрема, на розмір кристалів $\text{Ca}(\text{OH})_2$, міцність отриманого каменю та величину його розширення.

Вплив кількості води на процеси гідратації СаО вивчалися на спеціальній установці, на якій одночасно фіксувалась величина розширення та кінетика тепловиділення негашеного вапна (рис. 4) з додавкою 2,0 мас. % борної кислоти, яка, як відомо [11], є ефективним сповільнювачем реакції гасіння.

На деформаційній кривій вапняного каменю, що тверднув без надлишку води (рис. 4, а, 1), можна відмітити два інтервали, коли деформації розширення є максимальними: (20–70 хв.) та (200–600 хв.). Під час першого інтервалу відбуваються процеси структуроутворення, які супроводжуються утворенням кристалічного каркасу. Другий період відповідає стадії, коли взаємодія СаО з водою відбувається за топохімічним механізмом. В цей період до 60% води, що була використана для затворення, вже зв'язана в структурі портландиту або утворила кристалогідратну форму $\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [12]. Тобто гідратація відбувається в умовах недостачі порової рідини. Це призводить до утворення гідратованого шару на поверхні частинок

Рис. 4. Вплив умов тверднення на деформації розширення (а) та кінетику тепловиділення (б) СаО з додавкою 2,0 мас. % H_3BO_3 : 1 – без доступу води; 2 – у водному середовищі

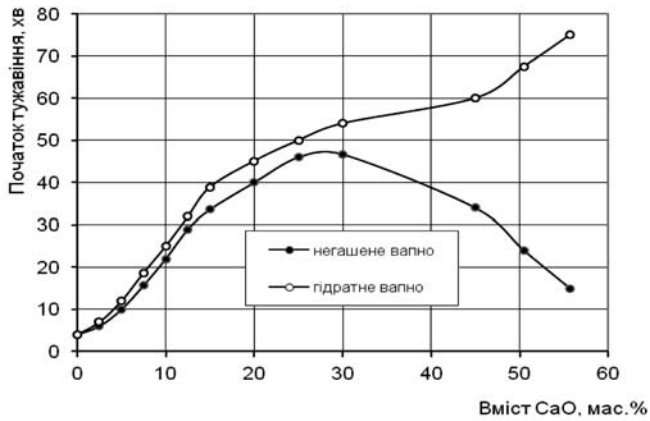


Рис. 5. Вплив виду та кількості вапна на початок тужавіння будівельного гіпсу

CaO, який відривається від поверхні та викликає розширення системи. Швидкість гідратації в цей період дещо зростає, про що свідчить поява невеликого температурного максимуму (рис. 4, б, 1).

В умовах зовнішнього підведення води на деформаційній кривій присутня тільки тільки одна ділянка, на якій деформації є максимальними (рис. 4, а, 2). Період топохімічної реакції відсутній, що підтверджується зникненням максимуму на температурній кривій (рис. 4, б, 2).

Отримані результати показують, що для зменшення величини розширення необхідне максимальне диспергування частинок вапна та створення умов, за яких процес гідратації відбувається за розчинним механізмом. На практиці ці умови можна здійснити системою прийомів, яка включає зміну теплового балансу в композиції вапно-вода шляхом „розбавлення” її рідкою фазою чи термпасивним компонентом, хімічним регулюванням кінетики процесу гідратації та управлінням теплообміном між тверднучим вапном і середовищем. Причому найбільший ефект буде досягнутий при одночасному використанні декількох прийомів.

