

# ПРОЕКТИРОВАНИЕ И СТРОИТЕЛЬСТВО ДОРОГ, МЕТРОПОЛИТЕНОВ, АЭРОДРОМОВ, МОСТОВ И ТРАНСПОРТНЫХ ТОННЕЛЕЙ

УДК 669.71:622.023

*ШЕПЕЛЕВ ИГОРЬ ИННОКЕНТЬЕВИЧ, докт. техн. наук,  
ekoing@mail.ru*

*Научно-исследовательская организация ООО «ЭКО-Инжиниринг»,  
662150, г. Ачинск, Южная промзона, квартал XII, стр. 1,*

*КУДЯКОВ АЛЕКСАНДР ИВАНОВИЧ, докт. техн. наук, профессор,  
kudyakow@tsuab.ru*

*Томский государственный архитектурно-строительный университет,  
634003, г. Томск, пл. Соляная, 2,*

*БОЧКОВ НИКОЛАЙ НИКОЛАЕВИЧ, аспирант,  
nbochkov@yandex.ru*

*ООО «Доломит»,*

*662153, г. Ачинск, Южная промзона, квартал V, стр. 12,*

*ЖИЖАЕВ АНАТОЛИЙ МИХАЙЛОВИЧ, канд. техн. наук,  
zhyzhaev@icst.ru*

*Институт химии и химической технологии СО РАН,  
660036, г. Красноярск, Академгородок, 50, стр. 24*

## **ДОРОЖНЫЕ ТВЕРДЕЮЩИЕ СМЕСИ НА НЕФЕЛИНОВЫХ ВЯЖУЩИХ С ГИПСОАНГИДРИТОВЫМИ МОДИФИЦИРУЮЩИМИ ДОБАВКАМИ**

Проведены исследования физико-механических свойств дорожных твердеющих смесей на основе нефелиновых вяжущих из отходов глиноземного производства. Установлены закономерности влияния гипсоангидритовых отходов в составе нефелинового вяжущего на прочность, водопоглощение и морозостойкость твердеющих дорожных смесей. При введении 5%-х гипсоангидритовых отходов в дорожную смесь прочность материала при прессовании в 28-суточном возрасте повышается в 2,4 раза и обеспечивается морозостойкость F25.

**Ключевые слова:** нефелиновый шлам; гипсодержащие отходы; дорожные твердеющие смеси; прочность; водопоглощение; морозостойкость.

*IGOR I. SHEPELEV, DSc,*

*ekoing@mail.ru*

*ООО 'ECO-Engineering'*

*1, Yuzhnaya Promzona Str., 662150, Achinsk, Russia,*

*ALEKSANDR I. KUDYAKOV, DSc, Professor,*

*Tomsk State University of Architecture and Building,*

*2, Solyanaya Sq., 634003, Tomsk, Russia,*

*NIKOLAY N. BOCHKOV, Research Assistant,*

*ООО 'Dolomit'*

*12, Yuzhnaya Promzona Str., 662153, Achinsk, Russia,*

*ANATOLY M. ZHYZHAEV, PhD,*

*Institute of Chemistry and Chemical Engineering SB RAS,*

*50, Akademgorodok, 660036, Krasnoyarsk, Russia*

### **CURABLE NEPHELINE-BASED SUBGRADE MIXTURES WITH HYP SUM-ANHYDRITE ADDITIVES**

The paper presents research carried out into mechanical-and-physical properties of subgrade mixtures based on nepheline binding materials produced by the alumina industry. It is shown that gypsum-anhydrite waste included in nepheline binding material has an effect on strength, water absorption and frost resistance of curable subgrade mixtures. While introducing 5 % gypsum-anhydrite waste in the subgrade mixture, the strength of material under pressure increases by 2,4 times after 28-day ageing and the F25 brand frost resistance is provided.

**Keywords:** nepheline slime; gypsum-based waste; subgrade curable mixture; strength; water absorption; frost resistance.

