

УДК 691.5

DOI: 10.15587/2312-8372.2019.184253

РОЗРОБКА СКЛАДІВ ЛУЖНИХ БЕТОНІВ З ВИКОРИСТАННЯМ ЧЕРВОНОГО ШЛАМУ ЯК АКТИВНОГО ЗАПОВНЮВАЧА

Бойко О. В., Зозулинець В. В., Іваничко В. В., Ковальчук О. Ю.

РАЗРАБОТКА СОСТАВОВ ЩЕЛОЧНЫХ БЕТОНОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КРАСНОГО ШЛАМА КАК АКТИВНОГО ЗАПОЛНИТЕЛЯ

Бойко О. В., Зозулинець В. В., Іваничко В. В., Ковальчук О. Ю.

ALKALI ACTIVATED CONCRETES MIX DESIGN USING RED MUD AS AN ACTIVE AGGREGATE

Boiko O., Zozulynets V., Ivanychko V., Kovalchuk O.

Об'єктом дослідження є склад лужних бетонів загальнобудівельного призначення з використанням червоного шламу алюмінієвого виробництва як активного заповнювача. Основною проблемою при роботі з червоним шламом є його хімічний склад та висока питома поверхня, які доволі негативно впливають на властивості будівельних матеріалів.

В ході дослідження використовувалися сучасні методи фізико-хімічного аналізу для отримання результатів. Визначення фізико-механічних та спеціальних (міцність, морозостійкість, карбонізація, корозійна стійкість, радіаційна стійкість, довговічність, власні деформації усадки) властивостей досліджуваних бетонних сумішей та лужних бетонів з високим вмістом червоного шламу здійснювалось за стандартними методиками згідно з чинними нормативами. Також брався до уваги світовий досвід по роботі з червоним шламом.

Отримано оптимальні показники функціональних властивостей бетонів з використанням червоного шламу, що дозволяє стверджувати про довговічність та екологічність такого матеріалу. Це пов'язано з тим, що надійність іммобілізації лужних бетонів відповідає вимогам стандарту, а це засвідчує, що розроблені бетони є безпечними для навколишнього середовища.

Було проведено дослідження радіаційної стійкості лужних бетонів на основі червоного шламу та визначено, що даний бетон зі вмістом шламу в кількості до 40 % (від маси бетону) відноситься до I класу за класифікацією будівельних матеріалів і може бути використаний для всіх видів будівництва без обмежень.

Завдяки цьому забезпечується можливість розширення номенклатури будівельних матеріалів та отримання абсолютно нового виробу, виготовленого на основі техногенної сировини, що значно знижує ціну і

підвищує попит на продукцію. Особливо у порівнянні з іншими подібними виробами, виготовленими на природній сировині.

Ключові слова: лужний цемент, лужний бетон, червоний шлам, техногенний продукт промисловості, індекс активних концентрацій, важкі метали.

Объектом исследования является состав щелочных бетонов общестроительного применения с использованием красного шлама алюминиевого производства как активного заполнителя. Основной проблемой при работе с красным шламом является его химический состав и высокая удельная поверхность, которые довольно негативно влияют на свойства строительных материалов.

В ходе исследования использовались современные методы физико-химического анализа для получения результатов. Определение физико-механических и специальных (прочность, морозостойкость, карбонизация, коррозионная стойкость, радиационная стойкость, долговечность, собственные деформации усадки) свойств исследуемых бетонных смесей и щелочных бетонов с высоким содержанием красного шлама осуществлялось по стандартным методикам согласно действующим нормативам. Также принимался во внимание мировой опыт по работе с красным шламом.

Получены оптимальные показатели функциональных свойств бетонов с использованием красного шлама, что позволяет утверждать о долговечности и экологичности такого материала. Это связано с тем, что надежность иммобилизации щелочных бетонов соответствует требованиям стандарта, а это показывает, что разработанные бетоны являются безопасными для окружающей среды.

Было проведено исследование радиационной стойкости щелочных бетонов на основе красного шлама и определено, что данный бетон с содержанием шлама в количестве до 40 % (от массы бетона) относится к I классу по классификации строительных материалов и может быть использован для всех видов строительства без ограничений.

Благодаря этому обеспечивается возможность расширения номенклатуры строительных материалов и получения совершенно нового изделия, изготовленного на основе техногенного сырья, что значительно снижает цену и повышает спрос на продукцию. Особенно по сравнению с другими подобными изделиями, изготовленными на природном сырье.

Ключевые слова: щелочной цемент, щелочной бетон, красный шлам, техногенный продукт промышленности, индекс активных концентраций, тяжелые металлы.

1. Вступ

За рахунок стрімкого розвитку світового промислового сектору та науково-технічного прогресу постає проблема утилізації супутніх продуктів та відходів промисловості. Кількість відходів, яка утворилася, не може бути повністю утилізована через їх специфічний хімічний склад. Тому, як правило, значна кількість відходів зберігається поблизу заводів на величезних площах

(шламбасейнах), що займають великі території. Більшість залізовмісних супутніх продуктів промисловості містить ряд важких металів, що при довготривалому зберіганні переходять у розчинний стан та створюють екологічну загрозу для навколишнього середовища. Саме тому постає проблема утилізації таких супутніх продуктів промисловості при виробництві будівельних матеріалів.

Червоний шлам є одним з головних представників залізовмісних техногенних продуктів промисловості. Однак, сучасні концепції отримання традиційних будівельних матеріалів не дозволяють значною мірою утилізувати його через варіативний хімічний склад. Саме тому вирішення цього питання є актуальним за рахунок отримання нових бетонів на основі лужних цементів з використанням червоного шламу. Адаже лужні цементы дозволяють утилізувати значну кількість залізовмісних відходів зі збереженням, або покращенням експлуатаційних характеристик штучного каменю, що не поступаються традиційним в'язучим матеріалам.