На основі результатів досліджень були розроблені композиційні вапняно-гіпсові в'язучі з підвищеним вмістом негашеного вапна. Встановлено, що мелене негашене вапно збільшує час досягнення початку тужавіння гіпсу, однак при вмісті його більше

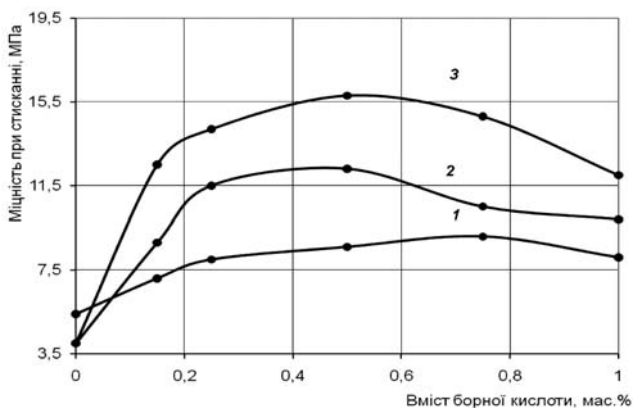


Рис. 7. Кінетика структуроутворення вапняно-гіпсового в'язучого з добавкою борної кислоти в віці: 1 – 3 доби; 2 – 14 діб; 3 – 28 діб

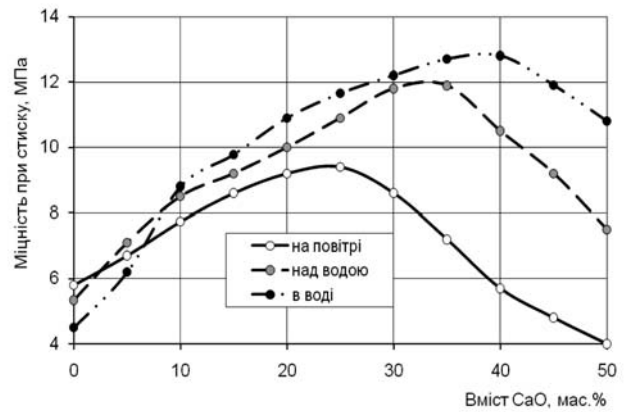


Рис. 6. Вплив умов тверднення на міцність гіпсового каменю з добавкою негашеного вапна

30,0 мас.% спостерігається зворотня залежність (рис. 5). У той же час гідратне вапно відтягує початок тужавіння гіпсу при всіх його кількостях.

Лінійне зростання міцності гіпсового каменю при збільшенні кількості CaO в в'язучій композиції вказує на визначальну роль гідратного тверднення при формуванні структури каменю (табл. 1), що проявляється також у збільшенні міцності у віці 28 діб.

Значний вплив процесів гідратаційного тверднення CaO на структуроутворення вапняно-гіпсових в'язучих підтверджується визначенням їх фізико-механічних характеристик при різній вологості середовища (рис. 6). Помітно, що при зростанні вологості з 70 % до 90% оптимальний вміст вапна збільшується з 25 мас.% до 35 мас.%. В умовах, коли зразки відразу ж після кінця тужавіння поміщались у воду, міцність у віці 7 діб зростала до 12,8 МПа при максимальному вмісті вапна – 42 мас.%. Це підтверджує попередні висновки про необхідність надлишку рідкої фази у порах каменю для забезпечення умов гідратаційного тверднення CaO.

На рис. 7 наведені результати фізико-механічних випробувань гіпсо-вапняного в'язучого з добавками борної кислоти при твердненні у воді. Можна помітити тенденцію до зменшення оптимальної кількості H_3BO_3 з часом тверднення, що підтверджує її сповільнюючий вплив на процеси гідратації CaO.

За даними диференційно-термічного аналізу вапняно-гіпсового каменю, що тверднув 1 добу (рис.8), спостерігаються наступні ендоефекти: при 155°C та 172°C відповідають ступінчастому виділенню води з

