

# ОРГАНОМИНЕРАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ БЕЛИТОВОГО ШЛАМА

**Изучены физико-механические свойства органоминеральных материалов на основе местного сырья, нефелинового шлама и добавок – побочных продуктов промышленности. Разработаны оптимальные составы и рациональная технология приготовления органоминеральных смесей.**

Использование в дорожном строительстве местных материалов и техногенных отходов дает возможность значительно расширить ассортимент дорожно-строительных материалов, снизить стоимость строительных работ и создавать энерго- и ресурсосберегающие технологии.

Выполненные исследования и практические работы показали эффективность применения белитовых шламов (бокситовых и нефелиновых) для укрепления каменных материалов и грунтов при строительстве оснований и покрытий автомобильных дорог. Вследствие содержания в шламах медленнотвердеющего  $\beta$ -двухкальциевого силиката такие материалы обладают невысокой начальной прочностью, низкой водостойкостью и высокой истираемостью дорожного покрытия в процессе эксплуатации.

В СибАДИ разработаны составы и технология приготовления органоминеральных смесей (ОМС), представляющих собой разновидность дорожных смесей,

приготавливаемых и укладываемых в холодном состоянии. Для приготовления ОМС применяют песок природный, нефелиновый или бокситовый шлам, нефтяной гудрон, воду и добавки, ускоряющие твердение белитового шлама.

Целью данной работы явился подбор составов и изучение физико-механических свойств органоминеральных материалов (ОММ) на основе нефелинового шлама, природных песков и нефтяного гудрона.

Нефелиновый шлам – крупнотоннажный техногенный продукт, который образуется в виде твердого остатка при производстве глинозема из нефелиновых руд способом спекания. Нефелиновый шлам Ачинского глиноземного комбината (АГК) представляет собой пескообразный материал светло-коричневого цвета с наибольшим размером зерен 5 мм. Влажность нефелинового шлама, поступающего из отвала, составляет 19,4–33,1% при средневзвешенном значении 23,3% масс.

Химический состав нефелинового шлама АГК достаточно стабилен и включает, в % по массе:  $\text{SiO}_2$  (28,63);  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (4,43);  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (3,52);  $\text{CaO}$  (53,95);  $\text{MgO}$  (1,49);  $\text{K}_2\text{O}$  (0,76);  $\text{Na}_2\text{O}$  (2,41); п.п.п. 3,70, модуль основности равен 1,51.

Фазовый состав нефелинового шлама АГК характеризуется преобладанием в нем (70–95% масс)  $\beta$ -двухкальциевого силиката ( $\beta\text{-C}_2\text{S}$ ), наличием низкоосновных гидросиликатов кальция, гидроалюминатов и карбоната кальция.

Нефелиновый шлам является вяжущим контактного – конденсационного типа твердения. Зерна немолотого шлама покрыты оболочкой гидратов, находящихся преимущественно в аморфном (гелевидном) состоянии. Это указывает на возможность возникновения первичной конденсационной структуры материала уже в момент уплотнения шлама при устройстве из него конструктивного слоя дорожной одежды, а наличие в шламе резерва негидратированного  $\beta\text{-C}_2\text{S}$  – на возможность дальнейшего повышения прочности материала в течение длительного времени.

Нефелиновый шлам даже в тонкомолотом состоянии весьма слабо проявля-

Табл. 1.

Факторы и их уровни						
Факторы	Кодированное значение фактора	Уровни факторов				
		1	2	3	4	5
Вид песка	$X_1$	Оз. Чаны	Здвинский	Венгеровский	Подольский	Савкинский
Соотношение РШ и МШ, % по массе	$X_2$	100/0	75/25	50/50	25/75	0/100
Количество минерального вяжущего, % масс	$X_3$	10	32,5	55,0	82,5	100
Расход гудрона, % от массы минеральных материалов	$X_4$	0	4	8	12	16
Расход добавки СС, % от массы минеральных материалов	$X_5$	0	0,75	1,5	2,25	3,0
Расход цемента, % от массы минерального вяжущего	$X_6$	0	5	10	15	20

ет вяжущие свойства, что обусловлено медленным ростом объема гидратных новообразований, характерных для гидратации  $\beta\text{-C}_2\text{S}$ .