Утилізація червоного шламу в лужних бетонах і подальше їх впровадження потребує дослідження функціональних властивостей штучного каменю з врахуванням впливу різної природи основної частини відходу. А також впливу типу лужного компонента та оцінки екологічної безпеки отриманого матеріалу для навколишнього середовища.

2. Об'єкт дослідження та його технологічний аудит

Об'єктом дослідження є склад лужних бетонів загальнобудівельного призначення з використанням червоного шламу алюмінієвого виробництва як активного заповнювача.

Основною проблемою при роботі з червоним шламом є його хімічний склад та висока питома поверхня, які доволі негативно впливають на властивості будівельних матеріалів. Саме тому відсотковий вміст червоного шламу в компонентному складі досить обмежений, що не дозволяє повністю утилізувати даний відхід промисловості.

Для визначення максимально допустимого вмісту червоного шламу в бетонах необхідно проаналізувати його вплив на основні властивості бетону та дослідити ступінь шкідливого впливу даного бетону на навколишнє середовище. При цьому також варто звернути увагу на іммобілізуючу здатність, власні деформації усадки та процес карбонізації лужного бетону при високому вмісті червоного шламу.

3. Мета та задачі дослідження

Метою даного дослідження є визначення властивостей бетонів на основі червоного шламу, їх довговічності та доцільності застосування при забезпеченні високої екологічної безпеки навколишнього середовища.

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити наступні задачі:

1. Дослідити вплив червоного шламу на довговічність лужних бетонів.
2. Визначити вплив відсоткового вмісту червоного шламу в системі на морозостійкість штучного каменю.

3. Дослідити власні деформації усадки лужних бетонів з високим вмістом червоного шламу.

4. Дослідити процес карбонізації лужних бетонів з високим вмістом червоного шламу.

5. Дослідити радіологічні властивості лужних бетонів з використанням червоного шламу.

4. Дослідження існуючих рішень проблеми

Стрімкий розвиток світової економіки та вплив науково-технічного прогресу призводить до постійно зростаючих виробничих потужностей промислової галузі. Збільшення об'єму виробництва потребує у використання все більшої сировинної бази та призводить до погіршення стану невідновлюваних природних ресурсів через стрімке розорювання запасів та нанесення шкоди навколишньому середовищу.

Супутні продукти промисловості та відходи – це невід'ємна частина виробництва, складність утилізації яких пояснюється їх досить різноманітною природою.

Складування червоного шламу на великих просторах у шламосховищах та природних заглибленнях є досить небезпечним. Так, глобальне накопичення червоного шламу сягає близько 2,7 Гт. Однак кожного року його кількість зростає на 120 Мт [1], що тягне за собою ряд проблем, пов'язаних з постійними витратами на його безпечно зберігання чи переробку.

В роботах [2, 3] показана технологічна доцільність використання червоних шламів в доменній плавці як залізомісткої добавки. Проте, окрім заліза, представленого в основному Fe_2O_3 , в них міститься до 15–20 % Al_2O_3 , а співвідношення CaO/SiO_2 близьке до одиниці. Окрім того, червоні шлами містять близько 4–5 % MgO .

Дослідження [4, 5] демонструють можливість використання сухих залишків червоного шламу для отримання сажистого заліза та металовуглецевих композицій.

Більш широке використання червоного шламу обмежене через його хімічний та гранулометричний склад. Відходи глиноземного виробництва представлені дрібним порошком. Гранулометричний склад та питома поверхня його залежать від трьох основних факторів:

- 1) тонина помелу бокситу;
- 2) хімічне диспергування його часток в процесі автоклавного вилуговування;
- 3) агрегація частинок шламу в процесі відмивання та згущення під впливом коагулянтів та флокулянтів.

Фазовий та мінеральний склади червоного шламу визначаються його мінералогічними характеристиками [6].

Як правило, червоний шлам – це пиловидні та глинисті частинки, що схильні до агрегації, тому реальний дисперсний склад може варіюватися. В практиці переробки більшості різновидностей бокситу за способом Байера його подрібнюють до крупності 0,063 мм. Крупні фракції дисперсного шламу (1000–50 мкм) представлені в основному кварцовими та залізомісткими фазами, при чому фракція 100–250 мкм складається з кварцу, гематиту, кальциту; у фракції 50–

100 мкм переважають гематит, алюмогематит; фракція 10–50 мкм – гематит, алюмогематит, алюмогетит, підвищується вміст гідрогранатів [7, 8]. Дрібні фракції (менше 10 мкм) представлені гідроалюмосилкатами (лужний та алюмінатний содаліти, нозеан чи канкриніт), гідрогранати, карбонати, алюмогетитом, дисперсним гематитом, кремнеземом, рутилом. Для дрібних фракцій переважаючими в складі є луги при незначній кількості залізовмісних фаз.

Результати досліджень шламів більш ніж 60 підприємств різних галузей промисловості України показали, що значне коливання значень складу шламів потребує диференціації в технологіях переробки. Водночас, присутність значної кількості кольорових металів дозволяє зробити висновок про недоцільність їх захоронення [9, 10].

Таким чином, результати аналізу дозволяють зробити висновок про те, що червоні шлами можуть бути використані як активні заповнювачі у лужних бетонах. Саме матриця лужного цементу дозволить компенсувати недоліки червоного шламу, такі як висока питома поверхня, лужність та реакційна здатність.

5. Методи досліджень

Експериментальні результати отримано із застосуванням комплексу сучасних методів фізико-хімічного аналізу: рентгенофазового (РФА), диференціально-термічного (ДТА), растрової електронної мікроскопії. Рентгенофазовий аналіз проводили на дифрактометрах ДРОН-3М та ДРОН-4-07 (Російська Федерація) з мідною трубкою за напруги 30 кВ, струму 10...20 мА та діапазону кутів $2\theta=10\ldots60^\circ$ при швидкості обертання лічильника 2° на хвилину. Диференційно-термічний та термогравіметричний аналіз проводили на дериватографі системи Р. Паулік, І. Паулік, Л. Ердей фірми МОМ (Будапешт). Нагрівання зразків проводили із швидкістю 10°C на хвилину до температури 1000°C . Електронна мікроскопія проводилася за допомогою растрового електронного мікроскопу REMMA 102М (Україна).