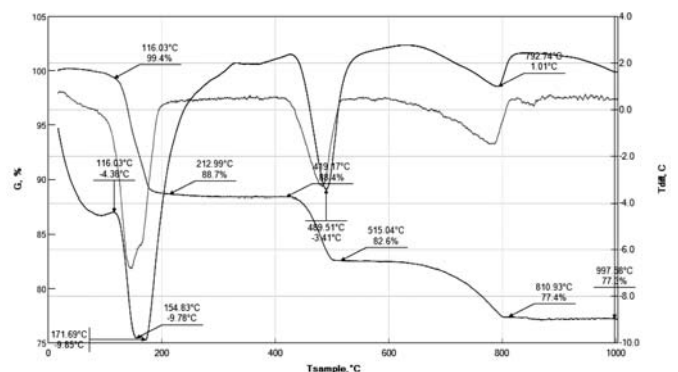


Рис. 8. Термограма вапняно-гіпсового каменю, що тверднув 1 добу в нормальних умовах

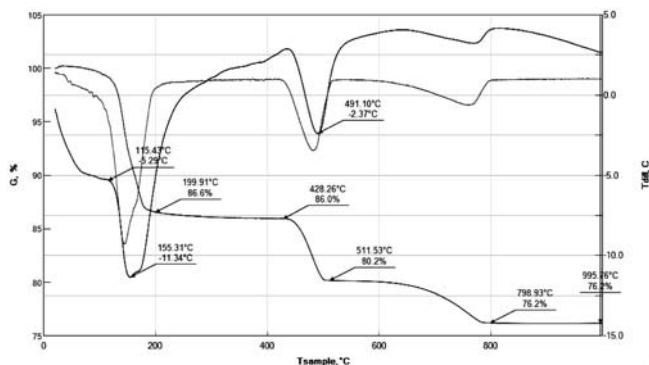


Рис. 9. Термограма вапняно-гіпсового каменю, що тверднув 180 діб в нормальних умовах

$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; ендоефект при 489°C відноситься до розкладу портландиту; ендоефект при 792°C пов'язаний з розкладом кальциту, що утворився за рахунок карбонізації проби в процесі її приготування та кальциту, що знаходився в складі негашеного вапна. У віці 6 місяців (рис. 9) відмічено зміщення температури розкладу портландиту в бік вищих температур (492°C), що може бути пов'язано з більш досконалою структурою останнього та зростанням розмірів кристалів за рахунок перекристалізації.

Електронно-мікроскопічний аналіз вапняно-гіпсового каменю (рис. 10) показав, що в присутності CaO змінюється морфологія кристалів гіпсу. Так, на першу добу структура представлена голкоподібними кристалами $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, які повністю покриті новоутворенням портландиту в вигляді губкоподібної маси. Через три місяці розміри кристалів гіпсу збільшуються і вони рівномірно заповнюють всі ділянки каменю. Слід відмітити, що в цей період тверднення спостерігається збільшення розмірів частинок портландиту. При наявності рідкої фази та довготривалому твердненні відбувається перекристалізація $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ з утворенням паралельно орієнтованих агрегатів, які іноді об'єднуються в суцільні маси дендрито-подібної форми (рис.10 в). Ці процеси сприяють зростанню механічної міцності та водостійкості каменю, який отриманий на основі гіпсу з добавкою 30,0 мас.% негашеного вапна і 1,0 мас.% борної кислоти та тверднув у воді до повного перетворення CaO в $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Вапняно-гіпсове в'язуче використане для виготовлення архітектурних деталей при оздобленні фасадів будинків у м.Львові. Виготовлення виробів включало наступні операції: приготування вапняно-гіпсового тіста нормальної густоти, формування в полімерних формах, занурення виробів в 0,5% розчин борної кислоти та витримка в ньому 72 год. Візуальними обстеженнями не виявлено руйнування, деформаційних тріщин та втрати форми виробами після трьох років перебування їх в умовах доступних до дії води та морозу.

