Mineral binding material with the use of paper manufacturing wastes

L.P. Chernyak (ORCID 000-0001-8479-0545), P.G. Varshavets (0000-0001-6324-0616), N.O. Dorogan (0000-0002-4304-1297), O.M. Shnyruk

«

The possibility of making of mineral astringent material of the low temperature burning at utilization of wastes of production of paper – scope is shown. The analysis of compositions of raw material mixtures on the basis of the system chalk - clay - scope is conducted with varying of concentration of scope at the set descriptions of product of burning. The compositions of mixtures with introduction of 25 - 51 % scope is determinated. The features of phase composition and indexes of properties for mineral astringent with the use of scope as technogenic raw material are shown at the maximal temperature 1100 ºC of burning.

Industrial use of multi-tonnage waste of various industries, including scopes from paper production, allows to solve complex issues of technology of production of silicate materials, resource conservation and ecology.

The feasibility of using scopes as man-made raw materials in the technology of mineral binders is determined by the peculiarities of the chemical and mineralogical composition – the presence of a complete complex of oxides necessary for the formation of a given phase composition during fring and the possibility of intensi fcation of the sintering increase in the reactivity of the silicate system at.

The e f ciency of practical use of an osprey on the basis of the above developments is de fned as the prospect of increasing the volume of utilization of industrial waste, as well as obtaining a new kind of mineral binder material in the low-temperature fring, which di fers from romance with improved strength indicators.

Key words: mineral astringent, scope, mixture raw material, composition, burning, phases composition, properties.

Мінеральний в’яжучий матеріал із використанням відходів паперового виробництва

Л.П. Черняк , П.Г. Варшавець , Н.О. Дорогань , О.М. Шнирук

В статті показано можливість виготовлення мінерального в’яжучого матеріалу низькотемпературного ви палу при використанні відходів виробництва паперу – скопу. Проведено аналіз складів сировинних сумішей на основі системи крейда - глина - скоп з варіюванням концентрації скопу при заданих характеристиках продукту випалу. Визначено склади сумішей з введенням 25 - 51 мас. % скопу. Показано особливості фазового складу та показників властивостей отриманого мінерального в’яжучого з використанням скопу як техногенної сировини при максимальній температурі випалу 1100 ºС.

Вступ

Розширення сировинної бази виробництва силікатних матеріалів із застосуванням відходів інших галузей промисловості є актуальною задачею, що комплексно вирішує питання хімічної технології, ресурсозбереження та охорони довкілля [1, 2]. У значному ступені це стосується ресурсоємного виробництва мінеральних в'яжучих матеріалів [3].

Відомо, що виробництво паперу супроводжується утворенням багатотоннажних відходів, серед яких значну частку складає скоп [4, 5]. Скоп являє собою суміш целюлозних волокон, дисперсних органічних і неорганічних речовин. Хіміко-мінералогічний склад і теплотворна здатність скопу визначили напрямки досліджень і розробок з його утилізації в енергетичному та агропромисловому комплексах, для виготовлення будівельних матеріалів [6 - 10]. При цьому щодо будівельних матеріалів запропоновано використання скопу як наповнювача при виготовленні тепло- і звукоізоляційних плит та як сировинний компонент маси для виготовлення керамзиту і аглопориту – спучених гранульованих керамічних матеріалів, що отримують шляхом випалу при температурі ≥ 1150 ºС. Проте фактичні обсяги утилізації скопу не відповідають кількісному рівню утворення та накопичення цих відходів промисловості.

Мета роботи

Подана робота присвячена розвитку технологічних засад використання скопу як техногенної сировини для виготовлення в'яжучого матеріалу низькотемпературного випалу. При цьому ставиться на меті максимально можлива утилізація скопу в масоємному виробництві мінеральних в'яжучих.