Дослідження іммобілізаційної властивості лужних бетонів здійснювалося згідно європейської методики (EN 12457-1:2002, Part 1), що полягає в вимірюванні концентрацій іонів важких металів в дисперсійному середовищі після тривалої динамічної взаємодії штучного каменю з дистильованою водою.

Вимірювання радіологічних властивостей лужних бетонів з використанням червоного шламу було проведено за допомогою германієвих детекторів компанії CANBERRA згідно європейських методик.

Визначення фізико-механічних та спеціальних (атмосферостійкість, міцність, морозостійкість, карбонізація, корозійна стійкість) властивостей досліджуваних бетонних сумішей та бетонів здійснювалось за стандартними методиками згідно з чинними нормативами.

Морозостійкість бетонних зразків визначали за ДСТУ Б.В.2.7-49-96 за третім прискореним методом. Температура заморожування бетонних зразків становила $(-45\pm 5)^\circ\text{C}$. Як критерії оцінки морозостійкості бетонів визначали втрату міцності, втрату ваги та лущення поверхні бетону.

Дослідження усадочних деформацій лужних бетонів проводили згідно ДСТУ Б.В.2.7-216:2009. Проведення випробувань здійснювалось на зразках-

кубах розміром 10x10x10 см. При визначенні показників усадочних деформацій були виконані наступні операції:

- перед випробуванням зразки були оглянуті, усунуті наявні дефекти, окремі виступи на гранях зняті наждаковим каменем, виміряні лінійні розміри;
- перед випробуванням зразки не менше 2 год знаходилися в приміщенні лабораторії.

На бічних поверхнях зразків було розмічено центральні лінії для встановлення приладів для вимірювання деформацій і центрування зразків. По центральних лініях розмічались бази вимірювання поздовжніх і поперечних деформацій зразків. База вимірювання деформацій повинна в 2,5 рази і більше перевищувати найбільший розмір зерен заповнювача і бути не менше ніж 50 мм при використанні тензорезисторів і 100 мм – при використанні інших приладів для вимірювання деформацій. База вимірювання поздовжніх деформацій не перевищувала 2/3 висоти зразка й розташовувалась на однаковій відстані від його торців, що відповідає вимогам ДСТУ Б.В.2.7-216:2009.

6. Результати досліджень

6.1. Дослідження зміни фізико-механічних властивостей лужних бетонів у часі

Основна властивість традиційного та лужного бетону полягає у тому, що вони здатні покращувати міцнісні характеристики у часі, за рахунок продовження процесів гідратації цементу та ущільнення структури штучного каменю.

Для визначення фізико-механічних властивостей бетонів у часі було обрано оптимальні склади лужних бетонів на основі червоного шламу та визначено їх міцність на стиск на 90, 180 та 360 діб тверднення в нормальних умовах. Результати проведених досліджень наведені на рис. 1.

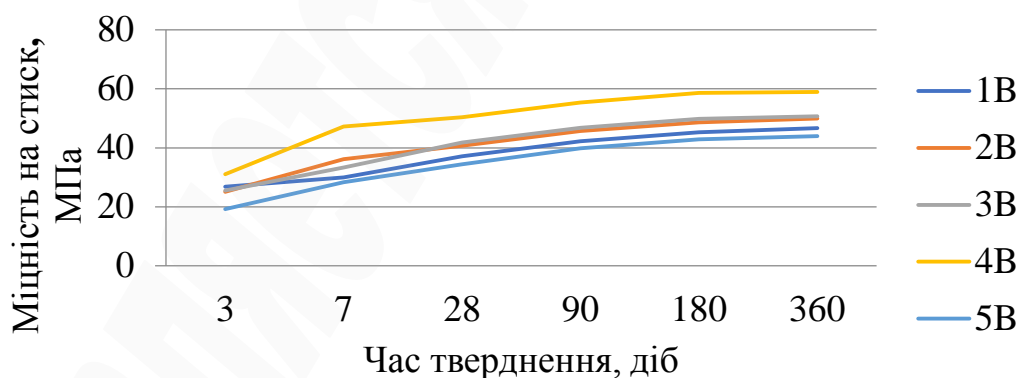


Рис. 1. Міцнісні характеристики бетонів (табл. 1) на основі червоного шламу у часі

Склади бетонів 1В–5В наведено в табл. 1.

Таблиця 1

Склад важкого лужного бетону з використанням червоного шламу

| Маркування | Склад бетону, кг/м ³ | | | | | | | | | | | О.К., см |
|------------|---------------------------------|------|------|------|-----|---------------|------------|------------------|-------------------|--------------------|------------------|----------|
| | Склад цементу | | | | | червоний шлам | Заповнювач | | | | H ₂ O | |
| | шлак | ПЦ | сода | МС | ЛСТ | | пісок | гранітний відсів | фракція 5...10 мм | фракція 10...20 мм | | |
| 1В | 400 | 11,5 | 23,1 | 46,2 | 2,8 | 885 | 187 | 187 | 187 | 187 | 307 | 5 |
| 2В | 390 | 11,3 | 22,7 | 45,5 | 2,8 | 655 | 239 | 239 | 239 | 239 | 267 | 6 |
| 3В | 370 | 4,1 | 16,4 | 16,4 | 4,1 | 210 | 370 | 370 | 370 | 370 | 200 | 9 |
| 4В | 414 | 4,8 | 19,2 | 38,5 | 4,8 | 318 | 330 | 330 | 330 | 330 | 200 | 7 |
| 5В | 388 | 16,0 | 17,6 | 35,2 | 1,9 | 861 | 136 | 136 | 136 | 136 | 323 | 9 |

Примітка: ПЦ – портландцемент; МС – метасилікат; ЛСТ – лігносульфонати; О.К. – осадка конуса бетонної суміші

На основі отриманих результатів можна стверджувати, що розроблені лужні бетони з високим наповненням червоним шламом (до 40 % від загальної маси) здатні нарощувати міцнісні характеристики у часі. Це свідчить про незакінчені фізико-хімічні процеси, що протікають в цементній матриці конгломерату.