В программе модернизации автомобильных дорог России до 2025 г. большое внимание уделяется повышению качества и долговечности покрытий из дорожно-строительных материалов на основе местных природных и техногенных сырьевых материалов. При изготовлении материалов для строительства автомобильных дорог могут быть использованы отходы глиноземного производства. На предприятии АО «РУСАЛ Ачинск» в Красноярском крае при производстве глинозема и содопродуктов образуется более 6 млн т отходов в год. Отходы практически не используются, загрязняются прилегающие территории, и возникают проблемы при отчуждении земель новых шламохранилищ.

Основным отходом глиноземного производства является нефелиновый шлам, в состав которого входит минерал белит (до 90 %), обладающий способностью к твердению в естественных условиях, что позволило рекомендовать его для производства различных твердеющих смесей [1]. Твердеющие смеси на основе нефелинового шлама и различных грунтов рекомендованы для устройства оснований дорог [2, 3]. Однако дорожные смеси, включающие в качестве вяжущего только нефелиновый шлам, обладают замедленной скоростью структурообразования и недостаточной прочностью для устройства основания автомобильных дорог. Для ускорения структурообразования твердеющих смесей на основе силикатов кальция используются различные способы активации [4].

Разработка оптимальных составов и производство твердеющих дорожных смесей на основе вяжущих из нефелинового шлама и активных минеральных дисперсных добавок для устройства оснований автомобильных дорог

повысит их качество, что позволит существенно сократить накопление отходов глиноземного производства в шламохранилищах, а также уменьшить использование нерудного сырья и цемента.

Целью настоящей работы является выявление закономерностей структурообразования и разработка технологических приемов производства твердеющих дорожно-строительных смесей повышенной прочности и долговечности с использованием нефелиновых вяжущих.

В качестве исходных материалов для проведения исследований дорожных твердеющих смесей применялись:

– *Нефелиновый шлам* АО «РУСАЛ Ачинск» – отход производства глинозема (ТУ 5743-039-057785164–01). Нефелиновый шлам – это сыпучий материал светло-коричневого цвета с размером зерен до 3–5 мм, состоящий, в основном, из двухкальциевого силиката (белита  $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ) – 80–90 %. В нефелиновом шламе в небольшом количестве находятся алюмосиликаты натрия и кальция ( $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ ,  $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ ), карбонат кальция ( $\text{CaCO}_3$ ) и алюминат натрия ( $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Влажность нефелинового шлама, отбираемого из шламохранилища – 20–25 %. Нефелиновый шлам относится к 5-му классу опасности, т. е. является нетоксичным. Удельная активность естественных радионуклидов нефелинового шлама – 66,9 Бк/кг, т. е. он может быть использован в строительстве.

– *Гипсоангидритовый отход* (ГАО) производства фтористого алюминия АО «РУСАЛ Ачинск». Гипсоангидритовый отход состоит в основном из сульфата кальция (ангидрит, двухводный и полуводный гипс). В небольшом количестве содержится кальцит ( $\text{CaCO}_3$ ) и флюорит ( $\text{CaF}_2$ ). Гипсоангидритовый отход измельчался до остатка на сите 0,08 мм – 44–45 %.

– *Заполнители: щебеночная смесь* фракции 0–40 мм – отход добычи известняка Мазульского месторождения и *песок* Быстринского месторождения (р. Чулым) с содержанием пылевидных и глинистых примесей 0,9 %, удовлетворяющий требованиям ГОСТ 8736–93.

Приготовление дорожных твердеющих смесей осуществлялось перемешиванием заполнителей с влажным нефелиновым шламом и гипсоангидритовыми отходами в лабораторных смесителях принудительного действия.

Определение технических и эксплуатационных характеристик затвердевших дорожных смесей осуществлялось испытанием отформованных образцов размером 100×100×100 мм, хранившихся в стандартных условиях с 95–100%-й влажностью и температуре 20 °С в течение 7, 14, 28 и 90 сут.

Рентгенофазовый анализ (РФА) исходных компонентов и дорожных смесей проводился на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 с использованием  $\text{Cu}_{K\alpha}$ -излучения ( $\lambda = 1,544$  нм), а дифференциально-термический – на приборе NETZSCH STA 449F1.