Матеріали та методи дослідження

Об'єктом дослідження стали сировинні суміші для виготовлення в'яжучого матеріалу на основі силікатної системи крейда - глина - відходи промисловості. При цьому були застосовані:

мергель Межигірсько-Дубовецького родовища Івано-Франківської обл.;

крейду Здолбунівського родовища Рівненсьської обл.;

глину спондилову Озерянського родовища Київської обл.;

скоп – відходи виробництва паперу ПрАТ «Київський картонно-паперовий комбінат» [11].

За хімічним складом досліджувані проби відзначаються підвищеним вмістом CaO, утворюючи ряд: крейда > мергель > скоп > глина (табл.1).

При цьому має місце суттєва різниця у кількісному співвідношенні оксидів:

крейда > мергель > скоп > глина,

$CaO: Al_3$ крейда > мергель > скоп > глина.

Спондилова глина характеризується відносно більшим вмістом Fe_3 та лужних оксидів.

Результати та їх обговорення

Аналіз мінералогічного складу досліджуваної сировини показав (рис. 1, 2):

мергель характеризується превалюючим вмістом кальциту (73,3 мас. %) поряд з каолінітом (14,3 мас. %), кварцом (10,0 мас. %), доломітом (3,1 мас. %) та гетитом (1,9 мас. %);

основним породоутворюючим мінералом здолбунівської крейди є кальцит (97,6 мас. %) с домішками доломіту (1,2 мас. %), кварцу та каолініту – відповідно 0,5 и 0,6 мас. %;

Таблиця 1.

Хімічний склад сировини

Назва проби	Вміст оксидів, мас. %									
		Al_3	Fe_3	TiO		MgO	$_3$			в.п.п
мергель	16,70	5,67	1,71		42,13	`0,68	0,17			33,21
крейда	0,77	0,25	0,13		55,0	0,25	0,08			43,49
спондилова	51,05	8,89	3,21	0,60	15,42	2,00	0,50	0,22	2,21	15,90
скоп	10,23	7,80	0,56	0,27	25,77	1,27	0,20	0,33	0,17	50,41

спондилова глина відноситься до групи по лімінеральних, відзначається підвищеним вмістом кальциту (21 мас. %), гідрослюди (20 мас. %) та кварцу (35 мас. %);
скоп характеризується розвитком кристаліч них фаз кальциту, каолініту, кварцу із вклю ченнями польового шпату.

В роботі використовували сполучення сучасних фізико-хімічних методів аналізу із стандартизова ними тестуваннями властивостей сировини та в'я жучих речовин [12 - 14].

Рентгенофазовий аналіз (порошкові препарати) за допомогою дифрактометру ДРОН-3М (випромі нювання Cu Kα 1 - 2, напруга 40 kV, струм 20 mA, швидкість 2 град/хв.).

