

БУДІВНИЦТВО<https://doi.org/10.31649/1997-9266-2020-152-5-7-16>

УДК 666.973.6

В. Р. Сердюк¹
Д. Г. Рудченко²**ПЕРСПЕКТИВИ ВИКОРИСТАННЯ КАРБОНАТНОЇ
МІНЕРАЛЬНОЇ СИРОВИНИ ПОДІЛЛЯ В ТЕХНОЛОГІЇ
ВИРОБНИЦТВА АВТОКЛАВНОГО ГАЗОБЕТОНУ**¹Вінницький національний технічний університет;²ТОВ «Аерок»

Показані переваги автоклавного газобетону, як ефективного конструкційно-теплоізоляційного матеріалу. Досліджено сучасний стан енергетичних та екологічних проблеми, пов'язаних з виробництвом автоклавного газобетону і його складових компонентів. Розглянуті дані екологічних наслідків від викидів парникових газів, що утворюються в процесі виробництва мінерального в'язучого. Показано, що на цементну промисловість припадає 7...10 % від загального обсягу викидів CO₂.

Зазначено, що зменшення витрат енергії на виробництва цементу та цементних матеріалів, зокрема і автоклавного газобетону, відповідає наявним резервам щодо зменшення енергетичної залежності України та екологічним обмеженням, пов'язаним з викидами парникових газів.

Наведені дані щодо становлення нормативної бази виробництва автоклавного газобетону та використання активних мінеральних добавок природного та техногенного походження з метою зменшення високоенергозатратної клінкерної складової у його складі. На основі аналітичних досліджень показані перспективи використання карбонатних добавок в технології виробництва цементних матеріалів та газобетонів автоклавного тужавіння.

Проведено аналіз сучасного стану видобутку вапнякової сировини та її використання в економіці країни. На будівельну галузь припадає приблизно 30 % її загального споживання, а 60...70 % використовує металургійна галузь.

Враховуючи стрімке зростання імпорту вапнякової сировини в Україну, розкриті потенціальні можливості використання розвіданих запасів вапнякової сировини, яка зосереджена на лівобережжі Дністра. Наведені конкретні дані геологорозвідувальних робіт, які проводились в 30-х, 40-х і 80-х роках минулого століття, які можуть бути використані для виробництва вапна та поліфункціональних добавок в автоклавних газобетонах.

Ключові слова: автоклавний газобетон, карбонатна сировина, енергетична ефективність.

Вступ

Відповідно до сучасних вимог енергозбереження та вимог до теплового захисту будівель і споруд необхідно створювати, виробляти та використовувати ефективні конструктивно-теплоізоляційні та теплоізоляційні матеріали з високими технологічними, фізико-механічними і експлуатаційними властивостями. Особливої ваги використання таких матеріалів набуває в будівництві малоповерхового житла, яке потребує значно більше приведених витрат будівельних матеріалів на 1 м² побудованого житла.

В автоклавному газобетоні поєднані конструкційні і теплоізоляційні властивості, а для його виробництва використовуються доступні екологічно чисті матеріали: цемент, вапно, пісок, добавка алюмінієвої пудри, вода. В структурі газобетону близько 70...80 % займає повітря. Саме це забезпечує йому високі теплоізоляційні властивості. За даними Всеукраїнської асоціації виробників автоклавного газобетону частка газобетону в структурі стінових матеріалів, вироблених в Україні у 2019 році, перевищила 53 %. Цьому сприяло введення нових ДБН та посилення нормативних

вимог до термічного опору огорожувальних конструкцій та висока енергоємність традиційних стінових матеріалів.

Слід зазначити, що саме виробництво автоклавного газобетону є досить енергозатратним. Воно передбачає автоклавну обробку виробів за температури приблизно 200 °С і надлишковому тиску перегрітої пари 12...14 бар. Для помелу піску витрачається 25 кВт·год/т. Для виключення седиментації піщаного шламу та забезпечення однорідності густини газобетону по висоті відформованих масивів, піщаний шлам має не менше 2 годин усереднюватись безперервним перемішуванням в спеціальних шлам-басейнах. Крім того, в'язуче автоклавного газобетону (цемент + вапно) містить високоенергоємні продукти, які для виробництва потребують значних затрат енергії.

В Україні на виробництво 1 т клінкеру в середньому витрачається 4,5 ГДж, що в 1,2 рази більше, ніж у Польщі, і в 1,6 рази більше, ніж у Німеччині. За різними джерелами, кількість викидів у виробництві цементу коливається в діапазоні 0,54...0,83 т CO₂ диоксида на 1 т цементу [1].

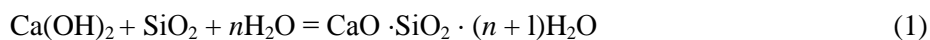
Саме цементне виробництво є одним з найбільших у світі «постачальників» вуглекислого газу. Його частка становить до 7...10 % від загального обсягу викидів CO₂ [2]. За оцінками МЕА, до 2050 року виробництво цементу зросте на 12...23 %, а зменшення обсягу викидів CO₂ має відбуватись шляхом реалізації низки різноманітних заходів.

Вагомим резервом зменшення енергоємності виробництва автоклавного газобетону є використання доменних гранульованих шлаків (ДГШ), яке сприяє зменшенню клінкерної складової мінерального в'язучого автоклавного газобетону [3].