По результатам исследования установлена способность нефелинового шлама во влажном состоянии после формования образцов прессованием твердеть [5]. Сразу после формования образцы обладают незначительной прочностью, которая возрастает с течением времени. Для ускорения структурообразования дорожных смесей с нефелиновым вяжущим и повышения прочности готового материала авторами предложено при перемешивании компонентов вводить активную добавку – гипсосодержащие отходы [5, 6]. При введении

в нефелиново-песчаную смесь гипсосодержащих отходов в количестве от 2,5 до 10 % прочностные характеристики образцов в возрасте 28 сут увеличиваются в 2,4–2,5 раза (рис. 1). Наибольший прирост прочности образцов на сжатие и растяжение при изгибе наблюдается при содержании гипсосодержащих отходов в дорожной смеси в количестве 5 % от массы нефелинового шлама. В дальнейших исследованиях принято оптимальным содержание гипсосодержащих отходов 5 % по массе. Кинетика набора прочности дорожной смеси в течение 7, 14 и 28 сут приведена на рис. 2.

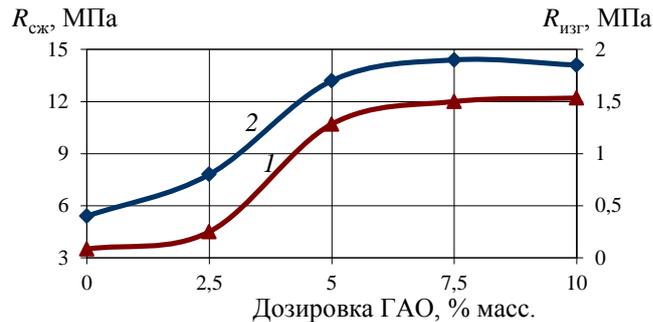


Рис. 1. Прочность на сжатие и на растяжение при изгибе образцов нефелиново-песчаной смеси в возрасте 28 сут при различном содержании гипсоангидритовых отходов: 1 – предел прочности на сжатие; 2 – предел прочности на растяжение при изгибе

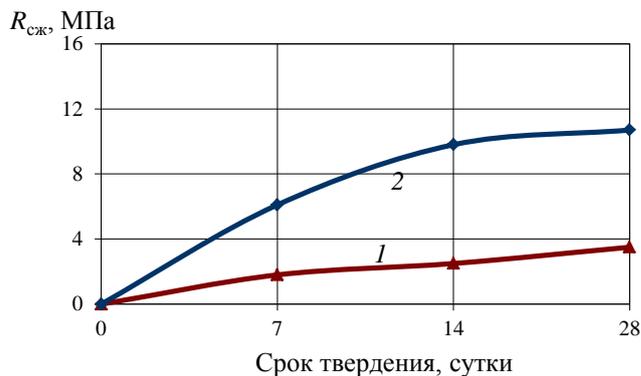


Рис. 2. Кинетика изменения прочности на сжатие образцов нефелиново-песчаной смеси в различные сроки твердения: 1 – без добавки ГАО; 2 – добавка ГАО 5 %

Прочность на сжатие нефелиново-песчаной смеси без добавок ГАО к 90 сут достигает 6,3 МПа, а образцов с добавкой 5 % ГАО – 15,0 МПа.

Для объяснения механизма ускорения структурообразования и повышения прочности образцов из дорожных смесей на нефелиновом вяжущем были проведены рентгеноструктурные и дифференциально-термические исследования дорожной смеси и затвердевших образцов. На рентгенограмме дорожной смеси до затвердевания (рис. 3) идентифицируется двукальциевый силикат

( $\beta$ - $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ,  $d = 2,78; 2,74; 2,19 \text{ \AA}$ ), гипс ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $d = 7,59; 4,28; 3,79 \text{ \AA}$ ), ангидрит ( $\text{CaSO}_4$ ) и кальцит ( $\text{CaCO}_3$ ,  $d = 3,86; 3,03; 1,88 \text{ \AA}$ ).