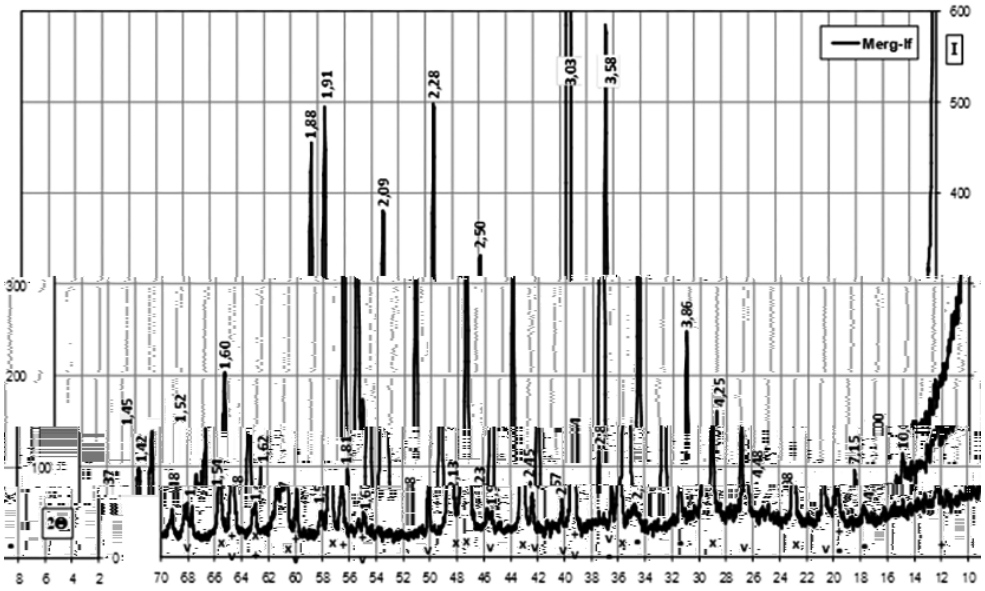

Рис. 1. Дифрактограма проби мергелю
Позначення: v – кварц, + – каолініт, x – кальцит, ● – гідрослюда

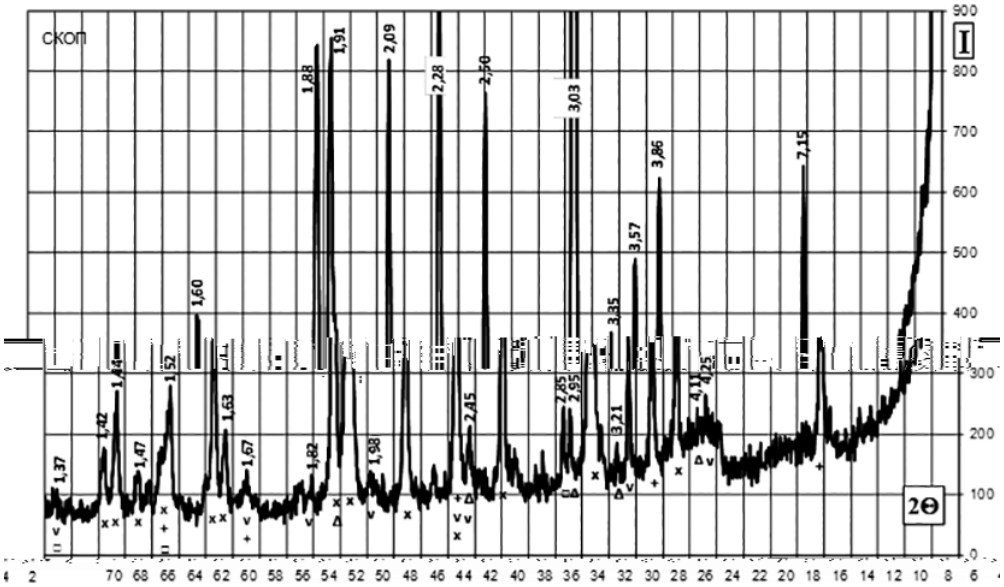

Рис. 2. Дифрактограма проби скопу
Позначення: + – каолініт, x – кальцит, v – кварц, Δ – польовий шпат

Відповідно до сучасної технології в'яжучих сировинні суміші визначеного складу готували шляхом дозування компонентів по масі, змішування та гомогенізації при помелі у кульовому млині, випалу і помелу кінцевого продукту.

Всі зразки дослідних сумішей, показники яких порівнювали, сушили та випалювали разом, аби виключити можливість різниці в ступеню термічної обробки.

Для визначення можливих обсягів утилізації скопу в технології в'яжучих матеріалів низькотемпературного випалу типу романцементу було проведено аналіз складів вихідних сировинних сумішей із застосуванням комп'ютерної програми «РоманЦем» [15]. При цьому склад вихідних сировинних сумішей визначали у відповідності з відомими рекомендаціями щодо технології романцементу в інтервалі заданих значень гідравлічного модулю НМ = 1,1 – 1,7.

Аналіз отриманих результатів показав, що у вказаному інтервалі НМ можлива концентрація скопу у складі сировинних сумішей суттєво залежить від кількісного співвідношення інших компонентів.