Согласно исследованиям, кинетику гидратации нефелинового шлама можно рассматривать с точки зрения гидратации чистого белита, но с учетом присутствия в шламе специфических примесей. Эти примеси создают острощелочную среду, соответствующую повышенному выходу в раствор ионов  $\text{Ca}^{+2}$ . Наличие значительного количества алюминатов натрия, проявляющих большую структурообразующую активность, особенно в присутствии сульфатов, требует корректирующих сроков схватывания добавок.

Недостаточная эффективность влияния щелочной среды на скорость гидратации белита, особенно в ранние сроки твердения, объясняется следующим. Твердение системы «щелочь – двухкальциевый силикат» должно приводить к образованию геля кремниевой кислоты. Однако образование геля кремниевой кислоты может происходить в щелочной среде только при  $\text{pH} = 10,5\text{--}10,7$  и ниже. Следовательно, его образованию должна способствовать добавка кислоты.

В качестве такой добавки взят техногенный отход нефтехимической промышленности – сульфатные сточные воды (добавка СС). Добавка СС является бесцветной жидкостью, имеет кислотное число 3–8 мг КОН/100 г,  $\text{pH}$  среды 2–3,5 и следующий химический состав, % масс: сульфат натрия (9–15); водорастворимые органические кислоты  $\text{C}_1\text{--C}_4$  (0,3–0,6); свободная серная кислота (0,2–0,8); нелетучие органические соединения (кислоты, кетоны, эфиры) (0,6–0,8); марганец (0,01–0,02); железо (0,003–0,005); вода – остальное.

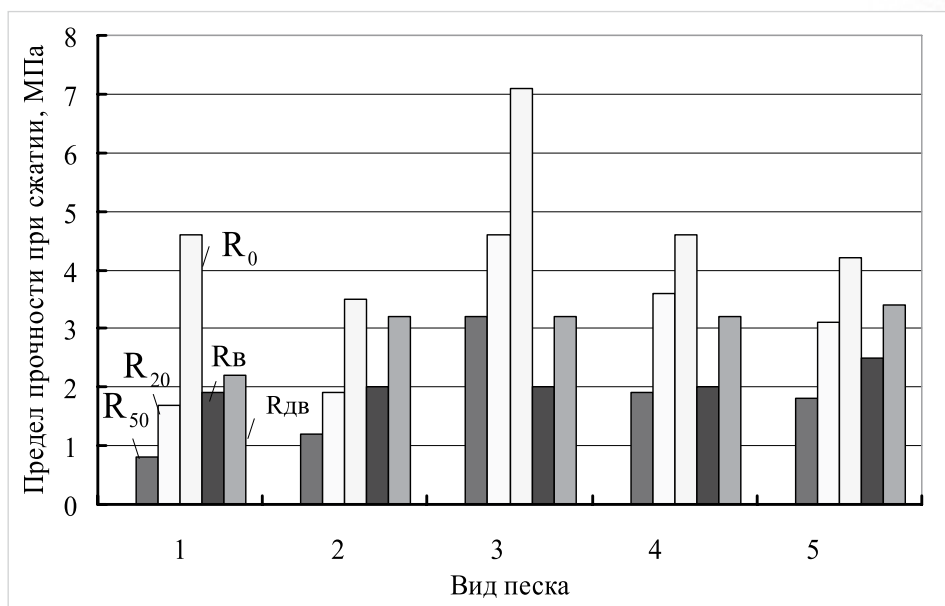
При использовании добавки СС в системе « $\beta\text{-C}_2\text{S}$  – Ш – СС» образуется прочная микрокристаллическая фаза  $\text{Na}_2\text{OCa}_2\text{SiOAl}_6\text{O}_{30} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ . Ускоренному образованию данной фазы способствует наличие в добавке СС сульфата натрия, который является центром кристаллизации и относится к третьему типу добавок – ускорителей твердения.