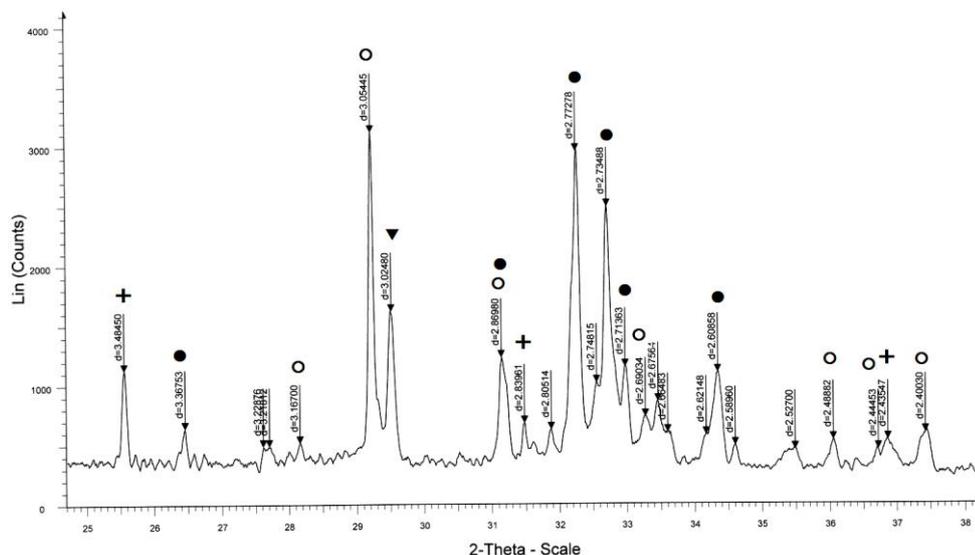


Рис. 3. Рентгенограмма дорожной смеси:

○ – гипс; ● – двукальциевый силикат; ▼ – кальцит; + – ангидрит

На термограмме негидратированной смеси (рис. 4) наблюдается эндоэффект в интервале до 200 °С с потерей массы 6 %, что объясняется дегидратацией гипса. Незначительный эндоэффект при 456 °С вызван разложением гидроксида кальция. Эндоэффект при 752 °С с потерей массы 1,78 % объясняется диссоциацией кальцита кальция.

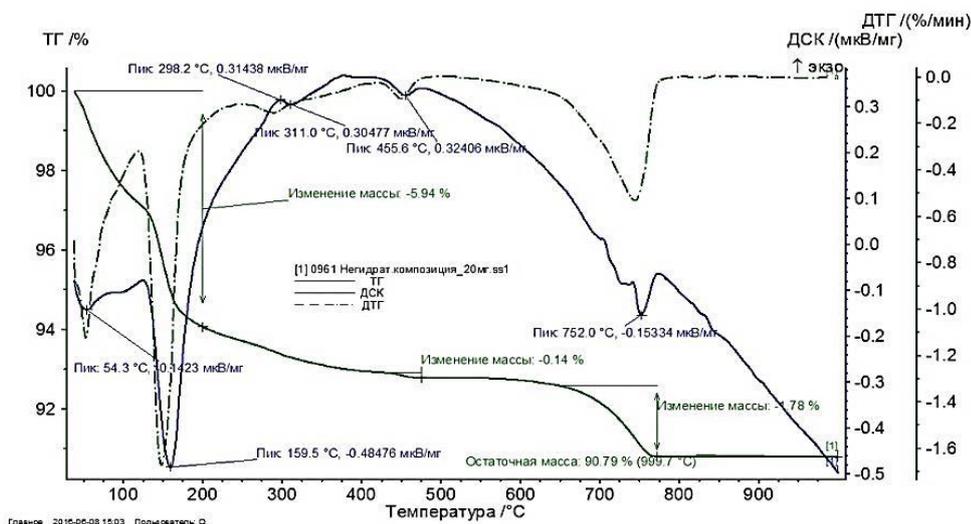


Рис. 4. Термограмма дорожной смеси

По данным РФА в образце затвердевшей смеси в 7-суточном возрасте идентифицируется двухкальциевый силикат ( $\beta$ - $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ,  $d = 2,78; 2,74; 2,19 \text{ \AA}$ ), эттрингит ( $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ ,  $d = 5,59; 4,68; 3,87; 2,70; \text{ \AA}$ ), гипс ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $d = 7,59; 4,28; 3,79 \text{ \AA}$ ) и кальцит ( $\text{CaCO}_3$ ,  $d = 3,86; 3,03; 1,88 \text{ \AA}$ ) (рис. 5).

