



**Kauno technologijos universitetas**

Cheminės technologijos fakultetas

# **CO<sub>2</sub> aplinkoje kietėjančių kalcio silikatinių medžiagų sintezė ir savybės**

Baigiamasis magistro projektas

---

**Laurynas Mažukna**

Projekto autorius

**Prof. Dr. Raimundas Šiaučiūnas**

Vadovas

---

**Kaunas, 2022**



**Kauno technologijos universitetas**

Cheminės technologijos fakultetas

# **CO<sub>2</sub> aplinkoje kietėjančių kalcio silikatinių medžiagų sintezė ir savybės**

Baigiamasis magistro projektas

Chemijos inžinerija (6211EX020)

---

**Laurynas Mažukna**

Projekto autorius

**Prof. Dr. Raimundas Šiaučiūnas**

Vadovas

**Doc. Dr. Edita Prichockienė**

Recenzentė

---

**Kaunas, 2022**



**Kauno technologijos universitetas**

Cheminės technologijos fakultetas

Laurynas Mažukna

## **CO<sub>2</sub> aplinkoje kietėjančių kalcio silikatinių medžiagų sintezė ir savybės**

Akademinio sąžiningumo deklaracija

Patvirtinu, kad:

1. baigiamąjį projektą parengiau savarankiškai ir sąžiningai, nepažeisdama(s) kitų asmenų autoriaus ar kitų teisių, laikydamasi(s) Lietuvos Respublikos autorių teisių ir gretutinių teisių įstatymo nuostatų, Kauno technologijos universiteto (toliau – Universitetas) intelektinės nuosavybės valdymo ir perdavimo nuostatų bei Universiteto akademinės etikos kodekse nustatytų etikos reikalavimų;
2. baigiamajame projekte visi pateikti duomenys ir tyrimų rezultatai yra teisingi ir gauti teisėtai, nei viena šio projekto dalis nėra plagijuota nuo jokių spausdintinių ar elektroninių šaltinių, visos baigiamojo projekto tekste pateiktos citatos ir nuorodos yra nurodytos literatūros sąrašė;
3. įstatymų nenumatytų piniginių sumų už baigiamąjį projektą ar jo dalis niekam nesu mokėjęs (-usi);
4. suprantu, kad išaiškėjus nesąžiningumo ar kitų asmenų teisių pažeidimo faktui, man bus taikomos akademinės nuobaudos pagal Universitete galiojančią tvarką ir būsiu pašalinta(s) iš Universiteto, o baigiamasis projektas gali būti pateiktas Akademinės etikos ir procedūrų kontrolieriaus tarnybai nagrinėjant galimą akademinės etikos pažeidimą.

Laurynas Mažukna

*Patvirtinta elektroniniu būdu*



## Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Tvirtinu:

Cheminės technologijos fakulteto dekanas

prof. dr. K. Baltakys

Dekano potvarkis Nr. V25-02-10, 2022 gegužės 16 d.

Suderinta:

Silikatų technologijos katedra

prof. dr. Raimundas Šiaučiūnas

2022 m. kovo mėn. 4 d.

## Baigiamojo magistro projekto užduotis

Projekto tema

CO<sub>2</sub> aplinkoje kietėjančių kalcio silikatinių medžiagų sintezė ir savybės

Darbo tikslas ir uždaviniai

**Darbo tikslas:** ištirti Lietuvos silikatinių ir karbonatinių uolienuų ir pramonės antrinių produktų tinkamumą CO<sub>2</sub> aplinkoje kietėjančių mažakalkių kalcio silikatinių rišamųjų medžiagų sintezei ir nustatyti iš jų pagamintų skiedinių mineralinę sudėtį bei stiprumą.

**Darbo uždaviniai:**

nustatyti daug SiO<sub>2</sub> ir CaO turinčių žaliavų cheminę, mineralinę bei granulimetrinę sudėtį ir įvertinti jų tinkamumą maža kalkių kalcio silikatų sintezei.

ištirti temperatūros įtaką rankinito bei tarpinių junginių susidarymo procesams, jų stabilaus egzistavimo intervalams ir parinkti žaliavas, kurias naudojant susidaro maksimalus šio junginio kiekis.

nustatyti rankinito rišamosios medžiagos–smėlio mišinių (1:3) drėgnumo ir karbonizacijos temperatūros bei trukmės 15 bar 99,9% CO<sub>2</sub> aplinkoje įtaką sukietintų bandinių mineralinei sudėčiai ir stiprumui.

Reikalavimai ir sąlygos

Turi būti visos privalomos baigiamojo projekto sudėtinės dalys kaip nurodyta dekanu 2022 m. gegužės 16 d. potvarkiu Nr. V25-02-10 patvirtintuose „Pirmosios pakopos Cheminė technologija ir inžinerija ir antrosios pakopos Chemijos inžinerija studijų programų baigiamųjų projektų rengimo ir gynimo metodiniuose reikalavimuose“.

Vadovas

Prof. Dr. Raimundas Šiaučiūnas

2022-03-03

(vadovo pareigos, vardas, pavardė, parašas)

(data)

Užduotį gavau: Laurynas Mažukna  
(studento vardas, pavardė)



2022-03-03  
(parašas, data)

Mažukna, Laurynas. CO<sub>2</sub> aplinkoje kietėjančių kalcio silikatinių medžiagų sintezė ir savybės. Magistro baigiamasis projektas / prof. dr. Raimundas Šiaučiūnas; Kauno technologijos universitetas, Cheminės technologijos fakultetas.

Studijų kryptis ir sritis (studijų krypčių grupė): Inžinerijos mokslai, Chemijos inžinerija.

Reikšminiai žodžiai: CO<sub>2</sub> aplinkoje kietėjančių, kalcio silikatinių medžiagų, sintezė, savybės.

Miestas, 2022. 62 p.

### Santrauka

Rankinitas (Ca<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) yra mažabazis kalcio silikatas, kuris gali būti panaudotas kaip alternatyvioji rišamoji medžiaga. Jo CaO/SiO<sub>2</sub> molinis santykis yra kone dvigubai mažesnis nei portlandcemenčio. Taip pat mažesnės kuro ir energijos sąnaudos, nes rankinitas gaunamas ~200 °C žemesnėje temperatūroje nei cemento klinkeris. Degant iš prekursoriaus, kilchoanito, kuris bus susintetintas hidroterminėse sąlygose, jo susidarymo temperatūrą tikimasi sumažinti dar daugiau, iki 900–1100 °C. Esamos gamybos technologinės linijos yra tinkamos ir galėtų būti naudojamos be jokių esminių pakeitimų. Kadangi kalcio silikatai gali būti sintetinami iš įvairių žaliavų, ekonomiškai naudingiausia naudoti vietines žaliavas. Tiek klinties, tiek SiO<sub>2</sub> turinčių žaliavų Lietuvoje yra pakankamai. Rankinitas hidrauliškai yra neaktyvus ir kietėja tik CO<sub>2</sub> aplinkoje. Susidaro itin patvari kalcio karbonato ir silikagelio mikrostruktūra. Kadangi karbonizaciją lemia difuzijos procesai, kietėjimo eiga priklauso nuo daugelio parametrų: CO<sub>2</sub> slėgio, išlaikymo trukmės, drėgmės kiekio, skiedinio paruošimo ypatumų ir kt. Visus juos svarbu išnagrinėti ir tarpusavyje suderinti.

Darbo tikslas: ištirti CO<sub>2</sub> aplinkoje kietėjančios rankinitinės (Ca<sub>3</sub>(Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)) rišamosios medžiagos sintezę. Darbe naudotos šios SiO<sub>2</sub> turinčios gamtinės žaliavos: Kertupio telkinio ilitinis molis, UAB Granitas granito apdorojimo atsijos, UAB Matuizų dujų silikatas akytojo autoklavinio betono atlieka ir AB Anykščių kvarcas flutuotas kvarcinis smėlis. CaO turinčios gamtinės žaliavos: Karpėnų telkinio klintis, Juodžių telkinio kreidos mergelis ir Lhoist Bukowa Sp. (Lenkija) kalkės. Iš pradinių žaliavų buvo paruošti 7 mišiniai su rankinito stecheometriją atitinkančiu moliniu santykiu CaO/SiO<sub>2</sub> = 1,5. Jie homogenizuoti, užmaišyti ~20 % distiliuoto vandens, suformuotos ~15 mm skersmens granulės, kurios išdžiovintos iki pastovios masės. Jos buvo išdegtos 1100 °C, 1150 °C, 1200 °C ir 1250 °C temperatūroje, izoterminio išlaikymo trukmė – 45 min. Žaliavos bei susintetinti junginiai analizuoti šiais metodais: Rentgeno spinduliuotės fluorescencine ir difrakcinė analize, vienalaikė terminė analize, granulimetrine analize, o taip pat nustatyti jų savitojo paviršiaus plotas, tankis ir kaitmenys. Kreidos mergelio arba kalkių ir autoklavinio akytojo betono atliekos mišiniuose (molinis santykis CaO/SiO<sub>2</sub> = 1,5) 1100–1250 °C temperatūros intervale susidaro tikslinis junginys, rankinitas, Jis produkte vyrauja, tačiau nėra vienintelis, o egzistuoja kartu su vienbaziais kalcio silikatais ir akermanitu. Kadangi šių priemaišų nėra daug, todėl kreidos mergelio/kalkių–AAB atliekos mišiniai tinka CO<sub>2</sub> aplinkoje kietėjančiai rišamajai medžiagai gaminti.

Taigi, iš rankinito ir smėlio mišinių galima gaminti CO<sub>2</sub> aplinkoje kietėjančius skiedinius, kurių stipris gniuždant yra analogiškas, kaip ir plačiai statybose naudojamų sieninių gaminių – silikatinių plytų ar blokų

Mažukna, Laurynas. Synthesis and Properties of Calcium Silicate Materials Curing in the CO<sub>2</sub> Environment. Master's Final Degree Project / Supervisor prof. dr. Raimundas Šiaučiūnas; Faculty of Chemical Technology, Kaunas University of Technology.

Study field and area (study field group): Engineering Sciences, Chemical Engineering.

Keywords: hardening in CO<sub>2</sub> environment, calcium silicates, synthesis, properties.

Kaunas, 2022. 62 p.

### Summary

Rankinite (Ca<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) is a low-base calcium silicate that can be used as an alternative binder. Its CaO / SiO<sub>2</sub> molar ratio is almost twice smaller than Portland cement. Fuel and energy consumption are also lower, as rankinite is obtained at a temperature of ~200 °C lower than cement clinker. Upon combustion of the precursor, rankinite, which will be synthesized under hydrothermal conditions, is expected to further reduce its formation temperature to 1100–1250 °C. Existing production technological lines are suitable and could be used without any significant changes. Because calcium silicates can be synthesized from a variety of materials, it is most cost-effective to use native materials. There are enough raw materials containing both limestone and SiO<sub>2</sub> in Lithuania. Rankinite is hydraulically inactive and hardens only in a CO<sub>2</sub> environment. A highly durable microstructure of calcium carbonate and silica gel is formed. Since carbonation is determined by diffusion processes, the hardening process depends on many parameters: CO<sub>2</sub> pressure, retention time, moisture content, concrete preparation characteristics and etc. It is important to examine them all and reconcile them.

Aim of the work: to investigate the synthesis of a manual (Ca<sub>3</sub>(Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)) binder that hardens in the CO<sub>2</sub> environment. The following natural raw materials containing SiO<sub>2</sub> were used in the work: Kertupio reservoir illite clay, UAB Granitas granite processing screenings, UAB Matuizų gas silicate aerated autoclaved concrete and AB Anykščių kvarcas flotated quartz sand. CaO-containing natural raw materials: Karpėnai Reservoir Limestone, Juodžių Reservoir Chalk Maiden and Lhoist Bukowa Sp. (Poland) lime. 7 mixtures with CaO / SiO<sub>2</sub> = 1.5 molar ratio corresponding to rankinite stoichiometry were prepared from the raw materials. They were homogenized, mixed with ~20 % distilled water, and formed into granules ~ 15 mm in diameter, which were dried to constant weight. They were fired at 1100 °C, 1150 °C, 1200 °C and 1250 °C with an isothermal holding time of 45 minutes. The raw materials and synthesized compounds were analyzed by the following methods: X-ray fluorescence and diffraction analysis, simultaneous thermal analysis, granulometric analysis, as well as their specific surface area, density and heat. Waste mixtures of marl chalk or lime and autoclaved aerated concrete (molar ratio CaO / SiO<sub>2</sub> = 1.5) in the temperature range 1100–1250 °C form the target compound, rankinite. It predominates in the product, but is not the only one and co-exists with monobasic calcium silicates and acermanite. Due to the low content of these impurities, marl chalk / lime-AAB waste mixtures are suitable for the production of CO<sub>2</sub>-curing binders.

Thus, it is possible to produce concrete-hardening concretes from the mixture of rock and sand, the compressive strength of which is analogous to that of wall products widely used in construction – silicate bricks or blocks.

## Turinys

<b>Lentelių sąrašas .....</b>	<b>9</b>
<b>Paveikslų sąrašas .....</b>	<b>10</b>
<b>Santrumpų ir terminų sąrašas .....</b>	<b>12</b>
<b>Įvadas.....</b>	<b>13</b>
<b>1. Literatūros apžvalga .....</b>	<b>15</b>
1.1. Portlandcementis – jo gamyba, ekologinės problemos bei jų sprendimo būdai.....	15
1.1.1. Žaliavos .....	15
1.1.2. Cemento gamyba .....	15
1.1.3. Ekologinės problemos .....	17
1.2. Bevandenių kalcio silikatų žaliavos .....	19
1.2.1. Volastonitas ir jo žaliavos .....	19
1.2.2. Rankinitas ir jo žaliavos .....	23
1.2.3. Belitas ir jo žaliavos .....	24
<b>2. Tiriamoji dalis.....</b>	<b>26</b>
2.1. Naudotos medžiagos ir tyrimų metodika.....	26
2.1.1. Žaliavų ir pradinių mišinių paruošimas .....	26
2.1.2. Analizės metodai .....	27
2.2. Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas .....	28
2.2.1. Medžiagų paruošimas ir analizė .....	28
2.2.2. Bevandenių kalcio silikatų sintezė .....	39
2.2.3. Bandinių kietinimas CO <sub>2</sub> aplinkoje .....	48
<b>3. Rekomendacijos (Inžinerinė dalis).....</b>	<b>53</b>
<b>4. Darbuotojų sauga ir sveikata .....</b>	<b>55</b>
<b>Išvados .....</b>	<b>57</b>
<b>Literatūros sąrašas .....</b>	<b>58</b>



## Lentelių sąrašas

1 lentelė. Cheminė volastonito sudėtis .....	20
2 lentelė. Cheminė žaliavų sudėtis .....	25
3 lentelė. Kertupio telkinio molio oksidinė sudėtis, masės % .....	29
4 lentelė. Granito apdorojimo atsijų oksidinė sudėtis, masės % .....	31
5 lentelė. Autoklavinio akytojo betono atliekų oksidinė sudėtis, masės % .....	33
6 lentelė. Kvarcinio smėlio oksidinė sudėtis, masės % .....	35
7 lentelė. Klinties oksidinė sudėtis, masės % .....	35
8 lentelė. Kreidos mergelio oksidinė sudėtis, masės % .....	37
9 lentelė. Temperatūros įtaka rišamosios medžiagos–smėlio bandinių stipriui gniuždant, kai karbonizacijos trukmė 24 val. ir $V/C = 0,3$ .....	49
10 lentelė. Darbe naudotų cheminių medžiagų ir mišinių informacija pagal REACH ir CLP reglamentų reikalavimus.....	56

## Paveikslų sąrašas

1 pav. Rankinito fragmentas, iš dalies pakeistas rusinovitu. (Rus - rusinovitas, Hgr – hidrogrosuliaras, Hds – nenustatyti hidrosilikatai, Trb – trabzonitas, Wad – vadalinas, Ran – rankinitas) .....	24
2 pav. Kertupio molio RSDA kreivė. Žymenys: C – kalcitas; D – dolomitas; I – ilitas; K – kaolinitas; M – muskovitas; Q – kvarcas .....	29
3 pav. Kertupio molio VTA kreivės: (1) – TGA, (2) – DSK .....	30
4 pav. Kertupio telkinio molio granulimetrinė sudėtis: 1– absoliutus dalelių kiekis 2– santykinis dalelių kiekis.....	30
5 pav. Granito atsijų RSDA kreivė. Žymenys: A – anitas, Ac – aktinolitas, An – anortitas, Al – albitas, La – labradoritas, M – mikroklinas, Q – kvarcas .....	31
6 pav. Rietveldo kiekybinės mineralinės sudėties diagrama .....	32
7 pav. Granito atsijų VTA kreivės: (1) – TGA, (2) – DSK. ....	32
8 pav. Granito atsijų granulimetrinė sudėtis: 1– absoliutus dalelių kiekis; 2– santykinis dalelių kiekis .....	33
9 pav. Autoklavinio akytojo betono atliekų RSDA kreivė. Žymenys: CA – kalcitas, TB – tobermoritas, Q – kvarcas.....	34
10 pav. Autoklavinio akytojo betono atliekų VTA kreivės: (1) – TGA, (2) – DSK. ....	34
11 pav. Autoklavinio akytojo betono atliekos granulimetrinė sudėtis: 1 – absoliutus dalelių kiekis; 2 – santykinis dalelių kiekis .....	35
12 pav. Klinties RSDA kreivė. Žymenys: CA – kalcitas, D – dolomitas, Q – kvarcas.....	36
13 pav. Klinties VTA kreivės: (1) – TGA, (2) – DSK. ....	36
14 pav. Klinties granulimetrinė sudėtis: 1 – absoliutus dalelių kiekis; 2 – santykinis dalelių kiekis .....	37
15 pav. Kreidos mergelio RSDA kreivė. Žymenys: K – kalcitas; Q – kvarcas.....	37
16 pav. Kreidos mergelio VTA kreivės: (1) – TGA, (2) – DSK. ....	38
17 pav. Kreidos mergelio granulimetrinė sudėtis. Čia: 1 – integralinė kreivė, 2 – diferencinė kreivė .....	38
18 pav. Išdegtų kalkių RSDA kreivė. Žymenys: O – kalcio oksidas .....	39
19 pav. Išdegtų kalkių granulimetrinė sudėtis. Čia: 1 – absoliutus dalelių kiekis, 2 – santykinis dalelių kiekis.....	39
20 pav. Kreidos mergelio ir AAB atliekos mišinio degimo prie 1100–1250 °C produktų RSDA kreivės. Žymenys: R – rankinitas, W – volastonitas, AK – akermanitas, Q – kvarcas, PS – pseudovolastonitas, L – larnitas .....	40
21 pav. Kreidos mergelio ir kvarcinio smėlio mišinio degimo prie 1100–1250 °C produktų RSDA kreivės. Žymenys: CO – kalcio oksidas, CR – kristobalitas, Q – kvarcas, L – larnitas .....	41
22 pav. Kalkių ir AAB atliekos mišinio degimo prie 1100–1250 °C produktų RSDA kreivės. Žymenys: AK – akermanitas, W – volastonitas, Q – kvarcas, L – larnitas, R – rankinitas, CS – kalcio silikatas .....	42
23 pav. Kalkių ir kvarcinio smėlio mišinio degimo prie 1100–1250 °C produktų RSDA kreivės. Žymenys: PS – pseudovolastonitas, CR – kristobalite, Q – kvarcas, L – larnitas, R – rankinitas, CS – kalcio silikatas .....	43
24 pav. Klinties ir kvarcinio smėlio junginio mišinio degimo prie 1100–1250 °C produktų RSDA kreivės. Žymenys: PR – periklazas, CO – kalcio oksidas, Q – kvarcas, L – larnitas, B – bredigitas, AK – akermanitas, CR – kristobalitas .....	44

25 pav. Klinties su pertekliumi ir kvarcinio smėlio mišinio degimo prie 1100–1250 °C produktų RSDA kreivės. Žymenys: MS – magnezitas, CO – kalcio oksidas, Q – kvarcas, L – larnitas, B – bredigitas .....	45
26 pav. Klinties ir Kertupio molio mišinio degimo prie 1100–1250 °C produktų RSDA kreivės. Žymenys CS – kalcio silikatas, KS – kalio aliuminio silikatas, AK – akermanitas, COS – kalcio oksido silikatas .....	46
27 pav. Klinties ir granito atsijų ir klinties mišinio degimo prie 1100–1250 °C produktų RSDA kreivės. Žymenys L – larnitas, B – bredigitas, AK – akermanitas, W – volastonitas, CM – kalcio magnio silikatas .....	47
28 pav. Supresuoti cilindrai .....	48
29 pav. Rišamojo mišinio – smėlio skiedinių bandinių stiprio gniuždant rezultatai, kai kietinimo 25 °C temperatūros CO <sub>2</sub> aplinkoje trukmė – 24 val. ....	48
30 pav. Rišamojo mišinio–smėlio bandinių, kurie buvo sukietinti CO <sub>2</sub> aplinkoje, esant skirtingam vandens/rišamosios medžiagos santykiui, kuris kito nuo 0,2 iki 0,3 bei izoterminiam išlaikymui esant 24 val. RSDA kreivės. Žymenys Q – kvarcas, PS – pseudovolai .....	50
31 pav. Rišamojo mišinio-smėlio bandinių stiprio gniuždant rezultatai, kai V/C = 0,3, kai reakcijos terpės temperatūra – 45 °C .....	50
32 pav. Rišamojo mišinio – smėlio VTA (TGA – 1 kr. ir DSK – 2 kr.) kreivės, kai reakcijos terpės temperatūra: a) 25 °C, b) 35 °C c) 45 °C.....	51
33 pav. Rišamosios medžiagos iš akytojo autoklavinio betono atliekos ir kalkių sintezės ir betono gaminių kietinimo principinė technologinė schema: 1 – trupintuvai, 2 – rutuliniai malūnai, 3 – džiovyklos, 4 – žaliavų silosai, 5 – maišytuvas, 6 – krosnis, 7 – vandens talpykla, 8 – tarpinis bunkeris, 9 – presas, 10 – kietinimo autoklavas. ....	53

## Santrumpų ir terminų sąrašas

### Santrumpos:

RSDA – rentgeno difrakcinė analizė;

VTA – vienalaikė terminė analizė;

TGA – termogravimetrinė analizė;

DSK – diferencinė skenuojamoji kalorimetrija;

V/C – vandens ir išamosios medžiagos santykis;

C – kalcitas;

D – dolomitas;

I – ilitas;

K – kaolinitas;

M – muskovitas;

Q – kvarcas;

A – anitas;

Ac – aktinolitas;

An – anortitas;

Al – albitas;

La – labradoritas;

M – mikroklinas;

PS – pseudovolastonitas;

CR – kristobalite;

L – larnitas;

R – rankinitas;

CS – kalcio silikatas

## Įvadas

Portlandcementis yra kompleksinis produktas, gaunamas iš neapdorotų įprastų natūralių medžiagų: kalkakmenio ir molio. Portlandcementis, neabejotinai vienas iš svarbiausių žmonijos pagamintų medžiagų, jį išrado ir užpatentavo Josephas Aspdinas iš Lydso 1824 m. Aspdinas gamino cementą, krosnyje kaitindamas miltelinį kalkakmenį, sumaišytą su moliu, ir susmulkindamas gautą klinkerį į miltelius. Produktą jis pavadino portlandcemenčiu, kadangi jis yra panašus į Portlando akmenį - akmens rūšį, iškastą Portlando saloje. Aspdino cementą 1843 m. patobulino jo sūnus Williamas, stipriai kaitindamas ir naudodamas geresnę malimo įrangą kietajam klinkeriui smulkinti. Iki šiol portlandcementis vis dar yra dažniausiai naudojamas cementas visame pasaulyje [1]. Tačiau, cemento pramonė yra vienas didžiausių anglies dvideginio išmetančių pramonės sektorių Europos Sąjungoje (ES) ir pasaulyje. Mokslinė bendruomenė intensyviai ieško būdų, kaip sumažinti šių dujų emisiją ir neigiamą cemento gamybos poveikį aplinkai. Nors pastaraisiais dešimtmečiais buvo pasiūlyta nemažai novatoriškų sprendimų, tačiau naudojamų priemonių, tokių kaip klinkerio priedai, alternatyvusis kuras ir (arba) energijos sąnaudų optimizavimas, nepakanka reikiamam CO<sub>2</sub> emisijų lygiui pasiekti. Taigi vienas pagrindinių tikslų – ieškoti alternatyviųjų cementinių medžiagų, turinčių mažesnę CO<sub>2</sub> pėdsaką nei įprastinis cementas. Vienas perspektyviausių metodų yra maža-kalkių silikatinių cementų gamyba. Jų sintezei reikia mažesnio karbonatinių žaliavų kiekio, o degimo temperatūra daug žemesnė, todėl į aplinką išmetama gerokai mažiau CO<sub>2</sub> dujų. Tokie risikliai labiau tausoja aplinką ir dėl kietėjimo CO<sub>2</sub> aplinkoje – taip surišamos CO<sub>2</sub> dujos į stabilius karbonatus betono struktūroje. Dėl tokių efektyvių karbonizacijos technologijų diegimo cementinės medžiagos gali tapti vienu didžiausių CO<sub>2</sub> šalinimo ir izoliavimo objektų.

Rankinitas (Ca<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) yra mažabazis kalcio silikatas, kuris gali būti panaudotas kaip alternatyvioji rišamoji medžiaga. Jo CaO/SiO<sub>2</sub> molinis santykis yra kone dvigubai mažesnis nei portlandcemenčio. Taip pat mažesnės kuro ir energijos sąnaudos, nes rankinitas gaunamas ~200 °C žemesnėje temperatūroje nei cemento klinkeris. Degant iš prekursoriaus, kilchoanito, kuris bus susintetintas hidroterminėse sąlygose, jo susidarymo temperatūrą tikimasi sumažinti dar daugiau, iki 900–1100 °C. Esamos gamybos technologinės linijos yra tinkamos ir galėtų būti naudojamos be jokių esminių pakeitimų. Kadangi kalcio silikatai gali būti sintetinami iš įvairių žaliavų, ekonomiškai naudingiausia naudoti vietines žaliavas. Tiek klinties, tiek SiO<sub>2</sub> turinčių žaliavų Lietuvoje yra pakankamai.

Rankinitas hidrauliškai yra neaktyvus ir kietėja tik CO<sub>2</sub> aplinkoje. Susidaro itin patvari kalcio karbonato ir silikagelio mikrostruktūra. Kadangi karbonizaciją lemia difuzijos procesai, kietėjimo eiga priklauso nuo daugelio parametų: CO<sub>2</sub> slėgio, išlaikymo trukmės, drėgmės kiekio, skiedinio paruošimo ypatumų ir kt. Visus juos svarbu išnagrinėti ir tarpusavyje suderinti.

**Darbo tikslas:** ištirti Lietuvos silikatinių ir karbonatinių uolienuų bei pramonės antrinių produktų tinkamumą CO<sub>2</sub> aplinkoje kietėjančių mažakalkių kalcio silikatinių rišamųjų medžiagų sintezei ir nustatyti iš jų pagamintų skiedinių mineralinę sudėtį bei stiprumą.

### **Darbo uždaviniai:**

1. Nustatyti daug SiO<sub>2</sub> ir CaO turinčių žaliavų cheminę, mineralinę bei granulimetrinę sudėtį ir įvertinti jų tinkamumą maža kalkių kalcio silikatų sintezei.
2. Ištirti temperatūros įtaką rankinito bei tarpinių junginių susidarymo procesams, jų stabilaus egzistavimo intervalams ir parinkti žaliavas, kurias naudojant susidaro maksimalus šio junginio kiekis.

3. Nustatyti rankinito rišamosios medžiagos–smėlio mišinių (1:3) drėgnumo ir karbonizacijos temperatūros bei trukmės 15 bar 99,9 % CO<sub>2</sub> aplinkoje įtaką sukietintų bandinių mineralinei sudėčiai ir stiprumui.

