

Н.И. ШЕСТАКОВ¹, А.В. КОРШУНОВ¹, С.В. ПУТИЛИН¹¹Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет, г. Москва, Россия

ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ ШЛАКА МЕДЕПЛАВИЛЬНОГО ПРОИЗВОДСТВА В ДОРОЖНОМ СТРОИТЕЛЬСТВЕ

Аннотация. В статье рассматривается вариант укрепления грунтов земляного полотна автомобильных дорог комплексным вяжущим на основе гранулированного шлака медеплавильного производства и гидратной извести. Представлены характеристики исследуемого шлака, микрофотоснимки его поверхности, а также химический и фазовый составы. Выполнено подробное описание рентгенодифрактограммы исследуемого шлака с обработкой полученных рефлексов с использованием базы данных ICDD PDF-2. Проведены расчеты гидролитических равновесий с использованием основных фаз, найденных по данным рентгенофазового анализа. Расчетным методом установлено, что при уровне pH=11-12 в известково-шлаковой смеси протекает разложение силикатов и алюмосиликатов железа с образованием гелей гидроксидов железа и алюминия, а также аморфного кремнезема. На основе полученного комплексного вяжущего изготовлены стандартные образцы укрепленного суглинистого грунта и определены его физико-механические свойства. Результаты проведенных экспериментов дают перспективную возможность для получения укрепленных грунтов на основе комплексного минерального вяжущего с прочностью на сжатие до 2,2 МПа.

Ключевые слова: шлак медеплавильного производства, купершлак, земляное полотно, грунты, укрепление грунтов, дорожное строительство.

N.I. SHESTAKOV¹, A.V. KORSHUNOV¹, S.V. PUTILIN¹¹Moscow State University of Civil Engineering, Moscow, Russia

PROSPECTS FOR THE APPLICATION OF COPPER MELTING SLAG IN ROAD CONSTRUCTION

Abstract. The article discusses the option of strengthening the soils of the roadbed of highways with complex binders based on granular slag of copper smelting production and air lime. The characteristics of the investigated slag, photomicrographs of its surface, as well as the chemical and phase compositions are presented. A detailed description of the X-ray diffractogram of the studied slag with the processing of the obtained reflections using the ICDD PDF-2 database is presented. Calculations of hydrolytic equilibria were carried out using the main phases found from the data of X-ray phase analysis. It was found by the calculation method that at pH = 11-12 in the lime-slag mixture decomposition of iron silicates and aluminosilicates occurs with the formation of gels of iron and aluminum hydroxides, as well as amorphous silica. On the basis of the obtained complex binder, standard samples of strengthened soil based on loam were made and tested to determine the physical and mechanical properties. The results of the experiments carried out create an opportunity for obtaining hardened soils based on a complex mineral binder with a compressive strength of up to 2.2 MPa.

Keywords: copper smelting slag, roadbed, soils, soil strengthening, road construction.

Введение

При реализации национального проекта «Безопасные и качественные автомобильные дороги», дорожная отрасль стала нуждаться в большом количестве качественных и доступных строительных материалов. Нехватка ощутимо сказывается не только на материалах для производства асфальтобетона, но и для возведения земляного полотна.

Земляное полотно является одним из основных конструктивных элементов автомобильной дороги от которого, в значительной степени, зависит долговечность, как вышележащих слоев, так и всей конструкции в целом.

Самым распространённым материалом при возведении земляного полотна является грунт естественного основания или техногенный грунт. Известно, что для устройства земляного полотна применяются грунты различной плотности, прочности и происхождения, а также грунты, обработанные специальными добавками для улучшения физико-механических и гидрофизических свойств [1-5].

По данным (таблица 1) статистической отчетности ФДА «Росавтодор», направленным в Росстат*, очевидно, что применение природных материалов, не обработанных вяжущими веществами, в значительной степени преобладает над укрепленными грунтами, что формирует необходимость в разработке таких составов и их активном внедрении.