6.2. Дослідження морозостійкості

Морозостійкість бетонних зразків визначали згідно ДСТУ Б.В.2.7.-47-96 «Бетони. Методи визначення морозостійкості. Загальні вимоги» за третім прискореним методом при насичуванні зразків у 5 % розчині NaCl.

Дослідження бетонів на основі червоного шламу проводилась на оптимізованих складах з різним вмістом червоного шламу. Результати випробувань наведено а табл. 2.

Таблиця 2

Морозостійкість лужного бетону з використанням червоного шламу

| Маркування | Червоний шлам, % | О.К., см | Δm , % | R_{cm} до насичення, МПа | R_{cm} після насичення, МПа | Втрата міцності, % | Водопоглинання за масою, % | Клас за морозостійкістю |
|------------|------------------|----------|----------------|----------------------------|-------------------------------|--------------------|----------------------------|-------------------------|
| 1В | 40 | 5 | -0,21 | 37,2 | 34,4 | 7,52 | 8,8 | – |
| 2В | 30 | 6 | -0,04 | 40,7 | 39,2 | 3,68 | 7,9 | – |
| 3В | 10 | 9 | 0,00 | 41,8 | 42,0 | -0,47 | 5,0 | F75 |
| 4В | 15 | 7 | -0,08 | 50,4 | 52,8 | -4,80 | 5,7 | F100 |
| 5В | 40 | 9 | -0,13 | 34,4 | 32,2 | 6,39 | 8,6 | – |

Примітка: склади бетонів наведено в табл. 1; Δm – зміна маси зразка; R_{cm} – міцність при стиску; О.К. – осадка конуса бетонної суміші

Аналіз результатів засвідчує, що використання до 40 % червоного шламу у складі бетону (склади 1В та 5В) негативно впливає на його морозостійкість. На це вказують втрати по міцності, які перевищують умови стандарту (<5 % від загального об'єму). Візуальний огляд виявив лущення поверхні бетону вже після першого циклу заморожування відтавання. Причиною цього є досить значне збільшення кількості води в бетонній суміші, що збільшує її рухливість та утворює капілярні (відкриті) пори (табл. 3). Зниження вмісту червоного шламу до 10 % (від маси бетону) зменшує водопотребу та дозволяє отримати морозостійкий бетон класу F75 за рахунок збільшення умовно замкнутих пор (4 % від загального об'єму). Підвищення кількості червоного шламу (склад 4В) до 15 % при сталому водоцементному відношенні (В/Ц) зменшує рухливість бетонної суміші з 9 до 7 см та збільшує об'єм умовно замкнутих пор до 6,7 %, що дозволяє досягти класу по морозостійкості F100.

Таблиця 3

Дослідження пористості лужного бетону з використанням червоного шламу

| Маркування | Кількість червоного шламу у складі бетону, % | О.К., см | Загальний (інтегральний) об'єм пор, P_i , % | Об'єм капілярних (відкритих) пор, P_k , % | Об'єм умовно замкнутих пор, P_z , % |
|------------|--|----------|---|---|---------------------------------------|
| 1В | 40 | 5 | 18,3 | 17,8 | 0,5 |
| 2В | 30 | 6 | 18,0 | 16,4 | 1,6 |
| 3В | 10 | 9 | 15,1 | 11,1 | 4,0 |
| 4В | 15 | 7 | 18,8 | 12,1 | 6,7 |
| 5В | 40 | 9 | 18,6 | 16,9 | 1,6 |

Примітка: склади бетонів наведено в табл. 1

Результати проведених досліджень морозостійкості та пористості бетону з використанням червоного шламу засвідчують, що морозостійкість бетону залежить від об'єму відкритих та умовно замкнутих пор. Отримання штучного каменю з високою морозостійкістю можливе при збільшенні кількості умовно замкнутих пор (застосування повітровтягуючих добавок) та зменшенні кількості води, необхідної для приготування бетонної суміші. Збереження реологічних властивостей лужного бетону можливе шляхом підбору добавок пластифікаторів.

6.3. Дослідження власних деформацій усадки

Головною причиною усадки лужних в'язучих систем є об'ємні зміни гелю цементного каменю при його висиханні, які залежать від мінералогічного складу системи, тонини помелу цементу, виду лужного компонента, умов та часу твердіння. Порівняльні характеристики усадки розглянутих лужних бетонів наведено на рис. 2.

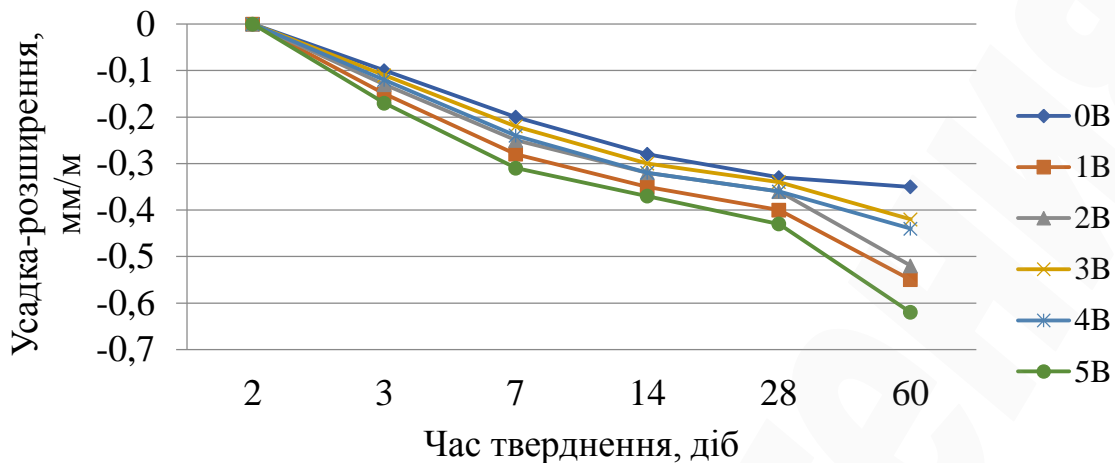


Рис. 2. Зміна усадки лужних бетонів з використанням червоного шламу: В0 – склад порівняння, склади бетонів 1В–5В наведено в табл. 1

Таким чином, розроблені бетони на основі червоного шламу мають більші показники усадки (до $-0,6$ мм/м) ніж шлаколужний бетон (до $0,33$ мм/м), що обумовлено їх більшою водопотребою та високим вмістом вільної води в системі. Проте, при використанні у складі бетону червоного шламу до 15 % від загальної маси усадочні деформації знижуються і складають $0,42$ мм/м на 60 добу тверднення.

