



## Recovery of limestone waste as inert filler for cement mortars

### Оползотворяване на варовикови отпадъци като инертен пълнител за строителни разтвори

*Ventseslav Stoyanov<sup>1,2</sup>, Vilma Petkova<sup>3,4</sup>, Ekaterina Serafimova<sup>5</sup>, Tiit Kaljuvee<sup>6</sup>  
Венцеслав Стоянов<sup>1,2</sup>, Вилма Петкова<sup>3,4</sup>, Екатерина Серафимова<sup>5</sup>, Тиит Калювее<sup>6</sup>*

<sup>1</sup> University of Structural Engineering and Architecture (VSU) „Lyuben Karavelov“, 175 “Suhodolska” Str., 1373 Sofia;  
E-mails: vensy.stoyanov@vsu.bg, vensy.stoyanov@gmail.com

<sup>2</sup> Academy of the Faculty of Fire Safety and Civil Protection, 171 Pirotska Str., 1309 Sofia

<sup>3</sup> New Bulgarian University, Department of Natural Sciences, Montevideo 21, 1618 Sofia;  
E-mails: vilmapetkova@gmail.com; vpetkova@nbu.bg

<sup>4</sup> Institute of Mineralogy and Crystallography, Bulgarian Academy of Sciences, Acad. G. Bonchev Str., bldg.107, 1113 Sofia

<sup>5</sup> University of Chemical Technology and Metallurgy, Sofia, 1756, 8 Kl. Ohridski Blvd., Sofia

<sup>6</sup> Tallinn University of Technology, Laboratory of Inorganic Materials, Ehitajate tee 5, 19086 Tallinn, Estonia

**Abstract.** Limestone is one of the most widely used rock in the construction. The present work aims to characterize waste from limestone processing. On the basis of the physical, mechanical and chemical characteristics of limestone waste in mixtures with the white cement, to present the possible ecological and economical opportunities for utilization of waste from the processing of Vratza limestone as inert filler for cement mortars. The results show that the limestone powder as the admixture for cement based composites has the effect of improving the physical mechanical properties of construction materials, enhancing the workability of anti-sulfate attackability of composites under low temperature. In recent years, limestone powder as a binder, has become the hot topic and development trend in the cement industry.

**Keywords:** limestone waste, material recovery, cement composites.

### Въведение

Групата на индустриалните минерали, наричани минералите на третото хилядолетие, включва азбест, талк, барит, флуорит, графит, корунд и др. Към тази група могат да се отнесат и суровините, намиращи приложение във вид на минерали и скали – варовик, доломит, огнеупорна глина, бентонит, перлит и др. (Serafimova et al., 2016). Основни консуматори на индустриалните минерали или отпадъци са строителството, циментовата, огнеупорната, стъкларската, порцелановата, електропорцелановата, фаянсовата, санитарната, химичната, хартиената и редица други промишлености (Kovachev et al., 1991).

На територията на България има множество предприятия, преработващи скалооблицовъчни материали, при производството на които се образуват отпадъчни количества от фино смлени фракции. Образованите отпадъци от преработка на индустриални материали, съдържащи варовик, могат да бъдат използвани за различни технологични и селскостопански цели, като пъл-

нител за цименти и бетони (Koruderlieva et al., 2009; Stoyanov et al., 2012; Petkova et al., 2012).

Обект на настоящата работа е натрошен мраморен вторичен продукт (мраморно брашно), получен от ПМГ Стоун, ЕООД, Враца (Stoyanov, 2010; Tu et al., 2016). Разгледани са примери за възможности за оползотворяване на варовиковите отпадъци като пълнител при получаване на циментови композити.

### Подготовка на образци за анализ

За получаване и изпитване на циментови композити с пълнител варовиков отпадък са използвани бял цимент и мраморно брашно. Приготвен е и циментов разтвор от бял цимент и пълнител кварцов пясък като контролна смес.

### Подготовка на варовик отпадък

Съгласно БДС 7392:1979 (отменен) и БДС EN 196-2:2013 предварителната обработка на варовиковия отпадък включва изсушаване до посто-

янно тегло. Началната обща влажност е 16,4%, която е определена по тегловния метод чрез сушене до постоянно тегло при температура 105 °С. За определяне на влажността в отпадъка са използвани проби с начално тегло 10 g.