Таблица 1 - Динамика роста принятых в эксплуатацию типов грунтовых покрытий в России по годам

Тип покрытия	Увеличение общей протяженности за год, км		
	2018	2019	2020
из щебня и гравия, не обработанных вяжущими материалами:			
• после строительства и реконструкции	8,4	304,2	344,5
• после капитального ремонта и ремонта	22,0	451,8	657,5
из грунтов и местных малопрочных материалов, обработанных вяжущими материалами			
• после строительства и реконструкции	-	-	-
• после капитального ремонта и ремонта	33,0	-	48,9

Вместе с тем, производство цветных металлов характеризуется образованием большого количества отходов, основными из которых являются шлаки. Так на медеплавильных заводах при производстве 1 тонны меди выделяется до 3-4 т различных шлаков. Комплексное использование техногенных отходов, к которым относятся шлаки, создает предпосылки для экономии природных ресурсов и укрепления минерально-сырьевой базы цветных металлов [6,7]. Изучению вопросов укрепления грунтов и увеличению их эксплуатационных характеристик посвящено значительное количество отечественных [8-11] и зарубежных научных исследований [12-18].

Материалы и методы

В качестве укрепляемого материала тела земляного полотна автомобильной дороги рассматривается суглинок тяжелый песчаный, согласно ГОСТ 25100-2011 «Грунты. Классификация», с числом пластичности $I_p = 13,3 \%$ и оптимальной влажностью $W_0 = 16,4\%$.

В качестве укрепляющего компонента, предположительно способного к процессам гидратации рассматривается комплексное вяжущее, состоящее из гидратной гашеной извести (2-сорта) и гранулированного шлака медеплавильного производства (купершлак) в соотношении 40% и 60% соответственно.

Основные характеристики рассматриваемого купершлака представлены в таблице 2.

* Сведения по форме федерального статистического наблюдения 1-ДГ «Сведения об автомобильных дорогах общего пользования и сооружениях на них федерального, регионального или межмуниципального значения»

Таблица 2 - Характеристика исследуемого купершлака

Характеристика	Ед. изм	Значение
Средняя плотность	г/см ³	2,42
Насыпная плотность	г/см ³	1,68
Твердость по шкале Мооса	-	6
Коэффициент динамической прочности	-	10,0
Удельная электропроводность	мкСм/см	15,0
Влажность	%	3
Фракционный состав, мм	%	
0,8-0,63		14,83
0,63-0,5		17,62
0,5-0,2		27,23
0,2-0,1		10,84
Менее 0,1		29,48

Для определения структуру исследуемого гранулированного шлака (рисунок 1) были получены микроснимки на растровом электронном микроскопе JSM-6510LV JEOL с системой микроанализа INCA и настольной установкой JFC-1600.

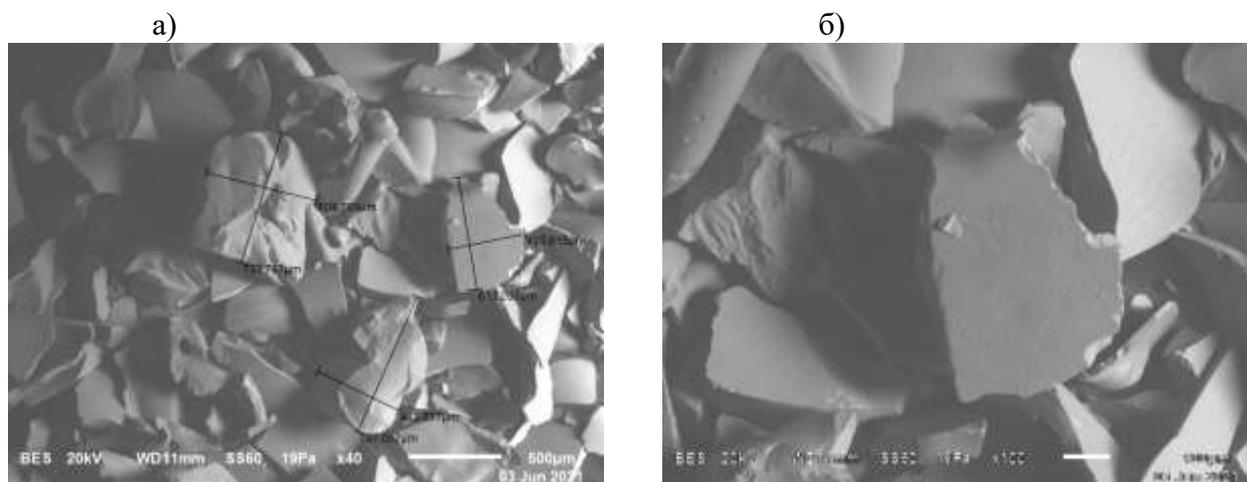


Рисунок 1 – Микروفотоснимки гранулированного шлака, (а) - 500 мкм; (б) - 100 мкм

По результатам проведенного анализа, установлено, что купершлак имеет острую, угловатую форму зерна, с четкой раковинообразной поверхностью скола. Исследования химического и фазового составов исследуемых шлаков проводилось на Рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Discover.