## 1. Literatūros apžvalga

### 1.1. Portlandcementis – jo gamyba, ekologinės problemos bei jų sprendimo būdai

#### 1.1.1. Žaliavos

Portlandcementis yra daugiausia paplitęs cemento tipas, paprastai naudojamas visame pasaulyje kaip pagrindinė betono, skiedinio, tinko ir nespecialiojo skiedinio sudedamoji dalis. Portlandcementį iš esmės sudaro kalkių (kalcio oksido, CaO) junginiai, sumaišyti su silicio dioksidu (SiO<sub>2</sub>) ir aliuminio oksidu (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Kalkės gaunamos iš kalkingos (kalkių turinčios) žaliavos, o kiti oksidai – iš kalkinės (molingos) medžiagos. Norint gauti norimą kompoziciją, mažesniais kiekiais galima naudoti papildomas žaliavas, t. y. silicio dioksido smėlį, geležies oksidą (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ir boksitą, turintį hidratuoto aliuminio, Al(OH)<sub>3</sub>. Šie oksidai neegzistuoja atskirai kaip oksidai portlandcemente, išskyrus galbūt nedidelius CaO ir SiO<sub>2</sub> kiekius. Atvirkščiai, jie sujungiami, kad susidarytų skirtingi mineralai, kurie yra randami portlandcemente. Kai kurių medžiagų, (magnio oksido, MgO), kiekis žaliavose turi būti mažas, nes leistina riba portlandcemente yra nuo 4 iki 5 %. Kitos žaliavų priemaišos, kurias būtina griežtai riboti, yra fluoro junginiai, fosfatai, metalo oksidai ir sulfidai ir per didelis šarmų kiekis.

Kita būtina žaliava yra gipsas, kurio maždaug 5 % dedami į sudegusį cemento klinkerį malant, kad būtų galima kontroliuoti cemento kietėjimo laiką [2].

Žaliavos, naudojamos cemento gamyboje, išgaunamos iš karjerų, kai susidaro kietos uolienos, tokios kaip kalkakmeniai ir skalūnai. Kai kurios žaliavos išgaunamos sprogdinant arba požemiais metodais. Minkštesnes uolienas, tokias kaip kreida ir molis, galima kasti tiesiai iš telkinio naudojant ekskavatorius [2]. Taip pat naudojamos keramikos atliekos, Ilijonaus anglis, aukštakrosnių šlakas, padangų atliekos, koralų ar kriauklių sankaupos, naftos atliekos, lakieji pelenai ir kalcio karbonatas bei kitos atliekos, kaip alternatyvios žaliavos portlandcemenčio klinkerio gamybai [2, 3, 4].

#### 1.1.2. Cemento gamyba

Yra keturi portlandcemenčio gamybos etapai: žaliavų smulkinimas ir malimas, medžiagų maišymas proporcijomis, paruošto mišinio deginimas krosnyje ir sudeginto produkto, žinomo kaip klinkeris, kartu su maždaug 5 % gipso (kad būtų galima kontroliuoti cemento sukietėjimo laiką), malimas [2]. Yra trys gamybos procesai: drėgnojo, sausojo ir pusiau sausojo proceso. Jie taip vadinami tuomet, kai žaliavos sumalamos šlapios ir tiekiamos į krosnį kaip suspensija, sumalamos sausos ir tiekiamos kaip sausi milteliai arba sumalamos sausos ir po to sudrėkinamos, kad susidarytų mazgeliai, kurie tiekiami į krosnį.

#### **Smulkinimas ir malimas.**

Svarbiausios žaliavos cementui gaminti: kalkakmenis, molis ir mergelis yra išgaunamos iš karjerų sprogdinant ar kasant sunkiasvore technika. Savivarčiais ir kitomis birių medžiagų transportavimo priemonėmis žaliavos gabenamos į smulkinimo įrenginius. Žaliavos, sausam smulkinimo procesui, derinamos su smulkinimo ir malimo įrenginiais, sumažinamos iki tokio smulkumo, kuris reikalingas tiekimui į krosnį [5]. Ten, kur naudojamos kietos medžiagos, dažniausiai atliekamas smulkinimas karjere, siekiant sumažinti uolieną iki lengviau valdomo dydžio, ypač kai transportavimui naudojamos konvejerio juostos. Atsižvelgiant į naudojamą įrangą ir žaliavų pobūdį, gali prireikti kelių smulkinimo etapų, tačiau minkštųjų medžiagų, pavyzdžiui, molio kreida, smulkinimo procesas gali būti trumpas arba visai jo nereikėti [2]. Visos, išskyrus minkštas medžiagas, pirmiausia sutrinamos, o po to smulkinamos, paprastai, besisukančiame, cilindriniam rutulyje arba

vamzdiniuose malūnuose, kurie yra pripildyti plieninių smulkinimo rutulių. Smulkinimas atliekamas tiek drėgnoms, tiek sausoms medžiagoms, priklausomai nuo naudojamo proceso. Tačiau norint atlikti smulkinimą drėgnoms medžiagoms, pirmiausia gali tekti jas džiovinti cilindrinėse rotacinėse džiovyklose [6]. Žaliavai malti naudojama ir kiti įvairių rūšių malūnai (rutulinis malūnas, valcavimo malūnas arba vertikalus malūnas). Dažniausiai kietosioms medžiagoms yra naudojamas rutulinis malūnas, tačiau naujos modernizuotos gamyklos smulkinimui pradėjo naudoti vertikalius malūnus [2, 6]. Smulkinimo rutulinis malūnas savo konstrukcija ir veikimu yra panašus į malūnus, naudojamus cemento klinkeriui malti. Tačiau rutuliniuose malūnuose, skirtuose smulkinti žaliavas, medžiaga valoma oru, kad būtų išdžiovinta ir sumalta. Žaliava patenka į malūną jau susmulkinta iki pakankamai mažo dydžio. Apskritai 90 % kalkakmenio yra mažesnio nei 20 mm dydžio, o 90 % skalūno – mažesnio nei 50 mm [4, 6].

### **Maišymas.**

Perėjusios per malūną, susmulkintos žaliavos patenka į homogenizavimo ir sandėliavimo silosus. Norimos porcijos susmulkintos žaliavos ir papildomi priedų mišiniai, t. y. silicio dioksido smėlis ir geležies rūda, dozuojami naudojant įvairius matavimo prietaisus. Kaip ir drėgnojo proceso metu, reguliariai imami žaliavų mėginiai. Toks pat procesas dažnai atliekamas ir kituose jo paruošimo etapuose, kad norimą kompoziciją būtų galima išlaikyti vienalytę [2]. Sausojo proceso metu mišiniai laikomi silosuose, o šlapiojo proceso metu naudojamos suspensijos talpyklos. Kruopštus sausų medžiagų sumaišymas siluosuose užtikrinamas maišant ir intensyviai cirkuliuojant suspaustom orui. Drėgno proceso metu suspensijos bakuose maišymas vykdomas mechaninėmis priemonėmis, suspaustu oru arba abiem metodais. Suspensijose, kuriose yra nuo 35 iki 45 % vandens, kartais yra filtruojamas vandens kiekiai sumažinti, šio proceso metu vandens kiekis sumažėja iki 20–30 %, o medžiaga, likusi po filtravimo, tiekama į krosnį. Tai mažina degalų sąnaudas deginant [2, 5, 6].

### **Deginimas.**

Ankstyviausios krosnys, kuriose cementas buvo deginamas partijomis, buvo butelio formos krosnys, po to buvo kamerinės krosnys, o dar vėliau – nuolatinės tunelinės krosnys. Kai kuriose šalyse vis dar naudojamos modernizuotos tunelinės krosnys, tačiau vyraujančios degimo priemonės yra rotacinės krosnys. Šios krosnys yra iki 200 metrų ilgio ir šešių metrų skersmens, naudojamos drėgnojo proceso technologinėse įmonėse. Sausam procesui naudojamos trumpesnės krosnys, kurias sudaro plieninis cilindro formos apvalkalas, padengtas ugniai atspariomis medžiagomis. Jis lėtai sukasi ašimi, kuri yra pakreipta keliais laipsniais į horizontalią [2].

Neapdorotos žaliavos, sumaltos iki cementą atitinkančių reikalavimų, pirmiausia patenka į keturių ar penkių ciklonų kompleksą, kuriame medžiagos yra pašildomos, pasiekia 700–800 °C temperatūra, naudojant karštas krosnies dujas, prieš išleidžiant jas pro kaminą. Ši temperatūra nėra pakankamai aukšta, kad visas kalkakmenis virstų kalkėmis, todėl susmulkintas žaliavas būtina pašildyti kaitinimo įrenginyje, vadinamame išankstiniame kalcinatoriuje, kuriame vykdomas kietosios medžiagos karbonatų ir hidratų skaidymas kaitinant [7]. Išankstinio kalcinavimo kontrolė cemento gamyboje yra labai svarbi, nes žaliavinio mišinio išankstinio kalcinavimo laipsnis turi įtakos klinkerio kokybei, rotacinės krosnies veikimui ir energijos poreikiams. Neapdoroto mišinio išankstinio kalcinavimo laipsnio svyravimai gali sukelti nestabilumą visame cemento piroprocese, kurio metu medžiagos yra veikiamos aukštoje temperatūroje (paprastai aukštesnėje kaip 800 °C), kad įvyktų cheminiai ar fiziniai pokyčiai, o susidarantis anglies dioksidas, yra reikšmingas taršos šaltinis.



Be to, padidėjusi anglies dioksido koncentracija, taip pat žema išankstinio kalcinatoriaus temperatūra, gali sukelti sprogius mišinius piroproceso metu [7, 9, 10].

Prieš sukuriant šią išorinę krosnies dalį, visas kalcinavimas vyko krosnies viduje, todėl krosnys buvo gana ilgos. Jos buvo pastatytos su dviem ar trimis atskiromis sekcijomis. Dabar, įdiegus išankstinį pašildymą ir išankstinius kalcinatorius, krosnys tapo trumpesnės ir gali turėti daug didesnę skersmenį, todėl per dieną jos gali pagaminti iki 10 000 tonų klinkerio [8, 9].

Po beveik viso kalkakmenio kalcinavimo išankstiniame kalcinatoriuje, susmulkinta žaliava patenka į nuolydžią krosnį, kuri sukasi vienodu greičiu. Medžiagai judant degimo zonos link, krosnies temperatūra palaipsniui pakyla iki maždaug 1350–1550 °C, priklausomai nuo deginamos medžiagos, kurioje susidaro  $C_3S$  (alitas–trikalčio silikatas),  $C_2S$  (alitinai–acetileno sulfidas) [2, 4, 7, 9, 10]. Po degimo zonos yra šaltesnė zona ~1200 °C, kur klinkeris atvėsinamas taip, kad stabilizuotųsi aukštoje temperatūroje gautos  $C_3S$  ir  $C_2S$  hidraulinės formos [4, 9].

Labai nedidelis neapdoroto žaliavos kiekis pereina per degimo zoną, netapdamas klinkeriu, todėl kartkartėmis galima pastebėti kalkių sankaupas, taip pat belito sankaupas kiekvieną kartą, kai rupi kvarco dalelė neturėjo pakankamai laiko reaguoti su kalkėmis degimo zonoje, kad pereitų į  $C_3S$ .

Susmulkintos žaliavos patekimas į pirmąją krosnies dalį turi būti trumpas, kad būtų apribotas pradinių  $C_2S$  kristalų dydis. Jei leidžiama  $C_2S$  kristalams augti per ilgai, jie mažiau reaguoja su kalkėmis ir degimo zonoje virsta  $C_3S$  [2, 4, 9].

Taip pat labai svarbus aušinimo greitis po degimo zonos, nes jis sąlygoja klinkerio reaktyvumą, kuo greičiau aušinamas, tuo reaktyvesnis klinkeris. Sudegęs produktas iš krosnies išimamas kaip maži klinkerio gabalėliai, kuriuos galima nedelsiant sumalti į cementą arba laikyti saugyklose, kad vėliau būtų galima naudoti [4].

## **Smulkinimas**

Klinkeris ir reikalingas gipso kiekis horizontaliuose malūnuose sumalami iki smulkių miltelių, panašių į tuos, kurie gaunami iš pradinių žaliavų. Medžiaga gali pereiti tiesiai per malūną (smulkinimas atviros grandinės būdu), arba rupi medžiaga gali būti atskirta nuo galutinio produkto ir grąžinta į malūną tolesniam smulkinimui (smulkinimas uždaroje grandinėje). pagamintas cementas pneumatiniu būdu pumpuojamas į sandėliavimo silosus, iš kurių jis pakuojamas į popierinius maišus arba į specialius birių medžiagų konteinerius [2].

### **1.1.3. Ekologinės problemos**

Pastaraisiais dešimtmečiais kilo vis didesnis susirūpinimas bei būtinybė saugoti mus supančią aplinką ir išlaikyti mūsų planetą saugią. Cementas yra viena iš svarbiausių statybinių medžiagų, parduodamų visame pasaulyje ir būtina statant bei prižiūrint pastatus ir infrastruktūras [11]. Iš esmės cemento energijos ir anglies pėdsakas yra labai mažas, palyginti su daugeliu kitų medžiagų. Tačiau dėl statybai reikalingo didelio portlandcemenčio kiekio, cemento pramonė tampa dideliu  $CO_2$  emisijos šaltiniu [12]. Būtent statybų pramonė, pastatų statybai sunaudojama 40 % pasaulio žaliavų ir yra antra pagal žaliavų vartojimą, einanti po maisto pramonės. Cementas yra energijos, anglies ir kitų resursų reikalaujantis produktas, išskiriantis 5–7 % viso pasaulio išmetamo  $CO_2$  kiekio, 12–15 % visos pramonėje sunaudojamos energijos bei 7 % visoje pramonėje sunaudojamo kuro [13]. Prognozuojama, kad cemento gamyba kasmet augs 0,8–1,2 %, kas padidins  $CO_2$  emisiją, pagrindinį

klimato kaitos veiksnį [14]. Klimato kaita ir visuotinis atšilimas, be kita ko, padidino visuomenės supratimą apie cemento pramonės poveikį aplinkai ir paskatino priimti įstatymus ir reglamentus, kuriuose pateikiami reikalavimai reguliuoti ir mažinti šiltnamio efektą sukeliančių dujų išmetimą.

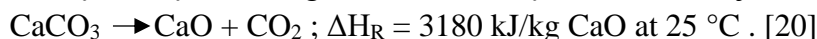
### **Energijos sąnaudos**

Pramonės sektorius sunaudoja 30–70 % viso pasaulio energijos. Nemažą jų dalį galima priskirti cemento pramonei, nes jis yra labai svarbi modernizuojant pasaulio miestus ir įvairias infrastruktūras. Cemento pramonė ir su ja susijusios organizacijos stengiasi nustatyti tikslų cemento gamybos poveikį aplinkai ir optimizuoti gamtinių išteklių naudojimą ir energijos vartojimą. Todėl svarbu atkreipti dėmesį į energijos suvartojimo ir su energija susijusios aplinkos taršos mažinimą tiek vietiniu, tiek pasauliniu mastu. Pagrindinis energijos sąnaudų suvartojimas vyksta iš dalies dėl krosnyje vykstančių cheminių reakcijų ir iš dalies dėl degalų sunaudojimo krosniai. Vienai tonai pagaminto klinkerio sunaudojama apie 3000–6500 MJ energijos, tai sudaro maždaug 35 % visų gamybos sąnaudų ir maždaug 10 % viso pasaulio energijos suvartojimo [15]. Apie 2 % visame pasaulyje pagaminamos elektros energijos sunaudojama žaliavų smulkinimo procese. Bendras cemento gamybos elektros energijos suvartojimas yra apie 110 kWh/t, maždaug du trečdaliai šios energijos sunaudojama dalelių dydžiui mažinti [15]. Cemento smulkinimui naudojama elektros energija, o šiluminė energija naudojama deginimo procesuose. Naudojamos įvairios klinkerio krosnys, kurios skiriasi specifiniu energijos vartojimu. Savitasis energijos suvartojimas svyruoja nuo maždaug 3,40 GJ/t sausam procesui iki maždaug 5,29 GJ/t drėgnam procesui. Indijoje sunaudojama 3,06 GJ/t, o kai kuriose pasaulio šalyse jis yra mažesnis nei 2,95 GJ/t. Didesnę vertę Indijoje, iš dalies, lemia kietesnė žaliava, kuriai susmulkinti reikalinga didesnė jėga, ir prastesnė kuro kokybė [16, 17]. Remiantis Pasaulinės stabilios verslo vystymo tarybos duomenimis, vidutinės šilumos energijos sąnaudos klinkeriui sumažėjo nuo 4260 MJ nuo tonos iki 1990–3580 MJ nuo tonos [17]. Pagrindiniai energijos šaltiniai cemento gamyboje yra iškastinis kuras. Tačiau reikia paminėti, kad mažiau nei 15 % visos cemento gamyklose sunaudojamos energijos gaunama iš alternatyvių šaltinių, nors kai kuriose šalyse, pavyzdžiui, Vokietijoje, šis skaičius siekia 60 % [17]. Atliekų naudojimas kaip alternatyvus kuro šaltinis cemento gamyklose turi daug privalumų. Pirma, pigiau pritaikyti esamą cemento krosnį atliekoms deginti, nei pastatyti naują specialią atliekų deginimo krosnį. Cemento krosnys taip pat dažniausiai atitinka galiojančius įstatymų reikalavimus, kuriuose nurodomi būdai, kaip tinkamai deginti pavojingas atliekas. Kiti alternatyvaus kuro šaltinių naudojimo pranašumai yra cemento gamyklų sukuriamas anglies pėdsako mažinimas, išmetamo CO<sub>2</sub> kiekio sumažinimas, mažesnės gamybos sąnaudos ir aplinkosaugos pranašumai, susiję su sąvartynuose šalinamų atliekų kiekio mažinimu, kartu užtikrinant saugų organinių atliekų sunaikinimo būdą [16, 17]. Pagal Europos Komisijos reikalavimus, siekiama skatinti naudoti šalutinius pramonės produktus, tokius kaip, plieno pramonės šlakus arba pelenus, likusius po akmens anglies deginimo, kurie gali būti sumaišyti su klinkeriu, kad būtų gautas maišytas cementas [18]. Kadangi šiems pakaitalams nereikia daugumos klinkerio gamybos procesų, jie dažnai yra ekonomiškai naudinga alternatyva. Maišyti cementai gali būti pagaminti iš 65 % šlakų arba 35 % lakiųjų pelenų, juos lyginant su paprastuoju portlandcemenčiu, kurį sudaro 95 % klinkerio, galima pasiekti lygiavertės stiprumo klases. Sumažinus santykinę klinkerio gamybą vienai tonai cemento, išvengiama su energija susijusių nuostolių ir proceso metu išmetamų CO<sub>2</sub> dujų kiekio [18].

### **CO<sub>2</sub> emisija**

Pagrindinis klimato kaitos veiksnys, CO<sub>2</sub> emisija, yra viena iš pagrindinių šiandienos aplinkos grėsmių. Be kita ko, klimato kaita ir visuotinis atšilimas padidino visuomenės supratimą apie cemento

pramonės poveikį aplinkai bei paskatino priimti įstatymus, bei reglamentus reguliuoti ir mažinti šiltnamio efektą sukeliančių dujų išmetimą. Siekiant sumažinti cemento poveikį aplinkai, galima išskirti du pagrindinius metodus: gamyklos lygiu, siekiant sumažinti CO<sub>2</sub> emisiją cemento gamybos metu ir statybose, sumažinti cemento suvartojimą [19]. Paprastai iškastinis kuras, toks kaip, akmens anglis, naftos koksas ir gamtinės dujos, suteikia šilumos energijos, reikalingos cementui gaminti. Maždaug pusė išmetamų teršalų susidaro gaminant cementą nuo šios reakcijos:



Yra šimtai, jei ne tūkstančiai alternatyvių kuro šaltinių, kurie gali būti naudojami cemento gamyklose ir kurie prisideda prie CO<sub>2</sub> emisijos mažinimo. Šių degalų šaltinių naudojimas cemento gamyklose tampa vis populiariesnis dėl kylančių iškastinio kuro kainų, ribotų iškastinio kuro išteklių ir aplinkosaugos problemų [19]. Alternatyvaus kuro šaltiniai apima visus ne iškastinius degalus, t. y. pramonės šakų atliekas, įskaitant iš padangų gautą kurą, biomasės likučius, nuotekų dumblą, saulės šilumos energiją ir įvairias komercines atliekas [20].

Pasaulio rinkoje dominuojantis portlandcementis išmeta 74–81 % CO<sub>2</sub> kiekio ir prisideda prie daugumos kitų padarinių aplinkai [14, 20]. Taigi, beveik, neišvengiama dalinio klinkerio pakeitimo gaminant cementą ir betoną. Dėl to gaminami maišyti cementai, kuriuose kai kurie klinkeriai yra pakeisti kitomis, alternatyviomis cementui tinkančiomis gaminti, medžiagomis, kurios gali sutaupyti ne tik energijos, bet ir prisidėti prie CO<sub>2</sub> išsiskyrimo kiekio sumažinimo [15,19]. Pagrindinės rišamųjų medžiagų alternatyvos yra: šarmais aktyvuojami rišikliai, rišikliai, pagaminti iš reaktyviųjų kalcio silikatų hidroterminiu būdu, rišikliai, kurių pagrindinė sudėtinė dalis yra MgO ir gaunami iš magnezito arba jūros vandens, rišikliai, daugiausia sudaryti iš nusodintų kalcio karbonatų, rišikliai grįsti fosfatų pagrindu [21].

## **1.2. Bevandenių kalcio silikatų žaliavos**

Portlandcementis iš esmės yra kalcio silikatinis cementas, kuris gaunamas kaitinant, gerai homogenizuotą ir smulkiai sumaltą kalkakmenio arba kreidos (kalcio karbonato) mišinį, maždaug 1500 °C temperatūroje ir atitinkamą kiekį molio arba skalūnų. Sudėtis paprastai reguliuojama pridėdant smėlio ir (arba) geležies oksido [22].

Pirmuosius kalcio silikatinis cementus pradėjo gaminti graikai ir romėnai, kurie nustatė, kad vulkaniniai pelenai, smulkiai sumalti ir sumaišyti su kalkėmis bei vandeniu, pagamina sukietėjusį skiedinį, atsparų atmosferos poveikiui. Reakcija yra žinoma kaip pucolaninė reakcija, ir ji yra pagrindas, prisidedantis prie medžiagų, tokių kaip lakieji pelenai, mikrosilika ir metakaolinas, stiprumo ir kitų savybių [22].

### **1.2.1. Volastonitas ir jo žaliavos**

Volastonitas yra natūraliai randamas mineralas, kuris yra cheminis kalcio, silicio ir deguonies junginys. Jo molekulinė formulė yra CaSiO<sub>3</sub>, o teorinę sudėtį sudaro 48,28 % CaO ir 51,72 % SiO<sub>2</sub> [23]. Volastonitas susidaro, kai kalkakmenyje ar kitose kalcio uolienose vyksta slėgio kaita ir veikia aukšta temperatūra. Natūraliame volastonite gali būti nedaug įvairių metalų jonų, tokių kaip aliuminis, geležis, magnis, kalis ir natris. Grynas volastonitas pats randamas retai ir paprastai turi kitų mineralų priemaišų, tokių kaip kalcitas, granatas ir diopsidas, kurie pašalinami apdorojimo būdu [23].

Volastonitui būdingas geras biologinis suderinamumas, maža dielektrinė konstanta, maži dielektriniai nuostoliai, mažas šiluminis plėtimasis, mažas šilumos laidumas, šiluminis stabilumas ir srauto

charakteristikos. Kaip pigi medžiaga volastonitas gali būti susmulkinamas į smulkius miltelius ir yra plačiai naudojamas odontologinėse medžiagose ir biomedžiagose, keramikoje, plastikuose, dažuose, metalurgijoje, betone ir kitose srityse. Be natūralaus šaltinio, volastonitas gali būti dirbtinai sintetinamas santykinai žemoje temperatūroje (900–1200 °C), naudojant kalcio turinčius ir SiO<sub>2</sub> mineralus, todėl volastonitas turi platų šaltinių pasirinkimą [24]. Volastonito milteliai turi sietinę kristalų struktūrą ir geras fizines bei mechanines savybes, todėl jie gali būti naudojami kaip dalinis cemento pakeitimas betone, o tai gali pagerinti betono savybes ir ekonomiškumą. Žvelgiant iš aplinkosaugos pusės, natūralių volastonito miltelių, kaip rišamųjų medžiagų, naudojimas sumažina cemento maišymo santykį, taip sumažinant CO<sub>2</sub> išmetimą ir paprastesnę betono gamybą.

Volastonito atsargos yra gausios ir daugiausia platinamos Kinijoje, Indijoje, Jungtinėse Amerikos Valstijose, Suomijoje ir Meksikoje, o tai sudaro didžiąją viso pasaulio volastonito produkcijos dalį.

1 lentelė. Cheminė volastonito sudėtis

Komponentas	Kinija	Indija	JAV	Suomija	Meksika
SiO <sub>2</sub>	46	49	51	52	52
CaO	43	48	47	45	47
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,3	0,7	0,3	0,4	0,5
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,1	0,4	0,6	0,2	0,2
TiO <sub>2</sub>	-	-	0,05	<0,05	0,06
MnO	-	0,1	0,1	<0,01	0,4
MgO	0,2	0,06	0,1	0,6	0,08
Na <sub>2</sub> O	-	0,02	-	0,1	0,02
K <sub>2</sub> O	-	0,1	-	0,01	0,04

1 lentelėje pateikiamos pagrindinės volastonito cheminės sudėtys skirtingose šalyse. Kaip matyti iš rezultatų, volastonito cheminė sudėtis skiriasi priklausomai nuo volastonito kilmės. SiO<sub>2</sub> ir CaO suma sudaro daugiau kaip 90 % visos cheminės sudėties. Be to, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, K<sub>2</sub>O, TiO<sub>2</sub> ir MnO yra mažai volastonite, o šių oksidų suma sudaro mažiau nei 2 % visos cheminės sudėties [24].

Per pastaruosius du dešimtmečius buvo atlikta daugybė cementinių kompozitų su volastonito milteliais paruošimo tyrimų, o kuriant volastonito miltelius, kaip dalinį cemento pakaitalą cementiniuose kompozituose, buvo padaryta keletas novatoriškų pasiekimų.

Pramoninių atliekų ir šalutinių produktų perdirbimas tampa esminiu ekologinių teisės aktų reikalavimu, kad būtų sukurta švaresnė bei sveikesnė aplinka, nekeliant jokios grėsmės gyviesiems organizmams, žmonėms bei gyvūnams ir augalams.

**Cirkonio oksichloridas.** Pagrįstas ir ekonomišką procesą siekiant visapusiškai naudoti cirkonio oksichlorido gamybos atliekas būtų naudingas tvariam cirkonio pramonės vystymuisi ir sumažintų aplinkos taršą. Kaip svarbus cheminis produktas, cirkonio oksichloridas buvo plačiai naudojamas keramikoje, cheminiuose junginiuose, elektronikoje, kariniuose reikmenyse ir kt. Išsivysčiusios šalys, tokios kaip Vakarų Europos šalys ir Amerika, nustojo gaminti cirkonio oksichloridą energetikos ir aplinkosaugos klausimais.

Šarmų sintezės technika buvo tradicinis cirkonio oksichlorido gamybos procesas dėl paprastumo ir didelio masto gamybos galimybių. Tačiau gaminant 1t cirkonio oksichlorido išsiskiria  $4\text{m}^3$  panaudoto kaustinio skysčio ir 0,7 t cirkonio turinčio silicio šlako. Sunku susidoroti su rūgštinį cirkonį turinčiu silicio šlaku ir dideliu drėgmės kiekiu, todėl tai pasunkina gamybos procesą ir didina išlaidas. Dėl perdirbimo sunkumų ir didelių eksploatacinių sąnaudų, bendras šio produkto sunaikinimo procesas yra kaupimas ar išmetimas sąvartynuose, dėl kurio teršiamos vandens atsargos ir dirvožemis, taip pat švaistomi potencialiai naudingi išteklių. Todėl buvo sutelktos pastangos atrasti šių atliekų panaudojimo galimybes. Pagrindinė užduotis buvo gaminti komercinį šarmų tirpalą ir volastonitą, visapusiškai panaudojant cirkonio oksichlorido gamybos ir kitų pramonės šakų silicio šlakus. Taigi šiame tyrime volastonitas buvo paruoštas iš panaudoto kaustinio skysčio ir cirkonio turinčio silicio šlako su tam tikru kiekiu pridėto kalcio oksido. Lyginant su lydymo metodu, šis metodas yra mažiau kainuojantis, jo reakcijos temperatūra yra žemesnė ir didesnis konversijos laipsnis [25].