6.4. Дослідження процесу карбонізації

Карбонізацією бетону прийнято вважати реакцію фаз цементного каменю з двоокисом вуглецю. Фази при цьому перетворюються у карбонат та інші продукти реакції, що призводить до зміни структури цементного каменю та зниженню показника рН у поровій рідині.

Процес карбонізації можна розглядати у двох аспектах: позитивний та негативний. Позитивним наслідком такого перетворення структури є ущільнення цементного каменю та бетону на його основі, зниження загального об'єму пор у структурі на 20...28 %, що підвищує фізико-механічні та спеціальні властивості таких матеріалів.

Негативним наслідком карбонізації є зниження показника рН штучного цементного каменю та бетону. Варто відзначити, що даний процес є потенційно небезпечним для бетонних конструкцій, армованих сталеву арматурою. Для решти бетонних конструкцій та споруд процес карбонізації структури, або хімічне старіння внаслідок карбонізації, не несе особливої небезпеки.

Крім того, варто відзначити, що для лужних цементів взагалі, і лужних цементів з використанням супутніх продуктів промисловості цементів зокрема, характерним є можливе утворення певної кількості карбонатів кальцію внаслідок реакцій гідратації основних компонентів в'язучої речовини. Отже, такий процес не має нічого спільного із контактом новоутворених фаз цементу із двоокисом вуглецю і не може розглядатись як карбонізація бетону у традиційному розумінні цього терміну. Для лужних систем початкове утворення карбонату кальцію призводить до ущільнення структури та

зменшення порового простору в структурі цементу та бетону, тобто відіграє позитивну роль.

Традиційно для оцінки глибини карбонізації використовуються різні методи: рентгенодифрактометричний, інфрачервона спектроскопія, мікроскопія, диференційно-термічний аналіз, хімічний аналіз або із допомогою індикаторів. Проте для лужних цементів застосування переважної більшості запропонованих методів не є доцільним через неможливість таких методів відокремити карбонатні фази, які утворені під час гідратації компонентів цементу між собою, від продуктів карбонізації у традиційному розумінні такого процесу.

Тому найбільш ефективним для дослідження карбонізації лужних бетонів на основі паливних зол слід визнати метод із застосування індикаторів.

Визначення товщини карбонізованого шару бетонів на основі лужного цементу визначали за методикою, яка полягає в розколюванні бетону і змочуванні поверхні сколу 0,1 % -вим спиртовим розчином фенолфталеїну. Для карбонізованого шару бетону в такому випадку колір поверхні змінюватись не буде, в той час як для поверхні бетону із високою концентрацією лугів у поровій рідині поверхня забарвлюється в яскраво-малиновий колір.

Зразки досліджуваних бетонів витримували у повітряно-сухих умовах (температурі всередині приміщення 20 ± 2 °С та відносній вологості повітря 65–70 %). Тобто в таких умовах, які є найбільш небезпечними з точки зору протікання карбонізації при реальній експлуатації конструкцій.

Результати проведених досліджень карбонізації лужних бетонів з використанням червоного шламу наведено на рис. 3.

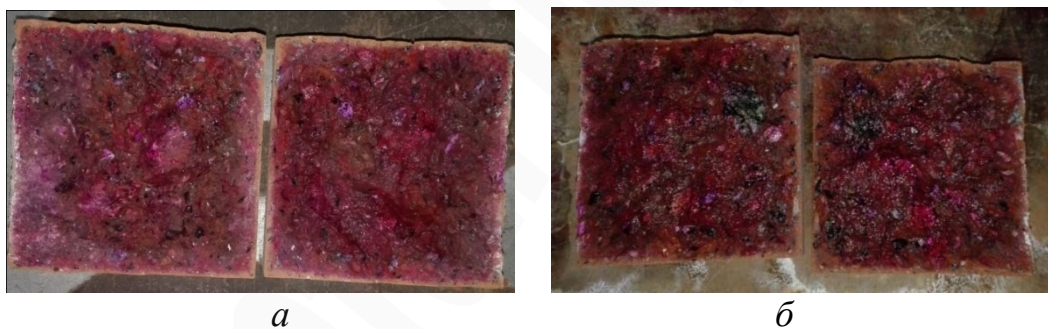


Рис. 3. Фотографії поверхні сколу лужного бетону з використанням червоного шламу: *a* – 10 % від маси бетону; *б* – 15 % від маси бетону

Дослідження рН середовища бетону на основі лужного цементу з використанням червоного шламу проводили із використанням традиційного індикатору – лакмусового паперу. Водну 10 % витяжку із розмелених зразків бетону досліджували також у віці 28 та 90 діб тверднення бетону. Отримані результати засвідчили стабільне збереження високої лужності середовища лужних бетонів (значення рН становило 13,2...13,5 незалежно від виду використаного цементу).

Отримані результати дослідження карбонізації бетонів на основі лужних цементів з використанням червоного шламу показали, що карбонізований шар у віці 90 діб складає 2 мм, підтверджуючи традиційні уявлення про механізми

гідратації лужних цементів. Адже для таких систем характерним є повна відсутність у складі продуктів гідратації вільного гідроксиду кальцію, що є основним носієм карбонізації штучного каменю.