Результаты и обсуждение

Рентгенодифрактограмма образца купершлака не содержит явно выраженных рефлексов, соответствующих присутствию хорошо окристаллизованных фаз, и имеет вид гало с размытыми максимумами в области углов $2\theta \approx 34$ и $55-60$ градусов (рисунок 2,а). Причиной такого вида дифрактограммы является преимущественно аморфное (стекловидное) состояние, характерное для оксидно-силикатных систем, подвергнутых быстрому охлаждению от высоких температур. Такая структура согласуется с условиями получения купершлака путем охлаждения горячей массы водой или сжатым воздухом. Для оценки качественного фазового состава образца купершлака рентгенодифрактограмма была обработана при помощи программного пакета PowderCell 2.4. Обработка включала удаление шумовой составляющей фона и сглаживание отражений низкой интенсивности с использованием преобразования Фурье, а также вычитание $K\alpha_2$ -составляющей излучения и большей части фона. Индексирование полученных рефлексов проводили программным способом с использованием базы данных ICDD PDF-2.

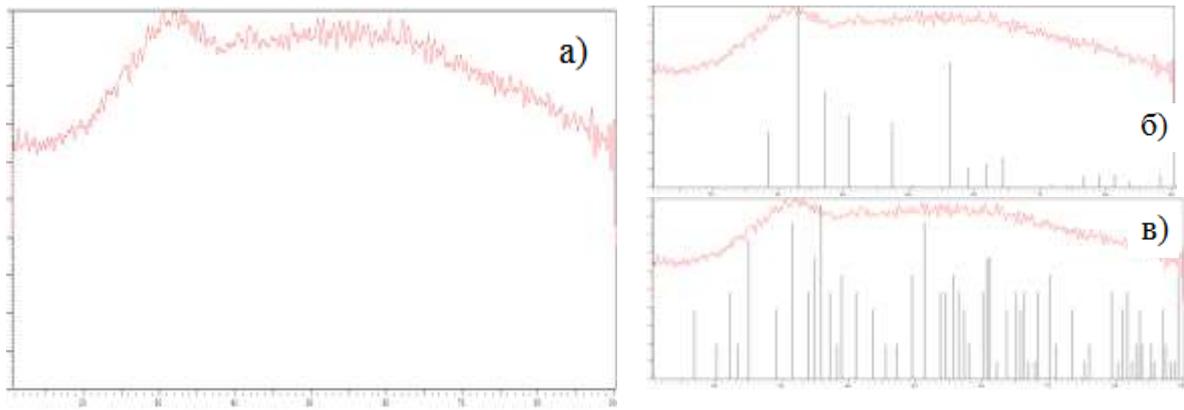


Рисунок 2 – Рентгенодифрактограмма образца купершлака, обработанная с использованием преобразования Фурье (а), с наложением штрих-диаграмм (б) гематита Fe_2O_3 (PDF 330664) и (в) лайхунита $Fe^{+2}Fe^{+3}(SiO_4)_2$ (PDF 300664).