Panaudoti silicio šlakai, turintys kaustinio tirpalo ir cirkonio, buvo sumaišyti ir pašildyti. Visiškai ištirpus, visas cirkonio smėlis buvo pašalintas gravitacijos būdu ir vėl tapo žaliava, kad gautų cirkonio oksichloridą. Vėliau buvo gautas, natrio silikato tirpalas su  $\text{Na}_2\text{O}$  ir  $\text{SiO}_2$ . Kad padidėtų jo specifinis paviršiaus plotas ir aktyvumas silicio pašalinimo reakcijoje,  $\text{CaO}$  buvo veikiamas vandeniu, kad susidarytų  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Po silicio pašalinimo, plovimo ir kalcinavimo buvo gautas gerų savybių sintetinis volastonitas [25].

**Ryžių lukštų pelenai.** Šiame tyrime  $\beta$ -volastonitas buvo paruoštas naudojant sol-gelio metodą. Kaip pradinės medžiagos buvo naudojamos žemės ūkio atliekos, ryžių lukštų pelenai ir vietiniai mineraliniai išteklių, kalcio karbonato milteliai. Didžiausias privalumas, buvo naudojami nepavojingi chemikalai ar katalizatoriai, kurie sumažina taršą dėl atviro ryžių lukštų deginimo. Be to, nereikėjo jokių gryninimo veiksmų, kurie sumažino gamybos kainą, atliekų išmetimo problemą ir sutrumpino bendrą procesą, taip pat neišsiskyrė nuodingos dujos ar pavojingos cheminės medžiagos dėl ryžių lukštų pelenų deginimo [26].

Ryžių lukštų pelenai susidarė degant  $950\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūroje 1 valandą, keliant temperatūrą  $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ . Kalcio oksidas buvo gautas kalcinuojant kalcio karbonatą 5 valandas  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūroje, kaitinant  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ . Pirminių medžiagų gryninimo procesas nebuvo atliktas. Buvo naudojami du  $\text{SiO}_2/\text{CaO}$  santykiai, 45:55 ir 40:60. Silicio dioksido ir kalcio oksido miltelių mišiniai mirkomi distiliuotame vandenyje, kuris rankiniu būdu maišomas 10 minučių, 4 valandas autoklavuojamas  $135\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūroje ir tada atvėsinaamas iki kambario temperatūros. Gautos baltos nuosėdos su vandens tirpalu parą džiovinamos džiovyklėje  $90\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūroje. Tada balti milteliai 1 – 2 valandas buvo kalcinuoti  $950\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūroje.

Ryžių lukštų pelenų ir kalcinuotų kalkakmenių, naudojant rentgeno fluorescenciją, elementinės analizės rezultatai, lyginant su kitais atliktais tyrimais [26], ryžių lukštų pelenų silicio dioksido kiekis buvo 89,5% (masės), kuris buvo panašus kaip ir kitų atliktų tyrimų [27]. Buvo ir kitų priemaišų, tokių kaip  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$  ir kt. Pagrindinė ryžių lukštų pelenų pasirinkimo priežastis buvo silicio dioksido kiekis, kuris yra didžiausias, palyginti su kitomis žemės ūkio atliekomis [26]. Ryžių lukštai taip pat lengvai gaunami iš žaliavinių laukų. Kalcinuotame kalkakmenyje buvo apie 97,22 % (masės) kalcio oksido, o likę elementai buvo  $\text{MgO}$  ir kiti. Ryžių lukštų pelenų vidutinis dalelių dydis yra  $20.82\text{ }\mu\text{m}$ , o tankis –  $2,50\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ . Teorinis silicio dioksido tankis, kuris yra  $2,65\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , kuris buvo naudojamas kaip palyginimas su tiriamuoju bandyniu, nes pagrindinė pelenų medžiaga yra

silicio dioksidas. Taigi, volastonitas, buvo sėkmingai susintetintas iš ryžių lukštų pelenų ir CaO miltelių, naudojant sol–gelio metodą.

**Šamoto ir degto marmuro atliekos.** Tiriamos galimybės naudoti kietas molio keramikos pramonės atliekas ir kietąsias dekoratyvinių uolienų pramonės atliekas, volastonitui, kaip pagrindinei kalcio silikato medžiagai gaminti. Šis atliekų panaudojimo būdas galėtų būti labai svarbia alternatyva abiejų rūšių kietųjų pramoninių atliekų panaudojimui ir galimybe prisidėti prie atliekų kiekio mažinimo, mažinant jų išmetimą į aplinką. Tyrime naudotos žaliavos buvo šamoto atliekos ir marmuro atliekos. Šamoto atliekų mėginys pateiktas iš pietryčių Brazilijoje įsikūrusios molio keramikos įmonės [28]. Marmuro atliekų mėginiai buvo surinkti iš įmonės užsiimančios dekoratyvinių uolienų apdirbimu, taip pat įsikūrusios pietryčių Brazilijoje [29].

Kalcio silikato medžiaga buvo sintetinama naudojant šamoto atliekas kaip silicio oksido šaltinį ir kalcinuoto marmuro atliekas kaip kalcio oksido šaltinį, SiO<sub>2</sub>:CaO moliniu santykiu (1:1). Abiejų atliekų mėginiai išdžiovinti 110 °C temperatūroje, sumalti sausai ir tada perleisti per specialų 150 akių sietą. Be to, marmuro atliekų milteliai 3 valandas buvo kalcinuoti 1000 °C temperatūroje tam, kad būtų gauta daug kalcio oksido turinti medžiaga. Šio kalcinuotos marmuro atliekos buvo naudojamos kalcio silikato medžiagai gaminti. Tuomet, šamoto atliekos ir kalcinuoto marmuro atliekų milteliai buvo sumaišyti ir 2 valandas homogenizuoti naudojant cilindrinį maišytuvą. Tada mišinys buvo termiškai apdorojamas 1000–1100 °C temperatūroje 24 valandas, kaitinant 20 °C/min[29].

Žaliavos, kurios naudotos kalcio silikato medžiagai gaminti, vaidina svarbų vaidmenį galutinėse junginio savybėse ir mikrostruktūroje. Pagal šamoto atliekų mėginio cheminę analizę daugiausia sudėtyje yra silicio dioksido 46,52 % (masės), po to aliuminio oksido ir geležies (III) oksido (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) bei nedidelis kiekis kalio, kalcio, mangano, sieros ir stroncio oksidų. Kalcinuoto marmuro atliekas daugiausia sudaro kalcio oksidas 69,23 % (masės) ir nedidelis magnio oksido kiekis [28].

Šio tyrimo rezultatai parodė, kad kietųjų pramoninių atliekų (šamoto atliekų ir degto marmuro atliekų) naudojimas yra labai patraukli alternatyva, volastonitui, kaip kalcio silikato medžiagai, gaminti. Be ekonominių ir aplinkosauginių pranašumų, susijusių su tvarių abiejų gausių pramoninių kietųjų atliekų tvarkymu, tokios atliekos gali būti naudojamos kaip pigios pradinės žaliavos kalcio silikato medžiagoms.

**Paukščių kiaušinių lukštų atliekos.** Paukščių kiaušinių lukštai yra maisto pramonės atliekos. Jų atliekose yra daug baltymų turinti membrana, kuri palaiko mikrobiologinį aktyvumą. Jie kasdien yra išmetami didžiuliais kiekiais į aplinką, kurioje pritraukia žiurkes ir kenkėjus, kurie sukelia rimtą taršą ir visuomenės sveikatos problemas. Todėl svarbu šias atliekas perdirbti siekiant išsaugoti aplinkos ir visuomenės sveikatą [30].

Paukščių kiaušinius sudaro ~ 11 % (masės) lukšto, palyginti su bendru kiaušinio svoriu, o juose yra apie 94 % CaCO<sub>3</sub> kalcito pavidalu, 1 % MgCO<sub>3</sub>, 1 % Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> ir 4 % organinių medžiagų. Kai kiaušinių lukštai kalcinuojami aukštesnėje nei 700 °C temperatūroje, pašalinamos visos fazės, išskyrus CaO. Tai rodo, kad paukščių kiaušinių lukštų atliekos dėl savo cheminės sudėties ir pasiūlos turi didelę ekonominę vertę, kai naudojamos kaip alternatyvus kalcio šaltinis, vietoj natūraliai pasitaikančio mineralinio kalkakmenio [30, 31].

Hossain ir kitų mokslininkų [31] darbas buvo atliktas siekiant pagaminti labai gryną volastonitą naudojant 100 % nenaudojamas biologines atliekas, tokias kaip paukščių kiaušinių lukštus ir ryžių lukštų pelenus, naudojant standartinį kietojo kūno būdą. Tai buvo pirmasis bandymas gaminti  $\text{CaSiO}_3$ , naudojant kiaušinio lukštus ir ryžių lukštų pelenus, anksčiau toks tyrimas nebuvo atliktas.

Kiaušinių lukštai buvo surenkami iš restoranų. Jie buvo valomi vandeniu ir džiovinami saulės spinduliuose. Vėliau lukštai, iš pradžių, buvo sutrupinti naudojant buitinių maišytuvą, o sausas malimas buvo atliekamas rutuliniame malūne apie 4 valandas 300 aps./min. Susmulkinta masė 2 valandas kalcinuojama 950 °C temperatūroje. Ryšių lukštų pelenai buvo surinkti iš vietinių ryžių malūnų, kur ryžių lukštai dažnai buvo naudojami kaip kuras. Šiuose pelenuose buvo lakiųjų medžiagų pėdsakų, taip pat anglies. Norint pašalinti anglį, ryšių lukštų pelenai dar 2 valandas kaitinama 700 °C temperatūroje ir 4 valandas malami malimo rutuliu [31].

Volastonito milteliai, kurių bendra formulė  $\text{CaSiO}_3$ , buvo paruošti kietos būsenos reakcijos metodu, naudojant kalcinuotus kiaušinių lukštus, kurių sudėti sudaro ~99 % CaO kiekio ir termiškai apdorotus ryžių lukštų pelenus, kurių sudėti sudaro ~93 %  $\text{SiO}_2$ . Abu milteliai buvo malami šlapiu rutuliniu malūnu vandens terpėje 4 valandas 600 aps./min. Tada mišinys džiovinamas 110 °C temperatūroje ir 2 valandas oro atmosferoje deginamas keturiose skirtingose temperatūrose, 1000, 1100, 1150 ir 1200 °C. Kalcinuotos mišinio dalelės buvo 2 valandas sausas maltamos 600 aps./min. Granulėms sudaryti kalcinuoti susmulkinti milteliai buvo granuliuojami su 3 % polivinilo alkoholiu kaip rišikliu ir suspausti 200 MPa slėgiu su vienašiu hidrauliniu presu. Presuotos plokštės buvo sukepintos kalcinavimo 1100–1200 °C temperatūroje oro atmosferoje, kaitinant ir vėsinant 2 °C/min. ir su 4 val. mirkymo laikotarpiu [30, 31].

Tolimesni tyrimai parodė, jog kad paukščių kiaušinių lukštai ir ryžių lukštų pelenai gali būti naudojami tvariam, labai grynam sintetiniam volastonitui gaminti, kaip keramikos, cemento ir kitų pramonės gaminių ingredientui.

### 1.2.2. Rankinitas ir jo žaliavos

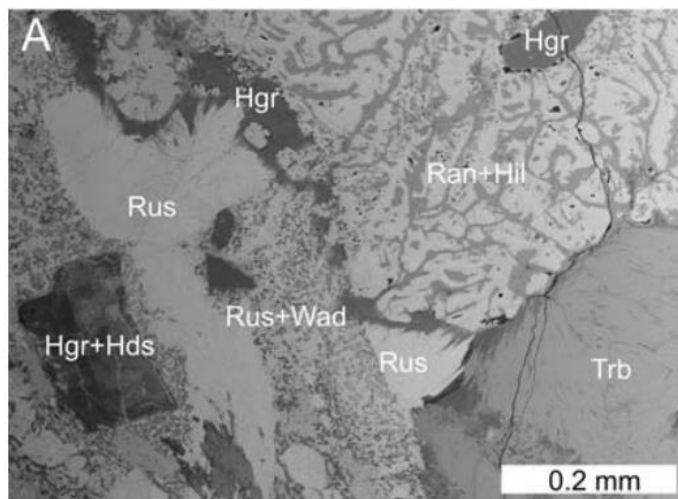
Rankinitas yra mažai kalkių turintis bevandenis kalcio silikatas ( $3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2$  arba  $\text{C}_3\text{S}_2$ ). Tai labai retas mineralas, kurio pagrindinis šaltinis yra natūralios uolienos bei, kuris laikomas dimorfišku kilchoanitui [32]. Tyrimai, kuriuose minimas būtent šis mineralas yra labai reti. Tačiau, kai kurių mažai kalkių turinčių kalcio silikato fazių, tokių kaip dikalcio silikatas ( $\text{C}_2\text{S}$ ), rankinitas ( $\text{C}_3\text{S}_2$ ) ir volastonitas (CS), naudojimas mažinant anglies dvideginio emisiją, kelia susidomėjimą visame pasaulyje. Be to, tradiciniam paruošimo metodui reikia aukštesnės kalcinavimo temperatūros (1460°C) ir jo negalima lengvai sintetinti [33]. Pagrindinės alternatyvios žaliavos rankinitui ir rankinito gavimo būdai yra užtvankų dumblas, aukštakrosnių šlakas, lakūs pelenai bei rankinitas, kaip tarpinis produktas, rusinovito susidarymo procese.

Merabtene ir kitų mokslininkų [34] aprašytame tyrime, sintetinant geopolimerų rišiklius kaip alternatyvą įprastam cementui. Naudojamas iš Alžyro tiekiamas natūralus kaolinas ir užtvankų dumblas, kuris po kalcinavimo 800 °C temperatūroje bei reakcijos su 8 M šarminiu KOH tirpalu, išdžiovinamas 40 °C krosnyje. Būtent šiame tyrime naudojamas užtvankos dumblas susideda iš kvarco, kalcito ir ilito mineralų, kuriame po kalcinavimo proceso 800 °C temperatūroje, vietoje kalcito ir ilito, susidarė kiti mineralai, tokie kaip anortitas, gelenitas ir rankinitas. Šie mineralai buvo gauti termiškai transformuojant ir žaliavoje reaguojant CaO,  $\text{SiO}_2$  ir  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oksidams [34].

Kitame tyrime, kuriame rasta rankinito, yra naudojamas aukštakrosnių šlakas, kuris buvo naudojamas gaminant rišamąsias medžiagas dviem būdais: kaip žaliavos komponentas gaminant portlandcemenčio klinkerį ir maišant su cementiniu klinkeriu, norint gauti portlando aukštakrosnių cementą. Aukštakrosnių šlakų, kaip portlando aukštakrosnių cementą komponentų, naudojimą galiausiai lemia hidraulinis jo mineralų aktyvumas. Aukštakrosnių šlake yra mineralų, priklausančių trimis sistemoms. CaO – SiO<sub>2</sub> sistemą vaizduoja rankinitas (3CaO·2SiO<sub>2</sub>), bredigitas (α-2CaO·SiO<sub>2</sub>) ir pseudovolastonitas (α – CaO·SiO<sub>2</sub>). Rankinitas yra hidrauliškai neaktyvi medžiaga. Skirtingai nuo rankinito, bredigitas ir pseudovolastonitas yra hidrauliškos medžiagos ir jos sukietėja [35, 36].

Kaip jau minėta, rankinitas buvo rastas, kaip tarpinis rusinovito, kuris yra aukštos temperatūros mineralas, pakeičiantis rankinitą (1 pav.), produktas. Rusinovitas, Ca<sub>10</sub>(Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>, buvo rastas dviejose naujose vietose, įskaitant Šadilio–Khoko ugnikalnį, Pietų Osetijoje ir Bellerbergo vulkaną, Vokietijoje. Abiejose šiose vietose rusinovitas rastas pakitusiuose karbonato–silikato ksenolituose, įsiterpusiuose į vulkanines uolienas. Šio mineralo susidarymas yra susijęs su specifinėmis ksenolito zonomis, kurioms būdingas apibrėžtas Ca:Si <2 santykis. Mėginiuose iš Pietų Osetijos pavyko atskirti

nuosekliai mineralų susidarymo stadijas su silicio dioksido kiekio sumažėjimu iš vulkaninių uolienų gautame ksenolite. Mineralams, atsirandantiems tolesnėse zonose, būdingas kintamasis Ca:Si santykis. Laikini galima atskirti šias vienas po kito einančias metasomatines zonas Šadilio–Khoko ksenolite: volastonito/rankinito zona (taip pat kaip endokontaktinė zona), Ca:Si≈1–1,5; larnito/kuspidino/rondorfito zona, Ca:Si≈2:1; spurito/Ca–humito zona, Ca:Si≈2,33–2,5:1; ir centrinė marmuro zona. Pirmajame etape susidaro mineralai be chloro, tokie kaip volastonitas arba rankinitas. Vėliau šiuos mineralus įtakojo vulkaninės kilmės Cl turinčių skysčių srautas, kuris paskatino rusinovito susidarymą iš minėtų mineralų. Rusinovito susidarymo reakcija yra 3Ca<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (rankinitas) + CaCl<sub>2</sub> (skystyje) → Ca<sub>10</sub>(Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub> (rusinovitas) [37, 38].



1 pav. Rankinito fragmentas, iš dalies pakeistas rusinovitu. (Rus - rusinovitas, Hgr – hidrogrsuliaras, Hds – nenustatyti hidrosilikatai, Trb – trabzonitas, Wad – vadalinas, Ran – rankinitas)

### 1.2.3. Belitas ir jo žaliavos

Belitas yra pramoninis mineralas, atsakingas už „vėlesnio“ cemento stiprumo vystymąsi ir reikšmingai prisideda tik po 28 dienų bei yra svarbus portlandcemenčio gamyboje. Pagrindinė jo sudedamoji dalis yra dikalcio silikatas Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, kartais formuluojamas kaip 2CaO·SiO<sub>2</sub>. Belito pagrindu pagaminti cementai gali būti gaminami žemesnėje krosnies temperatūroje nei įprastas portlandcementis. Būtent tai sumažintų bendrą CO<sub>2</sub> bei NO<sub>2</sub> emisiją cemento gamybos metu. Pats belitas hidratuojasi lėtai, o ankstyvas mechaninis stipris paprastai yra žemas, o šiuolaikinėje statybų pramonėje reikalaujama, kad belitas turėtų didesnę reaktyvumą arba kad būtų įtraukta papildoma reaktyvesnė fazė [39].



**Popieriaus pramonės atliekų panaudojimas.** Celiuliozės ir popieriaus pramonėje susidaro didelis dumblo ir išmetamų atliekų kiekis, kurios buvo naudojamos gaminant produktus civilinės statybos segmentams, tokiems kaip molinėms plytom, cementinėms medžiagoms, mineraliniams priedams portlandcemenčio gamyboje ir kitoms medžiagoms [40]. Todėl popieriaus gaminių perdirbimas ir gamybos procesų metu susidarancio dumblo apdorojimas yra svarbi procedūra siekiant sumažinti šio sektoriaus poveikį aplinkai. Naudojant popieriaus perdirbimo pramonės dumblą iš Santa Katarinos valstijos (Brazilija), buvo gautas junginys, kuriame gausu alito ir belito, kurį galima naudoti pakeičiant portlandcementą. Panaudojant popieriaus perdirbimo pramonės dumblą, kuris buvo džiovinamas šiltnamio sąlygomis, kurio temperatūra buvo kontroliuojama 105 °C, kol jo sausoji masė išliko pastovi, o po džiovinimo dumblas malūne sumaltas *Willeye* sietu, sukurta procedūra, kurioje vykdomas terminis apdorojimas esant skirtingoms temperatūroms, kad būtų gautas alitas ir belitas [41]. Naudojant 800 °C temperatūrą, gautas mišinys, kuriame buvo apie 76 % dominančių komponentų – alito (23,39 %) ir belito (52,80%), kurio sudėtis gali būti naudojama gausiuose belito cementuose. Rezultatai parodė, kad įmanoma gauti pagrindinius klinkerio komponentus (alitą ir belitą), galimus naudoti cemento gamyboje. Jie taip pat parodo, kad įmanoma sušvelninti aplinkosaugos problemas ir pridėti pridėtinę vertę atliekų, susidaranciu popieriaus perdirbimo pramonėje, metu [40, 41].

**Kitų pramonės atliekų panaudojimas.** Kitos nagrinėjamos atliekos, iš kurių gaminamas belitas yra ruošiamos, naudojant kalkakmenio kasimo ir plovimo ( $\text{CaCO}_3$  ir  $\text{SiO}_2$  šaltinis) dumblo atliekų mišinį ir acetileno dujų balionų, turinčių hidrosilikatų, atliekas – tobermoritą ir ksonotlitą. Šios atliekos yra tinkamų oksidų sudėties, kad būtų galima gaminti belito cementus. Rišikliui paruošti buvo naudojamos dvi medžiagos: medžiaga A – kalkakmenio kasimo ir plovimo atliekų dumblas ir medžiaga B – acetileno dujų balionų atliekos. Abi šios medžiagos buvo sumalamos po džiovinimo 60 °C temperatūroje. Cheminė sudėtis buvo nustatyta rentgeno spindulių fluorescencijos metodu (XRF) 2 lentelė.

2 lentelė. Cheminė žaliavų sudėtis

	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{SO}_3$
A	19,40	3,09	41,79	0,03	0,44	1,47	0,02
B	51,32	0,17	33,68	0,56	0,10	0,06	0,11

Medžiagos A sudėtis yra tokia: apie 80 masės % kalcito, 15 masės % kvarco, likusi dalis yra ilitas ir feldšpatas. Medžiaga B – acetileno dujų balionų atliekos – susidaro iš tobermorito, ksonotlito, kalcito, kvarco ir panašiais kiekiais amorfinės fazės [42].

Deginant atliekų mišinius, kalkakmenis suyra gaunant  $\text{CaO}$ , o tobermoritas ir ksonotlitas virsta volastonitu. Tada belitas susidaro dėl  $\text{SiO}_2$  ir  $\text{CaO}$  bei volastonito ir  $\text{CaO}$  reakcijų, kaip tai būdinga Portlando klinkeryje [42, 43].

Belito pagrindu pagamintam rišikliui gaminti, panaudojus kalkakmenio dumblo atliekų ir acetileno dujų balionų užpildo perdirbimo atliekų mišinį, kaip žaliavas, nustatyta, jog belitas susidarė 700 °C temperatūroje, o jo kiekis padidėjo temperatūrai didėjant.

## 2. Tiriamoji dalis

### 2.1. Naudotos medžiagos ir tyrimų metodika

#### 2.1.1. Žaliavų ir pradinių mišinių paruošimas

Darbe naudotos šios SiO<sub>2</sub> turinčios gamtinės žaliavos: Kertupio telkinio (Kauno raj.) ilitinis molis, UAB Granitas granito apdorojimo atsijos (Kaunas), UAB Matuizų dujų silikatas (Varėnos raj.) akytojo autoklavinio betono atlieka ir AB Anykščių kvarcas flutuotas kvarcinis smėlis (Anykščiai). CaO turinčios gamtinės žaliavos: Karpėnų telkinio (Naujoji Akmenė, Lietuva) klintis, Juodžių telkinio (Vilniaus raj.) kreidos mergelis ir Lhoist Bukowa Sp. (Lenkija) kalkės.

Tiriamosios žaliavos džiovykloje „Kambič S–25C“ (Slovėnija) išdžiovinamos 100 ± 1 °C temperatūroje per 24 val. iki pastovios masės, jei reikia, žiauniniu trupintuvu Fritsch 01.5030 (Vokietija) sutrupintos iki ne didesnių kaip 3 mm grūdelių ir sumaltos planetariniu–vibraciniu diskiniu malūnu „Fritsch Pulverisette 9“ (Vokietija) 800 aps./min greičiu: kvarcinis smėlis maltas 6 kartus po 5 min, granito atsijos – 5 min, Kertupio molis – 2 kartus po 5 min, autoklavinio akytojo betono atliekos – 3 kartus po 5 min. Kitos medžiagos jau buvo susmulkintos iki reikiamo smulkumo. Visos žaliavos persijotos per sietą su 80 μm dydžio akelėmis. Jų savitojo paviršiaus ploto vertės pateiktos prie detalaus kiekvienos žaliavos aprašymo.

Iš pradinių žaliavų buvo paruošti 7 mišiniai: 1) kreidos mergelio–autoklavinio akytojo betono atliekos; 2) kreidos mergelio–kvarcinio smėlio; 3) kalkių–autoklavinio akytojo betono atliekos; 4) kalkių–kvarcinio smėlio; 5) klinties–kvarcinio smėlio; 6) klinties–Kertupio molio; 7) klinties–granito apdorojimo atsijų. Visų mišinių sudėtis nusakyta moliniu santykiu CaO/SiO<sub>2</sub> lygiu 1,5. Pasverti reikiami komponentų kiekiai buvo supilti į sandarius plastikinius indus, į juos įdėti po 6 porcelianinius malimo kūnus (homogenizavimo kokybei užtikrinti) ir maišyti 2 val. (48 aps./min greičiu) įrenginiu „Turbula Type T2F“ (Šveicarija).

#### Granulių paruošimas ir degimas

Sausi mišiniai buvo užmaišyti ~20 % distiliuoto vandens, homogenizuoti ir rankomis suformuotos ~15 mm skersmens granulės, kurios 100 ± 1 °C temperatūroje džiovykloje Kambič S–25C (Slovėnija) išdžiovinamos iki pastovios masės. Jos buvo saugomos sandariuose plastikiniuose induose ir degamos oro aplinkoje 1100 °C, 1150 °C, 1200 °C ir 1250 °C temperatūroje krosnyje „Nabertherm LHT 08/16“ (Vokietija), izoterminio išlaikymo trukmė – 45 min. Išdegtos granulės agato grūstuvėje buvo susmulkintos iki ~3 mm dydžio grūdelių, kurie 950 aps./min greičiu per 6 min. sumalti planetariniu–vibraciniu diskiniu malūnu „Fritsch Pulverisette 9“ (Vokietija). Ruošiant instrumentinei analizei, milteliai persijoti per sietą su 80 μm dydžio akelėmis.

#### Bandinių formavimas

CO<sub>2</sub> aplinkoje kietėjantys bandiniai formuoti (1,0 kN/s) ir gniuždyti (1,5 kN/s greičiu) pagal EN 196–1 ir EN 12390–6 standartus, naudojant universalią bandymų mašiną FORM+TEST MEGA 10–400–50 (Vokietija). Ruošiant bandinius, išdegta rišamoji medžiaga santykiu 1:3 buvo sausai sumaišyta su CEN standartiniu smėliu EN 196–1 (Vokietija). Po to mišiniai sudrėkinti, kad vandens ir rišamosios medžiagos kiekis atitiktų santykius V/C = 0,2; 0,25; 0,3; 0,35, vėl kruopščiai išmaišyti porcelianinėje lėkštelėje ir 12,5 kN jėga 1 kN/s greičiu su 20 s išlaikymu suformuoti Ø36×36 ± 1 mm dydžio

cilindrai. Suformuoti bandiniai buvo pasverti (masės pokyčiui po karbonizacijos įvertinti) ir iš karto sudėti į autoklavą (kad neapdžiūtų).

### **Bandinių kietinimas**

Karbonizacijos procesas vykdytas „Parr Instruments“ (JAV) autoklave (modelis 4555), kurio maksimalus darbinis slėgis yra 131 bar, temperatūros intervalas – 10–350 °C, tūris – 18,75 l. Prieš kietinimą, autoklavas 2 kartus buvo užpildomas CO<sub>2</sub> dujomis iki 2 bar, kurios iškart buvo išleidžiamos iki atmosferinio slėgio, kad iš reaktoriaus pašalinti visą orą. Eksperimento metu reaktoriui buvo pildomas 99,9 % koncentracijos CO<sub>2</sub> dujomis 2,5 bar/min greičiu iki reikiamos vertės. Pasibaigus nustatytai išlaikymo trukmei, dujos buvo išleidžiamos tuo pačiu greičiu.

Suformuoti bandiniai kietinti autoklave, apdorojant 25; 35; 45; 55 ir 65 °C temperatūroje esant 15 bar anglies dioksido (CO<sub>2</sub>) slėgiui. Karbonizacijos izoterminio išlaikymo trukmė atitinkamai 4; 8; 16; 24; 48 ir 72 val. Po kietinimo bandiniai buvo pasverti ir jiems esant dar drėgnoje būsenoje, nustatomas stipris gniuždant. Kiekvieno eksperimento metu tirti ne mažiau kaip 4 bandiniai. Iš kiekvienos serijos vieno bandinio buvo paimtas ~10 g masės mėginys, išdžiovintas 100 ±1 °C temperatūroje iki pastovios masės, sutrintas agato grūstuvėje, persijotas per sietą su 80 μm dydžio akelėmis ir ištirtas instrumentinės analizės metodais.