Высокая интенсивность указанных процессов обеспечивается присутствием

Табл. 2.

Составы органоминеральных смесей							
№ состава	Содержание компонентов, % масс						Расход песка
	X1	X2	X3	X4	X5	X6	
1	Оз. Чаны	100/10	10	0	0	0	90
2	$M_k=2,13$	50/50	55	8	1,5	10	45
3	$Q_{пр}=3,5\%$	75/25	32,5	4	0,75	5	67,5
4		0/100	100	16	3,0	20	0
5		25/75	82,5	12	2,25	15	17,5
6	Здвинский	100/0	55	4	3	15	45
7	$M_k=1,07$	50/50	32,5	16	2,25	0	67,5
8	$Q_{пр}=4,5\%$	75/25	100	12	0	10	0
9		0/100	82,5	0	1,5	5	17,5
10		25/75	100	8	0,75	20	90
11	Венгеровский	100/0	32,5	12	1,5	20	67,0
12		50/50	100	0	0,75	15	0
13	$M_k=1,27$	75/25	82,5	8	3	0	17,5
14	$Q_{пр}=19,1\%$	0/100	10	4	2,25	10	90
15		25/75	55	16	0	5	90
16	Подольский	100/0	100	8	2,25	5	0
17	$M_k=1,02$	50/50	82,5	4	0	20	17,5
18	$Q_{пр}=6,8\%$	75/25	10	16	1,5	15	90
19		0/100	55	12	0,75	0	45
20		25/75	22,5	0	3,0	10	67,5
21	Савкинский	100/0	82,5	16	0,75	10	17,5
22	$M_k=1,0$	50/50	10	12	3	5	90
23	$Q_{пр}=10,0\%$	75/25	55	0	2,25	20	45
24		0/100	32,5	8	0	15	67,5
25		25/75	100	4	1,5	0	0

Рис. 1. Влияние вида и качества песка на прочность ОММ в возрасте 28 суток. Пески карьеров: 1 – озера Чаны; 2 – здвинского; 3 – венгеровского; 4 – подольского; 5 – савкинского



в добавке СС поверхностно-активной добавки (ПАВ) – водорастворимой органической кислоты  $\text{C}_1\text{--C}_4$ . Данная ПАВ, являясь пластифицирующей добавкой, увеличивает плотность смеси, обеспе-

чивая более тесное контактирование частиц между собой. Созданная таким образом стесненность условий проявляется затем в росте прочности материала в ранние сроки его твердения.