Встановлено, що у трикомпонентній суміші на основі системи крейда - глина спондилова - скоп можливий вміст останнього становить при НМ = 1,7 від 12,0 до 64,0 мас. %, при НМ = 1,1 від 6,0 до 88,0 мас. % (рис 3, 4).

З погляду на досягнення необхідних в'яжучих властивостей при визначенні досліджуваних сировинних сумішей дотримувались визнаних рекомендацій щодо значень кремнеземного і глиноземного модулів [16]. При цьому очевидно, що рекомендовані значення кремнеземного модулю в'яжучого (n = 1,9 - 3,0) досягаються при вмісті скопу 30 - 75 мас. % для НМ = 1,1 та 25 - 51 мас. % для НМ = 1,7.

Обрані для подальшого дослідження суміші на основі мергелю та системи крейда - глина спондилова - скоп характеризуються відмінностями кількісного співвідношення компонентів і хімічного складу (табл. 2, 3).

Так, суміш S30 з 25 мас. % скопу характеризується кількісним співвідношенням крейда : глина : скоп = 2 : 1 : 1, а для суміші S32 з 51 мас. % скопу аналогічне співвідношення становить 2,3 : 1 : 3,4.

За хімічним складом суміші S30, S32 із скопом суттєво відрізняються від 1m з мергелю меншим вмістом CaO (34,6 - 37,9 проти 42,1 мас. %) і Fe_2O_3 (0,8 - 1,1 проти 1,7 мас. %) при більшому вмісті MgO (1,0 - 1,1 проти 0,7 мас. %).

Після випалу хімічний склад досліджуваних проб мінерального в'яжучого має при гідравлічному модулі НМ = 1,7 забезпечити рекомендовані для цементу значення кремнеземного модулю n = 2,2 - 3,1 (табл. 4).

Результати рентгенофазового аналізу вказують на відмінності у фізико-хімічних перетвореннях при випалі дослідних сумішей, що корелюються із вказаним хімічним складом і залежать від вмісту в них скопу та співвідношення компонентів (рис. 5, 6).

Очевидно, що після випалу на 1100 °С при однаковому розвитку кристалічних фаз силікатів кальцію типу CS і C S проба S32 з використанням скопу відрізняється від 1m з мергелю:

щодо кристалічних фаз алюмінатів кальцію – інтенсифікацією утворення майєніту C A (4,90) при майже однаковому вмісті C_3A (2,70) та CA (2,52);

щодо кристалічних фаз алюмосилікатів кальцію – зменшенням утворень геленіту AS (2,86);

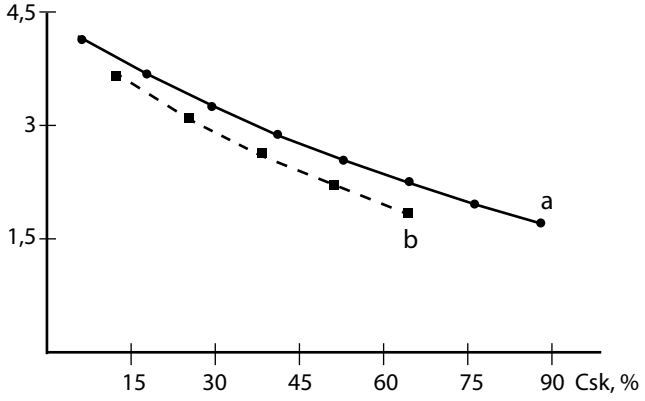

Рис. 3. Залежність кремнеземного модулю n від концентрації скопу (Csk) в суміші на основі крейди і глини спондилової при НМ = 1,1 (a) і НМ = 1,7 (b)