В процесі виробництва автоклавного газобетону важливо зберегти та покращити позитивні тенденції підвищення коефіцієнта конструктивної якості матеріалу (ККЯ). Цей коефіцієнт відображає відношення приведеної міцності матеріалу до його маси. Для автоклавного газобетону ККЯ визначається, як відношення міцності до квадрата його густини ($KKЯ = R_{ст}/m^2$). Якщо в колишньому СРСР виготовлявся теплоізоляційний газобетон густиною 300 кг/м³ для теплоізоляції суміщених покрівель з середньою міцністю на стиск 9...10 кгс/см², то на сьогодні, кращі виробники газобетону, зберігаючи густину 300 кг/м³, підвищили його міцність до класу С2,0, і він отримав статус конструкційно-теплоізоляційного газобетону, що забезпечує несучу здатність стін до трьох поверхів та виключає необхідність додаткового їх утеплення.

Постановка проблеми

Особливість технології виробництва автоклавного газобетону полягає в тому, що саме за рахунок підвищеної температури, надлишкового тиску пари відбувається синтез новоутворень. Гідроксид кальцію реагуючи з діоксидом кремнію, утворює низькоосновні гідросилікати кальцію, які є носіями міцності. В умовах автоклавного тужавіння на першому етапі утворюється насичений розчин Ca(OH)₂, виникають новоутворення (1,8...2,4)CaO·SiO₂·(1...1,25)H₂O. В подальшому, зі зростанням температури, розчинність SiO₂ збільшується, а концентрація Ca(OH)₂ знижується, створюються новоутворення з меншою основністю (0,8...1,5)CaO·SiO₂·(0,5...2,0)H₂O. На заключному етапі автоклавної обробки виникають низькоосновні гідросилікати кальцію, і базовим є тоберморіт типу 5CaO·6SiO₂·5H₂O. За спрощеною схемою під час автоклавного оброблення відбувається гідратаційне тверднення вапна та утворення гідросилікатів кальцію



Основними гідратними фазами, які утворюються в процесі автоклавної обробки силікатних матеріалів в інтервалі температур 160...200 °С, є низькоосновні мінерали тоберморітової групи, які характеризуються найбільшою міцністю, зокрема, тоберморіт (11,3 Å) 5CaO·6SiO₂·nH₂O (n = 3...5). Саме мінерали тоберморітової групи найчастіше зустрічаються в автоклавних силікатних матеріалах і мають найбільший практичний інтерес. Відношення CaO/SiO₂ в тоберморіті коливається від 0,8 до 1 без помітної зміни властивостей.

Існує волластанітова група гідросилікатів кальцію, до якої входить ксонотліт (C₆S₆H), некоїт (C₃S₆H₈), океніт (CS₂H₂), фошагіт (C₄S₃H), гелебрандіт (C₂SH), та окрема гіролітова група, до якої включають гіроліт, траскоттіт, рейеріт і Z-фазу. В продуктах автоклавного тужавіння зустрічається і гідрат α-C₂S.

П. І. Боженів автоклавну обробку силікатних матеріалів порівняв з реактором штучного прискореного синтезу новоутворень. Суттєвий внесок в теорію гідратаційного тверднення силікатних матеріалів в умовах підвищених температур, надлишкового тиску пари і самого виробництва ав-

токлавного газобетону зробили радянські науковці: П. І. Боженів, Ю. М. Бутт, А. В. Волженський, К. Э. Горайнов, П. Г. Комохів, К. К. Куатбаєв, Г. І. Кнігіна, В. В. Тімашов, А. В. Саталкін, А. П. Меркін та ін. Великий внесок зробили роботи зарубіжних науковців: Х. Ф. У. Тейлора, Дж. Л. Калоусека, Р. Х. Богга та інших. А творцем методу промислового виготовлення пористих автоклавних бетонів вважається шведський архітектор і учений Юхан Аксель Ерікссон.

Результатом наукових напрацювань вітчизняних науковців стала розробка СН 277-70, а пізніше СН 277-80 [4]. Цей документ і сьогодні є чинним нормативним документом для пострадянських країн, щодо вимог до сировинної бази та технології виробництва автоклавного газобетону, крім Білорусії, яка відмінила його дію та ввела в дію власний нормативний документ — «Технический кодекс установившейся практики ТКП 45-5.03-137-2009 (02250) — «Изделия из ячеистого бетона. Правила изготовления», але по суті зберегла основні вимоги до сировини та технології виробництва газобетону СН 277-80.

В [4] крім класичних складових мінерального в'язучого (цемент + вапно), для зменшення енергоємності в'язучого автоклавного газобетону передбачено використання інших видів в'язучих та активних мінеральних добавок техногенного походження — ДГШ, білітові побічні продукти, зола-винос, інші мінеральні домішки. При цьому важливе місце відводиться карбонатним добавкам, які можуть бути введені до складу газобетонної суміші в кількості до 20 %. У вітчизняній практиці виробництва газобетону карбонатні домішки не використовуються.

Мета роботи — дослідити сучасний стан зменшення клінкерної складової у виробництві автоклавного газобетону за рахунок використання карбонатних добавок.

Характеристика карбонатної сировини та її видобуток

Як відомо, вапняк це осадова гірська порода, яка складається головним чином з кальциту з домішками глинистого матеріалу, кремнезему, оксидів заліза та ін. Вапняк утворився на дні морів внаслідок нагромадження органічних решток (переважно черепашок) та осадження CaCO_3 з морської води. Хімічний склад чистих вапняків близький до кальциту, де CaO становить 56 % і CO_2 — 44 %. Різновидом вапняку є крейда — осадова напівзв'язна мазка малозцементована гірська карбонатна порода, що на 90...99 % складається з кальциту. Крейда має білий колір, містить значно менше домішок і значно м'якша за вапняк. Крейда є літологічним різновидом вапняків і складається з м'якої пухкої слабозцементованої, дрібнозернистої маси зі змішаними структурними зв'язками. Цементация породи зумовлена, як конденсаційними, так і кристалізаційними зв'язками між частинками [5].