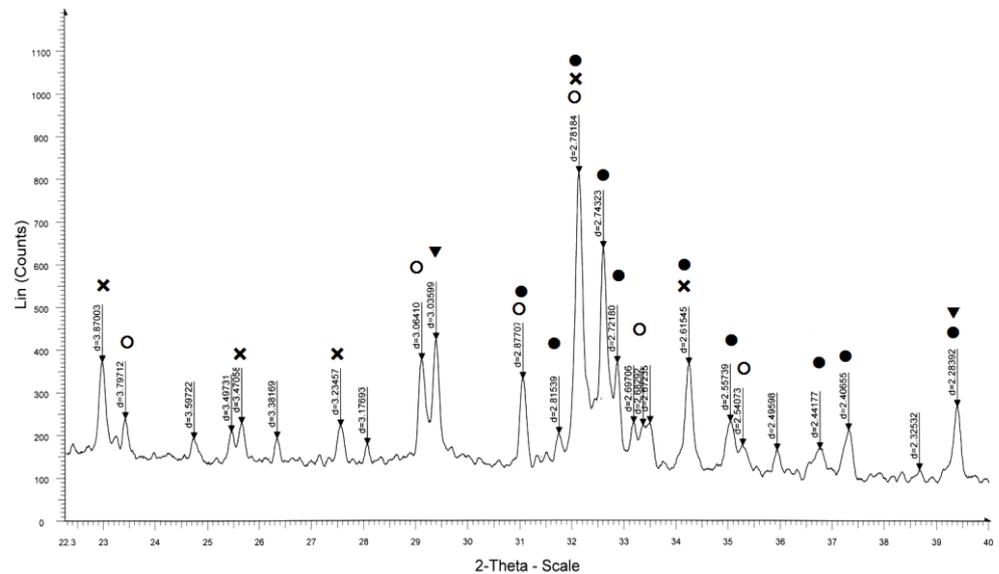
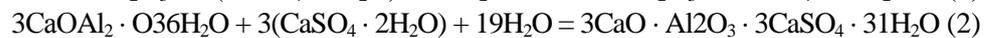


Рис. 5. Рентгенограмма затвердевшей дорожной смеси в 7-суточном возрасте:  
 x – эттрингит; O – гипс; ● – двухкальциевый силикат; ▼ – кальцит

На термограмме затвердевшей дорожной смеси (рис. 6) наблюдается большой двойной эндоэффект в области температур до  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  с потерей массы образца до 18 %. В этом температурном интервале происходит дегидратация гипса до полугидрата и затем его полное обезвоживание до ангидрита ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaSO}_4$ ), а также дегидратация эттрингита ( $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 31\text{H}_2\text{O}$ ).

На гидратацию алюминатов сильно влияют добавки, и прежде всего сульфаты кальция, содержащиеся в гипсоангидритовых отходах. Структурно-химические превращения гипсоангидритовых отходов в гипсоцефелиновом вяжущем на первой стадии твердения объясняются взаимодействием сульфата кальция с содержащимися в шламе алюминатом и гидроалюминатом кальция:



Образующийся эттрингит ускоряет процесс твердения дорожной смеси. В последующем твердение нефелинового шлама в дорожной смеси обеспечивается за счет гидратации двухкальциевого силиката, содержащегося в шламе, с образованием гидросиликата кальция ( $\text{Ca}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), наличие которого подтверждается эндоэффектом при  $743 \text{ }^\circ\text{C}$ .