Из результатов анализа дифрактограммы следует, что наиболее окристаллизованной фазой в образце является Fe_2O_3 -гематит (PDF 330664), рефлексы которого соответствуют участкам гало с большей интенсивностью (рисунок 2,б). Большинство рефлексов низкой интенсивности соответствуют линиям фаз ортосиликатов железа фаялита Fe_2SiO_4 (PDF 201139) и лайхунита $Fe^{+2}Fe^{+3}(SiO_4)_2$ (PDF 300664) (рисунок 2,в). В образце в небольших количествах присутствуют также серосодержащие и силикатные фазы, которые определяются по 4-5 рефлексам малой интенсивности: пирит FeS_2 (PDF 421340); ангидрит $CaSO_4$ (PDF 030377); хлорит $(Mg,Fe)_3(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2 \cdot (Mg,Fe)_3(OH)_6$ (PDF 130003); волластонит $CaSiO_3$ (PDF 431460); нонтронит $Na_2O \cdot 3Fe_2[Si,Al]_4O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$ (PDF 020029). На уровне примесей по трём линиям индицируются фазы сфалерита ZnS (PDF 050566); халькозина Cu_2S (PDF 240057); перовскита $CaTiO_3$ (PDF 220153). Наибольшая по объёму доля в образце (порядка 60-70%) приходится на аморфную (стекловидную) фазу. Преобладающее количество железосодержащих фаз в шлаке обусловлено использованием халькопирита $CuFeS_2$ в качестве основного сырья при производстве меди. Это подтверждается также присутствием остаточных количеств сульфидов – пирита, халькозина, сфалерита. Основной нерудной примесью (пустой породой) являются кремнезём и алюмосиликаты, которые способствуют формированию значительной доли стеклофазы при получении граншлака.

Для оценки возможности использования купершлака в составе вяжущих веществ при получении строительных материалов проведены расчеты гидролитических равновесий с использованием основных фаз, найденных по данным рентгенофазового анализа. Расчеты проводили при помощи программы Protofit 2.1. Концентрационные профили (логарифмы активности) продуктов гидратации силиката и алюмосиликата железа в присутствии извести приведены на рисунке 3.

Из анализа диаграммы на рисунке 3,а следует, что взаимодействие ортосиликатов железа с известью ($pH=10-12$) сопровождается их гидролитическим разложением с образованием оксидов и гидроксидов железа (Fe_2O_3 , $FeOOH$, $Fe(OH)_2$) и кремнезема SiO_2 . Образование орто- и метасиликатов кальция характерно для сильнощелочной среды ($pH=11-12$), при этом известь и кремнезем реагируют между собой не полностью. В условиях гидролитического разложения ортосиликата железа возможно образование $Fe_3Si_2O_5(OH)_4$ с волокнистой структурой, фаза устойчива во всем интервале $pH=7-12$.

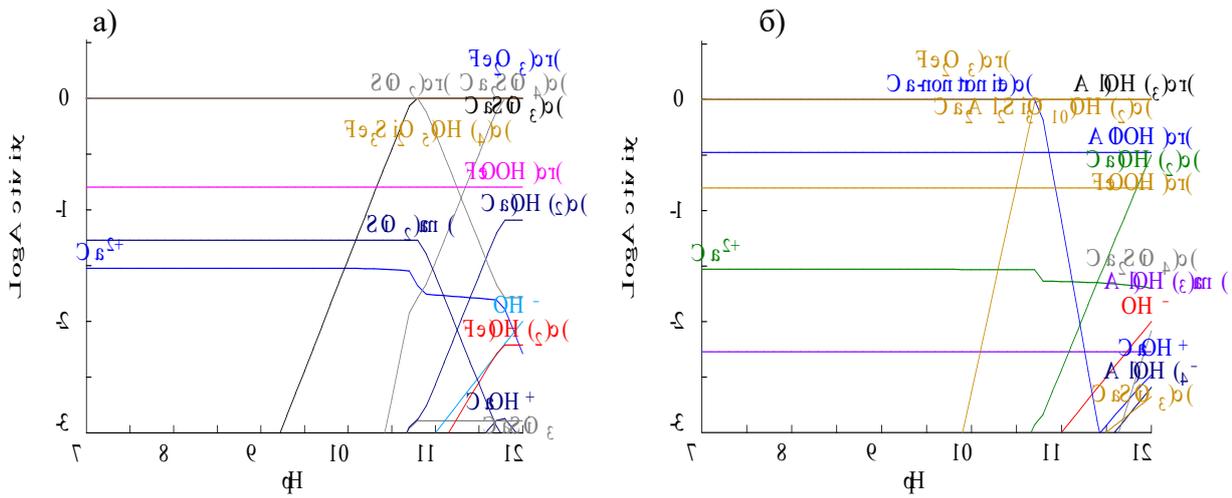


Рисунок 3 – Расчетные зависимости логарифмов активности продуктов гидратации силиката (а) и алюмосиликата (б) железа от рН в присутствии извести

Гидратация алюмосиликатов железа (рисунок 3,б) в присутствии извести также, как и в случае силикатов железа, приводит к гидролитическому разложению с образованием оксидов и гидроксидов алюминия и железа. В алюмосиликате также возможно замещение железа на кальций. Необходимо отметить, что увеличение количества используемой извести не приводит к повышению степени гидролитического разложения алюмосиликатной фазы, избыточная известь формирует самостоятельную твердую фазу.