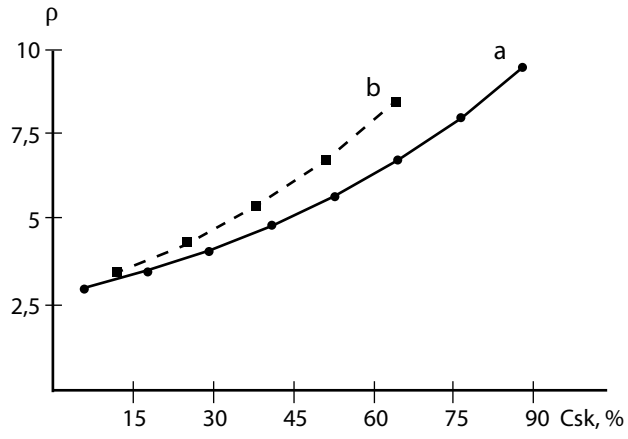

Рис. 4. Залежність глиноземного модулю ρ від концентрації скопу (Csk) в суміші на основі крейди і глини спондилової при НМ = 1,1 (a) і НМ = 1,7 (b)

щодо залізовмісних кристалічних фаз – меншим утворенням C AF (2,63);
щодо кристалічних фаз магнезіальних силікатів кальцію – утворенням окерманіту MS (2,86);
суттєво меншою кількістю CaO (1,69 і 2,38) при більшому вмісті кристалічного (3,35).

Отримані результати тестувань проб досліджуваних матеріалів після випалу з максимальною температурою 1100 °C свідчать про певні відмінності їх в'яжучих властивостей (табл. 5).

Згідно класифікації ДСТУ Б В.27-91-99 [16] за швидкістю тужавлення проби в'яжучого 1 m з мергелю і S30 - S32 на основі системи крейда - глина - скоп відносяться до групи швидкотужавіючих (тер

Таблиця 2.

Склади сировинних сумішей

Код суміші	Вміст компонентів, мас. %			
	мергель	крейда	глина спондилова	скоп
S30		50,0	25,0	25,0
S32		34,0	15,0	51,0

Таблиця 3.

Хімічний склад сировинних сумішей

Код суміші	Вміст оксидів, мас.%						
		Al_3	Fe_3		MgO	$_3$	В.п.п
	16,70	5,67	1,71	42,13	0,68	0,17	33,21
S30	16,82	4,43	1,05	37,91	0,96	0,49	38,34
S32	13,92	5,58	0,84	34,57	1,07	0,49	43,53

Таблиця 4.

Хімічний склад в'яжучого матеріалу

Код суміші	Вміст оксидів, мас. %				
			Al_3	Fe_3	MgO
	62,82	24,90	8,46	2,55	1,01
S30	61,48	27,28	7,18	1,71	1,56
S32	61,22	24,65	9,88	1,49	1,89

Таблиця 5.

Властивості в'яжучого матеріалу

Показники		Код проби			
			S30	S31	S32
Тонкість помелу, залишок на ситі 008, мас. %					
Терміни тужавлення, хв.	початок			30	35
	кінець				
Міцність на стиск через 28 діб, МПа					23