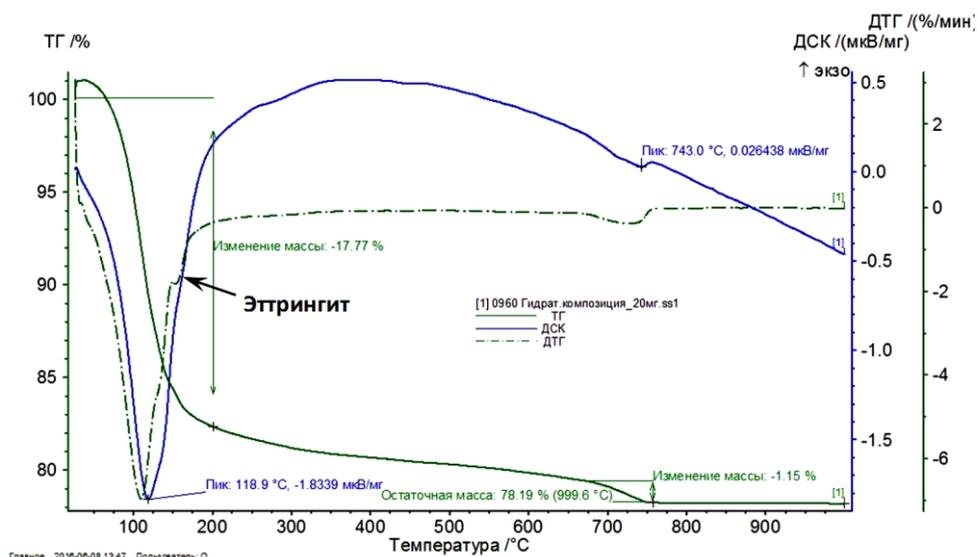


Рис. 6. Термограмма затвердевшей дорожной смеси в возрасте 7 сут

Большое внимание в обеспечении долговечности дорожно-строительных материалов в основании дорог уделяется морозостойкости, т. е. способности выдерживать попеременное замораживание и оттаивание в водонасыщенном состоянии. Вода, находящаяся в порах, при отрицательных температурах превращается в лед, возникают внутренние напряжения и разрушение структуры. Исходя из этого, необходимо было исследовать, как изменяется водопоглощение затвердевшей дорожно-строительной смеси на нефелиновых вяжущих при твердении. При проведении исследований использовалась нефелиново-щебеночная смесь (65:30). Как следует из рис. 7, при твердении образцов дорожной смеси на нефелиновом вяжущем до 180 сут водопоглощение снижается до 6,5 %.

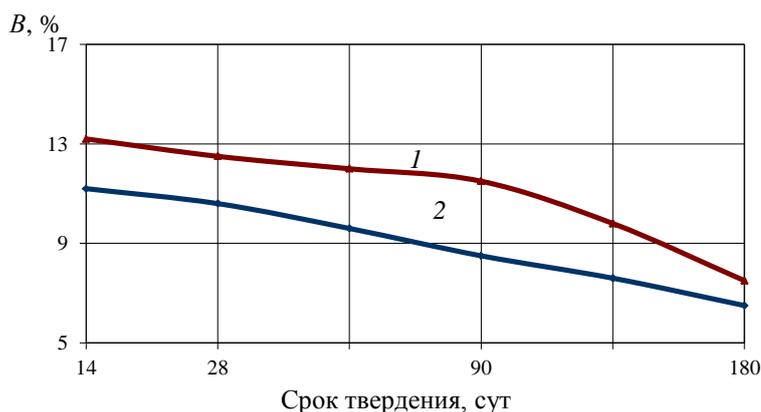


Рис. 7. Кинетика водопоглощения образцов дорожной смеси на нефелиновом вяжущем: 1 – нефелиново-щебеночная смесь; 2 – с добавкой 5 % ГАО

При этом морозостойкость возрастает. Установлено, что образцы из нефелиново-щебеночной смеси с 5 % гипсоангидритовых отходов в возрасте 28 сут имеют марку по морозостойкости F25 и данную смесь можно рекомендовать для устройства основания дорожных одежд капитального типа в районах со среднемесячной температурой воздуха наиболее холодного месяца от  $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$  до  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ , характерной для центральных и южных районов Красноярского края.

Таким образом, проведенными исследованиями установлено, что в дорожных смесях на основе нефелиновых вяжущих с гипсоангидритовыми добавками ускорение начального структурообразования происходит за счет образования этtringита, а повышение прочности при твердении в течение 14–28 сут идет за счет гидратации двухкальциевого силиката с образованием гидросиликатов кальция ( $\text{Ca}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ca}_{1,5}\text{SiO}_{3,5} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4 \cdot 0,35\text{H}_2\text{O}$ ).