Абсолютно чистий вапняк — це хімічна сполука металу кальцію (Ca) з вуглецем (C) і киснем (O) — CaCO_3 . Але фактично вапняки завжди є поширеною і складною гірською породою.

Досить часто до складу вапняку входить кремнезем. Вапнисто-кремневі змішані породи потрібно розглядати за тими ж нормами домішок і називати вапняками чистими (SiO_2 до 5 %), слабкременистими (5...5%) або сильнокременистими (25...50 %), і силіцидами, або кременями (опоками, трепелами, діатомітами тощо), сильно- (CaCO_3 50...25 %) і слабовапнистими (25...5 %), або вапнистими і вапняними. Іноді назви «слабко» або «сильнокременілі», «окварцьовані» й подібні — менш вдалі, тому що є генетичними, а це не завжди легко визначити [6].

Вапняк, зі зростанням в його складі глиняних мінералів трансформується в породу, яку називають мергелем. Мергель — осадова каменеподібна гірська порода змішаного карбонатно-глинистого складу: 50...75 % карбонат (кальцит, рідше доломіт), 25...50 % — нерозчинний залишок ($\text{SiO}_2 + \text{R}_2\text{O}_3$). Мергель, що містить приблизно 75 % карбонатної складової і 25 % глинистого компоненту, є ідеальною сировиною для виробництва цементу. За прогнозами науковців, за умови збереження обсягів виробництва цементу, Україна має запаси цієї природної сировини для цементної промисловості приблизно на 300 років. В окремих країнах за відсутності мергелю змішують вапняк з глиною у відповідних пропорціях та, за необхідності, додають залізовмісні домішки.

Крім того, вапняк є стратегічною сировиною для виробництва металу. Для виробництва 1 т чавуну використовується приблизно 1,3 т залізної руди, 0,75 т коксу і 0,25 т вапняку. В процесі виплавки чавуну, вапняк (карбонат кальцію CaCO_3 , або доломітизований вапняк, що містить крім CaCO_3 ще добавку MgCO_3) виконує функцію плавня, і утворення шлаку є обов'язковою умовою виплавки металу. Доменний шлак містить в своєму складі оксиди: CaO , MgO , SiO_2 , Al_2O_3 (90...95 мас. %), які присутні в цементі, тому різке охолодження шлаку водою, повітрям (грануляція), за аналогією з охолодженням цементного клінкеру, забезпечує йому гідравлічні властивості і перетворює його в

цінний компонент для цементних матеріалів.

Як видно з рис. 1 на виробництво цементу та інших будівельних матеріалів припадає приблизно третина вапнякової продукції, а металургійна галузь споживає 60...70 %. Україна займає 10 позицію в світі з виробництва чавуну і 11 з виробництва сталі.

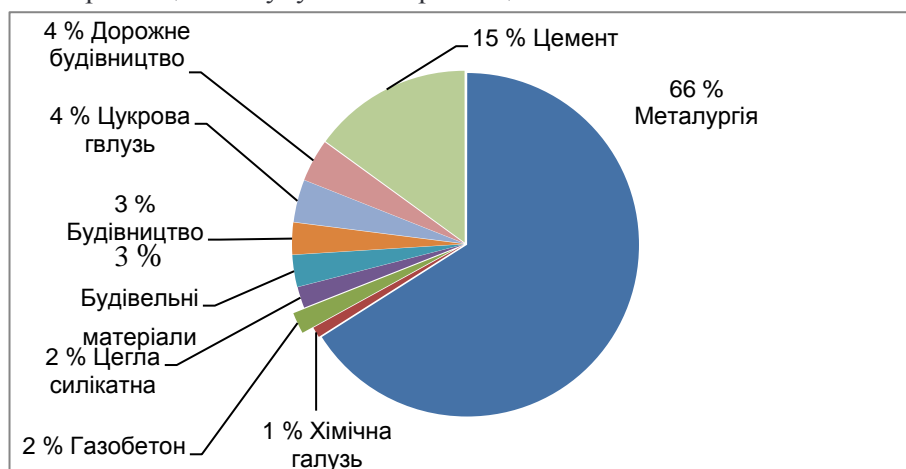


Рис. 1. Структура споживання вапняку в 2019 році, за галузями економіки

Відходами металургійного виробництва є ДГШ, який використовується як активна мінеральна добавка техногенного походження для цементних матеріалів. На сьогодні Україна експортує ДГШ майже у 20 країн ЄС.

Втрата контролю над кар'єрами з видобутку та виробництву вапнякової сировини на сході країни в останні роки призвела до переходу від самозабезпечення металургів вітчизняною вапняковою сировиною до стрімкого зростання її імпорту. За даними асоціації виробників вапнякової продукції (УАВП) за підсумками 2018 року імпортовано рекордні 2,7 млн. т каменю (вапняк та доломіт) з РФ (до 46 %), Туреччини (10...20 %) ОАЕ (до 20 %).

За даними Української асоціації вапнякової продукції (УАВП) вапнякова галузь у другому кварталі 2020 року зазнала найбільшого падіння за всі останні роки, тому прогнозується в наступному році вихід з нокдауну. Учасники галузі шукають шляхи підняття фінансової спроможності та збільшення споживання продукції, як через відновлення старих ринків, так через пошук нових.