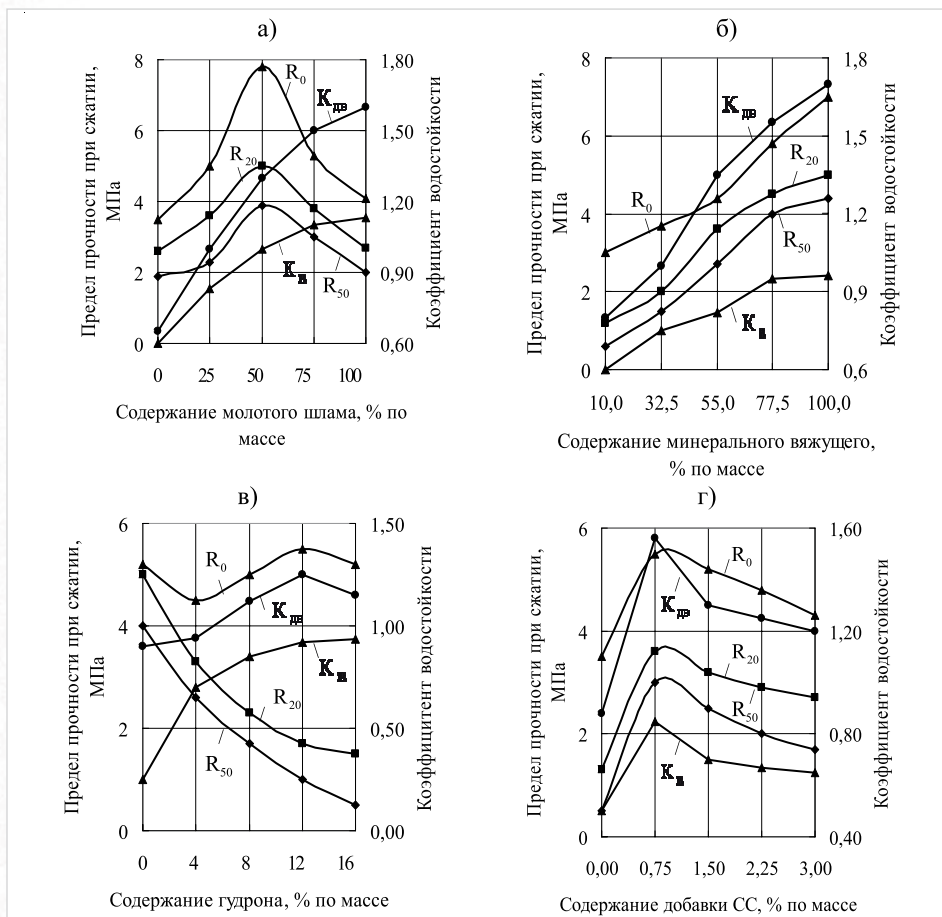


Рис. 2. Зависимость прочности и водостойкости органоминерального материала в возрасте 28 суток от содержания: молотого шлама (а); цемента (б); гудрона (в); добавки СС (г)

Составы ОМС на основе нефелиново-го шлама АГК подбирали с использованием песков Новосибирской области, характеризующихся низким модулем крупности ( $M_k$ ) и высоким содержанием пылевидных и глинистых частиц ( $Q_{гр}$ ), комплексного минерального вяжущего, состоящего из рядового шлама (РШ), молотого шлама (МШ) и цемента, органического вяжущего – нефтяного гудрона и добавки СС.

На физико-механические свойства органоминерального материала (ОММ) оказывают влияние количественное содержание каждого компонента в смеси, продолжительность и условия твердения материала. При подборе составов ОМС был применен метод математического планирования эксперимента. Исследуемые факторы и уровни приведены в табл. 1, составы ОМС – в табл. 2. Расход песка в смесях составлял от 0 до 90%. Помол нефелиново-го шлама АГК производили в лабораторной дезинтеграторной установке. Содержание в молотом шламе зерен размером менее 0,08 мм составляло не более 85% масс.

Органоминеральные смеси готовили без подогрева минеральных материалов, гудрон нагревали до 80–100 °С. Смеси получали при отдельной обработке песка гудроном, а минерального вяжущего (шлак АГК и цемент) – водой с добавкой СС при последующем совместном перемешивании всех компонентов. Лабораторные образцы готовили и испытывали по ГОСТ 12801. Свойства ОММ определяли после 7 и 28 суток хранения образцов во влажных условиях.

В результате обработки эксперимента определены осредненные значения показателей физико-механических свойств на каждом уровне изменения фактора. Графические зависимости, представленные на рис. 1–3, позволили оценить влияние качества песка на свойства ОММ и установить оптимальные дозировки компонентов ОМС.

■ При увеличении содержания в песке пылевидных и глинистых частиц повышаются прочности ОММ (см. рис. 1) при температурах испытания 50, 20 и 0 °С и после длительного водонасыщения ( $R_{50}$ ,  $R_{20}$ ,  $R_0$ ,  $R_{вд}$ ,  $R_{в}$ ).

■ Оптимальное соотношение РШ/МШ = 50/50 обеспечивает наибольшую прочность и достаточно высокую водостойкость материала (см. рис. 2, а).