Прогнозування довговічності лужних цементів за показником карбонізації також може бути здійснено шляхом оцінки стійкості арматури у складі конструкції проти корозії. Для спрощення розрахунку приймається, що конструкція втрачає свої властивості при досягненні глибини карбонізації, що відповідає захисному шару бетону. Після досягнення такого стану починається корозія та руйнування робочої арматури.

Для розрахунку приймали максимальну глибину карбонізації бетону в досліджуваних зразках. Товщину захисного шару до арматури в конструкції було прийнято 20 мм. Результати досліджень та розрахунку тривалості захисної дії бетону наведено в табл. 4.

Таблиця 4

Ефективний коефіцієнт дифузії CO₂ та тривалість захисної дії лужного бетону з використанням червоного шламу

| Вид бетону | Максимальна глибина карбонізації бетону, см | Ефективний коефіцієнт дифузії CO ₂ , Д, см ² /с | Товщина карбонізованого шару після 50 років експлуатації, при концентрації CO ₂ 0,03 % |
|---------------------------------|---|---|---|
| Бетон на основі червоного шламу | 0,2 | $4,2 \cdot 10^{-4}$ | 2,85 |

Аналіз результатів показав, що лужні бетони на основі червоного шламу мають коефіцієнт дифузії $4,2 \cdot 10^{-4}$, що дозволяє забезпечити довговічність залізобетонних конструкцій терміном 50 років при товщині захисного шару більше ніж 3 см.

6.5. Дослідження іммобілізуючої здатності

Дослідження надійності іммобілізації важких металів в лужному бетоні з використанням червоного шламу проводилися згідно GB 5085.3-2007. Для виготовлення зразків було використано склади бетонів що містять до 40 % червоного шламу (від маси бетону). Це дозволить визначити надійність утримування важких металів в структурі каменю при максимальному наповненні його відходом. Результати випробувань наведені в табл. 5.

Таблиця 5

Іммобілізуюча здатність лужного бетону з використанням червоного шламу

| Сполука | Концентрація іонів сполук, Мг/л |
|-------------|---------------------------------|
| Свинець, Pb | 0,10 |
| Хром, Cr | 0,15 |
| Миш'як, As | 0,05 |

Отримані результати відповідають вимогам стандарту (GB 5085.3-2007) та засвідчують, що розроблені бетони безпечні для навколишнього середовища. Це

дозволяє розширити використання лужного бетону з високим вмістом червоного шламу для виробів чи конструкцій, що піддаються атмосферним впливам.

Відповідно до СанПіН 2.1.4.1074-01, отримане дисперсійне середовище не відповідає вимогам до питної води за показниками вмісту хрому та свинцю (0,05 мг/л та 0,03 мг/л відповідно). Проте згідно ГОСТ 23732-2011 (EN 1008:2002, NEQ та EN 206-1:2000, NEQ) отриманий розчин відповідає вимогам до технічної води та може застосовуватися для виготовлення бетонних сумішей та розчинів, що підтверджує його безпеку до навколишнього середовища.

6.6. Дослідження радіологічних властивостей

Визначення радіологічних властивостей лужного бетону було проведено згідно методик, вказаних у роботах [11, 12]. Вміст червоного шламу у бетоні становив до 40 % від маси бетону (на 1 м³) для визначення ефективної сумарної питомої активності (A_{ef}) природних радіонуклідів. Випробовування проведено на 28 добу тверднення зразків в нормальних умовах згідно стандарту GB 6566-2010. Результати радіологічних досліджень наведено в табл. 6. Активні концентрації складових лужного бетону наведено у табл. 7, 8.

Таблиця 6

Результати радіологічних досліджень лужного бетону з використанням червоного шламу

| Питома активність радіонуклідів (Бк·кг ⁻¹) | | | Класифікація |
|--|--------|------|---|
| Ra-226 | Th-232 | K-40 | |
| 48,0 | 65,6 | 98,5 | Матеріал загальнобудівельного призначення |

Таблиця 7

Активні концентрації в Бк/кг (сухого матеріалу) гама випромінювання основних сировинних матеріалів

| Зразок | ²³⁸ U серії | | | | | ²³⁵ U |
|----------------|------------------------|--------------------|-------------------|-------------------|-------------------|------------------|
| | ²³⁴ Th | ^{234m} Pa | ²¹⁴ Pb | ²¹⁴ Bi | ²¹⁰ Pb | ²³⁵ U |
| Червоний шлам | 83±17 | 84±11 | 75±5 | 73±5 | 91±19 | 3,5±0,4 |
| Шлак | 103±17 | 98±13 | 99±6 | 96±6 | <5 | 4,6±0,4 |
| ПЦ I-500 | 36±6 | 33±5 | 32±2 | 30±2 | 22±6 | 1,6±0,2 |
| Пісок річковий | 2,6±1,1 | <10 | 3,0±0,2 | 3,0±0,3 | 2,9±0,8 | 0,18±0,04 |

Таблиця 8

Активні концентрації в Бк/кг (сухого матеріалу) гама випромінювання основних сировинних матеріалів (інша серія)

| Зразок | ²³² Th серії | | | | | ⁴⁰ K |
|----------------|-------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-----------------|
| | ²²⁸ Ac | ²²⁴ Ra | ²¹² Pb | ²¹² Bi | ²⁰⁸ Tl | ⁴⁰ K |
| Червоний шлам | 191±12 | 188±13 | 192±13 | 189±20 | 193±12 | 39±4 |
| Шлак | 52±4 | 53±4 | 52±4 | 49±9 | 52±4 | 119±11 |
| ПЦ I-500 | 19,4±1,5 | 18,5±1,5 | 19,2±1,3 | 18,0±3,2 | 18,9±2,0 | 231±20 |
| Пісок річковий | 2,7±0,3 | 2,8±0,5 | 2,8±0,2 | <4 | 2,7±0,3 | 64±6 |

Згідно аналізу отриманих результатів можна зробити висновок, що зразки лужного бетону відповідають вимогам GB 6566-2010 і відносяться до матеріалів загальнобудівельного призначення. Проте, згідно ДБН В.1.4-2.01-97 класифікація будівельних матеріалів за питомою активністю радіонуклідів класифікується:

- I клас – $A_{ef} < 370 \text{ Бк} \cdot \text{кг}^{-1}$ – всі види будівництва без обмежень;
- II клас – $A_{ef} < 740 \text{ Бк} \cdot \text{кг}^{-1}$ – промислове та шляхове будівництво у межах населених пунктів;
- III клас – $A_{ef} < 1350 \text{ Бк} \cdot \text{кг}^{-1}$) – промислове та шляхове будівництво за межами населених пунктів.