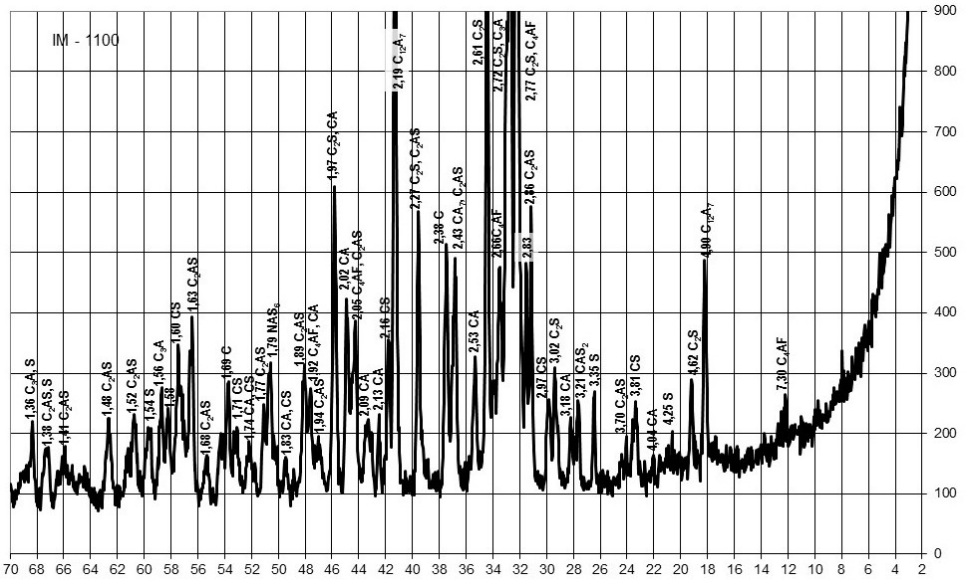

Рис. 5. Дифрактограма проби 1m після випалу на 1100 °С

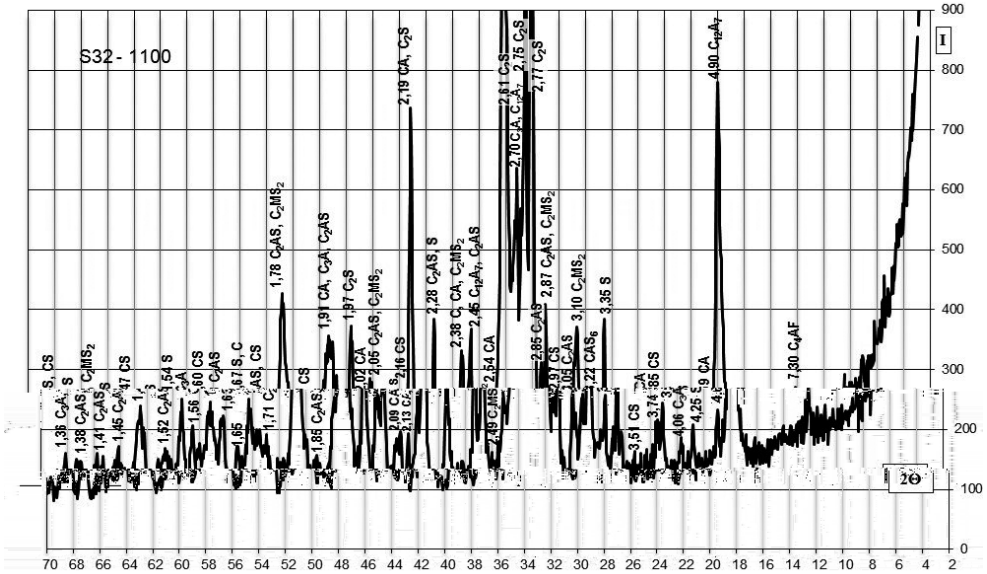

Рис. 6. Дифрактограма проби S32 після випалу на 1100 °С

мін початку від 15 хв. до 45 хв.), характерними представниками якої вважаються ангідритовий та глиноземистий цемент. При цьому очевидно, що із збільшенням концентрації скопу у досліджуваних сумішах має місце уповільнення процесу тужав лення, що у найбільшому ступені проявляється у випадку проби S32.

Такі гідравлічні мінеральні в'яжучі низькотем пературного випалу можуть стати в ряді будівель них робіт замінником більш енергоємного і вартіс ного портландцементу [17, 18].

Висновки

1. Промислове використання багатотоннажних відходів різних галузей господарства, в тому числі скопу від виробництва паперу, дозволяє комплексно вирішувати питання технології виробництва силі катних матеріалів, ресурсозбереження і екології.

2. Доцільність використання скопу як техноген ної сировини в технології мінеральних в'яжучих матеріалів визначається особливостями хіміко-мі нералогічного складу – наявністю повного комп

лексу оксидів, необхідних для утворення при випалі заданого фазового складу та можливістю інтенсифікації спікання збільшення реакційної здатності силікатної системи.

3. Ефективність практичного використання скопу на основі наведених розробок визначається як перспективою збільшення обсягів утилізації відходів промисловості, так і отриманням при низькотемпературному випалі нового різновиду мінерального в'яжучого матеріалу, що відрізняється від романцементу поліпшеними показниками міцності.