### Подготовка на циментови композити

Циментовите строителни разтвори са получени при използване на два вида пълнители (дребен добавъчен материал): речен пясък и мраморно брашно (табл. 1). Първата серия от образци (серия А) е изготвена с мит и сушен речен пясък със съдържание на SiO<sub>2</sub> >85%. Пълнителят във втората серия образци (серия В) е варовиков отпадък.

За целите на изследванията като свързващо вещество е използван бял портландцимент СЕМ I 52,5 N (БДС EN 197-1), производство на „Девня цимент“ АД (България). Минералният състав, изчислен по метода Vogue, е (в wt%): C<sub>3</sub>S 72,13; C<sub>2</sub>S 15,28; C<sub>3</sub>A 5,23; C<sub>4</sub>AF 0,61.

Всички образци са приготвени с дестилирана вода с параметри, представени в таблица 1. Серията А е контролен разтвор (референтната проба), образците на която отговарят на изискванията, описани в БДС EN 196-1:2016 (раздел 6) за определяне на якостта на натиск на цименти. Тези циментови разтвори са приготвени чрез механично смесване, а образците – след уплътняване в кофражни форми 40×40×160 mm, съответстващи на стандарта. Образците от серия

В са приготвени съгласно БДС EN 196-1:2016, с максимално възможно количество вода, при което 10 минути след смесването на компонентите не се наблюдава седиментация и водоотделяне (Petkova et al., 2012). След свързване за 1 ден във влажна атмосфера (> 95% RH и 20 °С) всички образци са поставени във вода с температура 20 °С да отлежат до деня на тяхното изпитване.

### Използвани методи

Обемната плътност и адсорбцията след потапяне бяха измерени съгласно ASTM C642:2006. Поради различната плътност на пробите, стойностите на адсорбцията бяха коригирани на сравними стойности. Якостта на натиск на 28 и 120-дневна възраст на отлежаване се определи по БДС (BDS EN 196-1: 2016). Част от втвърдения циментен разтвор с маса 2,0±0,3 g се използва за измерване на порьозността чрез метода на живачната порьозиметрия, използвайки Carlo Erba, Porosimeter Mod. 1520, диапазон на налягането 1–150 atm, съответстващ на пори с размери 50–15 000 nm.

### Резултати и дискусия

#### Химичен анализ

Резултатите от проведения ICP-анализ на варовиковия отпадък е представен в таблица 2. Основна характеристика на варовиковия отпадък е неговата ниска разтворимост и много ниско

Таблица 1. Състав на образците

Серия образци	Пълнител	Съотношения		
		цимент:пълнител	вода:цимент	вода:фини частици***
А 28* и А 120**	речен пясък	1:3	0,50	0,500
В 28* и В 120**	мраморно брашно	1:2	0,60	0,353

\* на 28 дни на отлежаване; \*\* на 120 дни на отлежаване; \*\*\* размер на частиците <125 µm

Таблица 2. Резултати от ICP-анализ

Показател	Мярка	Количество	Показател	Мярка	Количество
Na	wt%	0,05091	Al	wt%	0,03195
K	wt%	0,02721	Cr	mg/kg	< 0,005
Mg	wt%	0,16836	Ni	mg/kg	< 0,010
Ca	wt%	29,064	Co	mg/kg	< 0,005
As	mg/kg	< 0,010	Cd	mg/kg	< 0,005
Ba	wt%	0,00162	Mo	mg/kg	< 0,010
Cu	mg/kg	< 0,005	Sb	mg/kg	< 0,010
Fe	wt%	0,05382	Hg	mg/kg	< 0,010
Zn	wt%	0,0012	Mn	wt%	0,00195
Pb	wt%	0,00243			

Таблица 3. Физико-механични свойства на циментови композити от серия А и серия В

Серия образци	Обемна плътност, kg/m <sup>3</sup>	Адсорбция след потапяне, mm <sup>3</sup> /cm <sup>3</sup>	Якост на натиск, N/mm <sup>2</sup>		Обем на порите, mm <sup>3</sup> /g	
			28 дни	120 дни	28 дни	120 дни
A	2126	173,8	56,3	60,6	44,98	41,91
B	2348	192,5	90,1	106,2	41,30	37,26

съдържание на подвижни форми на тежки метали, което се потвърждава косвено и от много ниските стойности на проводимостта на водни извлеци от отпадъка. Варовиковият отпадък има алкална реакция. Съдържанието на сулфатни и хлорни йони е много ниско и е под границите на откриваемост по стандартните методи.