#### **2.1.2. Analizės metodai**

##### **Rentgeno spinduliuotės difrakcinė analizė**

RSDA atlikta difraktometru BRUKER AXS D8 ADVANCE (Bruker AXS GmbH, Karlsruhe, Vokietija). Naudota: spinduliuotė – CuK $\alpha$ , filtras – Ni, detektoriaus judėjimo žingsnis 0,02 °, intensyvumo matavimo trukmė žingsnyje – 0,5 s, antodinė įtampa U<sub>a</sub> = 40 kV, srovės stipris I = 40 mA. Rentgeno difrakcinės analizės matavimų tikslumas  $2\theta = 0,01^\circ$ . Difrakcinės kreivės užrašytos  $2\theta = 2\div 60^\circ$  intervale, skenavimo greitis 6 ° min<sup>-1</sup> naudojant dvigubą  $2\theta/\theta$  skenavimą.

Kiekybinei junginių daliai medžiagoje nustatyti, RSDA analizę papildėme Rietveldo patikslinimu. Amorfinės fazės kiekybiniam nustatymui į mėginį įmaišėme vidinio standarto, 10 % ZnO. Rietveld analizei bandiniai sumalti, kad praeitų per sietą 32 μm dydžio akelėmis. Tyrimas atliktas naudojant Diffrac.Topas 4.2 programinę įrangą, kuri apskaičiavo teorinį difrakcijos profilį (mažiausių kvadratų metodu) ir rezultatus palyginome su užfiksuotos difrakcinės kreivės profiliu.

##### **Rentgeno spinduliuotės fluorescencinė analizė**

Elementinė medžiagų sudėtis buvo nustatyta spektrometru „Bruker X-ray S8 Tiger WD“ (Bruker AXS GmbH, Karlsruhe, Vokietija). Naudota: Rh vamzdelis su energija iki 60 keV. Iš miltelių 20 MPa slėgiu supresuotos 38 mm skersmens tabletės buvo tiriamos helio aplinkoje ir gauti duomenys išanalizuoti naudojant „Spectra Plus Quant Express“ programinę įrangą. Elementinė sudėtis taip pat buvo perskaičiuota į oksidinę.

##### **Vienalaikė terminė analizė**

Tyrimai atlikti LINSEIS STA PT1600 (Linseis Messgeraete GmbH, Selbas, Vokietija) terminiu analizatoriumi. DSK–TGA parametrai: temperatūros didinimo greitis – 10 °C/min, temperatūros

intervalas – 30–1000 °C, etalonas – tuščias Pt–10 wt % Rh tiglio, keraminiai bandinių laikikliai, atmosfera krosnyje – azotas. Matavimų tikslumas ±3 °C.

### **Medžiagų granulimetrinės sudėties nustatymas**

Tiriamųjų medžiagų granulimetrinė sudėtis nustatyta dalelių dydžio analizatoriumi „Cilas 1090 LD“ (Cilas, Orleanas, Prancūzija) sausuoju būdu, intervale 0,01–500 μm. Dispersinė fazė – suslėgtas oras (2,5 bar), kietųjų dalelių pasiskirstymas oro sraute – 12–15 %, matavimo trukmė – 15 s. Iš gautų duomenų taip pat buvo apskaičiuotas medžiagų savitojo paviršiaus plotas.

### **Miltelių savitojo paviršiaus ploto nustatymas**

Savitasis paviršiaus plotas buvo nustatytas Bleino metodu naudojant elektroninį oro pralaidumo aparatą CE091 (Toni Technik Baustoff GmbH, Berlynas, Vokietija).

### **Tankio nustatymas**

Medžiagų tankis buvo nustatytas piknometru Ultrapyc 1200e (Quantachrome Instruments, Boynton Beach, USA)

### **Kaitmenų nustatymas**

Analitinėmis svarstyklėmis pasverti iškaitinti tušti tigliai, tuomet į juos įberta ~1 g tiriamų medžiagų ir tigliai vėl pasverti. Bandiniai sudėti į krosnį ir joje temperatūra iki 1000 °C pakelta per 120 min. Izoterminio išlaikymo trukmė – 30 min. Eksikatoriuje ataušinti tigliai vėl pasverti. Kaitmenys apskaičiuoti pagal formulę:

$$k = \frac{(m - m_1)}{m} \cdot 100 \%;$$

čia: m – pradinė bandinio masė, g; m<sub>1</sub> – bandinio masė po kaitinimo, g

### **FT–IR spektrinė analizė**

Analizė atlikta spektrometru „Perkin Elmer FT–IR System“. Jai naudota vakuuminėje presformoje supresuota tabletė (1 mg medžiagos sumaišytas su 200 mg KBr). Tirta infraraudonojo spektro pagrindiniame diapazone nuo 4000 iki 400 cm<sup>-1</sup>.

### **Skenuojamoji elektroninė mikroskopija**

Bandinių paviršiaus struktūra ir elementinė sudėtis buvo tiriama SEM–EDS metodu, naudojant skenuojantį elektroninį mikroskopą Helios Nanolab 650 (FEI) su energijų dispersijos rentgeno spindulių spektrometru (Oxford Instruments, Xmax 20 mm<sup>2</sup> detektorius, INCA 4.15 programinė įranga). Paviršiaus vaizdas (antriniai elektronai), elementinė sudėtis bei elementų pasiskirstymo žemėlapiai gauti esant 15 kV greitinančiai įtampai bei 1,6 nA srovei.

## **2.2. Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas**

### **2.2.1. Medžiagų paruošimas ir analizė**

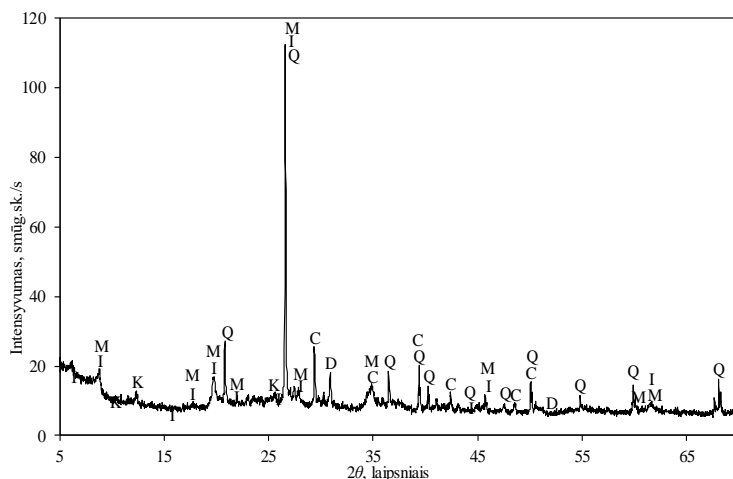
**Kertupio telkinio ilitinis molis** pasirinktas kaip galimas rišamosios medžiagos sintezei reikalingo silicio dioksido (SiO<sub>2</sub>) šaltinis. Be to, ilitinio molio atsargos Lietuvos teritorijoje yra labai didelės ir

pritaikius jas bevandenių kalcio silikatų sintezei, būtų išspręstas žaliavų klausimas. Molis džiovintas 24 val.  $100 \pm 1$  °C temperatūroje ir sumaltas iki savitojo paviršiaus ploto  $S_{sav.} = 481,3 \text{ m}^2/\text{kg}$ ; kaitmenys – 13,66 %. Kertupio telkinio molio cheminė sudėtis pateikta 3 lentelėje. Matome, kad sintezei reikalingo  $\text{SiO}_2$  žaliavoje yra daugiausia, 46,6 %, tačiau didelis ir  $\text{Al}_2\text{O}_3$  kiekis – 15,2 %, o  $\text{CaO}$  randama 8,6 %. Kitų oksidų kiekiai yra nedideli ir jų suma neviršija 5 %.

3 lentelė. Kertupio telkinio molio oksidinė sudėtis, masės %

$\text{SiO}_2$	$\text{CaO}$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{MgO}$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{SO}_3$	Kiti	K.n.
46,6	8,60	15,20	4,51	0,50	3,42	7,05	0,11	0,35	13,66

Atlikus Kertupio molio rentgeno spinduliuotės difrakcinę analizę (2 pav.), nustatyta, kad minėtoje žaliavoje vyrauja kvarcas ( $\text{SiO}_2$ ) (PDF Nr. 04-046-1045;  $d = 0,425; 0,344; 0,245; 0,181 \text{ nm}$ ) smėlio pavidale. Iš molio mineralų didžiausio intensyvumo smailės yra būdingos žėručių grupės mineralams – ilitui ( $(\text{K},\text{H}_3\text{O})\text{Al}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$ ) (PDF Nr. 00-026-0911;  $d = 1; 0,502; 0,334; 0,200 \text{ nm}$ ) ir hidromuskovitui ( $(\text{K},\text{Al},\text{V})_2(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ) (PDF Nr. 00-019-0814;  $d = 0,997; 0,448; 0,334; 0,256; 0,164; 0,150 \text{ nm}$ ). Jie priklauso Interlayer-deficient micas grupei – tai didelio dispersiškumo laipsnio žėručiai su kintamu katijonų ir vandens kiekiu, neoficialiai dar vadinami „molio žėručiais“. Kadangi šiuose mineraluose yra flusuojančio elemento kalio ir priklauso lengvai lydžių molijų grupei, galima tikėtis, kad sintetamos rišamosios medžiagos sukepimo temperatūra bus pakankamai žema. Antrasis molio mineralas – kaolinitas ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ) (PDF Nr. 00-058-2004;  $d = 0,717; 0,358; 0,238; 0,234 \text{ nm}$ ). Jis padidina molijų atsparumo ugniai temperatūrą ir praplečia jų sukepimo intervalą, tačiau, remiantis cheminės analizės rezultatais (3 lentelė), jo Kertupio molyje nėra daug (15,20 %)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , todėl reikšmingos įtakos degimo temperatūrai neturės.

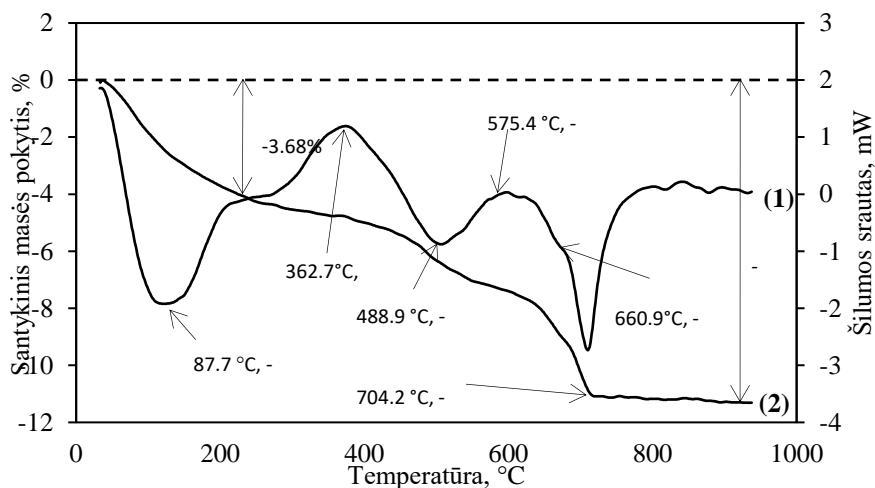


2pav. Kertupio molio RSDA kreivė. Žymenys: C – kalcitas; D – dolomitas; I – ilitas; K – kaolinitas; M – muskovitas; Q – kvarcas

Iš karbonatų aptinkami kalcitas (PDF Nr. 00-047-1743;  $d = 0,385; 0,303; 0,249; 0,2,28; 0,191; 0,187 \text{ nm}$ ) ir dolomitas ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ) (PDF Nr. 00-036-0426;  $d = 0,288; 0,219; 0,178 \text{ nm}$ ). Rankonito sintezei jie naudingi kaip dalinis  $\text{CaO}$  šaltinis.

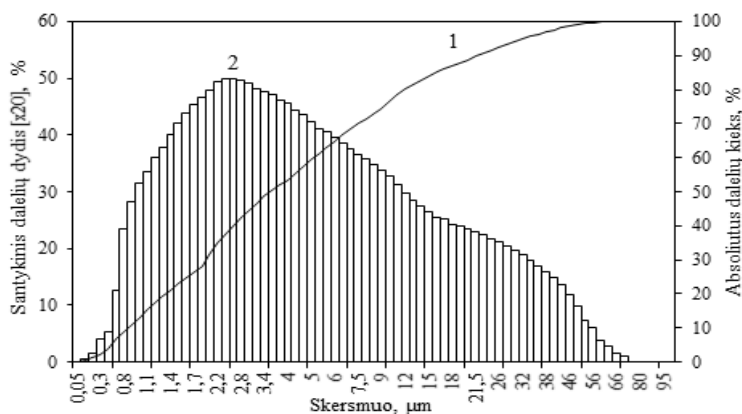
Atlikus Kertupio molio vienalaikę terminę analizę (3 pav.), DSK kreivėje 50–150 °C temperatūroje matomas endoterminis virsmas, kurio metu pašalinamai molio absorbuoti vandens likučiai. Vykstant laisvo vandens pašalinimui, TGA kreivėje 50–170 °C laipsnių temperatūros intervale bandinio masė sumažėja 3,68 %. 230–380 °C temperatūros intervale vykstanti egzoterminė reakcija parodo, jog

išdega molyje esančios organinės priemaišos. 440–560 °C temperatūros intervale molio mineralai netenka chemiškai sujungto ir kristalinio vandens. 575 °C temperatūroje vyksta β-kvarco polimorfinis perėjimas į α-kvarcą, tai parodo, jog molyje yra laisvo SiO<sub>2</sub>. ~660 °C esantis endoterminis efektas nusako, kad molyje yra nedidelis MgCO<sub>3</sub> kiekis. 670–720 °C temperatūros intervale palaipsniui skyla kalcitas, masės nuostoliai yra 3,43 %. Taigi, Kertupio molyje CaCO<sub>3</sub> yra nedaug, 7,80 %, o tai rodo, kad žaliavoje esantis CaO maždaug vienodais kiekiais įeina į kalcito ir kalcio silikatų/aluminatų sudėtį.



3 pav. Kertupio molio VTA kreivės: (1) – TGA, (2) – DSK

Remiantis Kertupio molio granulimetrinės analizės kreivėmis (4 pav.) nustatyta, kad tiriamojoje medžiagoje yra 10 % dalelių, kurių skersmuo yra iki 0,86 μm, 50 % – iki 3,56 μm ir 90 % – iki 21,92 μm, o vidutinis visų dalelių skersmuo – 7,89 μm.



4 pav. Kertupio telkinio molio granulimetrinė sudėtis: 1 – absoliutus dalelių kiekis 2 – santykinis dalelių kiekis

Pagal molių granulimetrijai būdingas frakcijas: <2 μm (molingoji substancija) – 32,8 %; 2–20 μm (dulkės) – 56,9 %; 20–63 μm (smulkus smėlis) – 6,7 %, >63 μm (vidutinio stambumo smėlis) – 3,6 %. Pagal dalelių stambumą molis priklauso dispersiškų molių grupei, nes smulkesnių nei 10 μm dalelių yra 74,5 %.

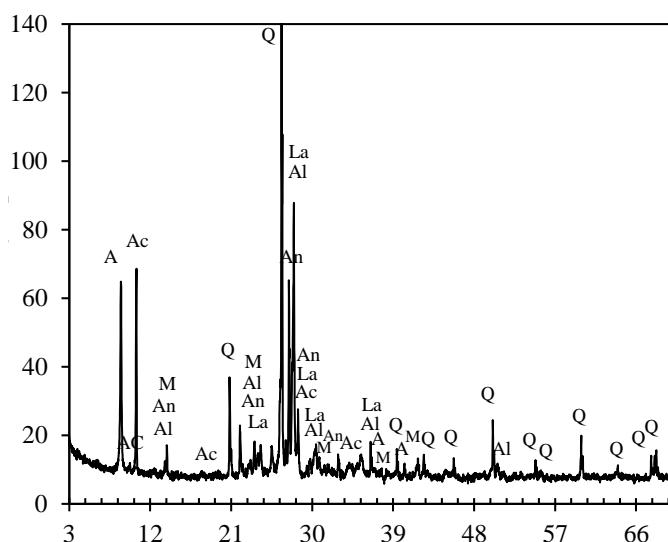
**Granito apdorojimo atsijos** yra sintezei atlikti reikalingo silicio dioksido (SiO<sub>2</sub>) šaltinis. Žaliava džiovinta 24 val. 100 ± 1 °C temperatūroje ir sumalta iki savitojo paviršiaus ploto  $S_{sav.} = 671,8 \text{ m}^2/\text{kg}$ ; kaitmenys – 4,35 %. Granito atsijų cheminė sudėtis pateikta 4 lentelėje. Matome, kad sintezei

reikalingo SiO<sub>2</sub> žaliavoje yra daugiausia 56,96 %, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 14,75 %, o CaO randama 4,02 %. Kitų oksidų kiekiai yra nedideli ir jų suma neviršija 7 %.

4 lentelė. Granito apdorojimo atsijų oksidinė sudėtis, masės %

SiO <sub>2</sub>	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>	Kiti	K.n.
56,96	4,02	14,75	3,93	3,33	2,76	6,85	0,20	2,85*	4,35

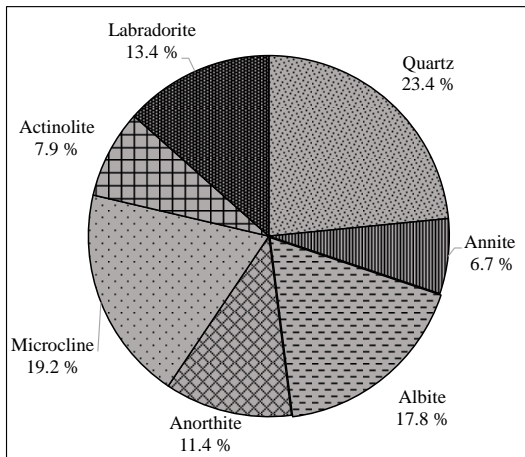
Rentgeno spindulių difrakcinė analizė (5 pav.) rodo vieną silicio dioksido kristalinę modifikaciją: kvarcą. Kiti identifikuoti mineralai pateikiami atsitiktine tvarka. Anitas KFe<sub>3</sub>AlSi<sub>3</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub> (PDF Nr. 00-002-0045; atstumas tarp plokštumų d = 1,01; 0,337; 0,266; 0,218; 0,118 nm) – filosilikatinis mineralas iš žėručio šeimos. Albitas NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub> (PDF Nr. 00-009-0466; d = 0,639; 0,403; 0,378; 0,368; 0,351; 0,319 nm) ir anortitas CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (PDF Nr. 00-009-0466 d = 0,364; 0,347; 0,321; nm) – lauko špatų klasės plagioklazo grupės mineralai. Aktinolitas K<sub>0.01</sub>Na<sub>0.05</sub>Ca<sub>1.9</sub>Mg<sub>3.4</sub>Mn<sub>0.1</sub>Fe<sub>1.5</sub>Al<sub>0.2</sub>Si<sub>7.9</sub>O<sub>22.1</sub>(OH)<sub>1.9</sub> (PDF Nr. 04-013-2277; d = 0.906; 0.845; 0.489; 0.313; 0.244 nm) – amfibolių klasės mineralas. Labradoritas Ca<sub>0,52</sub>Na<sub>0,48</sub>(Si, Al)<sub>4</sub>O<sub>8</sub> (PDF Nr. 05-001-0013; d = 0,644; 0,404; 0,374; 0,363; 0,336; 0,322; 0,318; 0,242) – feldšpatinis mineralas. Mikroklinas (K<sub>0.95</sub>Na<sub>0.05</sub>)AlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub> (PDF Nr. 01-084-1455; d = 0.422; 0.383; 0.336; 0.329 nm) – vienas iš magminių uolienų šeimos mineralų.



5 pav. Granito atsijų RSDA kreivė. Žymenys: A – anitas, Ac – aktinolitas, An – anortitas, Al – albitas, La – labradoritas, M – mikroklinas, Q – kvarcas

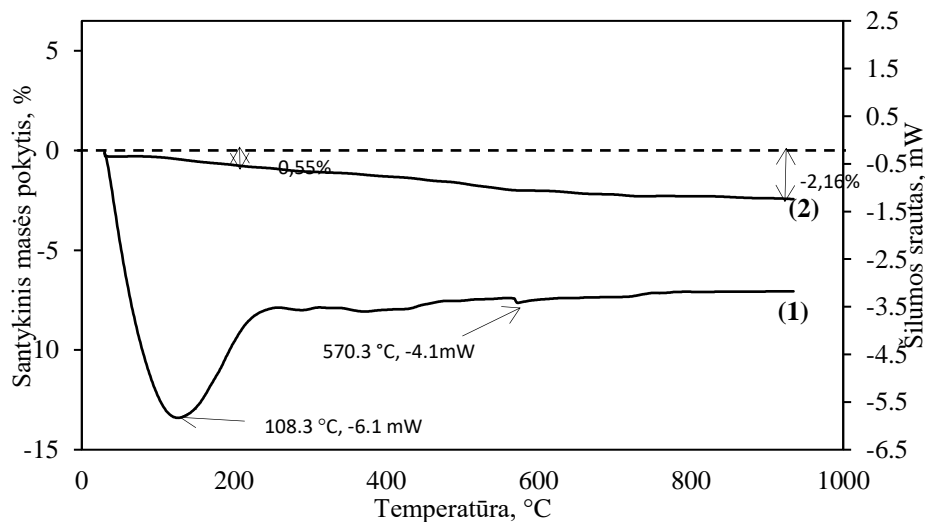
Taip pat galima paminėti, kad RSDA kreivėje nenustatytas kalcitas, nors cheminės analizės duomenys rodo, kad granito atsijose yra 3,95 % CaO. Tai galima paaiškinti tuo, kad šis nedidelis Ca<sup>+2</sup> jonų kiekis yra pasiskirstęs kituose granito mineraluose – aktinolite, anortite ir labradorite.

Rietveldo kiekybinė analizė parodė (6 pav.), kad granito atsijų didžiąją dalį (23,4 %) sudaro kvarcas. Daugelio kitų komponentų kiekiai taip pat yra pakankamai dideli: mikroklinas – 19,2 %; albitas – 17,8 %; labradorito – 13,4 %; anortito – 11,4 %. Taigi, granito atsijų mineralinė sudėtis yra daugiakomponentė – iš tokių žaliavų susintetinti tikslinius, apibrėžtos cheminės struktūros junginius paprastai yra sudėtinga.



6 pav. Rietveldo kiekybinės mineralinės sudėties diagrama

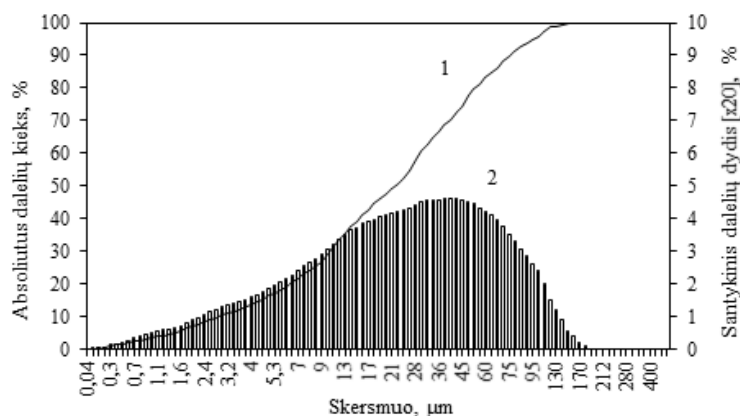
Atlikus granito atsijų vienalaikę terminę analizę, nustatyta, kad DSK kreivėje 50–190 °C temperatūroje matomas endoterminis efektas (7 pav.), susijęs su laisvojo vandens pasišalinimu. Bet jo yra nedaug, nes TGA kreivėje bandinio masė sumažėjo tik 0,55 %. 570 °C temperatūroje vyksta endoterminė  $\beta$ - kvarco virsmo reakcija į  $\alpha$ - kvarcą, tai parodo, jog molyje yra laisvo  $\text{SiO}_2$ . Jokie kiti pokyčiai granito atsijas kaitinant iki 1000 °C temperatūros nevyksta. Bendri masės nuostoliai – 2,16 %.



7 pav. Granito atsijų VTA kreivės: (1) – TGA, (2) – DSK.

Remiantis granito atsijų granulimetrinės analizės kreivėmis (8 pav.) nustatyta, kad tiriamojoje medžiagoje yra 10 % dalelių, kurių skersmuo yra iki 2,88  $\mu\text{m}$ , 50 % – iki 21,58  $\mu\text{m}$  ir 90 % – iki 76,19  $\mu\text{m}$ , o vidutinis visų dalelių skersmuo – 31,73  $\mu\text{m}$ . Tokia sudėtis pasirinkta, nes smulkiau malant granito atsijas dėl jų kietumo labai išauga energijos sąnaudas ir tikintis, kad ši žaliava dėl didelio šarmų kiekio bus pakankamai reakinga degimo aukštoje temperatūroje metu.





8 pav. Granito atsijų granulimetrinė sudėtis: 1– absoliutus dalelių kiekis; 2– santykinis dalelių kiekis

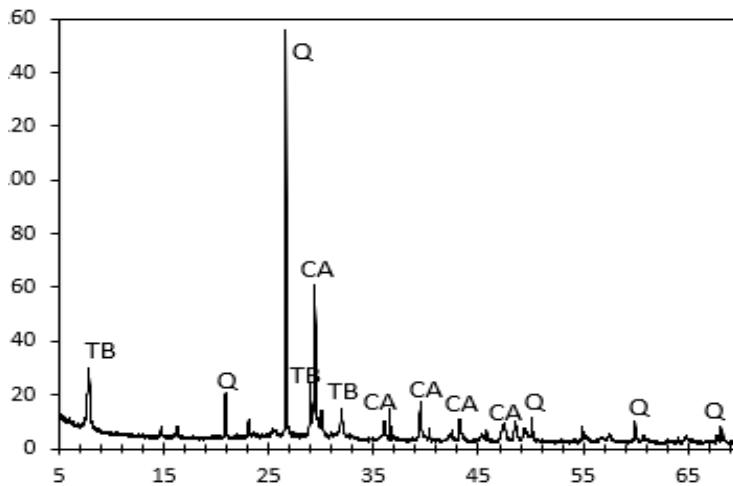
**Autoklavinio akytojo betono (AAB) atliekos** susidaro šių technologinių operacijų metu: 1) suformuotas masyvas pjaustymo linijoje vežamas pro šoninio pjaustymo mašiną, kurioje apipjaustomi masyvo šonai; 2) įlaidų ir išėmų pjaustymo mašinoje išpjaunamos įlaidos ir šonai; 3) horizontalaus pjaustymo mašinoje masyvas supjaustomas horizontaliai; 4) skersinio pjaustymo mašinoje masyvas supjaustomas skersai ir su paėmimo kišenėlių pjaustymo mašina išfrezuojamos kišenėlės; 5) skersinio pjaustymo mašinoje nuo masyvo nuimamas kaupas. Šios atliekos grąžinamos į gamybą. Tačiau technologiškai yra užprogramuotas ir atliekų susidarymas po hidroterminio apdoravimo, t. y. kiekvieno kietinamo masyvo ( $5,2 \text{ m}^3$ ) dugne atpjaunamas  $6000 \times 60 \times 5 \text{ mm}$  padas ( $0,18 \text{ m}^3$  arba  $\sim 3,5\%$  nuo gaminamos produkcijos kiekio), kuris yra išmetamas, nes šią masę reikia papildomai apdoroti, norint panaudoti kaip antrinę žaliavą. Be to, dar  $\sim 2,5\%$  gaunama gamybos broko. Taigi, bendras nepanaudojamų atliekų kiekis yra  $\sim 6\%$  nuo pagamintos produkcijos kiekio.