На основании проведенных исследований были разработаны состав дорожных твердеющих смесей на нефелиновых вяжущих с гипсоангидритовыми отходами и технология их приготовления. Опытно-промышленная апробация результатов исследований, проведенная при устройстве основания дорожных одежд при реконструкции автодороги Красноярск – Железногорск, подтвердила эффективность практических рекомендаций по использованию дорожных твердеющих смесей на нефелиновых вяжущих при строительстве автомобильных дорог.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Боженев, П.И.* Эффективнее использовать нефелиновый шлам / П.И. Боженев, А.И. Кудяков // Цемент. – 1976. – № 11. – С. 18–20.
2. *Бескровный, В.М.* Применение нефелинового шлама для строительства оснований автомобильных дорог в условиях Сибири : дис. ... канд. техн. наук. – Омск, 1983. – 122 с.
3. *Применение отходов промышленных предприятий в дорожно-строительных технологиях* / И.И. Шепелев, А.Н. Анушенков, Р.Я. Дашкевич, В.А. Кожевников // Современные технологии освоения минеральных ресурсов : сб. науч. тр. Вып. 11. – Красноярск : СФУ, 2013. – С. 292–297.
4. *Улучшение качества цементного камня* путем многочастотной ультразвуковой активации воды затворения / А.И. Кудяков, А.Г. Петров, Г.Г. Петров, К.В. Иконникова // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. – 2012. – № 3. – С. 143–152.
5. *Шепелев, И.И.* Технологические аспекты вторичного использования гипсосодержащих отходов в качестве минерально-сырьевых добавок / И.И. Шепелев, Н.Н. Бочков, А.Ю. Сахачев // Современные технологии освоения минеральных ресурсов : сб. науч. тр. Вып. 12. – Красноярск : СФУ, 2014. – С. 211–215.
6. *Внедрение ресурсосберегающих технологий* с вовлечением нетоксичных отходов металлургического производства / И.И. Шепелев, Н.Н. Бочков, А.Ю. Сахачев, Н.В. Головных // MetalRussia. – 2014. – № 11. – С. 60–63.

#### REFERENCES

1. *Bozhenov P.I., Kudyakov A.I.* Effektivnee ispol'zovat' nefelinovyi shlam [Efficient use of nepheline slime]. *Tsement* [Cement]. 1976. No. 11. Pp. 18–20. (rus)
2. *Beskrovnyi V.M.* Primenenie nefelinovogo shlama dlya stroitel'stva osnovanii avtomobil'nykh dorog v usloviyakh Sibiri: dis. ... kand. tekhn. nauk [Nepheline slime in subgrade construction in Siberia. PhD Thesis]. Omsk, 1983. 122 p. (rus)
3. *Shepelev I.I., Anushenkov A.N., Dashkevich R.Ya., Kozhevnikov V.A.* Primenenie otkhodov promyshlennykh predpriyatii v dorozhno-stroitel'nykh technologyakh [Use of industrial waste

- in road-building technologies]. *Sovremennye tekhnologii osvoeniya mineral'nykh resursov*. Krasnoyarsk: Siberia Federal University Publ., 2013. Pp. 292–297. (rus)
4. *Kudyakov A.I., Petrov A.G., Petrov G.G., Ikonnikov K.V.* Uluchshenie kachestva tsementnogo kamnya putem mnogochastotnoi ul'trazvukovoi aktivatsii vody zatvoreniya [Quality improvement of cement stone using multifrequency ultrasonic activation of water]. *Vestnik of Tomsk State University of Architecture and Building*. 2012. No. 3. Pp. 143–152. (rus)
  5. *Shepelev I.I., Bochkov N.N., Sakhachev A.Y.* Tekhnologicheskie aspekty vtorichnogo ispol'zovaniya gipsosoderzhashchikh otkhodov v kachestve mineral'no-syr'evykh dobavok [Technological point of view on recycling gypsum-containing waste as mineral additive]. Krasnoyarsk: Siberia Federal University Publ., 2014. Pp. 211–215. (rus)
  6. *Shepelev I.I., Bochkov N.N., Sakhachev A.Y., Golovnykh N.V.* Vnedrenie resursosberegayushchikh tekhnologii s vovlecheniem netoksichnykh otkhodov metallurgicheskogo proizvodstva [Golovnykh Resource-saving technology adaptation for non-toxic metallurgical plant waste reusing]. *MetalRussia*. 2014. No. 11. Pp. 60–63. (rus)