Для виробників будівельних матеріалів вартість будівельного вапна вища, ніж вартість цементу, хоча цемент випаюється за температури 1450...1500 °С, а вапно — 1000...1200 °С, що нелогічно, оскільки, як відомо, в собівартості такої продукції більше 50 % становить енергетична складова.

Хоча карбонатна сировина розповсюджена в багатьох регіонах України, але особливої уваги, щодо перспектив видобутку вапняків та виробництва вапнякової продукції, разом з тим і будівельного вапна, для виробництва будівельних матеріалів та використання як природних активних мінеральних добавок, заслуговує дослідження природної вапнякової сировини території Придністров'я і зокрема південної частини Вінницької, Хмельницької та Чернівецької областей.

Особливість Вінницької області полягає в тому, що її територія чи не найдослідженіша і обстежена з позиції сировинної бази вапнякової сировини. За часи Радянського Союзу в Україні працювало 197 цукрових заводів і 40 з них були розміщені у Вінницькій області (на сьогодні в Україні працює лише 42 заводи, з них 7 заводів у Вінницькій області). Україна в ті часи виробляла більше 40 % цукру всього СРСР. Практично кожний цукровий завод мав власне виробництво вапна, яке необхідне для очищення цукру, а відпрацьоване вапно (дефекат) використовувалось для розкислення ґрунтів у сільському господарстві.

За даними [7] крейдоподібні вапняки і опоковидні породи поширені на півдні Вінницькій області, у вигляді смуги шириною до 20...30 км. вздовж лівого берега Дністра. Загальна їх потужність сягає 30...60 м. На водорозділах вони залягають на глибині 60...80 м., а на схилах долин і річкових терасах часто виходять на поверхню. Виявлено декілька родовищ вапняків високої якості та їхні запаси для виробництва вапна (табл. 1) і місцевих будівельних матеріалів.

В південній частині Вінницької області (околиці м. Могилів-Подільського) трепел видобувався в 20—30-х роках ХХ століття, частина сировини експортувалася. Геологорозвідувальні роботи проводились в 30-х, 40-х і 80-х роках минулого століття. Вапнякові високопористі породи легко піддаються розпилюванню та обробці різним інструментом, відзначаються достатніми констук-

ційними і теплоізоляційними властивостями і цілком задовільною міцністю та стійкістю для використання у будівництві різних неопалювальних будівельних об'єктів (табл. 2). У Вінницькій області розвідано три родовища крейдоподібних вапняків та опоковидних порід. Ще два родовища: Оксанівське та Іванківцеве в Ямпільському районі розвідуються.

Таблиця 1

Родовища вапняків для виготовлення будівельного вапна

Родовище	Запаси, тис.т		Вміст CaCO ₃ , %	Потужність, м		Примітки
	розвідані кат. А+В+С1	оцінені кат. С2		вапняку	розривних порід	
Рівське	10706	42950	85...95	17,2	19,0	розроблялося
Бронницьке	1779	—	—	8,1	3,7	розроблялося
Ізраїлівське-I	926	—	94...99	14,5	4,2	розробляється
Ізраїлівське-II	4621	1361	92...98	5,4	5,5	не розроблялося
Немійське	7016	—	92...98	6,5	3,5	розроблялося
Обухівське	584	—	94...96	5,0	2,5	не розроблялося
Марківське	338	—	Дл 98	15,4	6,2	розроблялося
Джуринське	673	—	—	19,5	4,8	розроблялося
Вербівське-II	2302	—	96...98	4,5	20,8	супутне видобування
Жданівське	5395	—	88...95	23,4	9,2	розроблялося
Клембівське	7393	—	94...96	14,4	9,1	розроблялося

Крейдоподібні вапняки і опоковидні породи мають білий колір, гладку, без каверн, чи інших дефектів, поверхнею виробів, що дозволяє використовувати камінь для облицювання зовнішніх стін будівель. Опоковидні породи за міцністю та стійкістю ближчі до крейди, ніж до справжньої опоки; природна міцність каменю на кар'єрі переважно «50»...«75» і «100». Важливо зазначити, що хімічні оксиди опоковидних мергелів, як природні пуцоланові домішки, можуть використовуватись в цементах, використовуватись в автоклавному синтезі новоутворень у виробництві автоклавного газобетону та скорочувати витрати клінкерної складової мінеральних в'язучих.

Таблиця 2

Фізико-механічні параметри різних типів піляного каменю*

Показники	Вимоги ГОСТ 4001-84	Традиційні піляні вапняки	Крейдоподібні породи		
			Немійське	Немійське-2	Турбівське
Густина, кг/м ³	< 2100	1500...2000	1310...1460	1290...1550	1250...1654
Пористість, %	—	10...45	43,5...50,0	30...48	40...50
Міцність на стиск в сухому стані, кгс/см ²	не менше 40	10,50	25...50	40...120	45...100
Водопоглинання, %	не більше 30...50	5...30	19...34	21...30	19...30
Коефіцієнт розсмоктування	не менше 0,5	0,6...0,9	0,5...0,92	0,5...0,87	0,6...0,9

Примітка: * Приведений ГОСТ втратив чинність, збережена термінологія первинного документу.

На рис. 2 показана мапа основних покладів карбонатних порід України. Великий масштаб мапи не дає можливості її детального «читання», але дає повне загальне уявлення розподілу території країни щодо наявності покладів природної карбонатної сировини.