Autoklavinio akytojo betono atliekos yra sintezei atlikti reikalingo silicio dioksido ( $\text{SiO}_2$ ) bei kalcio oksido ( $\text{CaO}$ ) šaltinis. Žaliava džiovinta  $24 \text{ val. } 100 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$  temperatūroje ir sumalta iki savitojo paviršiaus ploto  $S_{sav.} = 718,7 \text{ m}^2/\text{kg}$ ; kaitmenys –  $13,96 \%$ . AAB atliekos cheminės sudėties duomenys pateikti 5 lentelėje. Matome, kad sintezei reikalingo  $\text{SiO}_2$  žaliavoje yra daugiausia  $41,3 \%$ , tačiau didelis ir  $\text{CaO}$  kiekis, kuris sudaro  $33,8 \%$ . Kitų oksidų kiekiai yra nedideli ir jų suma neviršija  $4 \%$ .

5 lentelė. Autoklavinio akytojo betono atliekų oksidinė sudėtis, masės %

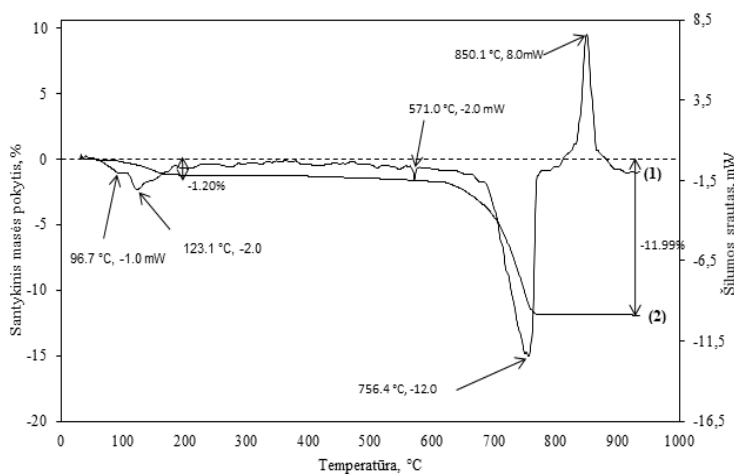
$\text{SiO}_2$	$\text{CaO}$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{MgO}$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{SO}_3$	Kiti	K.n.
41,3	33,8	2,86	0,94	0,27	1,14	1,49	3,76	0,47	13,96

Rentgeno spindulių difrakcinė analizė (9 pav.) rodo, kad AAB atliekose lieka nesureagavusio kvarco ir kalcito. Dalis karbonatų buvo įmaišyta su žaliavomis, o dalis susidarė atliekas sandėliuojant, nes jose visuomet yra pusiau kristalinių C–S–H(I) tipo kalcio hidrosilikatų, kurie nėra atsparūs  $\text{CO}_2$  poveikiui. Mūsų tyrimams tai neigiamos įtakos neturės, nes rišamoji medžiaga bus degama aukštesnėje kaip  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  temperatūroje ir kalcitas suskils į  $\text{CO}_2$  ir rankinito sintezei reikalingą  $\text{CaO}$ . Taip pat matome, kad AAB atliekose susidarė pakankamai daug  $1.13 \text{ nm}$  tobermorito (PDF Nr. 04-011-0271;  $d = 1.133; 0.548; 0.308; 0.298; 0.282; 0.184 \text{ nm}$ ). Šis junginys didžiąja dalimi nulemia autoklavinio akytojo betono stiprumo ir kitas eksploatacines savybes. Kaitinamas  $820\text{--}850 \text{ }^\circ\text{C}$  temperatūroje jis pereina į vienbazį kalcio silikatą – volastonitą, o aukštesnėje temperatūroje, prijungdamas papildomą  $\text{CaO}$  kiekį, gali sudaryti ir didesnio baziškumo junginius.



9 pav. Autoklavinio akytojo betono atliekų RSDA kreivė.  
Žymenys: CA – kalцитas, TB – tobermoritas, Q – kvarcas

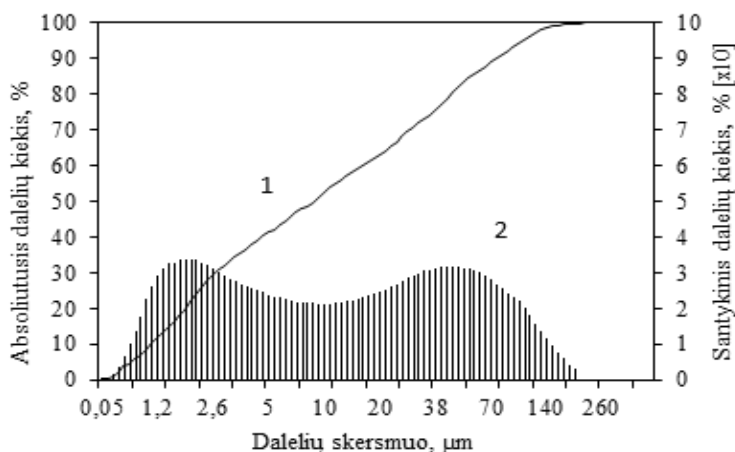
Atlikus AAB atliekos vienalaikę terminę analizę (10 pav.), nustatyta, kad iki 100 °C temperatūros iš jos pašalinamas absorbuoto (laisvojo) vandens likučiai (endoterminis efektas DSK kreivėje ~97 °C temperatūroje). Endoterminis efektas ~123 °C temperatūroje parodo, kad atliekoje yra hidroterminio apdorojimo metu susidariusių pusiau kristalinių C–S–H(I) tipo kalčio hidrosilikatų. Tačiau jų kiekis yra nedidelis, nes masės nuostoliai 100–180 °C temperatūros intervale yra tik 1,20 %. 571 °C temperatūroje vyksta endoterminė β–kvarco virsmo reakcija į α–kvarcą, tai parodo, jog žaliavoje yra laisvo SiO<sub>2</sub>. ~750 °C temperatūroje skyla karbonatai – tiek įmaišyti su žaliavomis, tiek C–S–H(I) ir 1,13 nm tobermoritui reaguojant su CO<sub>2</sub>.



10 pav. Autoklavinio akytojo betono atliekų VTA kreivės: (1) – TGA, (2) – DSK.

Masės nuostoliai 700 – 770 °C temperatūros intervale yra 10,08 %. Tai reiškia, kad AAB atliekoje yra 22,91 % kalcito CaCO<sub>3</sub>. Egzoterminis efektas ~850 °C temperatūroje parodo, kad susidaro volastonitas CaO·SiO<sub>2</sub>, nes į jį persigrupuoja kalčio hidrosilikatai, o taip pat kalcito skilimo metu susidaręs laisvas CaO reaguoja su SiO<sub>2</sub>.

Remiantis AAB atliekos granulimetrinės analizės kreivėmis (11 pav.) nustatyta, kad tiriamojoje medžiagoje yra 10 % dalelių, kurių skersmuo yra iki 1,19 μm, 50 % – iki 9,29 μm ir 90 % – iki 79,07 μm, o vidutinis visų dalelių skersmuo – 27,01 μm. Savitasis paviršiaus plotas – 397 m<sup>2</sup>/kg. Atkreipia dėmesį, kad AAB atliekoje yra dvi vyraujančios dalelių frakcijos: ~1–10 μm ir ~20–70 μm. Manome, kad smulkesniąją daugiausia sudaro reakcijos produktai, o stambesniąją – nesureagavusio kvarco grūdėliai, nes jie yra labai kieti ir sunkiai malasi.



11 pav. Autoklavinio akytojo betono atliekos granulimetrinė sudėtis: 1 – absoliutus dalelių kiekis; 2 – santykinis dalelių kiekis

**Kvarcinis smėlis** yra sintezei atlikti reikalingo silicio dioksido ( $\text{SiO}_2$ ) šaltinis. Žaliava džiovinta 24 val.  $100 \pm 1$  °C temperatūroje ir sumalta iki savitojo paviršiaus ploto  $S_{sav.} = 523 \text{ m}^2/\text{kg}$ ; kaitmenys – 0,24%. Smėlio cheminės sudėties duomenys pateikti 6 lentelėje. Žaliava yra beveik gryna, nes  $\text{SiO}_2$  kiekis yra 99,5 %, o priemaišų kiekis neviršija 0,5 %.

6 lentelė. Kvarcinio smėlio oksidinė sudėtis, masės %

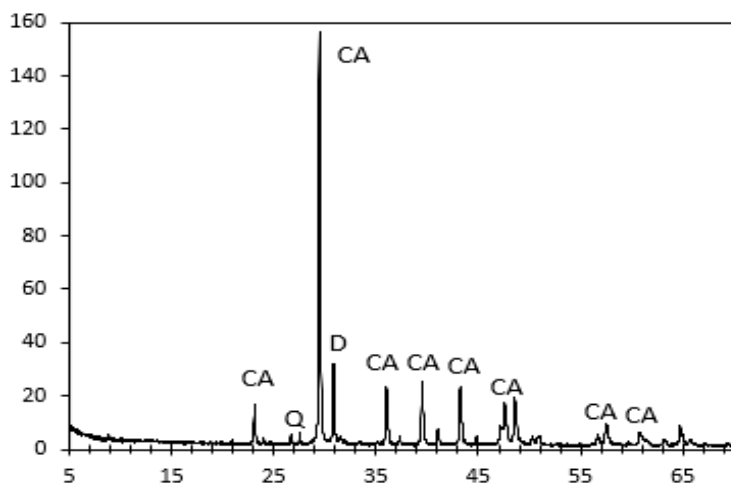
$\text{SiO}_2$	Kiti	K.n.
99,5	0,26	0,24

Klintis yra sintezei atlikti reikalingo kalcio oksido ( $\text{CaO}$ ) šaltinis. Žaliava džiovinta 24 val.  $100 \pm 1$  °C temperatūroje ir sumalta iki savitojo paviršiaus ploto  $S_{sav.} = 547 \text{ m}^2/\text{kg}$ ; kaitmenys – 43,26 %. Cheminės sudėties duomenys pateikti 7 lentelėje. Matome, kad sintezei reikalingo  $\text{CaO}$  žaliavoje yra daugiausia, 47,95 %.  $\text{MgO}$ , kuris įeina į kito karbonato, dolomito sudėtį, kiekis yra saikingas, beveik 4%. Kitų oksidų kiekis neviršija 1 %, t. y. klintis yra pakankamai gryna.

7 lentelė. Klinties oksidinė sudėtis, masės %

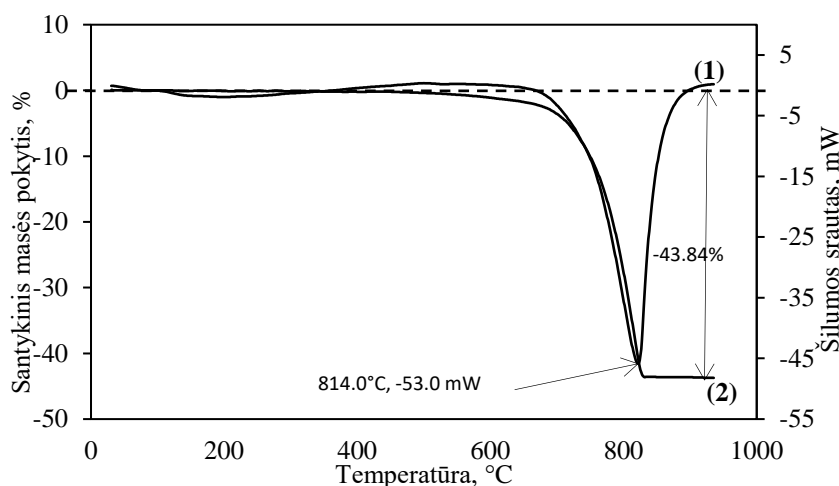
$\text{SiO}_2$	$\text{CaO}$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{MgO}$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{SO}_3$	Kiti	K.n.
2,02	47,95	0,71	0,17	–	3,94	1,15	0,23	0,57	43,26

Rentgeno spindulių difrakcinė analizė (12 pav.) rodo, kad klintyje vyrauja kalcitas  $\text{CaCO}_3$ . Be jo, žaliavoje yra ir kito karbonato – dolomito  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ , o taip pat ir nedidelis kiekis kvarco.



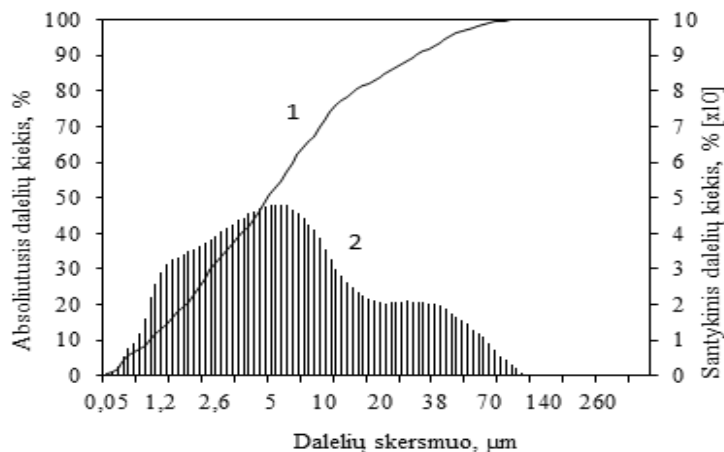
12 pav. Klinties RSDA kreivė.  
Žymenys: CA – kalcitas, D – dolomitas, Q – kvarcas

Atlikus klinties viena laikę terminę analizę (13 pav.), nustatyta, kad DSK kreivėje 50–120 °C temperatūroje nežymiai sumažėja bandinio masė, nes iš klinties pašalinami laisvojo vandens likučiai. 814 °C temperatūroje vyksta  $\text{CaCO}_3$  disociacijos reakcija. Masės nuostoliai 730–820 °C temperatūros intervale yra 41,97 %. Perskaičiavus gauname, kad žaliavoje yra 95,4 % ( $\text{CaCO}_3 + \text{MgCO}_3$ ) arba 53,4 % ( $\text{CaO} + \text{MgO}$ ). Tai gerai koreliuoja su cheminės analizės rezultatais (7 lentelė).



13 pav. Klinties VTA kreivės:  
(1) – TGA, (2) – DSK.

Remiantis klinties granulimetrinės analizės kreivėmis (14 pav.) nustatyta, kad tiriamojoje medžiagoje yra 10 % dalelių, kurių skersmuo yra iki 1,10  $\mu\text{m}$ , 50 % – iki 5,16  $\mu\text{m}$  ir 90 % – iki 33,07  $\mu\text{m}$ , o vidutinis visų dalelių skersmuo – 11,47  $\mu\text{m}$ . Savitasis paviršiaus plotas – 525  $\text{m}^2/\text{kg}$ . Įvertinant tai, kad degimo metu dėl  $\text{CO}_2$  išsiskyrimo klinties masė sumažės beveik dvigubai ir dalelės susitrauks, tai tokio dispersiškumo klintis yra tinkama aukšta temperatūrinei kalcio silikatų sintezei.



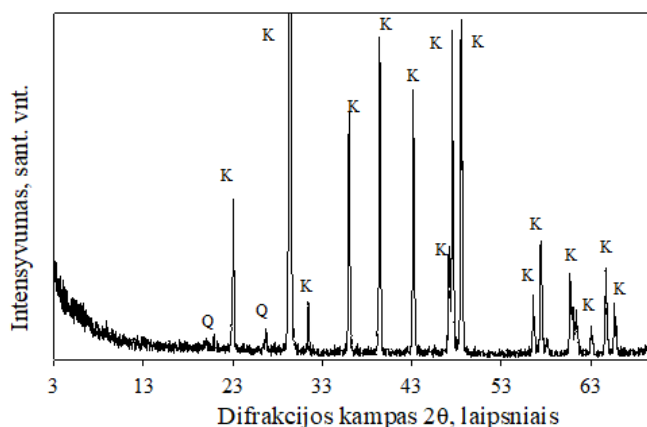
14 pav. Klinties granulimetrinė sudėtis: 1 – absoliutus dalelių kiekis; 2 – santykinis dalelių kiekis

**Kreidos mergelis** yra sintezei atlikti reikalingo kalcio oksido (CaO) šaltinis. Žaliava džiovinta 24 val.  $100 \pm 1$  °C temperatūroje ir sumalta iki savitojo paviršiaus ploto  $S_{sav.} = 970 \text{ m}^2/\text{kg}$ ; kaitmenys – 41,99 %. Cheminės sudėties duomenys pateikti 8 lentelėje. Matome, kad sintezei reikalingo CaO žaliavoje yra daugiausia, 51,87 %, o priemaišų kiekiai neviršija 4%. Įvertinus, kad kreidos mergelis yra gerokai minkštesnė uoliena, nei klintis ir jai sumalti reikalingos mažesnės energijos sąnaudos, galima teigti, kad Juodžių telkinio kreidos mergelis yra perspektyvi žaliava rankinito sintezei.

8 lentelė. Kreidos mergelio oksidinė sudėtis, masės %

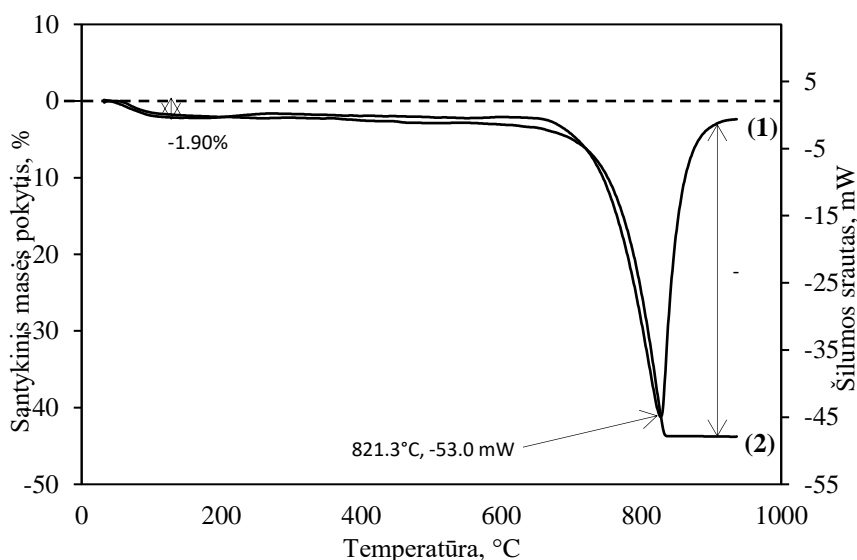
SiO <sub>2</sub>	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>	Kiti	K.n.
3,72	51,87	0,87	0,12	–	0,29	0,42	0,10	0,62	41,99

Kreidos mergelio rentgeno spinduliuotės difrakcinė analizė (15 pav.) patvirtino cheminės analizės duomenis – žaliavoje vyrauja CaCO<sub>3</sub> ir yra nedidelis kvarco priemaišų kiekis.



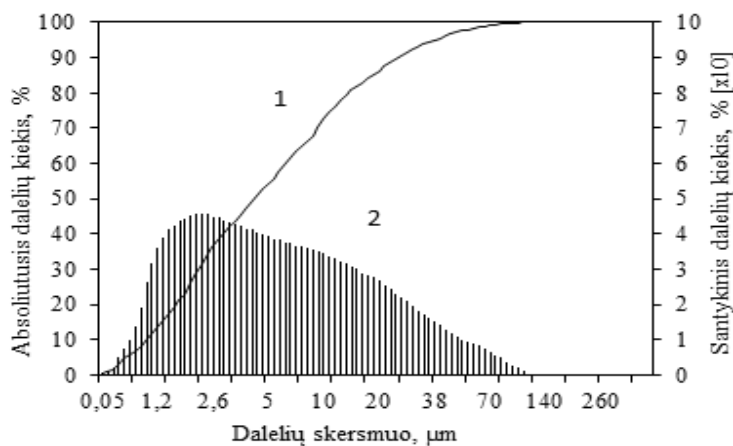
15 pav. Kreidos mergelio RSDA kreivė. Žymenys: K – kalcitas; Q – kvarcas

Atlikus kreidos mergelio vienalaikę terminę analizę (16 pav.), nustatyta, kad 50–120 °C temperatūros intervale pašalinamas absorbuotas laisvasis vanduo (1,90 %). 814 °C temperatūroje vyksta CaCO<sub>3</sub> disociacijos reakcija. Masės nuostoliai 755–835 °C temperatūros intervale yra 40,20 %. Perskaičius gauname, kad žaliavoje yra 51,16 % CaO. Tai gerai koreliuoja su cheminės analizės rezultatais (8 lentelė).



16 pav. Kreidos mergelio VTA kreivės: (1) – TGA, (2) – DSK.

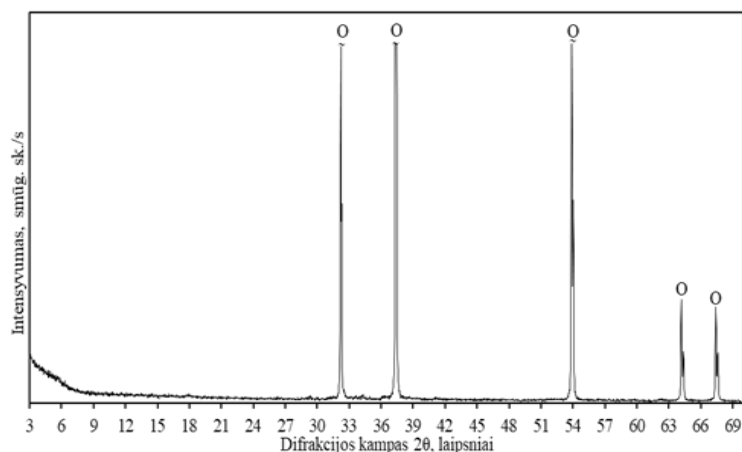
Remiantis kreidos mergelio granulimetrinės analizės kreivėmis (17 pav.) nustatyta, kad tiriamojoje medžiagoje yra 10 % dalelių, kurių skersmuo yra iki 1,03  $\mu\text{m}$ , 50 % – iki 4,50  $\mu\text{m}$  ir 90 % – iki 27,05  $\mu\text{m}$ , o vidutinis visų dalelių skersmuo – 10,29  $\mu\text{m}$ . Savitasis paviršiaus plotas – 490  $\text{m}^2/\text{kg}$ . Atkreipia dėmesį tai, kad ši žaliava yra praktiškai vienfrakcinė – vyrauja 2–20  $\mu\text{m}$  dydžio dalelės. Juodžiu telkinio kreidos mergelis turėtų puikiai tikti kalcio silikatų sintezei, nes yra ganėtinai švarus, užterštas tik minimaliu priemaišų kiekiu, lengvai malamas ir labai dispersiškas. Deja, yra viena problema – šis karjeras pastarąjį dešimtmetį neeksploatuojamas.



17 pav. Kreidos mergelio granulimetrinė sudėtis. Čia: 1 – integralinė kreivė, 2 – diferencinė kreivė

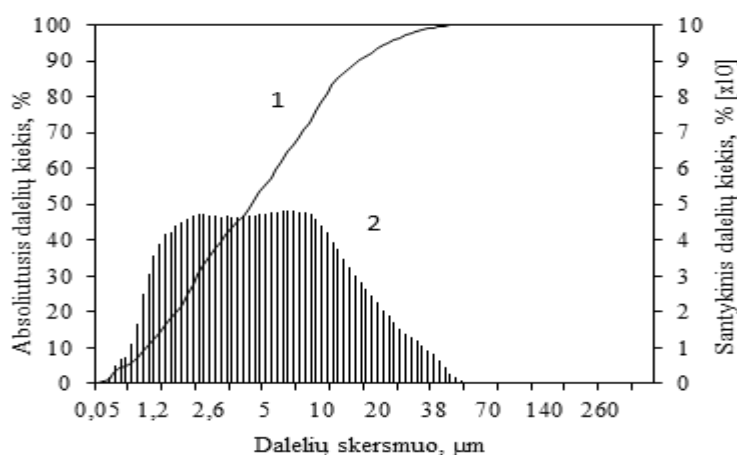
**Kalkės** („Lhoist Bukowa Sp.“, Lenkija). Sintzei reikalingas kalcio oksidas buvo gautas pakartotinai išdegus pramonines kalkes 1 val. 950  $^{\circ}\text{C}$  temperatūroje ( $\text{CaO}$  laisvas = 99,12 %) ir sumalus iki savitojo paviršiaus ploto  $S_{\text{sav.}} = 650 \text{ m}^2/\text{kg}$ .

RSDA rezultatai (18 pav.) patvirtino, kad žaliava priskirtina aukščiausios kokybės kalkių rūšiai, nes joje praktiškai nėra jokių priemaišų – kreivėje matomos tik  $\text{CaO}$  būdingos smailės (PDF Nr. 00-043-1001;  $d = 0,2405; 0,1701; 0,2777 \text{ nm}$ ).



18 pav. Išdegtų kalkių RSDA kreivė.  
Žymenys: O – kalcio oksidas

Remiantis kalkių granulimetrinės analizės kreivėmis (19 pav.) nustatyta, kad tiriamojame medžiagoje yra 10 % dalelių, kurių skersmuo yra iki 1,18 μm, 50 % – ne didesnio negu 4,46 μm ir 90 % – ne didesnio negu 17,60 μm, o vidutinis visų dalelių skersmuo – 7,38 μm. Savitasis paviršiaus plotas – 540 m<sup>2</sup>/kg. Įvertinant tai, kad kalkės yra labai grynos ir dispersiškos, jos turėtų puikiai tikti kalcio silikatų sintezei.



19 pav. Išdegtų kalkių granulimetrinė sudėtis. Čia: 1 – absoliutis dalelių kiekis, 2 – santykinis dalelių kiekis

### 2.2.2. Bevandenių kalcio silikatų sintezė

Šiame darbo etape tirti 7 mišiniai, kurie degti 1100, 1150, 1200 ir 1250 °C temperatūroje, izoterminio išlaikymo trukmė – 45 min. Visuose mišiniuose juos sudarančių komponentų kiekiai (masės %) parinkti taip, kad jų molinis santykis CaO/SiO<sub>2</sub> būtų lygus 1,5, t.y. atitiktų rankinito stecheometriją. Gauti produktai išanalizuoti RSDA metodu, kad nustatyti jų mineralinę sudėtį, o tuo pačiu ir tinkamumą CO<sub>2</sub> aplinkoje kietėjančiai rišamajai medžiagai gaminti

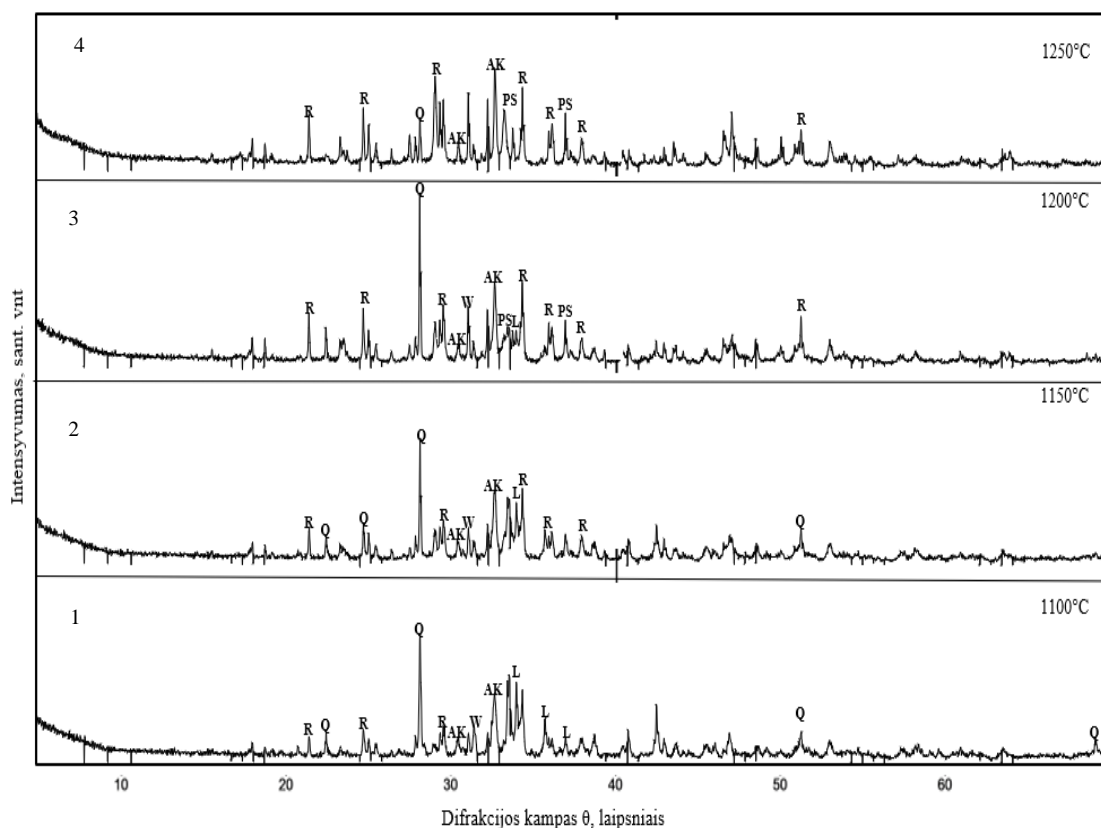
### Kreidos mergelio ir autoklavinio akytojo betono atliekos mišinys

Kadangi, iš ankstesnių tyrimų žinoma, kad kalcio silikatų karbonizacijos procesas spartėja didinant reakcijos terpės temperatūrą [66, 67]. Taigi, 1100 °C temperatūroje jau pradeda susidaryti tikslinis junginys, rankinitas Ca<sub>3</sub>(Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) (PDF Nr. 04-015-0709, atstumas tarp plokštumų d = 6,860; 6,410; 5,777 nm), kurio molinė sudėtis CaO/SiO<sub>2</sub> = 1,5 atitinka pradinio mišinio sudėtį. Tačiau smalių intensyvumas RSDA kreivėje (20 pav., 1 kreivė) yra mažas. Kartu susidaro vienbазis ir dvibазis kalcio silikatai, t.y. volastonitas CaSiO<sub>3</sub> (PDF Nr. 04-010-2581, d = 7,672; 7,033; 6,608 nm) ir larnitas

$\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  (PDF Nr. 01-077-0409,  $d = 5,466; 4,900; 4,646$  nm). Žaliavose esantis MgO (1,14 % AAB atliekoje, 5 lentelė ir 0,29 % kreidos mergelyje, 8 lentelė) ir  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (2,86 % ir 0,87 %, atitinkamai) yra sujungiamas į akermanitą ( $\text{Ca}_2\text{Mg}_{0.75}\text{Al}_{0.5}\text{Si}_{1.75}\text{O}_7$ , PDF Nr. 04-014-4687,  $d = 5,510; 5,023; 4,222$  nm). Apie tai, kad naujų junginių susidarymo reakcijos dar nėra pasibaigę, liudija likęs didelis nesureagavusio kvarco (PDF Nr. 00-005-0490,  $d = 4,260; 3,343; 2,458$  nm) kiekis.