Получените резултати от охарактеризиране на състава на карбонатния отпадък показва, че той напълно съответства на състава на редица находища за варовик в страната и единствено финнодисперсният му състав и съдържанието на влага ограничават приложението му като равностоен заместител на природната суровина.

### Физико-механични изпитвания

Физичните и механични свойства на изследваните образци са представени в табл. 3. Якостта на натиск на циментовия строителен разтвор (образци А), определен на 28-дневна възраст, е сравнима с тази, дадена от производителя, което показва, че използваният пясък е близък до стандартния СЕН пясък. Якостта на натиск на образците, отлежавали 120 дни, се увеличава със 7,6%, което показва, че в този период поровото пространство се изпълва с хидратни новообразувания.

Стойностите на измерените параметри са доказателство за фината структура на втвърдените циментни образци от серията В, които се характеризират с високо съотношение вода-цимент. Наличието на фини частици намалява съотношението вода/фини частици, но плътността на структурата не се увеличава. Продължителното втвърдяване под водата увеличава якостта на натиск с 14,3%, което е по-голямо от намалението на общия обем на порите, равен на 9,3%. Същата зависимост се наблюдава при образци от серията В, където увеличаването на якостта на натиск (17,9%) е по-голямо от намалението на общия обем на порите (9,8%) с размери в изследваната област. Тези проби имат отворена порьозност, която позволява проникване на водата през пори и капилари, водещо до бавна непрекъсната хидратация на циментовите зърна. Друга характеристика на образците от серията В е тяхната висока адсорбция, което се обяснява с по-високата водопопиваемост на фините мраморни частици в сравнение с тези на речния пясък.

Традиционно мраморното брашно се приема за инертна минерална добавка, която не участва в хидратацията на циментите. Проведените изследвания показват, че неговото използване като заместител на част от портландциментов клинкер води до получаване на по-плътна структура на разтворите (серия В в сравнение със серия А), което оказва влияние на физичните и механичните свойства.

### Изводи

Получените данни от проведените физико-механични изследвания доказват подобряване на якостните свойства на композитите, в които е използван пълнител на базата на варовик. Независимо, че варовиковите отпадъци се характеризират като инертни добавки, използването им в посочените примери доказва тяхната екологична и икономическа ефективност.

*Благодарности:* Авторите изказват своята благодарност за финансовата подкрепа на Лабораторията по химия (МФ) в НБУ и на двустранен договор между Българската и Естонската академия на науките.

### Литература References

- BDS EN 196-1: 2016. *Methods of Testing Cement. Part 1: Determining Strength*, 35 p.
- Kovachev, V. V., S. B. Strashimirov, P. I. Petrov. 1991. *Non-metallic minerals*. Sofia, MSc "St. Ivan Rilski", 268 p. (in Bulgarian).
- Koruderlieva, S., P. Tanev, B. Bogdanov, Y. Hristov. 2009. Studies on limestone and the corresponding mergers for cement production. – In: *Proc. Chemical Technologies, Biotechnologies and Food Technologies*, 48, 9. Ruse Univ. "Angel Kanchev", ISSN 1311-3321, 93–97 (in Bulgarian).
- Petkova, V., V. Stoyanov, Y. Pelovski. 2012. TG–DTG–DTA in studying white self-compacting cement mortars. – *J. Thermal Analysis and Calorimetry*, 109, 2, 797–806.
- Serafimova, E., S. Milenkova, V. Petkova, Y. Pelovski. 2016. Integrated wastes treatment as a basic for production new materials. – *Mechanical Engineering, Sci. J.*, 34, 1, 233–239.
- Stoyanov, V. Investigation of properties of decorative mortars based on design of experiments. – In: *International Conference on Civil Engineering Design and Construction and Application of Eurocodes (Science and Practice)*. September, 9–11, 2010, Varna, Bulgaria, Prof. Marin Drinov Academic Publishing House, 2010, 463–470 (ISBN: 978-954-32231-0-7) (in Bulgarian).
- Stoyanov, V., B. Kostova, V. Petkova, Y. Pelovski. 2012. Structure of white cement mortars with high content of marble powder. – *J. Thermal Analysis and Calorimetry*, 110, 405–412.
- Tu, Z., M.-Z. Guo, C. S. Poon, C. Shi. 2016. Effects of limestone powder on CaCO<sub>3</sub> precipitation in CO<sub>2</sub> cured cement pastes. – *Cem. Concr. Comp.*, 72, 9–16.