Як видно з рис. 2, територія південної частини Поділля надзвичайно багата на родовища карбонатних порід, які найбільше зосереджені вздовж лівого берега Дністра.

За прогнозами Української асоціації вапнякової промисловості (УАВП), металурги, як основні споживачі вапнякової продукції, повинні відмовитись від імпорту цієї сировини на користь українського виробника. При цьому Вінницька область має можливість швидко відреагувати на потреби металургів України. Цілком логічним та доцільним є використання результатів раніше ретельно дослідженого природного мінералогічного ресурсу області, не тільки для поповнення вапнякової сировини для металургії, але й для використання в технології виробництва цементу, бетонів та основного стінового матеріалу — автоклавного газобетону. Крім того, введення в дію нового ДСТУ Б.В.2.7-46-2010 на цементі загальнобудівельного призначення за аналогією з європейським

стандартом EN 197 передбачає вміст в цементах не менше 20 % двох видів мінеральних добавок гідравлічної і пуццоланічної дії. До цих добавок відноситься ДГШ, вапняк, зола-винос.



Рис. 2. Мапа загальних покладів карбонатної сировини України

Результати досліджень

Дослідження зарубіжних вчених і досвід широкого використання вапнякових портландцементів у Європі показав, що на їх основі виробляють високоякісний бетон, який характеризується приємним забарвленням і високими фізико-механічними властивостями.

Карбонатні домішки взаємодіють з компонентами клінкера на фізичному і частково хімічному рівні, їх відносять до інертних і псевдоінертних добавок в цементних бетонах. Вапняковий порошок обволікає цементне ядро і сприяє кращому і рівномірному розподілу зернових фракцій, мікроармує мінеральну структуру бетону, впливає на процес гідратації цементу [8].

Завдяки високій дисперсності, вапняк заповнює простір між зернами клінкера та покращує взаємодію між ними, хімічно реагуючи з алюмінатною та алюмоферитною фазами з утворенням гідрокарбоалюмінатів кальцію і тим самим конкурує з гіпсом [9], [10].

Добавка вапняку в цементі аналогічно добавці гіпсу може регулювати та впливати на тужавіння цементу і швидкість реакцій гідратації C_3A і C_3S . Найкращий ефект від застосування вапняку в цементі досягається за підвищеного вмісту C_3A в клінкері. Встановлено, що вапняк не є інертним розчинником, а в процесі гідратації портландцементу реагує з C_3A з утворенням карбоалюмінатів кальцію. При цьому має місце утворення як висококарбонатної форми карбоалюміната $C_3A \cdot 3CaCO_3 \cdot 32H_2O$, так і низькокарбонатної $C_3A \cdot CaCO_3 \cdot 12H_2O$. Ці новоутворення певною мірою є аналогами високосульфатної форми (еттрінгіт) і моносульфатної форми сульфоалюмінатів кальцію. Вапнякова добавка є особливо ефективною за умови тонкого подрібнення. Під час твердіння такої цементуючої системи карбонат кальцію активізує реакції гідратації з утворенням гідрокарбоалюмінатів кальцію та еттрінгіту [11].

В наукових роботах [12], [13] підтверджується те, що в присутності тонкодисперсної карбонатної

домішки зростає фактичне водоцементне відношення в системі, відбувається відведення продуктів розчинення із зони реакції до поверхні частинок мікронаповнювача з утворенням гідрокарбоалюмінатів кальцію $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Тонкодисперсні карбонатні частинки внаслідок ефекту «дрібних порошоків» і хімічної взаємодії з продуктами гідратації алюмовмісних фаз з утворенням структурно-активних гексагональних AFm-фаз сприяють збільшенню міцності цементного каменю.

Під час проведення досліджень домішок вапняку в портландцементних композиційних II типу виду Б, отриманих шляхом змішування портландцементу типу ПЦ II/A-III з добавкою ДГШ і карбонатною домішкою — тонкодисперсним вапняком ($S_{\text{пит}} = 910 \text{ м}^2/\text{кг}$) виявлено суттєві зміни в термінах тужавіння цементу (табл. 3) [14].

Таблиця 3

Вплив тонкомеленого вапняку на нормальну густоту та терміни тужавіння портландцементу ПЦ II/A-III

Вміст вапняку, мас %	НГТ, %	Термін тужавіння, год-хв	
		початок	кінець
б/д	27	3^{20}	5^{20}
5	26	3^{10}	4^{40}
10	26	3^{00}	4^{10}
15	25	2^{50}	4^{20}
20	24	2^{10}	3^{10}

Як видно з табл. 3, введення 10 мас. % вапняку до ПЦ II/A-III приводить до зменшення нормальної густини тіста від 27 до 26 %, при цьому початок і кінець тужавіння скорочується, відповідно, на 20 і 50 хв, у порівнянні з портландцементом без домішок. Зі збільшенням вмісту вапняку до 20 мас. % нормальна густина цементного тіста зменшується на 8,2 %, а початок тужавіння прискорюється на 50 хв. Додавання 5 та 10 мас. % вапняку сприяє прискоренню набору ранньої міцності при цьому міцність на стиск через 2 доби тужавіння збільшується відповідно на 10,1 та 24,0 % порівняно з портландцементом ПЦ II/A-III.

Цей позитивний технологічний ефект особливо важливий у разі використання різальної технології виробництва автоклавного газобетону, коли після формовки і спучування газобетонної суміші важливе прискорене зростання пластичної міцності сирцю, для можливості кантування, калібрування масиву (маси), розрізання його на блоки, влаштування захватів для рук. Інтенсифікація тривалості доавтоклавної витримки сирцю в цілому сприяє зростанню міцності кінцевого продукту.