Из результатов моделирования гидролитических равновесий с участием фаз купершлака следует, что при уровне рН=11-12 в известково-шлаковой смеси протекает разложение силикатов и алюмосиликатов железа с образованием гелей гидроксидов железа и алюминия, а также аморфного кремнезема. Эти продукты способствуют формированию силикатов и алюминатов кальция при твердении, положительно влияющих на механические характеристики получаемого каменного материала.

Получение комплексного вяжущего на основе извести и купершлака производили совместным помолом в лабораторной шаровой мельницы с мелющими телами, выполненными из стали в течении 20 минут. Полученной комплексное вяжущее вводили в укрепляемый грунт в количестве 5% и 7,5%, (от массы влажного грунта), при обеспечении оптимальной влажности и без добавления дополнительного количества воды. В дальнейшем, были подготовлены образцы грунта, укрепленного комплексными минеральными вяжущими и испытаны на соответствие требованиям ПНСТ 322-2019 «Дороги автомобильные общего пользования. Грунты стабилизированные и укрепленные неорганическими вяжущими» и ГОСТ 23558-94 «Смеси щебеночно-гравийно-песчаные и грунты, обработанные неорганическими вяжущими материалами, для дорожного и аэродромного строительства» по прочности на сжатие и прочности на растяжение при раскалывании. Результаты полученных экспериментальных данных представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Результаты испытания укрепленных грунтов

№ состава	Содержание комплексного вяжущего, % от массы влажного грунта	Среднее значение прочности на сжатие, МПа	Среднее значение прочности на растяжение при раскалывании, МПа	Марка
1	5	1,9	0,5	M10
2	7,5	2,2	0,5	M20