Отже, лужний бетон з використанням червоного шламу в кількості до 40 % (від маси бетону) відноситься до I класу за класифікацією будівельних матеріалів і може бути використаний для всіх видів будівництва без обмежень.

Проте, згідно Європейської директиви 2013/59 визначення радіологічних властивостей будівельних матеріалів виконується за допомогою індексу активної концентрації (ACI – Activity concentration index). Для усіх будівельних матеріалів він повинен бути менше 1. У випадку, якщо ACI більше за 1, необхідно враховувати усі конструктивні особливості конструкції.

Оскільки вимірювання проводяться для визначення природного ізотопного впливу, значення ^{235}U буде розглянуто як інструмент контрольної якості. Розглядаючи ланцюги розпаду ^{238}U , з ^{238}U до ^{214}Bi активна концентрація радіонуклідів шлаку рівна, або трохи вища за активність радіонуклідів у червоному шламі. Проте, для ^{210}Pb шлаку рівновага між ^{210}Pb та радіонуклідами із серії ^{238}U відсутня, а для червоного шламу – підтримується. Концентрації активності як для червоного шламу, так шлаку в 20–40 разів вище, ніж для піску та в 2–4 рази вище, ніж для ПЦ I-500.

Для серії ^{232}Th секулярна рівновага присутня у всіх сировинних матеріалах. Активна концентрація для окремих радіонуклідів в червоному шламі в 3,5 рази більше, ніж активна концентрація радіонуклідів в шлаку. Для ^{40}K ланцюга активна концентрація радіонуклідів шлаку в 3 рази вище, ніж для червоного шламу. ^{137}Cs не виявлено в жодному із сировинних матеріалів.

7. SWOT-аналіз результатів дослідження

Strengths. Позитивним аспектом даних досліджень є виявлення важливих функціональних властивостей нового матеріалу, а саме лужного бетону з високим вмістом червоного шламу. Це дозволяє розширити номенклатуру будівельних матеріалів та забезпечити покращення як екологічного, так і економічного стану країни. При цьому, враховуючи, що використання техногенної сировини значно здешевлює продукцію можна стверджувати про економічну доцільність застосування виробів на основі лужного бетону з використанням червоного шламу.

Weaknesses. В процесі проведення досліджень було зафіксовано деякі недоліки при роботі з червоним шламом. Перш за все, це його висока питома поверхня, яка не дозволяє пластифікувати бетонну суміш. Тому при

виготовленні жорстких сумішей необхідно додавати велику кількість води, що погано впливає на міцнісні показники бетону.

Opportunities. Отримані результати досліджень підтверджують, що утилізувати червоний шлак шляхом використання його в якості сировини для бетону є безпечним та ефективним методом вирішення даної проблеми. Таким чином, лужний бетон з високим вмістом червоного шламу відкриває нові можливості для всієї галузі, особливо, якщо брати до уваги той факт, що він є новим матеріалом і не має аналогів.

Threats. Що стосується негативної дії на об'єкт дослідження зовнішніх чинників, то тут має місце досить затратна операція – висушування шламу. Адже для зберігання червоного шламу у шламбасейнах його зволожують до вологості 100 %. Проте, позитивний ефект від утилізації даного відходу компенсує ці витрати.

8. Висновки

1. Було проведено дослідження набору міцності в часі лужного бетону з використанням червоного шламу. Для цього було обрано оптимальні склади лужних бетонів на основі червоного шламу та визначено їх міцність на стиск на 90, 180 та 360 діб тверднення в нормальних умовах. На основі отриманих результатів можна стверджувати, що розроблені лужні бетони з високим наповненням червоним шламом (до 40 % від загальної маси) здатні нарощувати міцнісні характеристики у часі.

2. Дослідження бетонів на основі червоного шламу проводилась на оптимізованих складах з різним вмістом червоного шламу. Аналіз результатів засвідчує, що використання до 40 % червоного шламу у складі бетону негативно впливає на його морозостійкість, так як втрати по міцності перевищують умови стандарту. Підвищення кількості червоного шламу до 15 % при сталому В/Ц зменшує рухливість бетонної суміші з 9 до 7 см та збільшує об'єм умовно замкнутих пор до 6,7 %, що дозволяє досягти класу по морозостійкості F100.

3. Було проведено дослідження для визначення усадочних деформацій лужного бетону з використанням червоного шламу. Таким чином, розроблені бетони на основі червоного шламу мають більші показники усадки (до – 0,6 мм/м), ніж шлаколужний бетон (до 0,33 мм/м), що обумовлено їх більшою водопотребою та високим вмістом вільної води в системі.

4. Дослідження рН середовища бетону на основі лужного цементу з використанням червоного шламу проводили із використанням традиційного індикатору – лакмусового паперу. Водну 10 % витяжку із розмелених зразків бетону досліджували також у віці 28 та 90 діб тверднення бетону. Отримані результати засвідчили стабільне збереження високої лужності середовища лужних бетонів (значення рН становило 13,2...13,5 незалежно від виду використаного цементу). Отримані результати дослідження карбонізації бетонів на основі лужних цементів з використанням червоного шламу показали, що карбонізований шар у віці 90 діб складає 2 мм, підтверджуючи традиційні уявлення про механізми гідратації лужних цементів. Адже для таких систем

характерним є повна відсутність у складі продуктів гідратації вільного гідроксиду кальцію, що є основним носієм карбонізації штучного каменю.