Padidinus sintezės temperatūrą iki 1150 °C, žymesnių pokyčių nepastebėta, identifikuojami tie patys junginiai (20 pav., 2 kreivė). Padėtis ženkliai pasikeičia bandinius išdegus 1200 °C temperatūroje (20 pav., 3 kreivė). Gerokai padidėja rankinito ir volastonito kreivių intensyvumas, o larnito, atvirkščiai – sumažėja. Jam prijungiant papildomą  $\text{SiO}_2$  kiekį, pradeda susidaryti aukšta–temperatūrinė vienbazio kalcio silikato atmaina – pseudovolastonitas ( $\text{CaSiO}_3$ ; PDF Nr. 04-012-1764,  $d = 5,826; 5,514; 5,514$  nm). Paminėti procesai dar labiau suintensyvėja degimo temperatūrą padidinus iki 1250 °C – nuosekliai auga rankinito, pseudovolastonito bei akermanito smailių intensyvumas, o kvarco lieka tik pėdsakai (20 pav., 4 kreivė). Dar daugiau didinti sintezės temperatūrą yra pavojinga, nes dėl vykstančių skystafazio sukepimo reakcijų bandiniai pradeda prilipti prie tiglio.

Taigi, kreidos mergelio ir dujų silikato mišinyje susidaro tikslinis junginys, rankinitas, tačiau jis, nors ir vyrauja, tačiau nėra vienintelis, o egzistuoja kartu su vienbaziais kalcio silikatais ir akermanitu. Apibendrinant galima pasakyti, kreidos mergelio–AAB atliekos mišinys tinka  $\text{CO}_2$  aplinkoje kietėjančiai rišamajai medžiagai gaminti.



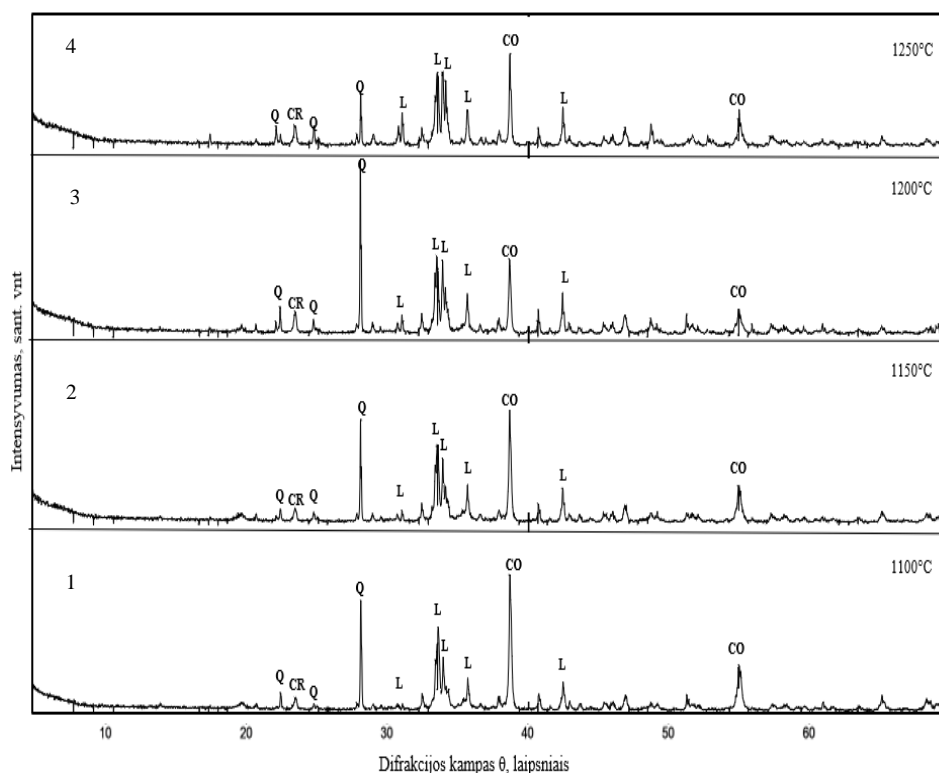
20 pav. Kreidos mergelio ir AAB atliekos mišinio degimo prie 1100–1250 °C produktų RSDA kreivės. Žymenys: R – rankinitas, W – volastonitas, AK – akermanitas, Q – kvarcas, PS – pseudovolastonitas, L – larnitas



## Kreidos mergelio ir kvarcinio smėlio mišinys

Šiame mišinyje kietfazio sukepimo reakcijos vyksta gerokai lėčiau. Bandinius išdegus 1000 °C temperatūroje (21 pav., 1 kreivė), juose lieka ne tik nesureagavusio kvarco, bet ir kito pradinio komponento, kalcio oksido CaO (PDF Nr. 01-070-4068,  $d = 2,775; 2,404; 1,700$  nm), o taip pat ir aukštos temperatūros polimorfinės SiO<sub>2</sub> atmainos – kristobalito (PDF Nr. 04-013-9484,  $d = 4,950; 4,950; 4,041$  nm). Tiesa, jo susidarymas nėra žalingas, nes tai pakankamai reakcingas junginys. Pagrindinis naujai susidaręs junginys – dvibazis kalcio silikatas larnitas.

Padidinus sintezės temperatūrą iki 1150–1250 °C, žymesnių pokyčių nepastebėta: šiek tiek padidėja larnito smailių intensyvumas, o kitų junginių difrakcinių maksimumų intensyvumas praktiškai nekinta (21 pav., 2–4 kreivės). Visais atvejais lieka labai daug nesureagavusio kvarco. Tai yra pagrindinė priežastis, kodėl susidaro larnitas – junginys, kurio molinis santykis CaO/SiO<sub>2</sub> = 2,0, o ne rankinitas su CaO/SiO<sub>2</sub> = 1,5 (taip turėtų būti pagal pradinio mišinio sudėtį). Taigi, šiose sąlygose Anykščių kvarcinis smėlis dėl savo mažo reakcingumo rankinito sintezei netinka. Jo sureagavimo laipsnį galima būtų padidinti smulkiau sumalus arba pakėlus degimo temperatūrą, tačiau ekonomiškai tai yra nepatrauklu – geriau ieškoti kitų žaliavų.

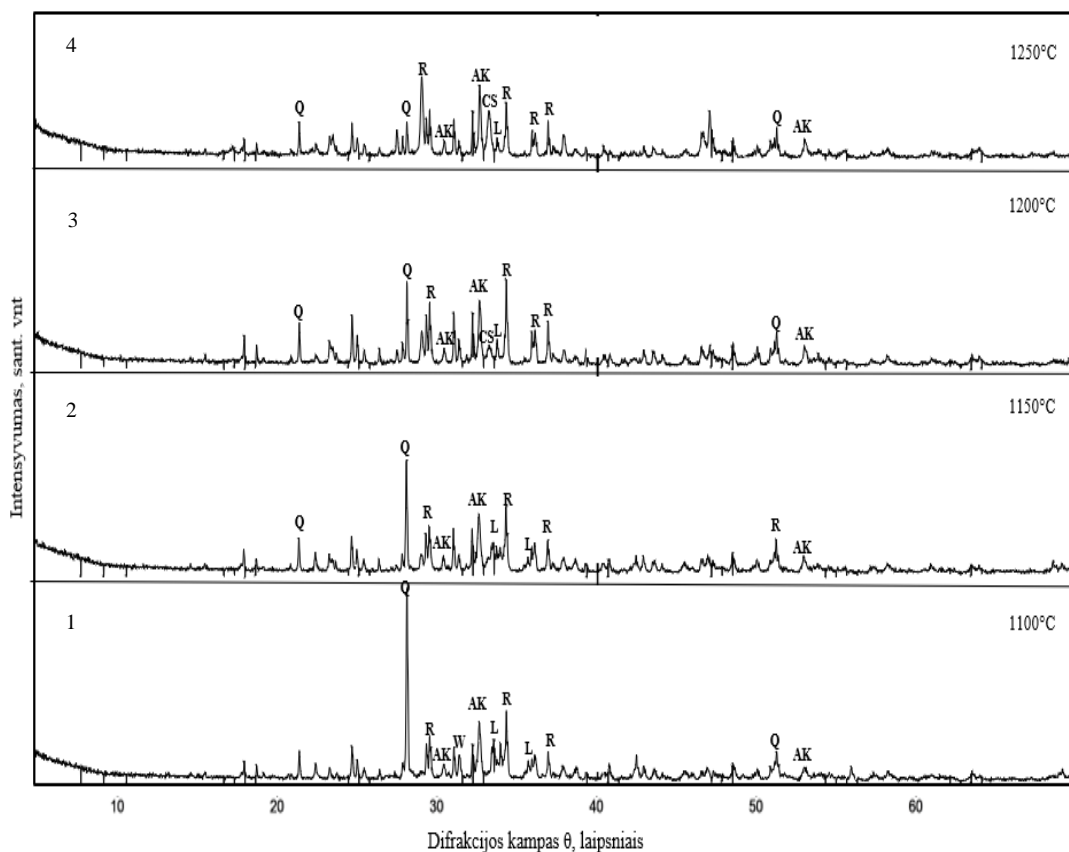


21 pav. Kreidos mergelio ir kvarcinio smėlio mišinio degimo prie 1100–1250 °C produktų RSDA kreivės. Žymenys: CO – kalcio oksidas, CR – kristobalitas, Q – kvarcas, L – larnitas

## Kalkių ir autoklavinio akytojo betono atliekos mišinys

1100 °C temperatūroje jau pradeda susidaryti tikslinis junginys, rankinitas, kurio stecheometrinė sudėtis (CaO/SiO<sub>2</sub> = 1,5) atitinka pradinio mišinio sudėtį. Tačiau smailių intensyvumas RSDA kreivėje (22 pav., 1 kreivė) yra mažas. Kartu susidaro vienbazis ir dvibazis kalcio silikatai, t.y. volastonitas ir larnitas. Žaliavose esantis MgO ir Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> yra sujungiamas į akermanitą. Apie tai, kad

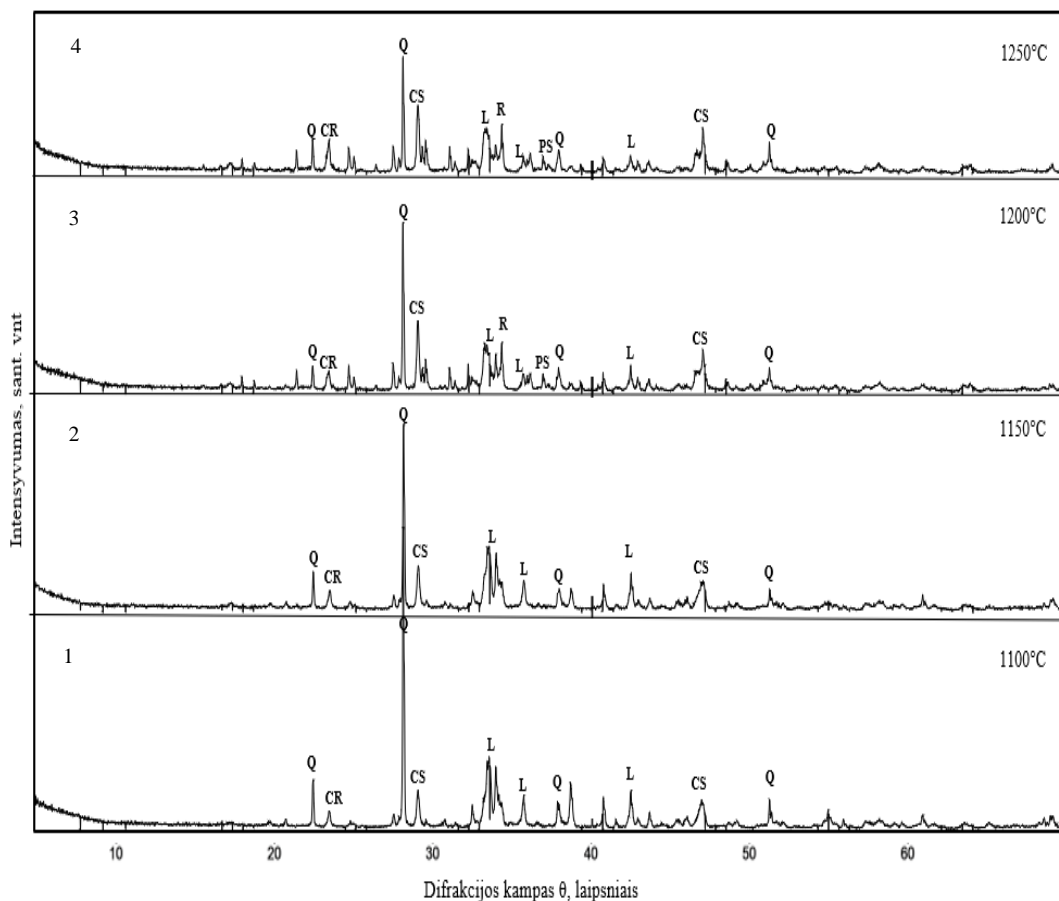
naujų junginių susidarymo reakcijos dar nėra pasibaigę, liudija likęs didelis nesureagavusio kvarco kiekis. Padidinus sintezės temperatūrą iki 1150 °C ir 1200 °C, žymesnių pokyčių nepastebėta (22 pav., 2 ir 3 kreivės). Kaip ir mišinyje su kreidos mergeliu, rišamąją medžiagą reikia degti 1250 °C temperatūroje (22 pav., 4 kreivė). Gerokai padidėja rankinito difraccinių smailių intensyvumas, o larnito, atvirkščiai – sumažėja. Taigi, nežiūrint, koks antrasis komponentas naudojamas – kreidos mergelis kalcito  $\text{CaCO}_3$  formoje, ar kalkės  $\text{CaO}$ , AAB atlieka yra tinkama žaliava  $\text{CO}_2$  aplinkoje kietėjančiai rišamajai medžiagai gaminti.



22 pav. Kalkių ir AAB atliekos mišinio degimo prie 1100–1250 °C produktų RSDA kreivės. Žymenys: AK – akermanitas, W – volastonitas, Q – kvarcas, L – larnitas, R – rankinitas, CS – kalcio silikatas

### Kalkių ir kvarcinio smėlio mišinys

Kvarcinis smėlis su kalkėmis (23 pav.) reaguoja intensyviau, nei prieš tai aprašytas kreidos mergelio–kvarcinio smėlio mišinys. Esminis skirtumas – jau 1100 °C temperatūroje nebelieka nesureagavusio  $\text{CaO}$ , o kartu su larnitu susidaro ir volastonitas (23 pav., 1 kreivė). Didinant degimo temperatūrą, kvarco smailių intensyvumas RSDA kreivėse palengva, bet nuosekliai mažėja. Dar daugiau, 1200 °C temperatūroje (23 pav., 3 kreivė) jau pradeda susidaryti rankinitas. 1250 °C temperatūroje (23 pav., 4 kreivė) gauname 3–jų skirtingo baziškumo laipsnio bevandenius kalcio silikatus – larnitą ( $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 2,0$ ), rankinitą ( $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1,5$ ) ir volastonitą su aukšta–temperatūrine atmaina – pseudovolastonitu ( $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1,0$ ). Visi šie junginiai karbonizuojasi, todėl, neturint tinkamesnių žaliavų, kvarcinis smėlis kartu su kalkėmis gali būti naudojamas rišamajai medžiagai gaminti.



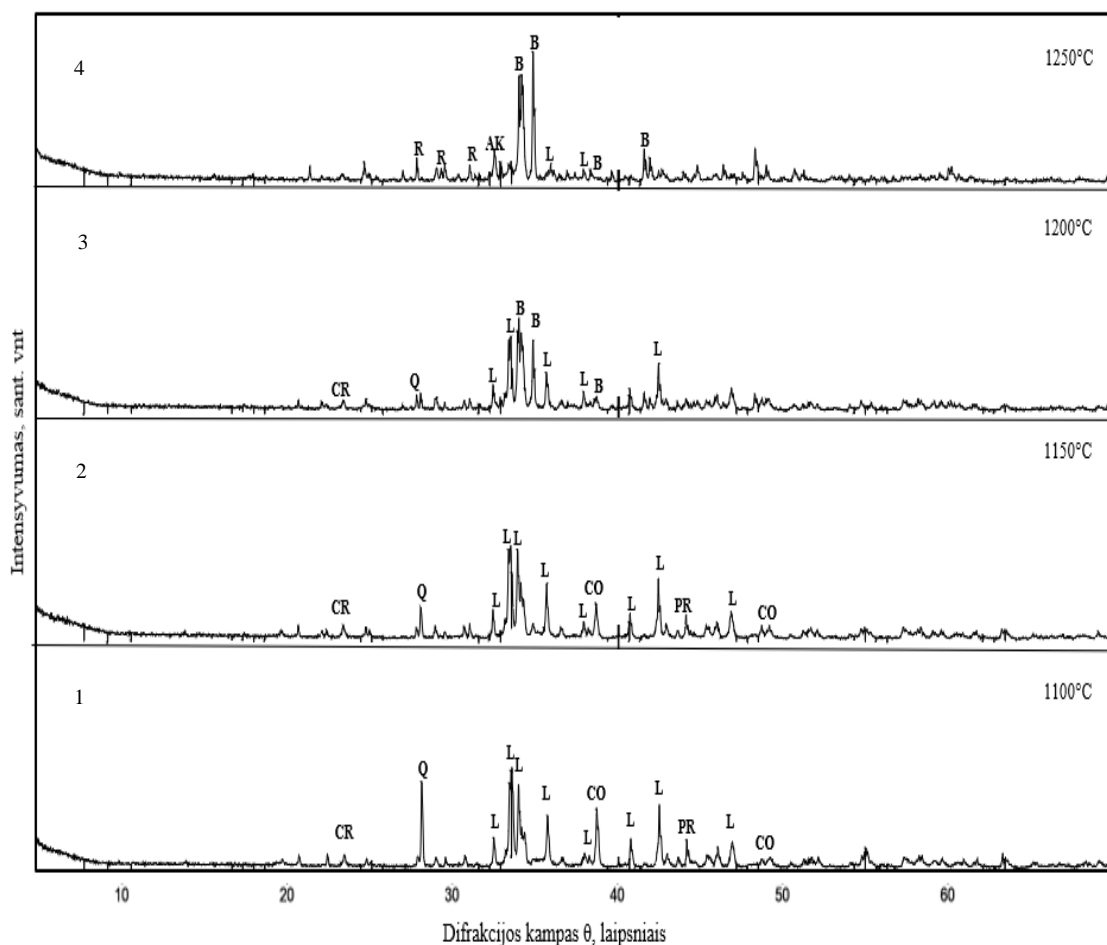
23 pav. Kalkių ir kvarcinio smėlio mišinio degimo prie 1100–1250 °C produktų RSDA kreivės. Žymenys: PS – pseudovolastonitas, CR – kristobalite, Q – kvarcas, L – larnitas, R – rankinitas, CS – kalcio silikatas

### Klinties ir kvarcinio smėlio mišinys

Šis tyrimas tik dar kartą patvirtino, kad kvarcinio smėlio su nedegta karbonatine uoliena mišinys netinka CO<sub>2</sub> aplinkoje kietėjančiam cementui gaminti. Tiesa, lyginant su analogišku mišiniu su kreidos mergeliu (21 pav.), krinta į akis vienas skirtumas – mišinys su klintimi yra reakcingesnis, nes tiek kvarco, tiek kalcio oksido difrakcinių smailių intensyvumas RSDA kreivėse yra mažesnis (24 pav.). 1100–1150 °C temperatūros intervale pagrindinis naujai susidaręs junginys – larnitas (24 pav., 1 ir 2 kreivės). Aukštesnėje temperatūroje pastebimi esminiai skirtumai nuo mišinio su kreidos mergeliu. Kaip pateikta 7 lentelėje, Karpėnų telkinio klintyje yra 3,94 % MgO. Įvertinus, kad šios žaliavos kaitinimo nuostoliai yra 43,26 %, tai išdegtame produkte bus net 6,94 % MgO. Ši priemaiša pakeičia kietafazių sukepimo reakcijų eigą – 1200 °C temperatūroje (24 pav., 3 kreivė) kartu su larnitu susidaro bredigitas Ca<sub>7</sub>Mg(SiO<sub>4</sub>)<sub>4</sub> (PDF Nr.: 00-035-0260, *d* = 3,490; 3,380; 3,230 nm), o 1250 °C temperatūroje (24 pav., 4 kreivė) jis tampa vyraujančiu junginiu. Kadangi Karpėnų telkinio klintyje (7 lentelė) yra 0,71 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (įvertinus kaitinimo nuostolius – 1,25 %), tai susidaro ir kalcio magnio aliumosilikatas – akermanitas. Kartu aptinkami tik pėdsakai rankinito bei larnito. Bredigitas ir akermanitas su CaO<sub>2</sub> dujomis reaguoja gerokai lėčiau, nei kalcio silikatai, todėl jų susidarymas degimo produktuose yra nepageidaujamas.

Apibendrinant galima pasakyti, kad kalcio silikatų susidarymo eiga, mineralinė sudėtis ir stabilus egzistavimo temperatūros intervalas priklauso ne tik nuo žaliavų prigimties, jų dispersiškumo,

mišinio sudėties, sintezės temperatūros, bet ir nuo priemaišų buvimo. Net ir nedideli jų kiekiai, 1–3%, gali iš esmės pakeisti aukšta–temperatūrinių reakcijų seką ir gaunamų produktų sudėtį.



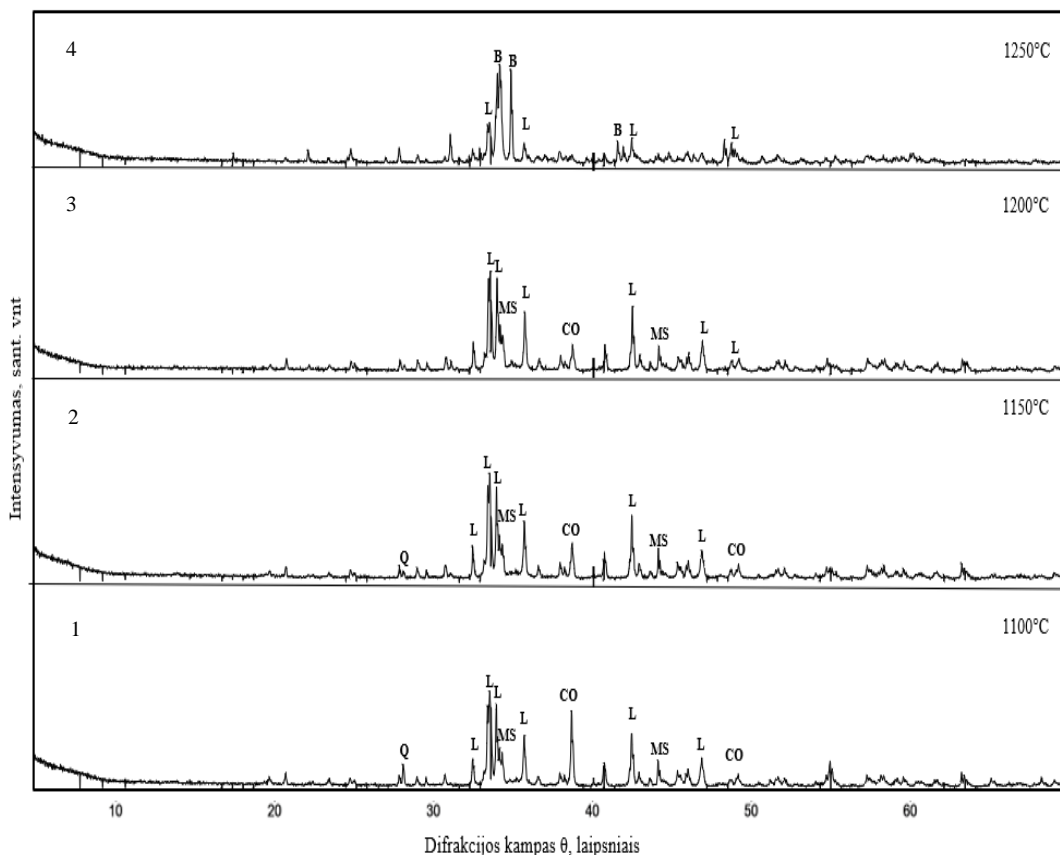
24 pav. Klinties ir kvarcinio smėlio junginio mišinio degimo prie 1100–1250 °C produktų RSDA kreivės. Žymenys: PR – periklazas, CO – kalcio oksidas, Q – kvarcas, L – larnitas, B – bredigitas, AK – akermanitas, CR – kristobalitas

Bredigitė yra 5,99 % MgO, 58,31 % CaO ir 35,70 % SiO<sub>2</sub>. Tai reiškia, kad susidarant bredigitui, 1 g MgO sujungia 9,73 g CaO ir 5,96 g SiO<sub>2</sub>, t.y. 1,63 karto daugiau CaO, nei SiO<sub>2</sub>. Dėl šios priežasties sumažėja reaguojančio mišinio molinis CaO/SiO<sub>2</sub> santykis ir jis nebeatitinka rankinito stecheometrijos (CaO/SiO<sub>2</sub> = 1,5). Tai gali būti viena iš priežasčių, pastarasis junginys nesusidaro aukšta–temperatūrinės sintezės metu. Siekdami patikrinti šią prielaidą, ištyrėme junginių susidarymo eigą mišinyje su padidintu CaO kiekiu (molinis santykis CaO/SiO<sub>2</sub> = 1,75).