Выводы

Показатели физико-механических характеристик укрепленного глинистого грунта в виде суглинка тяжелого песчанистого с учетом введения комплексного вяжущего вещества на основе купершлака и извести во всех случаях отвечают требованиям нормативной документации ПНСТ 322-2019 и ГОСТ 23558-94. Предложенная технология укрепления грунтов позволяет возводить земляное полотно из слабых глинистых грунтов, не производя их замену, что приводит к сокращению сроков и стоимости строительства. Вместе с тем, применение купершлаков в качестве компонента комплексного создает предпосылки к рациональному применению многотоннажных отходов в виде гранулированного шлака медеплавильного производства, вместо традиционного портландцемента.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Balaguera A., Carvajal G.I., Arias Y.P., Alberti J., Fullana-i-Palmer P. Technical feasibility and life cycle assessment of an industrial waste as stabilizing product for unpaved roads, and influence of packaging // *Science of The Total environment*. Vol. 651, P. 1. Pp. 1272–1282.
2. Дмитриева Т.В., Строкова В.В., Безродных А.А. Влияние генетических особенностей грунтов на свойства грунтобетонов на их основе // *Строительные материалы и изделия*. 2018. Том 1. №1. С. 69–77.
3. Gorai B., Jana R.K. Premchand; Characteristics and utilisation of copper slag – a review. *Resources, Conservation and Recycling*, Vol.39. 2003. P.299-313.
4. Харченко Е.М., Ульева Г.А., Егорова Т.Г., Рахимбеков С.С. Переработка шлаков медеплавильного производства // *Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований*. 2015. № 7. С. 30-33.
5. Tixier R, Devaguptapu R, Mobasher B.; the effect copper slag for hydration and mechanical properties of cementitious mixtures. *Cement and concrete Research*. Volume 27. No. 10. 1997. Pp. 1569-1580.
6. Murashev A.K., Kirkcaldie D.K., Keepa C., Cubrinovski M., Orense R., Lloyd J.N. The assessment of liquefaction and lateral spreading effects on bridges // *Вестник ЮУрГУ. Серия: Строительство и архитектура*. 2014. №3. С. 17-23.
7. Li Z., Ma J., Yuan H. Research and practice on grouting technology with new cement-based/polymer composite // *Modeling and Computation in Engineering II*. 2013. Т. 201. pp. 207–212.
8. Слободчикова Н.А. Научные основы подбора состава грунтов, укрепленных известью // *Вестник науки и образования Северо-Запада России*. 2017. №4. С. 62-68.
9. Самедов А. М., Ткач Д. В. Укрепление переувлажненных глинистых грунтов молотой негашеной известью или жженой магнезией // *Известия ТулГУ. Науки о Земле*. 2012. №2. С. 163-171.
10. Дмитриева Т.В., Куцына Н.П., Безродных А.А., Строкова В.В., Маркова И.Ю. Эффективность укрепления техногенного грунта минеральными модификаторами // *Вестник БГТУ имени В. Г. Шухова*. 2019. №7. С. 14-23.
11. Игошева Л.А., Гришина А.С. Обзор основных методов укрепления грунтов основания // *Вестник ПНИПУ. Строительство и архитектура*. 2016. №2. С. 5-21.
12. Khalifa S. Al-Jabri, Abdullah H. Al-Saidy, Ramzi Taha. Effect of copper slag as a fine aggregate on the properties of cement mortars and concrete. *Construction and Building Materials*. 2011. Vol.25. No.2. P.933-938.
13. Patel J.B., Solanki C.H., Tandel Y.K., Joseph J. Finite Element Modeling of Pervious Concrete Stone Column Composite Column Group for Ground Improvement // *International Journal of Civil Engineering and Technology*. 2018. Vol. 9. Iss. 5. P. 889–895.
14. Rimal S., Poudel R.K., Gautam D. Experimental study on properties of natural soils treated with cement kiln dust // *Case Studies in Construction Materials*. Vol. 10. June 2019. e00223.
15. Pereira R.S. et al. Mechanical stabilization of soils as alternative for construction of low cost forest road // *Nativa: Pesquisas Agrárias e Ambientais*. 2017. Т. 5. №. 3. Pp. 212–217.
16. Karun Mani, Nigee K. A study on ground improvement using stone column technique // *International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology*. 2013. Vol. 2. Iss. 11. P. 6451–6456.
17. Nehab N., Latifi F.E., Bahi L., Baba K. Numerical Study On Soil Improvement Using The VibroStone Columns Technique “Case of Bouregreg Valley // *International Journal of Civil Engineering and Technology (IJCIET)*. 2018. Vol. 9. Iss. 7. P. 147–159.
18. Pugh R.S. Briefing: Efficiency of stone-column groups installed in very soft clays // *Geotechnical Engineering*. 2018. Vol. 171. Iss. 2. P. 104–108.