ЛІТЕРАТУРА

1. Руденко О.В. Производство извести и энергосбережение в шахтных и во вращающихся печах / О.В.Руденко, О.И.Федорищев, В.А.Мартыненко // Строительство, материаловедение, машиностроение: серия Теория и практика производства и применения

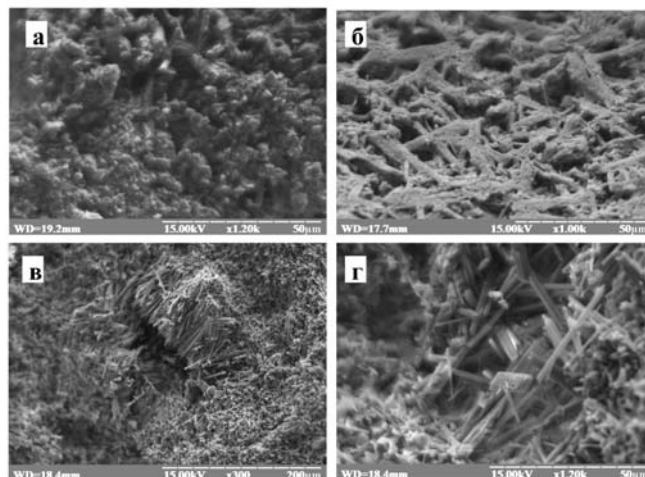


Рис. 10. Електронні мікрофотографії вапняно-гіпсового каменю, що тверднув: а - 1 добу; б - 72 доби; в, г - 180 діб

ячеистого бетона в строительстве: Сб. науч. трудов. Вып.4. – 2009. – С. 294–308.

2. Овчинников В.П. Облегченный тампонажный цемент для низкотемпературных скважин/ В.П. Овчинников, В.Г.Кузнецов, А.А.Фролов, Ю.О.Газгиреев // Бурение и нефть. – 2004. – № 5. – С. 25–28.

3. Овчаренко, Г.И. Безусадочные цементно-зольные композиции / Г.И. Овчаренко, Е.Ю. Хижинкова, Н.В. Музалевская, Т.С. Балабаева // Известия высших учебных заведений. Строительство. – 2010. – №9. – С. 73–75.

4. Ubbriaco P. A study of the hydration of lime-pozzolan binders / P.Ubbriaco, F.Tasselli // Journal of Thermal Analysis. – 1998. – Vol.52. – P. 1047–1054.

5. Johansson Stig, Andersen Per Just. Pozzolanic activity of calcined molar clay / Stig Johansson, Per Just Andersen // Cem. and Concr. Res. – 1990. – 20, №3. – P. 447–452.

6. Осин Б.В. Негашеная известь / Б.В.Осин. – М.: Гос. изд. л-ры по стр. м-лам, 1954. – 370 с.

7. Осин Б.В. Условия высокопрочного гидратационного твердения извести / Б.В. Осин, В.А. Ульянова, В.В. Волкова // Изв. вузов. Строительств и архитектура. – 1973. – №10. – С. 73–76.

8. Саницкий М.А. Некоторые вопросы кристаллохимии цементных минералов. – К.: УМК ВО, 1990. – 64 с.

9. Speziale S. Determination of the elastic constants of portlandite by Brillouin spectroscopy / S.Speziale, J.Reichmann, F. R.Schilling [та ін.] // Cem. and Concr. Res. – 2008. – No10, V. 38. – P. 1148–1153.

10. Нестерова Л.Л. Стадии гидратации модифицированной извести при различном водо-твердом отношении / Л.Л.Нестерова, Д.В.Леонтьева // Вестник Югорского государственного ун-та. – 2010. – Вып. 4(19). – С. 33–38.

11. Boynton, R. S. Chemistry and technology of lime and limestone. 2nd ed./ R. S. Boynton // John Wiley & Sons, Inc, New York, 1980. – 578 p.

12. Löhmus, H. A Trend to the Production of Calcium Hydroxide and Precipitated Calcium Carbonate with Defined Properties / Hilja Lxhmus, Ahto Rāni, Urve Kallavus and Rein Reiska // The Canadian Journal of Chemical Engineering. – 2002. – Vol. 80. – P. 911–919.