В роботі [15] розглянуті результати дослідження зразків, які містили клінкерні мінерали і високодисперсну крейду з різним співвідношенням компонентів. Методами ІЧ-спектроскопії доведено, що добавка високодисперсної крейди приводить до зменшення у складі цементного каменю кількості портландиту $\text{Ca}(\text{OH})_2$ та зниження основності гідросилікатів кальцію, про що свідчить зміщення полоси поглинання в зони $900 \dots 1100 \text{ см}^{-1}$. За даними ІЧ-спектроскопії та РГ досліджень із заміною 10 % в'язучого добавкою високодисперсної крейди в цементному камені знижується кількість клінкерних мінералів, при цьому кількість портландиту не зменшується. У разі заміни 20 % в'язучого домішкою на рентгенограмах повністю відсутні лінії, що відповідають клінкерним мінералам, тобто портландцемент гідратує повністю, при цьому інтенсивність ліній портландиту дуже низька. Подальше збільшення кількості домішки високодисперсної крейди (30 та 40 %) суттєво не впливає на зміну фазового складу цементного каменю. Ефективність домішки, що зумовлена пуцолановим ефектом, обмежена кількістю до 20 % заміни цементу.

З використанням карбонатної домішки опоковидного мергелю (ОМ) у Вінницькому національному технічному університеті розроблено технологію виробництва низькомарочного фосфогіпсового в'язучого з максимальним вмістом відходів виробництва і завчасно заданими властивостями матеріалу ($R_{\text{ст}} = 20 \text{ МПа}$, $K_p = 0,79$), наближеними до фізико-механічних властивостей будівельної цегли, за таких витрат: фосфогіпсу — 500 кг/м^3 , золи-винос — 400 кг/м^3 , ОМ — 400 кг/м^3 , цементу — 200 кг/м^3 [16]. Зола-винос змішувалась з фосфогіпсом у водному середовищі та витримувалась 24...36 годин. Кислоти, що містяться у фосфогіпсі, руйнували скловидне покриття частинок золи-винос, забезпечуючи реакційну спроможність її поверхні. В подальшому до складу суміші вводилась домішка ОМ та цементу.

В природній мінеральній домішці ОМ крім SiO_2 , CaCO_3 , міститься Al_2O_3 , який взаємодіє з гідроксидом кальцію з утворенням спочатку метастабільних двох кальцієвих або чотирьох кальцієвих гідроалюмінатів в залежності від концентрації CaO у розчині. За даними [17] в залежності від концентрації вапна і гіпсу, в системі може утворюватись високосульфатна $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 31\text{H}_2\text{O}$ або

низькосульфатна форма $3\text{CaO} \cdot \text{A}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ гідросульфоалюмінатів кальцію. Високосульфатна форма у водних розчинах в умовах теплової обробки в межах $70 \dots 110 \text{ }^\circ\text{C}$, розкладається з утворенням односульфатної форми і гіпсу.

Відомо, що під час утворення гідросульфоалюмінатів кальцію та з приєднанням великої кількості води відбувається зростання в об'ємі новоутворення, що теоретично може призводити до руйнування цементного каменю, але такі явища не відбуваються, коли високосульфатний гідросульфоалюмінат кальцію утворюється синтетично за рахунок компонентів, присутніх в процесі гідратації [18].

В дослідженнях [19] показана можливість заміни 20 % цементу карбонатною добавкою у складі автоклавних газобетонів в умовах високих температур ($200 \text{ }^\circ\text{C}$) та надлишкового тиску перегрітої пари. До складу суміші, за інших рівних умов, вводились мелені в двосекційному млині домішки крейди, вапняку, доломіту, мармуру та використовувались три види цементу. Причиною вищої міцності бетону з карбонатними добавками за даними рентгеноструктурного аналізу є те, що за наявності їх у тужавючій масі, зростає загальна кількість низькоосновних гідросилікатів кальцію.

На основі проведених лабораторних досліджень на виробництві ТОВ «Аерок» виготовлена промислова партія в «усіченому варіанті» автоклавного газобетону D300 з домішкою ОМ. Результати випробувань підтверджують зростання міцності на згин та стиск приблизно на $7 \dots 8 \%$ і не можуть бути оптимальними, оскільки важливу роль відіграв фактор масштабності експерименту і не оптимізована дисперсність домішки. Цілком очевидно, що помел ОМ має здійснюватись окремо до дисперсності $5000 \dots 7500 \text{ см}^2/\text{г}$ і вводиться на стадії формування газобетонної суміші. Наявність у складі ОМ карбонатної складової та аморфізованого SiO_2 відіграє важливу роль у формуванні новоутворень та зростанні міцності автоклавного газобетону.

Актуальність енергозбереження, пов'язаного з одного боку з вичерпністю викопних вуглеводнів, зростанням цін на них та необхідністю зменшення викидів парникових газів зумовлює необхідність дослідження та впровадження природної карбонатної сировини, відходів каменепиляння в технології виробництва будівельних матеріалів (автоклавних газобетонів, сухих мінеральних сумішей, цементів). В Україні, за аналогією з розвиненими країнами, має бути розроблений механізм стимулювання використання відходів у виробництві будматеріалів, дорожньому будівництві тощо. Це дозволить вирішити проблему шлакових і золовідвалів, отримати економічний ефект та покращити екологію довкілля.