References

1. Комплексное развитие сырьевой базы промышленности строительных материалов / И.Б. Удачкин, А.А. Пащенко, Л.П. Черняк и др. – К. : Будівельник. – 1988. – 104 с.
2. Техногенное минеральное сырье и его использование в Украине / П.М. Моссур, С.В. Негода // ГИАБ. – 2007. – № 6. – С. 299 - 307.
3. Энергосберегающие и безотходные технологии получения вяжущих веществ / А.А. Пащенко, Е.А. Мясникова, Е.Р. Евсютин. – К.: Вища шк. – 1990. – 223 с.
4. Waste management from pulp and paper production in the European Union / M.C.Monte, E.Fuente, A.Blanco, C.Negro // Waste Management. – 2009. – Vol. 29, Is. 1. – P. 293 - 308.
5. review of generation and recycling alternatives / L. Simao, D. Hotza, F. Raupp-Pereira, J. A. Labrincha, 0. R. K. Montedo // Cerâmica. – 2018. – Vol. 64. – No. 371. – P. 443 - 453.
6. The scope for utilizing jute wastes as raw materials in various industries: A review / Agricultural Wastes. – 1986. – Vol. 15. – Is. 2. – P. 149 - 158.
7. Утилизация отходов бумажной промышленности в производстве гранулированных теплоизоляционных материалов: автореф. дис. на соискание научн. степени канд. техн. наук: спец. 03.00.16 «Экология» / А.С. Кирсанов. – Пенза. – 2002. – 20 с.
8. Строительные материалы на основе скопа – отхода целлюлозно-бумажной промышленности // Строительные материалы. – 2004. – №1. – С. 42 - 43.
9. Переработка скопа, образующегося в технологическом процесе картонно-бумажного производства // European science № 2(12). – 2016. – С. 13 - 16.
10. Перспективы утилизации скопа – отхода картонно-бумажного производства / Уфа: Изд-во: ООО «Агентство международных исследований». – 2015. – № 6 - 1. – С. 26 - 27.
11. Переработка отходов картонно-бумажных производств / Тезисы 2-й Международной конференции «Сотрудничество для решения проблемы отходов». – Харьков. – 2005. – С. 224.
Методы физико-химического анализа вяжущих веществ / В.С. Горшков, В.В. Тимашев, В.Г. Савельев // М.: Высшая школа. – 1981. – 334 с.
13. Хімічна технологія тугоплавких неметалевих і силікатних матеріалів у прикладах і задачах: навч. посібник у 2-х ч. Ч.1. Технологічні розрахунки в хімічних технологіях тугоплавких неметалевих і силікатних / [Брагіна Л.Л., Корогодська А.М., Пітак О.Я. та ін.]; за ред. М.І. Рищенка. − Х.: Підручник НТУ «ХПИ». – 2012. − 332 с.
Purves. Practical Cement Testing / W. Purves Taylor // London: Forgotten Books. – 2017. – 334 p.
Програмне забезпечення технології низько температурних в'яжучих матеріалів / В.А. Свідерський, Л.П.Черняк, О.В. Сангінова, Н.О. Дорогань, М.Ю. Цибенко // Строительные материалы и изделия. – К. – 2017. – № 1 - 2 (93). – С. 22 - 24.
16. ДСТУ Б В.2.7-91-99. В'яжучі мінеральні. Класифікація. – Введ. 01.03.1999. – К.: Держбуд України. – 1999. – 26 с.

cations / A. Miras, T.Markopoulos, E. Galan // 27th Reunión de la Sociedad Española de Mineralogía. – 2007. – p. 94.
18. Романцемент – в'яжуче для опоряджувальних робіт в будівництві / Г. Шельонг, М.А. Саницький, Т.П. Кропивницька, Р.М. Котів // Строительные материалы и изделия. – К. – 2012. – № 1 (72). – С. 7 - 12.