■ Увеличение дозировки минерального вяжущего в составе ОММ способствует росту прочности, водостойкости и пористости ОММ. Рациональное содержание минерального вяжущего, обеспечивающее достаточно высокую прочность ОММ, составляет 35–50% масс (см. рис. 2, б).

■ При увеличении расхода гудрона прочности  $R_{20}$ ,  $R_{50}$  и водонасыщение понижаются, а коэффициенты водостойкости повышаются (см. рис. 2, в). Для получения достаточно высокой прочности, плотности и водостойкости ОММ содержание гудрона должно составлять 8–12% от массы минеральных материалов.

■ Оптимальное количество добавки СС равняется 0,7–0,8% от массы минеральных материалов (см. рис. 2, г).

■ Оптимальное содержание цемента составляет 15% от массы комплексного минерального вяжущего (см. рис. 3).

■ Прочность ОММ после длительного водонасыщения превышает показатели прочности  $R_{20}$ ,  $R_{вд}$ , а коэффициент длительной водостойкости КВД выше 1 (см. рис. 1–3). Следовательно, в условиях избытка влаги продолжается интенсивное формирование структуры материала, что является положительным фактом в обеспечении долговечности ОММ при работе в дорожном покрытии.

При выявлении наиболее рациональных пределов, в которых могут изменяться составы ОММ, исходили из условий максимального использования местных песков и минимально возможных расходов шлама АГК и цемента, а также соответствия показателей физико-механических свойств ОММ требованиям ГОСТ 30491. Исходя из этих посылок, были установлены следующие рациональные составы (% от массы минеральных материалов): песок 50–70; минеральное вяжущее 30–50; соотношение РШ/МШ 75/25–50/50; цемент 5–10% от массы минерального вяжущего; добавка СС 0,7–1,0; гудрон 8–12; вода 10–15. Показатели физико-механических свойств ОММ в возрасте 28 суток приведены в табл. 3.

Как следует из данных табл. 3, органоминеральные материалы из смесей, содер-

жаших максимальное количество песка и минимальное содержание минерального вяжущего при расходе гудрона 10%, добавки СС 0,75% и воды 11%, удовлетворяют требованиям ГОСТ 30491.

При твердении в ОММ формируется два типа микроструктурных связей – коагуляционные и конденсационно-кристаллизационные. Коагуляционные связи между частицами минеральных материалов осуществляются через адсорбционно-сольватные структурированные пленки органического вяжущего. Конденсационные связи в ОММ появляются при уплотнении ОМС. Под действием механической силы предварительно гидратированные частицы шлама сближаются и образуют первичную конденсационную структуру твердения. Наличие в шламе резерва негидратированного  $\beta$ - $C_2S$  приводит со временем к повышению прочности структуры за счет роста объема новообразований, увеличения числа конденсационных контактов и перехода части их в кристаллизационные.

Коагуляционная структура обуславливает пластичность ОММ в области низких температур, а конденсационно-кристаллизационная обеспечивает прочность дорожного покрытия при высоких положительных температурах. Использование в ОМС добавок-активизаторов твердения белитового шлама способствует интенсивному росту прочности ОММ и позволяет в возрасте 28 суток получить материал, который по показателям прочности и водостойкости соответствует требованиям ГОСТ 30491 к смесям, изготовленным с жидкими органическими вяжущими совместно с минеральными.