Наслідком високої вартості будівельних матеріалів, (їх питома вага у вартості будівництва житла складає $50 \dots 60 \%$) відносні обсяги будівництва житла $\text{м}^2/\text{людину}$ в рік в Україні протягом останніх 20 років катастрофічно відстають від показників інших пострадянських країн. За даними офіційної статистики в Україні будується $0,2 \dots 0,24 \text{ м}^2/\text{люд.}$ в рік, Білорусії — $0,5 \dots 0,7$, в РФ, Казахстані — $0,5 \dots 0,6$ за міжнародних стандартів близько $1 \text{ м}^2/\text{люд.}$ в рік. За таких умов попит і пропозиція житла стають збалансованими, а вартість житла — доступнішою.

Висновки

Найдетальніше розвідані запаси вапнякової сировини знаходяться на території лівого берега Дністра. Використання розвіданих запасів вапнякової сировини та доступ до неї може зменшити імпорتنу залежність країни та привести ціновий фактор будівельного вапна у відповідність енергетичним затратам на його виробництво.

Ефект від застосування карбонатних добавок в цементних матеріалах проявляється в прискоренні набору ранньої міцності цементу та скороченні до 20 % клінкерної складової в цементних матеріалах, за рахунок пуцоланічної дії та інтенсифікації гідратації клінкерних мінералів.

Проведені аналітичні дослідження дозволили з'ясувати причини зростання міцності автоклавного газобетону з карбонатними домішками. Карбонатні домішки сприяють збільшенню ступеня гідратації цементу та створенню низькоосновних гідросилікатів кальцію, які є основними носіями міцності автоклавних бетонів та цементних матеріалів в цілому, одночасно дисперсний карбонат кальцію ущільнює мікроструктуру силікатного матеріалу.

Враховуючи факт масової приватизації державних підприємств промисловості будівельних матеріалів та ліквідацію Міністерства промисловості будівельних матеріалів і обласних об'єднань будівельних матеріалів, в Україні немає жодної організації, яка б займалася протекцією і розвитком виробничої галузі в будівництві та лобюванням інтересів виробників будматеріалів. За таких умов Всеукраїнська асоціація автоклавного газобетону, Всеукраїнська спілка виробників будматеріалів, Українська асоціація вапняної промисловості мають реально співпрацювати з приватним

бізнесом та обласними органами влади щодо створення сприятливого інвестиційного клімату виробництва будівельних матеріалів.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

- [1] Р. Ф. Рунова, Л. Й. Дворкин, Ю. Л. Носовський, і О. Л. Дворкин, *В'язучі речовини*. Київ, Україна: Основа, 2012.
- [2] P. Alsubari, and M. Z. Shafiqh Jumaat, "Utilization of high-volume treated palm oil fuel ash to produce sustainable self-compacting concrete," *J. Clean. Prod.*, № 137, p. 982-996, 2016.
- [3] Д. Г. Рудченко, Н. О. Дюжилова, і В. Р. Сердюк, «Оцінка можливості застосування доменних гранульованих шлаків в технології виробництва автоклавного газобетону,» *Вісник ОДАБА*, № 79, с. 117-126, 2020.
- [4] СН 277-80. *Інструкція по изготовленію изделий из ячеистого бетона*. Госстрой России. М.: ГУП ЦПП, 2001, 47с.
- [5] Д. І. Аршинников, і В. А. Свідерський, «Порівняльний аналіз мінералогічного складу природної крейди родовищ України,» *Technology audit and production reserves*, № 4 (24), p. 7-11, 2015.
- [6] В. О. Хмелевський, і О. В. Хмелевська, *Літологія: Осадові породи*. Львів: ЛНУ імені Івана Франка, 2015.
- [7] Доповідь про стан навколишнього природного середовища у Вінницькій області, 2017, 247 с. [Електронний ресурс]. Режим доступу: <https://geography.lnu.edu.ua/wp-content/uploads/2017/10/42320198.pdf>.
- [8] В. Г. Хозин, і О. В. Хохряков, «Карбонатные цементы низкой водопотребности,» *Технологии бетонов*, № 11-12, с. 25, 2009.
- [9] Z. Giergiczny, J. Małolepszy, J. Szwabowski, and J. Sliwinski, "Cementy z dodatkami mineralnymi w technologii betonow nowej generacji," *Gorazdze cement*. Opole, 2002.
- [10] М. А. Саницький, і Х. С. Соболев, *Модифіковані композиційні цементи*, навч. посіб. Львів, Україна: вид-во Львівської політехніки, 2010, 132 с.
- [11] Й. Штарк, і В. Бернд, *Цемент и известь*, П. Кривенко, ред. Киев, Украина: Оранта, 2008, 480 с.
- [12] W. Locher Friedrich "Cement – Principles of production and use," *Verlag Bau+Technic GmbH*, 2006, 536 p.
- [13] В. В. Тимашев, і В. М. Колбасов, «Свойства цементов с карбонатными добавками,» *Цемент*, № 10, с. 10-12, 1981.
- [14] Т. П. Кропивницька, М. А. Саницький, і І. М. Гев'юк, «Вплив карбонатних добавок на властивості портландцементу композиційного,» *Вісник Національного університету «Львівська політехніка»: Теорія і практика будівництва*, № 755, с. 214-220, 2013.
- [15] Т. В. Жидкова, С. М. Чепурна, і О. С. Борзяк, «Механізм впливу добавки високодисперсної крейди на процеси структуроутворення цементного каменю,» *Будівельні матеріали та технології, Вісник ОДАБА*, № 72, с. 99-106, 2018.
- [16] В. Р. Сердюк, і Амер Номан, «Теоретичні передумови підвищення водостійкості фосфогіпсозольних в'язучих,» *Вісник Вінницького політехнічного інституту*, № 3, с. 20-32, 1998.
- [17] А. В. Волженський, В. И. Стамбулко, і А. В. Феронская, *Гипосо цементно пуцолановые вяжущие, бетоны и изделия*. Москва: Стройиздат, 1971, 136 с.
- [18] Ю. М. Бутт, і Л. И. Рашкович, *Твердение вяжущих при повышенных температурах*. Москва: Стройиздат, 223 с, 1965.
- [19] А. А. Воровьев, і В. И. Елдфиоров, «Влияние карбонатных добавок на долговечность ячеистых бетонов,» *Вестник РУДН. Инженерные исследования*, № 1, с. 86-89, 2001.