### Klinties su pertekliumi ir kvarcinio smėlio mišinys

Kaip ir reikėjo tikėtis, padidinus klinties kiekį mišinyje, degimo produkte liko daugiau nesureagavusio CaO (25 pav., 1 kreivė). Be to, jis visiškai sureagavo tik 1250 °C temperatūroje (25 pav.), kai mišinyje su CaO/SiO<sub>2</sub> = 1,5 – 50 °C žemesnėje (24 pav.). Mišinyje su klinties pertekliumi gerokai intensyviau reaguoja kvarcas – mėginus išdegus 1100 ir 1150 °C temperatūroje, identifikuoti tik jo pėdsakai, o išdegus 1200 ir 1250 °C temperatūroje – visiškai nebeaptikamas. Dar vienas skirtumas – į mišinį pridėjus daugiau klinties, kartu įmaišoma ir daugiau MgO. Dėl šios priežasties 1100–1200 °C temperatūros intervale degtuose produktuose (25 pav., 1–3 kreivės) yra dar nespėjusio sureaguoti magnezito MgO (PDF Nr. 00-002-1207, *d* = 2,430; 2,100; 1,490 nm). 1250 °C

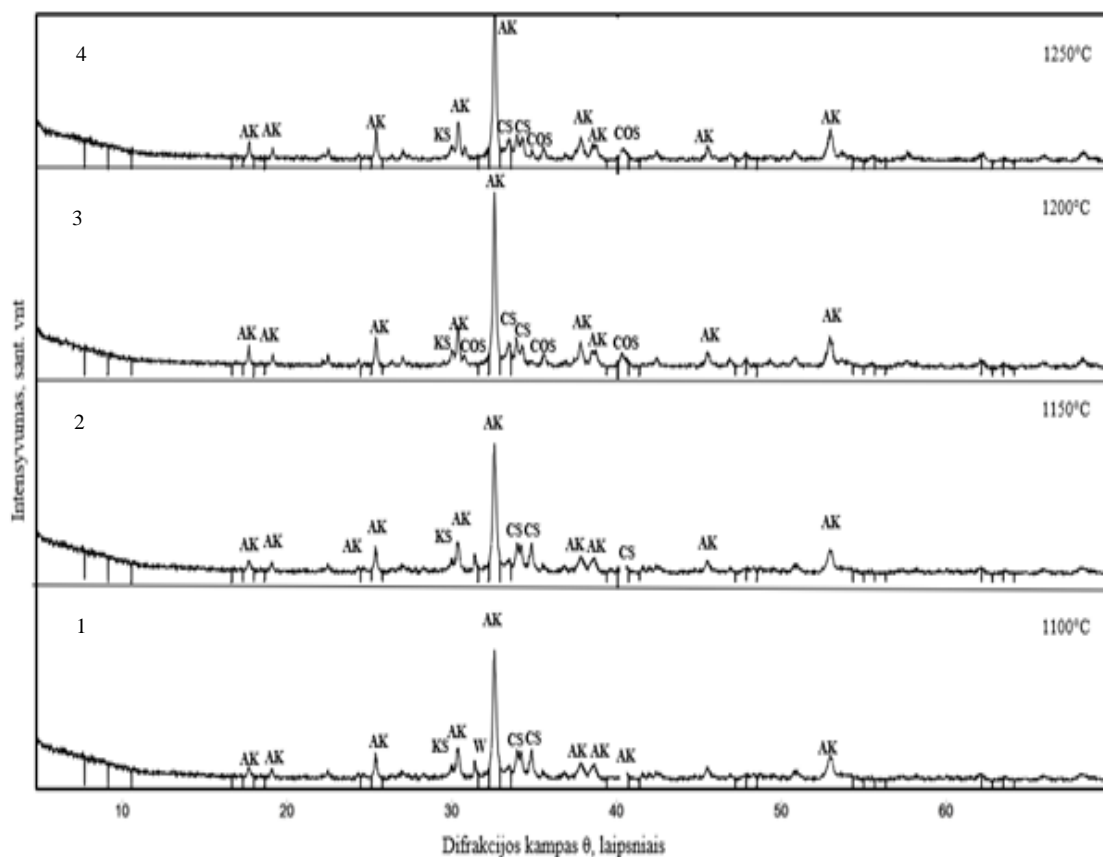
temperatūroje degto produkto RSDA kreivė (25 pav., 4 kreivė) yra praktiškai analogiška kreivei, kuri gauta išdegus mišinį su moliniu santykiu  $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1,5$  (24 pav., 4 kreivė). Taigi, papildomo CaO kiekio įmaišymas jokio teigiamo efekto nedavė.



25 pav. Klinties su pertekliumi ir kvarcinio smėlio mišinio degimo prie 1100–1250 °C produktų RSDA kreivės. Žymenys: MS – magnezitas, CO – kalcio oksidas, Q – kvarcas, L – larnitas, B – bredigitas

### Klinties ir Kertupio telkinio molio mišinys

Molis yra be ne labiausiai paplitusi mineralinė žaliava Lietuvoje. AB „Akmenės cementas“ jau daugelį dešimtmečių portlandcemenčio klinkeriui degti sėkmingai naudoja Šatijų ir Alkiškio telkinių molį. Portlandcemyje pagrindiniai susidarantys mineralai (~90 % visos masės) yra bevandeniai kalcio silikatai – alitas  $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  ir belitas  $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  (kitas pavadinimas – larnitas). Tikėtina, kad ilitiniai Lietuvos moliai gali tikti ir mažesnio baziškumo kalcio silikatams, rankinitui ir volastonitui, sintetinti. Jeigu ši prielaida pasiteisintų, tai mes Lietuvoje turėtume praktiškai neišsenkantį žaliavų šaltinį  $\text{CO}_2$  aplinkoje kietėjantiems cementams gaminti.

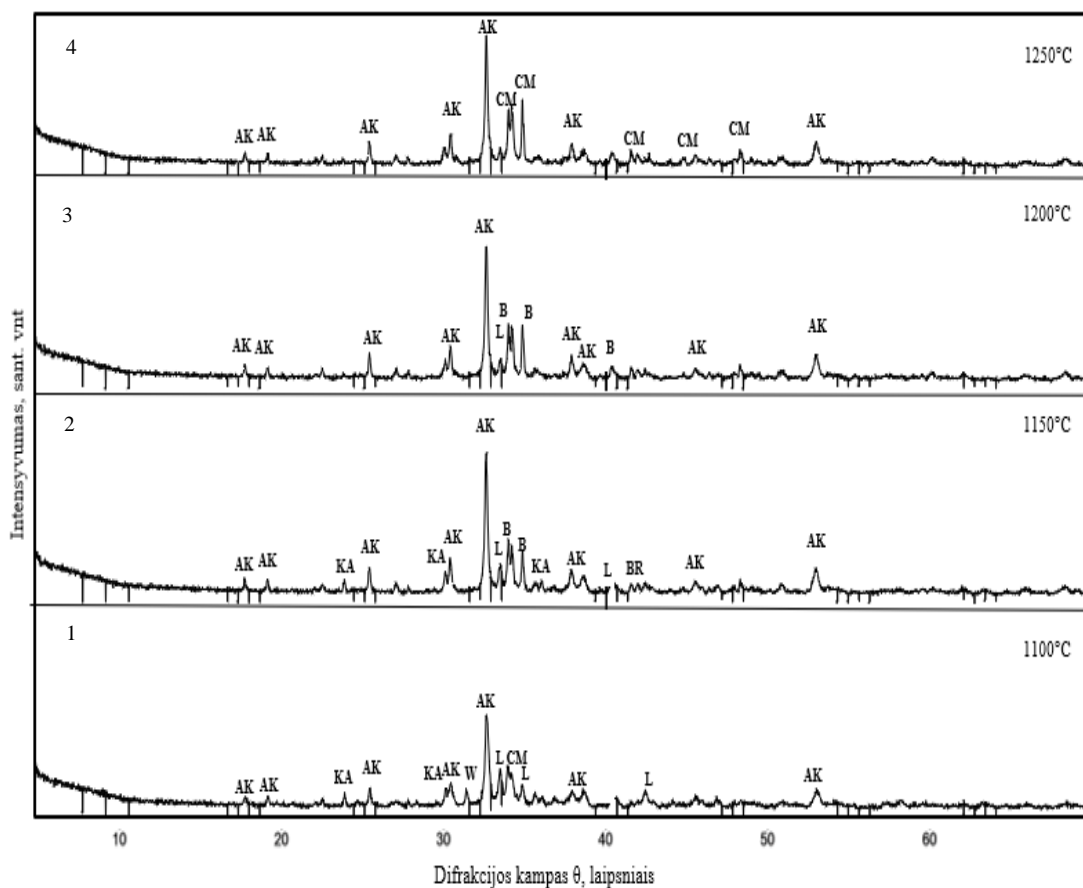


26 pav. Klinties ir Kertupio molio mišinio degimo prie 1100–1250 °C produktų RSDA kreivės. Žymenys CS – kalcio silikatas, KS – kalio aluminio silikatas, AK – akermanitas, COS – kalcio oksido silikatas

Degant klinties ir Kertupio telkinio molį, gaunamų produktų mineralinė sudėtis praktiškai nekinta visame tirtame 1100 – 1250 °C temperatūros intervale. Vyraujantis junginys yra akermanitas, o taip pat susidaro bevandeniai kalcio silikatai. Akermanito cheminė formulė yra  $\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{Si}_2\text{O}_7)$ , o kiekybinė oksidinė sudėtis – 41,14 % CaO, 14,78 % MgO ir 44,08 %  $\text{SiO}_2$ . Taigi, šio junginio susidarymas praktiškai neįtakoja reaguojančio mišinio CaO/SiO<sub>2</sub> santykio. Be to, akermanitas priklauso kietųjų tirpalų grupei, kurios pirmasis narys yra gelenitas  $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{AlSiO}_7)$ . Kadangi Kertupio telkinio molyje yra 15,20 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ir tik 3,42 % MgO (3 lentelė), tai labai tikėtina, kad sintezės metu gautame akermanite dalis  $\text{Mg}^{2+}$  jonų izomorfiškai yra pakeisti  $\text{Al}^{3+}$  jonais. Ši prielaida yra reali, nes degimo produktuose nenustatyti jokie kiti  $\text{Al}_2\text{O}_3$  savo sudėtyje turintys junginiai, bet ją dar reiks detalai išnagrinėti. Literatūros duomenys apie akermanito karbonizaciją yra prieštaringi (vieni autoriai teigia, kad šis junginys su CO<sub>2</sub> dujomis reaguoja panašiai kaip ir kalcio silikatai, kiti – kad daug lėčiau), todėl tik atlikus detalių tyrimą, bus galima atsakyti į klausimą, ar Lietuvos ilitiniai moliai tinka CO<sub>2</sub> aplinkoje kietėjančioms rišamosioms medžiagoms gaminti.

### Klinties ir granito apdorojimo atsijų mišinys

AB „Granitas“, pjaustant, šlifuojant ir poliruojant akmenis, susidaro dideli atliekų, granito atsijų, kiekiai. Dalis jų panaudojama statybose, bet didelis kiekis yra sandėliuojamas sąvartynuose. Bendrovė suinteresuota jas racionaliai panaudoti.



27 pav. Klinties ir granito atsijų ir klinties mišinio degimo prie 1100–1250 °C produktų RSDA kreivės. Žymenys L – larnitas, B – bredigitas, AK – akermanitas, W – volastonitas, CM – kalcio magnio silikatas

Deja, granito atsijose yra per didelis priemaišų kiekis (4 lentelė). Kalcio silikatų sintezei reikalingo SiO<sub>2</sub> kiekis yra ~57 %, CaO – ~4 %, o priemaišų – ~35 %. Tikėtasi, kad žaliavoje esantys flusuojuantys oksidai (K<sub>2</sub>O ir Na<sub>2</sub>O, jų suma viršija 7 %) paskatins rankinito susidarymą, tačiau taip neatsitiko – sintezės produktuose vyrauja magnio silikatai – bredigitas ir akermanitas (27 pav.). Taigi, granito apdorojimo atsijos CO<sub>2</sub> aplinkoje kietėjantiems cementams gaminti netinka.



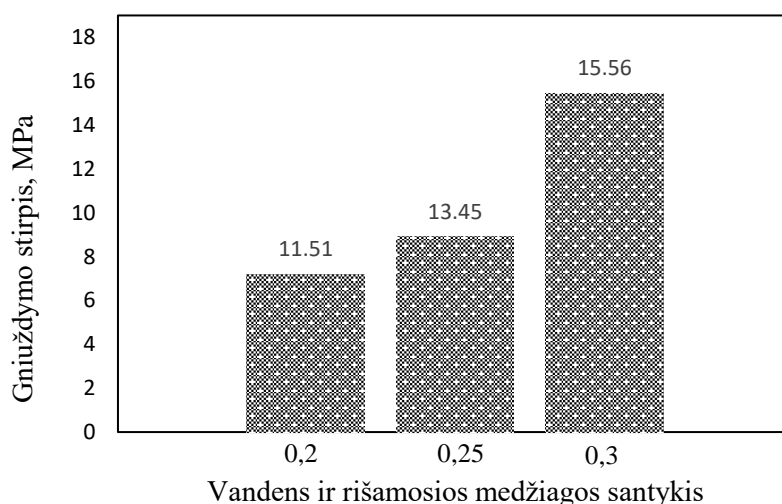
### 2.2.3. Bandinių kietinimas CO<sub>2</sub> aplinkoje

Tolesniame darbo etape iš akytojo autoklavinio betono atliekos ir kalkių stecheometrinio mišinio, kurio molinis santykis  $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1,5$ , 1250 °C temperatūroje (izoterminio išlaikymo trukmė – 1 val.) buvo susintetintas didesnis kiekis (~1 kg) rankinito rišamosios medžiagos. Iš jo ir standartinio smėlio mišinio (santykis 1:3) presuojant 12,5 kN jėga, suformuoti  $\text{Ø}36 \times 36 \pm 1$  mm dydžio cilindriniai bandiniai. Jie kietinti autoklave 25, 35 ir 45 °C temperatūroje esant 15 bar 99,9 % koncentracijos CO<sub>2</sub> slėgiui. Rankinito rišamosios medžiagos karbonizacijos proceso tyrimo metu buvo siekta optimizuoti kietinimo CO<sub>2</sub> aplinkoje sąlygas ir įvertinti įvairių parametru įtaką.



28 pav. Supresuoti cilindrai

Pirmiausia ištirta vandens kiekio įtaka bandinių stiprumui. Vandens kiekis medžiagoje yra labai svarbus, nes CO<sub>2</sub> dujinės formos negali tiesiogiai reaguoti su cementine medžiaga. Karbonizacijos pradžioje CO<sub>2</sub> dujoms ištirpus vandenyje susidaro anglies rūgštis, kuri vėliau jonizuoja H<sup>+</sup>, HCO<sup>-3</sup> ir CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>. Dėl šios priežasties karbonizacijos procesas nevyksta sausose sistemose. Esant žemam V/C santykiui, padidėja dujų pralaidumas, o CO<sub>2</sub> efektyviai pasklinda į medžiagą [74]. Tačiau vandens perteklius gali apriboti karbonizacijos greitį, užkimšdamas poras ir sumažindamas CO<sub>2</sub> difuziją, todėl paviršiuje greičiau kaupiasi krituliai [75]. Nepaisant to, skirtingų tipų cementui gali prireikti skirtingo vandens kiekio, kad būtų pasiektas vienodas karbonizacijos laipsnis. Bandinių su skirtingu vandens ir rišamosios medžiagos santykiu mišinyje (V/C = 0,2; 0,25; 0,3) tyrimo rezultatai (29 pav.) parodė, kad bandinių su V/C = 0,2 stipris gniuždam yra 11,51 MPa. Su didesniu vandens ir rišamosios medžiagos santykiu, V/C = 0,25 stiprio gniuždam vertė – 13,45 MPa. Didžiausias rezultatų prieaugis užfiksuotas bandiniams, kurių V/C = 0,3 – stipris gniuždam 15,56 MPa. Taigi, gaminant skiedinius iš rankinito rišamosios medžiagos, turėtų būti naudojamas santykis V/C = 0,3.



29 pav. Rišamojo mišinio – smėlio skiedinių bandinių stiprio gniuždam rezultatai, kai kietinimo 25 °C temperatūros CO<sub>2</sub> aplinkoje trukmė – 24 val.



Kitas svarbus veiksnys, turintis įtakos karbonizacijos procesui, yra temperatūra. Temperatūros poveikis paprastai yra sudėtingas. Aukštesnė temperatūra gali paskatinti jonų išplovimą ir cheminę reakciją, bet sumažinti CO<sub>2</sub> tirpumą [76]. Kadangi karbonizacijos reakcija yra egzoterminė, reakcijos šiluma skatina metastabilių CaCO<sub>3</sub> polimorfų susidarymą. *Asavapisit* ir kt. [77] parodė, kad naudojant labai šaltą anglies rūgštį susidaro daugiau kalcito. *Wang* ir kt. [78] nustatė, kad temperatūros pakilimas iki 40 °C žymiai padidina pradinę reakcijos greitį ir bendrą CO<sub>2</sub> įsisavinimo pajėgumą, tačiau tolesnis padidėjimas iki 60 °C sukelia neigiamą poveikį.

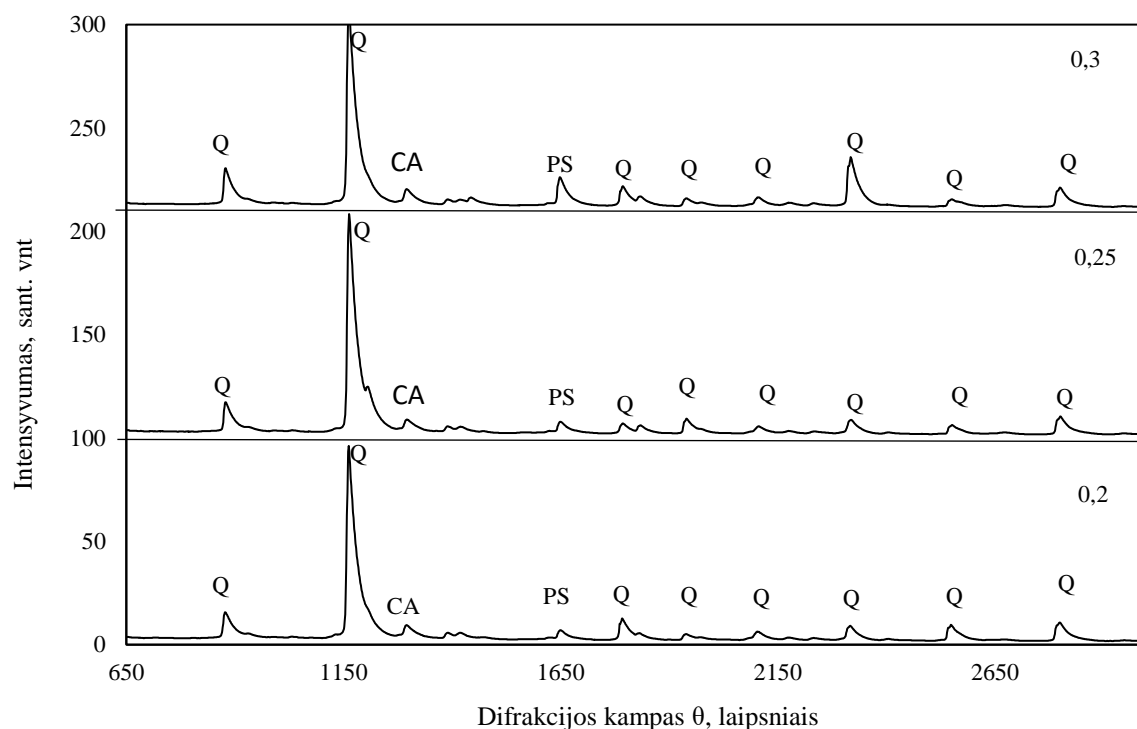
Siekiant nustatyti, kaip temperatūros didinimas įtakoja mūsų susintetintos rišamosios medžiagos fizikines–mechanines savybes, supresuoti bandiniai iš mišinių (V/C = 0,3), buvo sukietinti CO<sub>2</sub> aplinkoje, kurios temperatūra kito nuo 25 °C iki 45 °C, izoterminiam išlaikymui esant 24 val. Rezultatai pateikti 9 lentelėje.

9 lentelė. Temperatūros įtaka rišamosios medžiagos–smėlio bandinių stipriui gniuždant, kai karbonizacijos trukmė 24 val. ir V/C = 0,3

Rodiklis	Temperatūra, °C kai v/c = 0,30								
	25			35			45		
Stipris gniuždant, MPa	11,32	10,47	10,72	11,60	14,60	11,60	14,60	15,44	13,08
Vidut. Stipris gniuždant, MPa	10,80			12,60			14,40		

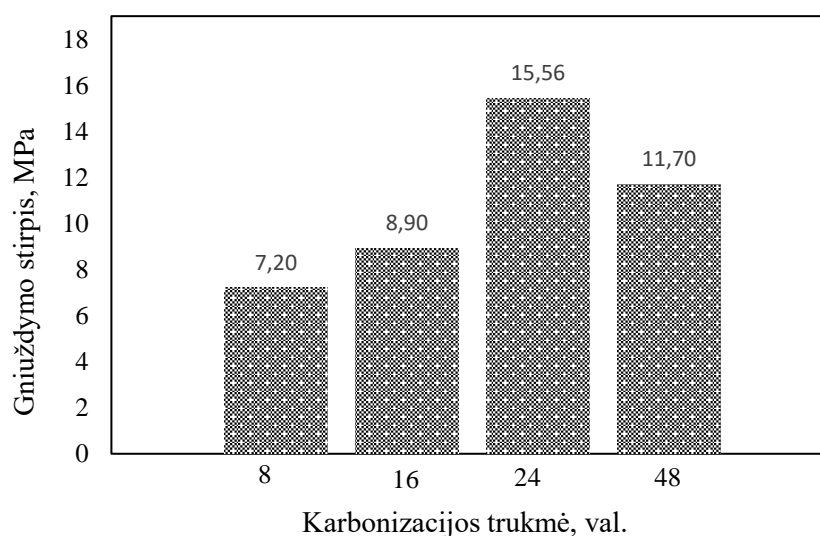
Gauti rezultatai parodė (9 lentelė) teigiamą temperatūros įtaką bandinių stiprumui. Didėjant terpės temperatūrai stipris gniuždant taip pat didėja atitinkamai: prie 25 °C – 10,80 MPa, prie 35 °C – 12,60 MPa, o didžiausia vertė gauta bandinius karbonizuojant 45 °C temperatūros CO<sub>2</sub> aplinkoje – pasiektas 14,40 MPa. Šie duomenys atspindi tą pačią tendenciją, kaip *Mazzella* ir kt. [79] gauti rezultatai parodė, kad padidinus temperatūrą nuo 25 iki 45 °C, esant 2,5 baro CO<sub>2</sub> absorbcijai buvo dvigubai daugiau, o esant 7,5 baro CO<sub>2</sub> slėgiui – net beveik tris kartus.

Siekiant nustatyti, kaip vandens didinimas įtakoja gaunamų produktų mineralinę sudėtį, pastebima, jog ji praktiškai nekinta. Vyraujantis junginys yra kvarcas, jo kristalitų dydis kinta nuo (V/C = 0,25) 825,6 – 872,1 Å (V/C = 0,2), grynasis smailės plotas kinta nuo (V/C = 0,3) 49,68 – 57,58 (V/C = 0,2), taip pat susidaro kalcitas, kurio kristalitų dydis kinta nuo (V/C = 0,25) 552,6 – 624,9 Å (V/C = 0,2), grynasis smailės plotas kinta nuo (V/C = 0,25) 2,17 – 3,03 (V/C = 0,3) bei susidaro pseudovolastonitas, kurio kristalitų dydis kinta nuo (V/C = 0,3) 444,1– 742,7 Å (V/C = 0,25), grynasis smailės plotas kinta nuo (V/C = 0,2) 1,01 – 4,026 (V/C = 0,25).



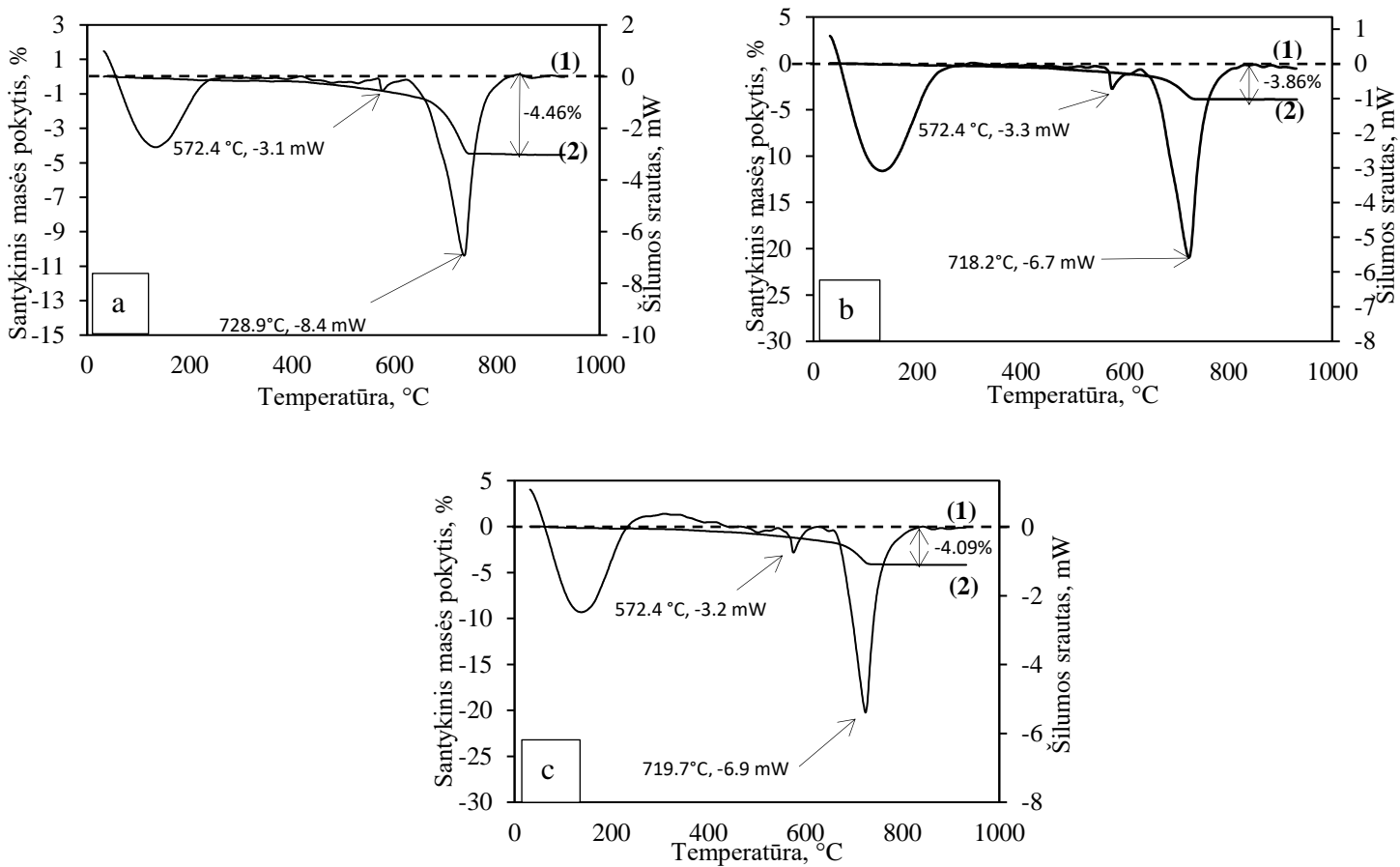
30 pav. Rišamojo mišinio–smėlio bandinių, kurie buvo sukietinti CO<sub>2</sub> aplinkoje, esant skirtingam vandens/rišamosios medžiagos santykiui, kuris kito nuo 0,2 iki 0,3 bei izoterminiam išlaikymui esant 24 val. RSDA kreivės. Žymenys Q – kvarcas, PS – pseudovolas

Nustačius optimalų vandens ir rišiklio santykį  $V/C = 0,3$  ir kietėjimo temperatūrą, kurioje buvo gauti stipriausi mėginiai (45 °C – 20,23 MPa), atlikti tyrimai karbonizacijos proceso trukmės įtakai ištirti (8, 16, 24, 48 valandų), kurie parodė skiedinio kietėjimo CO<sub>2</sub> aplinkoje fizikines-mechanines savybes. Teoriškai dėl hidratacijos junginių nestabilumo, kai yra CO<sub>2</sub> dujų, betonai ilgai gali sugerti beveik tiek pat CO<sub>2</sub>, kiek chemiškai išsiskyrė vykstant atvirkštinei kalkakmenio deginimo reakcijai cemento krosnyje [80].