REFERENCES

1. Balaguera A., Carvajal G.I., Arias Y.P., Alberti J., Fullana-i-Palmer P. Technical feasibility and life cycle assessment of an industrial waste as stabilizing product for unpaved roads, and influence of packaging // *Science of The Total environment*. Vol. 651, P. 1. Pp. 1272–1282
2. Dmitrieva T.V., Strokovaya V.V., Bezrodnyh A.A. Vliyanie geneticheskikh osobennostej gruntov na svoystva gruntobetonov na ih osnove // *Stroitel'nye materialy i izdeliya*. 2018. P. 1. Vol 1. Pp. 69–77.
3. Gorai B., Jana R.K. Premchand; Characteristics and utilisation of copper slag – a review. *Resources, Conservation and Recycling*, Vol.39, 2003; p.299-313
4. Harchenko E.M., Ul'eva G.A., Egorova T.G., Rahimbekov S.S. Pererabotka shlakov medeplavil'nogo proizvodstva // *Mezhdunarodnyj zhurnal prikladnyh i fundamental'nyh issledovanij*. 2015. Vol. 7. Pp. 30-33.
5. Tixier R, Devaguptapu R, Mobasher B.; the effect copper slag for hydration and mechanical properties of cementitious mixtures. *Cement and concrete Research*, Volume 27, No. 10, 1997; pp. 1569-1580
6. Murashev A. K., Kirkcaldie D. K., Keepa C., Cubrinovski M., Orense R., Lloyd J. N. The assessment of liquefaction and lateral spreading effects on bridges // *Вестник ЮУрГУ. Серия: Строительство и архитектура*. 2014. №3. С. 17-23.
7. Li Z., Ma J., Yuan H. Research and practice on grouting technology with new cement-based/polymer composite // *Modeling and Computation in Engineering II*. 2013. T. 201. pp. 207–212.
8. Slobodchikova N.A. Nauchnye osnovy podbora sostava gruntov, ukreplennyh izvest'yu // *Vestnik nauki i obrazovaniya Severo-Zapada Rossii*. 2017. Vol. 4. Pp. 62-68.
9. Samedov A. M., Tkach D. V. Ukreplenie pereuvlazhnennyh glinistyh gruntov molotoj negashenoj izvest'yu ili zhzhenoj magneziej // *Izvestiya TulGU. Nauki o Zemle*. 2012. Vol. 2. Pp. 163-171.
10. Dmitrieva T.V., Kucyna N.P., Bezrodnyh A.A., Strokovaya V.V., Markova I.YU. Effektivnost' ukrepleniya tekhnogenogo grunta mineral'nymi modifikatorami // *Vestnik BGTU imeni V. G. SHuhova*. 2019. Vol. 7. Pp. 14-23.
11. Igosheva L.A., Grishina A.S. Obzor osnovnyh metodov ukrepleniya gruntov osnovaniya // *Vestnik PNIU. Stroitel'stvo i arhitektura*. 2016. Vol. 2. Pp. 5-21.
12. Khalifa S. Al-Jabri, Abdullah H. Al-Saidy, Ramzi Taha. Effect of copper slag as a fine aggregate on the properties of cement mortars and concrete. *Construction and Building Materials*, Vol.25, No.2, 2011; p.933-938
13. Patel J.B., Solanki C.H., Tandel Y.K., Joseph J. Finite Element Modeling of Pervious Concrete Stone Column Composite Column Group for Ground Improvement // *International Journal of Civil Engineering and Technology*. 2018. Vol. 9. Iss. 5. P. 889–895.
14. Rimal S., Poudel R.K., Gautam D. Experimental study on properties of natural soils treated with cement kiln dust // *Case Studies in Construction Materials*. Vol. 10. June 2019. e00223.
15. Pereira R.S. et al. Mechanical stabilization of soils as alternative for construction of low cost forest road // *Nativa: Pesquisas Agrárias e Ambientais*, 2017. T. 5. №. 3. Pp. 212–217
16. Karun Mani, Nigeer K. A study on ground improvement using stone column technique // *International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology*. 2013. Vol. 2. Iss. 11. P. 6451–6456.
17. Nehab N., Latifi F.E., Bahi L., Baba K. Numerical Study On Soil Improvement Using The VibroStone Columns Technique “Case of Bouregreg Valley // *International Journal of Civil Engineering and Technology (IJCIET)*. 2018. Vol. 9. Iss. 7. P. 147–159.
18. Pugh R.S. Briefing: Efficiency of stone-column groups installed in very soft clays // *Geotechnical Engineering*. 2018. Vol. 171. Iss. 2. P. 104–108.

Информация об авторах:

Шестаков Николай Игоревич

ФГБОУ ВО "Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет" (НИУ МГСУ), г. Москва, Россия,

кандидат технических наук, доцент кафедры строительного материаловедения.

E-mail: SHestakovNI@mgsu.ru

Коршунов Андрей Владимирович

ФГБОУ ВО "Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет" (НИУ МГСУ), г. Москва, Россия,

доктор технических наук, профессор кафедры строительного материаловедения.

E-mail: KorshunovAV@mgsu.ru

Путин Сергей Владимирович

ФГБОУ ВО "Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет" (НИУ МГСУ), г. Москва, Россия,

магистрант кафедры строительного материаловедения.

E-mail: serg.putilin@gmail.com

Information about authors:

Shestakov Nikolay Ig.

Moscow State University of Civil Engineering, Moscow, Russia,
candidate of technical sciences, associate professor of the department of Building Materials Science.
E-mail: SHestakovNI@mgsu.ru

Korshunov Andrey V.

Moscow State University of Civil Engineering, Moscow, Russia,
doctor of technical sciences, professor of the department of Building Materials Science.
E-mail: KorshunovAV@mgsu.ru

Putilin Sergei V.

Moscow State University of Civil Engineering, Moscow, Russia,
graduate student of the department of Building Materials Science.
E-mail: serg.putilin@gmail.com