5. Визначення радіологічних властивостей лужного бетону було проведено на складі лужного бетону з використанням червоного шламу у кількості до 40 % від маси бетону (на 1 м³). Випробовування проведено на 28 добу тверднення зразків в нормальних умовах згідно стандарту GB 6566-2010. Отримані результати показали, що лужний бетон з використанням червоного шламу в кількості до 40 % (від маси бетону) відноситься до I класу за класифікацією будівельних матеріалів і може бути використаний для всіх видів будівництва без обмежень.

Література

1. Kumar, S., Kumar, R., Bandopadhyay, A. (2006). Innovative methodologies for the utilisation of wastes from metallurgical and allied industries. *Resources, Conservation and Recycling*, 48 (4), 301–314. doi: <http://doi.org/10.1016/j.resconrec.2006.03.003>

2. Meshin, V. V. (1999). Raboty Nikolaevskogo glinozemnogo zavoda po ispolzovaniiu krasnykh shlamov. *Sostoianie, problemy i napravleniia ispolzovaniia v narodnom khoziaistve krasnogo shlama*. Nikolaev, 7–9.

3. Utkov, V. A., Bytkin, V. V., Korobov, V. I. et. al. (1999). Rezultaty povedennykh promyshlennykh ispytaniy po piro– i gidrologicheskoi kompleksnoi pererabotki i ispolzovaniiu tovarnogo krasnogo shlama («Fakrinta») v aglodomennom proizvodstve chernoii metallurgii. *Sostoianie, problemy i napravleniia ispolzovaniia v narodnom khoziaistve krasnogo shlama*. Nikolaev, 30–34.

4. Kolesnik, N. F., Prikhodko, E. V., Akhmatov, Iu. S., Nesterenko, A. M., Pirogova, E. K. (1988). Osobennosti processa polucheniia sazhistogo zheleza s ispolzovaniem koloshnikovyykh gazov metallurgicheskikh agregatov. *Metallurgicheskaiia i gornorudnaiia promyshlennost*, 2, 8–11.

5. Kolesnik, N. F., Sorkin, L. P., Priluckii, O. V. (1990). Poluchenie dispersnykh metallouglerodnykh kompozicii s ispolzovaniem koloshnikovyykh gazov zakrytykh ferrosplavnykh pechei. *Izvestiia vysshikh uchebnykh zavedenii. Chernaiia metalurgiiia*, 5, 39–46.

6. Korneev, V. I., Suss, A. G., Cekhovoi, A. I. (1991). *Krasnye shlamy – svoistva, skladirovanie, primenenie*. Moscow: Metallurgiiia, 144.

7. Kirichenko, A. G., Nasekan, Iu. P., Kolesnik, N. F. (2011). Vliianie granulometricheskogo sostava krasnogo shlama na kinetiku nauglerozhivaniia. *Vestnik Nac. tekhn. un-ta «KHPI». Temat. vyp.: Novye resheniia v sovremennykh tekhnologiiakh*, 33, 7–11.

8. Makarov, V., Vasileva, T., Makarov, D., Alkaceva, A. (2005). Potencialnaiia ekologicheskaiia opasnost vyvedennykh iz ekspluatacii khranilisch khvostov obogascheniia medno-nikelevykh rud. *Khimiia v interesakh ustoichivogo razvitiia*, 13, 85–93.

9. Galeckii, L. S., Bent, O. I., Makogon, V. F. et. al. (1994). *Perspektivy polucheniia cvetnykh i redkikh metallov iz tekhnogennykh otkhodov na Ukraine*. Kyiv: Znanie, 29.

10. Tischenko, G. P., Moisenko, N. Iu., Zhuravlev, V. S. et. al. (1991). Utilizaciia promyshlennykh otkhodov. *Obz. inf. Ser. Aktualnye voprosy khim. nauki i tekhnolog. i okhrany okruzh. sredy*, 3, 1–84.

11. Krivenko, P., Kovalchuk, O., Pasko, A., Croymans, T., Hult, M., Lutter, G. et. al. (2017). Development of alkali activated cements and concrete mixture design with high volumes of red mud. *Construction and Building Materials*, 151, 819–826. doi: <http://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.06.031>

12. Alonso, M. M., Pasko, A., Gascó, C., Suarez, J. A., Kovalchuk, O., Krivenko, P., Puertas, F. (2018). Radioactivity and Pb and Ni immobilization in SCM-bearing alkali-activated matrices. *Construction and Building Materials*, 159, 745–754. doi: <http://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.11.119>

The object of the study is compositions of common alkali activated concretes using red mud as an active aggregate. The main problem when working with red mud is its chemical composition and high specific surface area, which quite negatively affect the properties of building materials.

The study used modern methods of physico-chemical analysis to obtain results. Determination of physical-mechanical and special (strength, frost, carbonation, corrosion resistance, radiation resistance, durability, own shrinkage deformation) properties of the tested concrete mixtures and alkaline concretes with high red mud content were carried out according to standard methods. The world's experience in dealing with red mud is also taken into account.

Optimal indices of the functional properties of concrete with the use of red mud have been obtained, which makes it possible to confirm the durability and environmental friendliness of such material. This is due to the fact that the reliability of the immobilization of alkaline concretes meets the requirements of the standard, which indicates that the concretes developed are environmentally friendly.

Radiation resistance of alkaline concretes based on red mud is conducted and it is determined that this concrete with a mud content of up to 40 % (by weight of concrete) belongs to Class I according to the classification of building materials and can be used for all types of construction without restrictions.

This provides an opportunity to expand the nomenclature of building materials and obtain a completely new product made on the basis of man-made raw materials, which significantly reduces the price and increases the demand for products. Especially in comparison with other similar products made on natural raw materials.

Keywords: *alkaline cement, alkaline concrete, red mud, technogenic product of industry, index of active concentrations, heavy metals.*