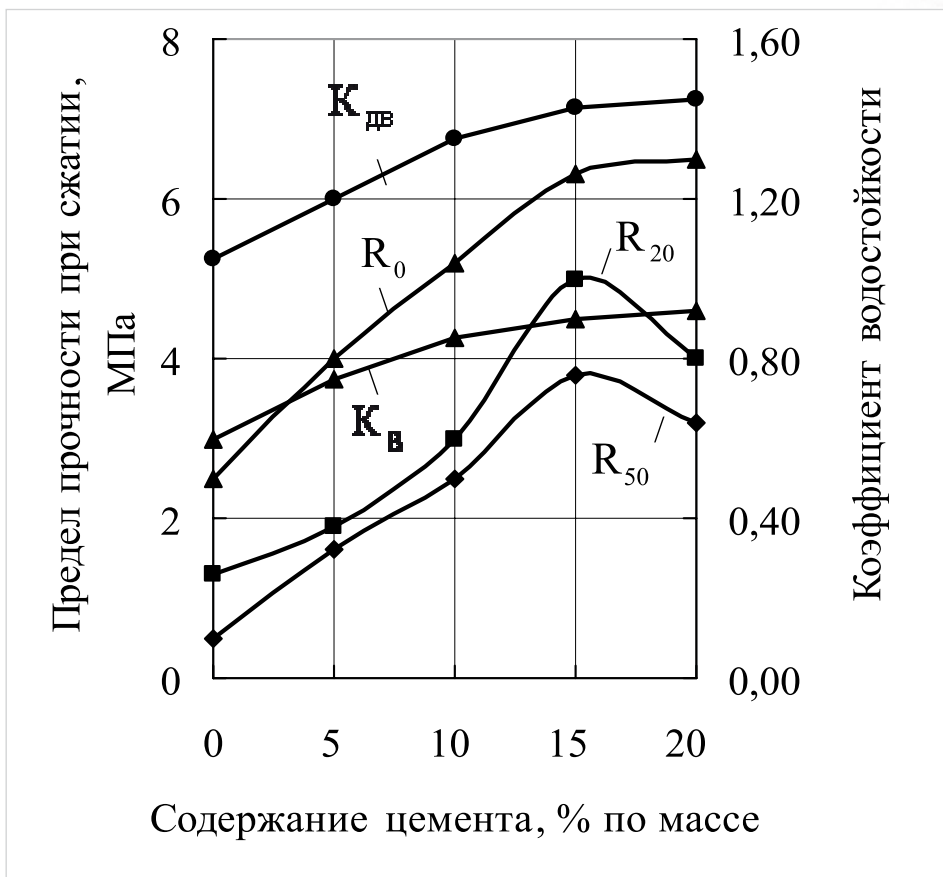


Рис. 3. Зависимость прочности и водостойкости органоминерального материала в возрасте 28 суток от содержания цемента

Для обеспечения эффективных условий взаимодействия компонентов ОМС целесообразно готовить по технологии, предусматривающей отдельную обработку песка гудроном, а минерального вяжущего (шлам АГК и цемент) – водой с добавкой СС при последующем совместном перемешивании всех компонентов.

Стоит добавить, что органоминеральные смеси и технология их пригото-

вления внедрены в Омском и Новосибирском объединениях «Агропромдорстрой» при строительстве сельских дорог.

**В.С. Прокопец,**  
д-р техн. наук, профессор  
**В.Д. Галдина,**  
канд. техн. наук, доцент  
Сибирская государственная  
автомобильно-дорожная академия

Табл. 3.

Физико-механические свойства органоминерального материала					
Показатель	Песок				Требования ГОСТ 30491
	оз. Чаны	подольский	савкинский	венгеровский	
Предел прочности при сжатии, МПа, при температуре:					
50 °C	0,56	0,80	0,76	1,15	Не менее 0,7
20 °C	1,35	1,65	1,80	2,80	Не менее 1,5
0 °C	3,29	3,40	3,40	4,80	Не нормир..
Коэффициент водостойкости	1,00	1,38	1,10	1,08	Не менее 0,7
Коэффициент длительной водостойкости	2,32	1,92	1,73	1,18	Не менее 0,6
Водонасыщение, % по объему	8,85	6,78	6,81	7,32	4–6
Набухание, % по объему	0,08	0,19	0,22	0,36	Не более 2
Средняя плотность, кг/м <sup>3</sup>	2010	1960	2030	1980	Не нормир..