Рекомендована кафедрою будівництва міського господарства та архітектури ВНТУ

Стаття надійшла до редакції 1.10.2020

Сердюк Василь Романович — д-р техн. наук, професор, професор кафедри будівництва, міського господарства та архітектури, e-mail: vasromvs@gmail.com ;

Рудченко Дмитро Геннадійович — канд. техн. наук, генеральний директор ТОВ «Аерок», e-mail: aeroc@aeroc.ua

V. R. Serdyuk¹
D. G. Rudchenko²

Prospects of Using Carbonate Mineral Raw Materials of Podilia in Technology of Autoclave Concrete Production

¹Vinnitsia National Technical University;

²LLC "Aerok"

The advantages of autoclaved aerated concrete as a modern structural and heat-insulating material are shown. The current state of energy and environmental problems related to the production of autoclaved aerated concrete and its components has been studied. The data on the environmental impact of greenhouse gas emissions from the production of mineral binders show that the cement industry accounts for 7...10 % of total CO₂ emissions.

It is noted that the reduction of energy consumption for the production of cement and cement materials, including autoclaved aerated concrete, corresponds to the existing reserves for reducing Ukraine's energy dependence and environmental restrictions related to greenhouse gas emissions.

The data on the formation of the regulatory framework for the production of autoclaved aerated concrete and the use of

active mineral additives of natural and man-made origin in order to reduce the high energy consumption of the clinker component in its composition. On the basis of analytical researches prospects of use of carbonate additives in technology of production of cement materials and aerated concrete of autoclave hardening are shown.

The analysis of the current state of limestone extraction and its use in the country's economy is given. The construction industry accounts for about 30 % of its total consumption, and 60...70 % is used by the metallurgical industry.

Due to the rapid growth of imports of limestone raw materials to Ukraine, potential opportunities for the use of explored reserves of limestone raw materials, which are concentrated on the left bank of the Dniester. Specific data of geological exploration works carried out in the 30s, 40s and 80s of the last century, which can be used for the production of lime and multifunctional additives in autoclaved aerated concrete, are given.

Keywords: autoclaved aerated concrete, carbonate raw materials, energy efficiency.

Serdyuk Vasyl R. — Dr. Sc. (Eng.), Professor, Professor of the Chair of Construction, Urban Development and Architecture, e-mail: vasromvs@gmail.com ;

Rudchenko Dmytro H. — Cand. Sc. (Eng.), General Director of LLC “Aerok”, e-mail: aeroc@aeroc.ua

В. Р. Сердюк¹
Д. Г. Рудченко²

Перспективы использования карбонатного минерального сырья Подолья в технологии производства автоклавного газобетона

¹Винницкий национальный технический университет;

²ООО «Аэрок»

Показаны преимущества автоклавного газобетона, как современного конструкционно-теплоизоляционного материала. Исследовано современное состояние энергетических и экологических проблем, связанных с производством автоклавного газобетона и составляющих его компонентов. Приведены данные экологических последствий выбросов парниковых газов, образующихся при производстве минерального вяжущего, показано, что на цементную промышленность приходится 7...10 % от общего объема выбросов CO₂.

Отмечено, что уменьшение затрат энергии на производство цемента и цементных материалов, в том числе и автоклавного газобетона, соответствует существующим резервам по уменьшению энергетической зависимости Украины и экологическим ограничениям, связанным с выбросами парниковых газов.

Приведены данные по становлению нормативной базы производства автоклавного газобетона и использованию активных минеральных добавок природного и техногенного происхождения с целью уменьшения высокоэнергетической клинкерной составляющей в его составе. На основе аналитических исследований показаны перспективы использования карбонатных добавок в технологии производства цементных материалов и газобетона автоклавного твердения.

Приведен анализ современного состояния добычи известняковой сырья и его использования в экономике страны. На строительную отрасль приходится примерно 30 % ее общего потребления, а 60...70 % использует металлургическая отрасль.

Учитывая стремительный рост импорта известнякового сырья в Украину, раскрыты потенциальные возможности использования разведанных запасов известнякового сырья, которые сосредоточены на левобережье Днестра. Приведены конкретные данные геологоразведочных работ, проводимых в 30-х, 40-х и 80-х годах прошлого века, которые могут быть использованы для производства извести и полифункциональных добавок в автоклавные газобетоны.

Ключевые слова: автоклавный газобетон, карбонатное сырье, энергетическая эффективность.

Сердюк Василий Романович — д-р техн. наук, профессор, профессор кафедры строительства, городского хозяйства и архитектуры, e-mail: vasromvs@gmail.com ;

Рудченко Дмитрий Геннадиевич — канд. техн. наук, генеральный директор ООО «Аэрок» e-mail: aeroc@aeroc.ua