31 pav. Rišamojo mišinio-smėlio bandinių stiprio gniuždant rezultatai, kai  $V/C = 0,3$ , kai reakcijos terpės temperatūra – 45 °C

Gauti rezultatai parodė (31 pav.), kad didinant karbonizacijos trukmę, didėja ir iš rišamosios medžiagos–smėlio (santykis 1:3) supresuotų bandinių stiprio gniuždant vertės: mažiausios po 8 val. – 7,20 MPa; po 8 val. – 8,90 MPa. Geriausi tyrimo rezultatai pasiekti po 24 val. – 15,56 MPa. Tolimesnio kietinimo CO<sub>2</sub> aplinkoje metu skiedinio bandinių stiprio vertė nežymiai kito, po 48 val. sumažėjo iki 11,70 MPa. Tokį stiprio gniuždant verčių sumažėjimą galėjo lemti tai, kad per daug ilginant karbonizacijos proceso trukmę, susidaro stambūs kalcito (CaCO<sub>3</sub>) kristalai, jie užpildė visas poras iššaukia vidinius įtempimus.



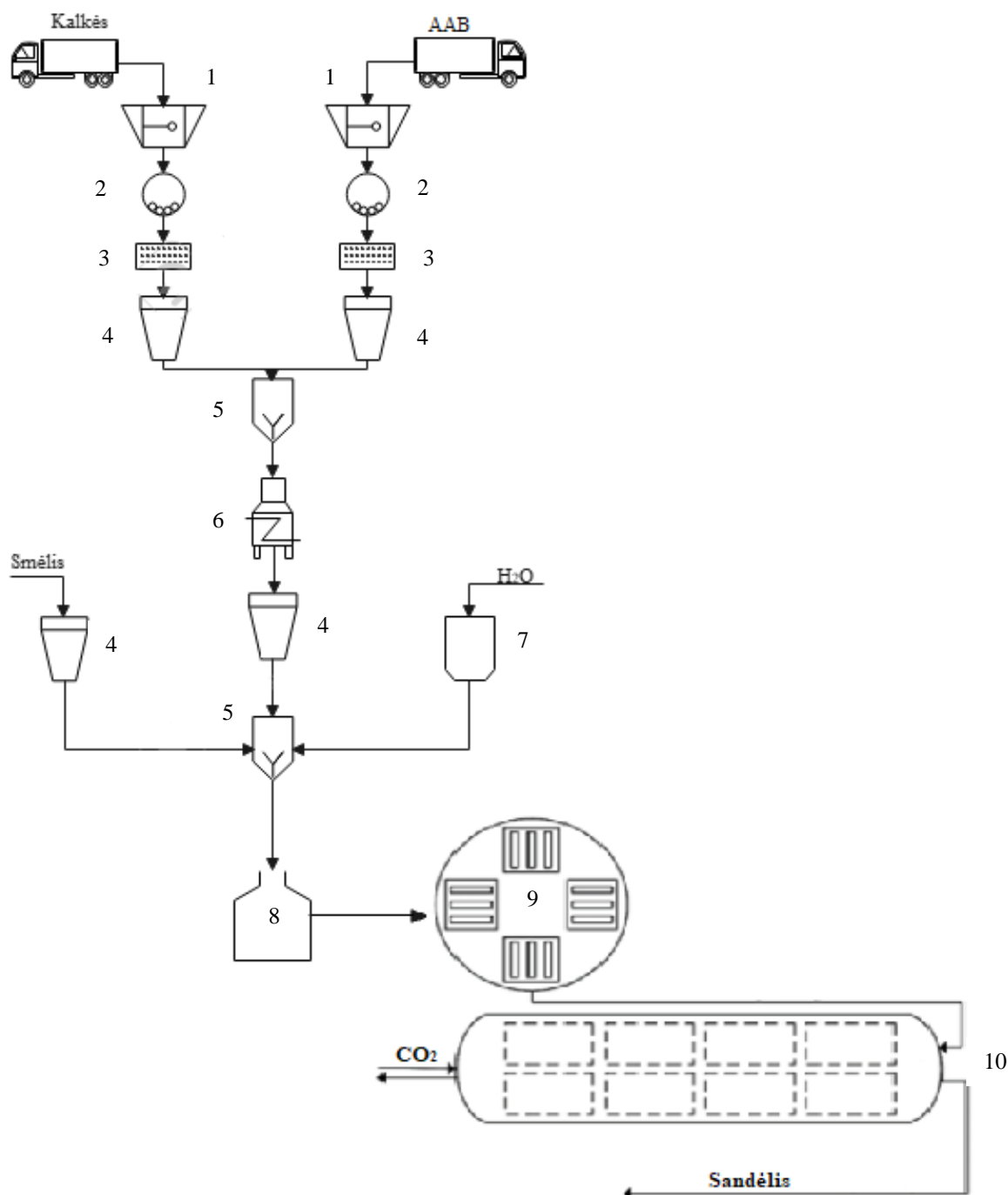
32 pav. Rišamojo mišinio – smėlio VTA (TGA – 1 kr. ir DSK – 2 kr.) kreivės, kai reakcijos tarpės temperatūra: a) 25 °C, b) 35 °C c) 45 °C

Atlikus rišamojo mišinio–smėlio bandinių vienalaikę terminę analizę (32 pav.), nustatyta, kad 50–120 °C temperatūros intervale visuose mėginiuose pašalinamas absorbuotas laisvasis vanduo (0,2 %). ~572 °C temperatūroje vyksta  $\alpha$ –kvarco perėjimas į  $\beta$  atmainą.

Dekarbonizacijos procesas netikėtai pradėjo vykti maždaug 525 °C temperatūroje ir tęsėsi lėtai iki ~700 °C. Tai rodo, kad dalis susidariusio kalcio karbonato yra mažo kristališkumo ar net amorfinio. Apie amorfinio kalcio karbonato susidarymą karbonizuoto kalcio silikato sistemose anksčiau taip pat aprašė *Ashraf* ir kt. Aiškus endoterminis efektas DSK kreivėje, kurios centre yra apie 719–729 °C, atsiranda dėl gerai kristalinio kalcito dekarbonizacijos ir gerai sutampa su TGA masės praradimo

duomenimis. Masės nuostoliai 632–765 °C temperatūros intervale yra nuo 3,85 iki 4,46 %. Tai reiškia, kad bandinio centre maksimalus CaCO<sub>3</sub> kiekis (10,14 %) susidaro jau per pirmąsias 8 kietinimo CO<sub>2</sub> aplinkoje valandas ir toliau svyruoja paklaidų ribose.

### 3. Rekomendacijos (Inžinerinė dalis)



33 pav. Rišamosios medžiagos iš akytojo autoklavinio betono atliekos ir kalkių sintezės ir betono gaminių kietinimo principinė technologinė schema: 1 – trupintuvai, 2 – rutuliniai malūnai, 3 – džiovyklos, 4 – žaliavų silosai, 5 – maišytuvai, 6 – krosnis, 7 – vandens talpykla, 8 – tarpinis bunkeris, 9 – presas, 10 – kietinimo autoklavas.

Remiantis 3.3 skyriuje gautais rezultatais, buvo pasiūlyta technologinių operacijų seka rankinito rišiklio gamybai iš kalkių ir AAB atliekų, remiantis sinteze aukštoje temperatūroje.

Iš kalkių ir AAB atliekų mišinio, kurio molinis santykis  $\text{CaO/SiO}_2 = 1,5$  gaminamas rankinito rišiklis, 1250 °C temperatūroje 45 min. Sintezės ir kietinimo procesas susideda iš šių etapų: žaliavų mišinio trūpinimas, mišinio tiekimas rutulinius malūnus, žaliavų džiovinimo, žaliavų maišymo,

išlaikymo krosnyje, betono gaminių mišinio paruošimo, presavimo, autoklavo valymo ir paruošimo, suformuotų betono gaminių pakrovimo į kietinimo autoklavą, CO<sub>2</sub> dujų leidimo arba perleidimas, didinant slėgį iki izoterminio apdorojimo temperatūros, izoterminis apdorojimas, CO<sub>2</sub> dujų perleidimas iki aplinkos slėgio, betono gaminių iškrovimas. Pagrindinė technologinė gamybos schema pateikta 33 pav.

Pateiktoje technologinėje schemoje iš transporto priemonių, kuriomis iš telkinių ir įmonių atkeliauja žaliavos tiekiamos į tiekiamos į trupintuvus (1), kad būtų pasiekta < 300 mm frakcija. Po stambaus smulkinimo žaliavos transportuojamos į rutulinius malūnus (2) smulkiam malimui. Po malimo žaliavos tiekiamos į džiovyklas (3), kur jos džiovinamos 100 ±5 °C temperatūroje 2 val. Abi žaliavos po perdirbimo transportuojamos į žaliavų silosus (4), žaliavos dozavimui. Iš siloso žaliavos tiekiamos į maišytuvą (5) homogenizuoti. Po to homogenizuotas žaliavos mišinys transportuojamas į krosnį (6) kurioje yra degamos 1250 °C temperatūroje 45min. Po kaitinimo junginys, smėlis ir vanduo, iš silosų tiekiami į maišytuvą, kuriame ruošiamas mišinys betono gaminiams, vandens ir rišamosios medžiagos santykis mišinyje yra V/C = 0,3. Iš tarpinio bunkerio (8) mišinys tiekiamas į presą (9), kurio pagalbą suformuoti betono gaminiai perkeliama į karbonizacijos autoklavą (10), kuris užpildomas CO<sub>2</sub> dujomis. Po kietinimo, dujos surenkamos iš autoklavo į talpyklas, o gauti betono gaminiai keliauja į sandėlį.

#### 4. Darbuotojų sauga ir sveikata




Baigiamojo darbo metu, buvo naudotos įvairios cheminės medžiagos bei įrengimai, su kuriais dirbant neatsakingai, galimi įvairūs neigiami poveikiai sveikatai. Todėl, prieš pradėdant bet kokius darbus, būtina susipažinti bei pasiruošti darbui su jais. Tam yra skirtos įvairios prevencinės saugos priemonės, įvertinant naudojamų cheminių medžiagų neigiamą poveikį sveikatai, bei būtina susipažinti su prietaisų eksploatacinėmis savybėmis.

Siekiant apsaugoti sveikatą nuo profesinės rizikos darbo metu, privaloma naudoti sveikatos apsaugos priemonės, kurias nustatė Lietuvos Respublikos socialinės apsaugos ir darbo ministerija, priimtame įsakyme „DĖL DARBUOTOJŲ APRŪPINIMO ASMENINĖMIS APSAUGOS PRIEMONĖMIS NUOSTATŲ PATVIRTINIMO“ [68]. Naudojant laboratorijoje esančius prietaisus reikia remtis jų gamintojų ar technikų nustatytais techninėmis specifikacijomis. Pradinės žaliavos buvo termiškai apdorotos aukštatemperatūroje krosnyje, kurios temperatūra pasiekė 1250 °C. Laboratorijos krosnis visada turėtų būti stebima, kadangi jos veikimo metu, gali atsirasti gedimų, o tai gali būti gaisro požymis [69]. Baigus degimo ciklą, medžiagas reikia ištraukti laboratorinėmis žirkėmis ir padėti ant nedegaus paviršiaus. Jei reikalaujama, kad šis procesas būtų atliekamas aukštesnėje temperatūroje, reikia apsirengti asmenines apsaugos priemones saugančias kūną nuo karščio [68]. Taip pat, medžiagos buvo apdirbtos mechaniškai, diskiniu vibraciniu malūnu „Pulserisette 9“, bei homogenizavimo įrenginiu „Turbula Type T2F“.

Medžiagų rišamosios medžiagos kietinimui CO<sub>2</sub> aplinkoje buvo naudotas autoklavas. Pagal Lietuvos Respublikos ūkio ministro patvirtintą įsakymą „DĖL SLĖGINIŲ INDŲ NAUDOJIMO TAISYKLIŲ DT 12-02 PATVIRTINIMO“ nurodoma, kad kiekvienas asmuo, naudojantis slėginiu indu (autoklavu) turi būti atestuotas ir jo žinios atitinka nustatytus reikalavimus dirbti su minėtu įrenginiu [70]. Darbui naudojami indai turi būti sumontuoti ir atitikti tuo laiku galiojusių taisyklių, pripažintų standartų ir kitų techninių dokumentų reikalavimus. Šalia autoklavo turi būti pastatyti įspėjamieji ženklai, įspėjantys vartotojus apie prietaiso karštus paviršius. Taip pat, ant indo, draudžiama dėti ar laikyti degias medžiagas, pavyzdžiui, popierių, plastikinius indus, degius skysčius [71]. Veikiančio įrenginio paviršius karštas, tad norint išvengti nudegimų ar kitų sužalojimų, slėginį indą atidaryti galima tik tada, kai slėgis jo viduje lygus 0 bar, bei indo temperatūra neaukštesnė nei 40 °C [71]. Pastebėjus, kad autoklavas neveikia tinkamai, reikia nedelsiant nutraukti naudojimą bei įspėti kitus nenaudoti įrenginio.

Tiriamajame darbe naudotų cheminių medžiagų ir mišinių apibūdinimui remtasi saugos duomenų lapais (SDL), kurie atitinka REACH ir CLP reglamentų reikalavimus. Kiekvienas saugos duomenų lapas parengtas konkrečiam produktui t.y. cheminei medžiagai ar mišiniui. Lietuvoje ir ES valstybėse narėse, kuriose tiesiogiai taikomas REACH reglamentas, naudojamo saugos duomenų lapo formatas ir turinys apibrėžiami REACH reglamento II priede, kuris patvirtintas Reglamentu (ES) Nr. 830/2015 [72]. Kuomet kiekviena cheminė medžiaga ar mišinys klasifikuojama kaip pavojinga pagal direktyvas 67/548/EEB arba 1999/45/EB1 arba Reglamentą (EB) Nr. 1272/2008 (CLP), privalo turėti duomenų saugos lapą, kad naudotojai turėtų visus duomenis saugiam medžiagų tvarkymui [70]. Remiantis minėtais dokumentais, nustatyta, kad tiriamajame darbe buvo naudotos įvairaus pavojingumo medžiagos, kurių informacija pagal REACH ir CLP reglamentų reikalavimus pateikta 10 lentelėje. Pagal minėtus duomenis, dirbant su šiomis medžiagomis (10 lentelė) privaloma naudotis nurodytomis atsargumo priemonėmis.

10 lentelė. Darbe naudotų cheminių medžiagų ir mišinių informacija pagal REACH ir CLP reglamentų reikalavimus

Piktogramos	Pavojingumo frazė	Atsargumo frazė	Pirmosios pagalbos ir priešgaisrinės priemonės
<b>CO<sub>2</sub> E290, Nr. 204-696-9</b>			
<p>GHS04</p> 	<p>H280: Turi slėgio veikiamų dujų, kaitinant gali sprogti;</p> <p>H281: Turi atšaldytų dujų, gali sukelti kriogeninius nušalimus arba pažeidimus</p>	<p>P410+P403: Saugoti nuo saulės šviesos. Laikyti gerai vėdinamoje vietoje;</p> <p>P250: Netrankyti;</p> <p>P282: Mūvėti nuo šalčio izoliuojančias pirštines/naudoti veido skydelį/akių apsaugos priemones;</p> <p>P336: Prišalusias daleles atitirpinti drungnu vandeniu. Netrinti paveiktos zonos;</p> <p>P315: Nedelsiant kreiptis į gydytoją;</p> <p>P403: Laikyti gerai vėdinamoje vietoje</p>	<p><b>Įkvėpus:</b> Žmogų paveiktą anglies dioksidu išvesti į šviežią orą, duoti kvėpuoti deguonies, kviesti gydytoją;</p> <p><b>Patekus ant odos:</b> Nušalusias vietas apriškite steriliu tvarsčiu. Kreipkitės į gydytoją;</p> <p><b>Patekus į akis:</b> Kruopščiai praskalaukite akis vandeniu. Kreipkitės į gydytoją;</p> <p><b>Prarijus:</b> Nereikalinga</p> <p><b>Tinkamos gesinimo priemonės:</b> Anglies dioksidas nedegus</p> <p><b>Netinkamos gesinimo priemonės:</b> Nėra</p>
<b>CaO, Nr. 215-138-9</b>			
<p>GHS05 GHS07</p>  	<p>H315: Dirgina odą;</p> <p>H318: Smarkiai pažeidžia akis;</p> <p>H335: Gali dirginti kvėpavimo takus</p>	<p>P305+P351+P338: PATEKUS Į AKIS: atsargiai plauti vandeniu kelias minutes. Išimti kontaktinius lęšius, jeigu jie yra ir jeigu lengvai galima tai padaryti. Toliau plauti akis;</p> <p>P310: Nedelsiant skambinti į APSINUODIJIMŲ KONTROLĖS IR INFORMACIJOS BIURĄ/ kreiptis į gydytoją.</p>	<p><b>Bendrosios pastabos:</b> Nuvilkti užterštus drabužius;</p> <p><b>Įkvėpus:</b> Įleiskite gryno oro. Abejotiniais atvejais arba neišnykstant simptomams kreipkitės medicininės pagalbos/ į gydytoją;</p> <p><b>Patekus ant odos:</b> Odą nuplauti vandeniu/čiurkšle. Sudirginus odą kreipkitės į gydytoją;</p> <p><b>Patekus į akis:</b> Po sąlyčio su akimis atmerktas akis nedelsiant 10-15 minučių skalauti tekančiu vandeniu bei kreiptis į gydytoją;</p> <p><b>Prarijus:</b> Išskalauti burną. Pasijutus blogai skambinti į kreiptis į gydytoją</p> <p><b>Tinkamos gesinimo priemonės:</b> Gesinimo priemonės pritaikykite prie gaisro aplinkos vandens purškimas, putos, sausi gesinimo milteliai, anglies dioksidas (CO<sub>2</sub>)</p> <p><b>Netinkamos gesinimo priemonės:</b> Vandens srovė</p>



## Išvados

1. Iširtos SiO<sub>2</sub> turinčių Lietuvos gamtinių žaliavų: Kertupio telkinio (Kaunas) ilitinio molio ir AB Anykščių kvarcas flotuoto kvarcinio smėlio (Anykščiai), o taip pat technogeninių produktų: UAB Granitas granito apdorojimo atsijų (Kaunas) bei UAB Matuizų dujų silikatas akytojo autoklavinio betono atliekos bei CaO turinčių gamtinių žaliavų: Karpėnų telkinio (Naujoji Akmenė) klinties, Juodžių telkinio (Vilniaus raj.,) kreidos mergelio bei Lhoist Bukowa Sp. (Lenkija) cheminė, mineralinė bei granulimetrinė sudėtys. Nustatyta, kad visos šios žaliavos potencialiai yra tinkamos aukšta temperatūrinei kalcio silikatų sintezei.
2. Kreidos mergelio arba kalkių ir autoklavinio akytojo betono atliekos mišiniuose (molinis santykis CaO/SiO<sub>2</sub> = 1,5) 1100–1250 °C temperatūros intervale susidaro tikslinis junginys, rankinitas, Jis produkte vyrauja, tačiau nėra vienintelis, o egzistuoja kartu su vienbaziais kalcio silikatais ir akermanitu. Kadangi šių priemaišų nėra daug, todėl kreidos mergelio/kalkių–AAB atliekos mišiniai tinka CO<sub>2</sub> aplinkoje kietėjančiai rišamajai medžiagai gaminti.
3. Parenkant žaliavas bevandenių kalcio silikatų sintezei, reikia atkreipti dėmesį į MgO kiekį jose, nes šis oksidas degimo metu sudaro kalcio magnio aliumosilikatus – akermanitą ir bredigitą. Susidarant pastarajam junginiu, 1 g MgO sujungia 9,73 g CaO ir 5,96 g SiO<sub>2</sub>, t.y. 1,63 karto daugiau CaO, nei SiO<sub>2</sub>. Dėl šios priežasties sumažėja reaguojančio mišinio molinis CaO/SiO<sub>2</sub> santykis ir jis nebeatitinka rankinito stecheometrijos (CaO/SiO<sub>2</sub> = 1,5).
4. Kalcio silikatų susidarymo eiga, mineralinė sudėtis ir stabilus egzistavimo temperatūros intervalas priklauso ne tik nuo žaliavų prigimties, jų dispersiškumo, mišinio sudėties, sintezės temperatūros, bet ir nuo priemaišų buvimo. Net ir nedideli jų kiekiai, 1–3 %, gali iš esmės pakeisti aukštatemperatūrinių reakcijų seką ir gaunamų produktų sudėtį.
5. Iš rankinito, susintetinto iš akytojo autoklavinio betono atliekos bei kalkių, ir smėlio mišinių galima gaminti CO<sub>2</sub> aplinkoje kietėjančius skiedinius, kurių stipris gniuždant yra analogiškas, kaip ir plačiai statybose naudojamų sieninių gaminių – silikatinių plytų ar blokų.

## Literatūros sąrašas

1. E. Benhelal, *et al.* Global strategies and potentials to curb CO<sub>2</sub> emissions in cement industry, *J. Clean. Prod.* 51 (2013) 142–161, <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2012.10.049>.
2. M. Juenger, *et al.* Supplementary Cementitious Materials for Concrete: Characterization Needs. 2012, Materials Research Society Symposia Proceedings, T. 1488, p. 26.
3. N. Chatziaras, *et al.* Use of waste derived fuels in cement industry: a review, *Manag. Environ. Qual.* 27 (2) (2016) 178–193, <https://doi.org/10.1108/MEQ-01-2015-0012>.
4. E. Benhelal, *et al.* A novel design for green and economical cement manufacturing, *J. Clean. Prod.* 22 (1) (2012) 60–66, <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2011.09.019>.
5. E. Benhelal, *et al.* A novel design for green and economical cement manufacturing, 2012 m., *Journal of Cleaner Production*, T. 22, p. 60-66.
6. M.A. Bouzidi, *et al.* Synthesis and characterization of Belite cement with high hydraulic reactivity and low environmental impact, *Arabian J. Sci. Eng.* 39 (12) (2014) 8659–8668, <https://doi.org/10.1007/s13369014-1471-2>.
7. Bao Lu, *et al.* Strength and microstructure of CO<sub>2</sub> cured low-calcium clinker. *Construction and Building Materials*, 2018, 188: 417-423.
8. Monkman S, *et al.* Activation of cement hydration with carbon dioxide, *Journal of Sustainable Cement-based Materials*, Vol 7, No.3, pp. 160-181, 2018
9. I. Barin, O, *et al.* *Thermochemical Properties of Inorganic Substances: Supplement*, Springer, US, 1977.
10. S. Telschow, *et al.* Cement formation – a success story in a black box: high temperature phase formation of Portland cement clinker, *Ind. Eng. Chem. Res.* 51 (34) (2012) 10983–11004, <https://doi.org/10.1021/ie300674j>.
11. K. Wang, L. Ren, L. Yang, Excellent carbonation behaviour of rankinite prepared by calcining the C-S-H: potential recycling of waste concrete powders for prefabricated building products, *Materials* 11 (8) (2018), <https://doi.org/10.3390/ma11081474>.
12. Guihua Hou, *et al.* Composition design and pilot study of an advanced energy-saving and low-carbon rankinite clinker. *Cement and Concrete Research*, 2020, 127: 105926.
13. Y. Wang, *et al.* The environmental sustainability of synthetic wollastonite using waste from zirconium oxychloride production, *J. Clean. Prod.* 172, 2018, 2576–2584, <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.11.153>.
14. W. Ashraf, J. Olek, Carbonation behaviour of hydraulic and non-hydraulic calcium silicates: potential of utilizing low-lime calcium silicates in cement-based materials, *J. Mater. Sci.* 51 (13) (2016) 6173–6191, <https://doi.org/10.1007/s10853-0169909-4>.
15. H. Zhang, J, *et al.* The usage of rankinite for carbon capture and storage and carbonation kinetics, *Energy Sources, Part A40* (13) (2018) 1629–1646, <https://doi.org/10.1080/15567036.2018.1486484>.
16. B. Lu, *et al.* Strength and microstructure of CO<sub>2</sub> cured low-calcium clinker, *Construct. Build. Mater.* 188 (2018) 417–423, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.08.134>.
17. S. Sahu, N. DeCristofaro, *Solidia Cement, White Paper*, (2013) <http://solidiatech.com/wp-content/uploads/2014/02/Solidia-Cement-WhitePaper-12-17-13-FINAL.pdf>.
18. I. Yoshioka, *et al.* New ecological concrete that reduces CO<sub>2</sub> emissions below zero level; new method for CO<sub>2</sub> capture and storage, GHGT-11 2012, International Conference on Greenhouse Gas Technologies, Japan, *Energy Procedia*, 37 2013, pp. 6018–6025.
19. Calera, <http://www.calera.com/>, 2017.

20. S.M. Evans, N. Vlassopoulos, Novacem – Carbon Negative Cement to Transform the Construction Industry, Energy Futures Lab, Imperial College, London, 2008 <http://www3.imperial.ac.uk/pls/portallive/docs/1/50161701.PDF>.
21. R. Siauciunas, *et al.* Accelerated carbonation of C<sub>2</sub>SH based dense concrete // *Ceramics international*. 2020, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.05.027>.
22. T. Dambrauskas, R. Siauciunas, *et al.* A study on the thermal stability of kilchoanite synthesized under hydrothermal conditions // *Journal of thermal analysis and calorimetry*. 2017, vol. 127, p. 229-238. DOI: 10.1007/s10973-016-5424-8.
23. García-Segura, T., Yepes, V., & Alcalá, J. (2013). Life cycle greenhouse gas emissions of blended cement concrete including carbonation and durability. *The International Journal of Life Cycle Assessment*, 19(1), 3–12. doi:10.1007/s11367-013-0614-0
24. Barcelo, L., Kline, J., Walenta, G., & Gartner, E. (2013). Cement and carbon emissions. *Materials and Structures*, 47(6), 1055–1065. doi:10.1617/s11527-013-0114-5
25. Habert, G. (2013). Environmental impact of Portland cement production. *Eco-Efficient Concrete*, 3–25. doi:10.1533/9780857098993.1.3
26. Sagastume Gutiérrez, A., Cabello Eras, J. J., Gaviria, C. A., Van Caneghem, J., & Vandecasteele, C. (2017). Improved selection of the functional unit in environmental impact assessment of cement. *Journal of Cleaner Production*, 168, 463–473. doi:10.1016/j.jclepro.2017.09.007
27. Atmaca, A., & Yumrutaş, R. (2014). Analysis of the parameters affecting energy consumption of a rotary kiln in cement industry. *Applied Thermal Engineering*, 66(1-2), 435–444. doi:10.1016/j.applthermaleng.2014.02.038
28. Madlool, N. A., Saidur, R., Rahim, N. A., & Kamalisarvestani, M. (2013). An overview of energy savings measures for cement industries. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 19, 18–29. doi:10.1016/j.rser.2012.10.046
29. Influence of alternative fuels on trace element content of ordinary portland cement. Coleman Horsley a, Marion H. Emmert b, Aaron Sakulich a,
30. Methodology for the free allocation of emission allowances in the EU ETS post 2012 Sector report for the cement industry. Fraunhofer Institute for Systems and Innovation Research Öko-Institut. Study Contract: 07.0307/2008/515770/ETU/C2. Ecofys project Number: PECSNL082164
31. Rahman, A., Rasul, M. G., Khan, M. M. K., & Sharma, S. (2013). Impact of Alternative Fuels on the Cement Manufacturing Plant Performance: An Overview. *Procedia Engineering*, 56, 393–400. doi:10.1016/j.proeng.2013.03.138
32. Moumin, G., Ryssel, M., Zhao, L., Markewitz, P., Sattler, C., Robinius, M., & Stolten, D. (2019). CO<sub>2</sub> emission reduction in the cement industry by using a solar calciner. *Renewable Energy*. doi:10.1016/j.renene.2019.07.045
33. Gartner, E., & Sui, T. (2017). Alternative cement clinkers. *Cement and Concrete Research*. doi:10.1016/j.cemconres.2017.02.002
34. Staponkus, V. Inžinerinė geologija: vadovėlis. Vilnius: Kultūra, 2010, 98 – 99 psl.
35. Lietuvos geologijos tarnyba (prie aplinkos ministerijos). Prieiga internete: [http://www.lgt.lt/index.php?option=com\\_content&view=article&id=166&Itemid=1261&lang=lt](http://www.lgt.lt/index.php?option=com_content&view=article&id=166&Itemid=1261&lang=lt)
36. Mockevičius, J., Satkūnas, J., Gasiūnienė, V. E., ir kt. Lietuvos Geologijos tarnyba – veikla ir uždaviniai. Vilnius: 2001, 50 – 51 psl.
37. Kavoliūtė, F., Lietuvos gamtinis pamatas. I dalis: gelmės ir paviršius. Vilnius: Vilniaus universitetas, 2012, 70 – 72 psl.
38. Matulis, B., Valančius, Z., Vaickelionis, G. Silikatai, aliumosilikatai ir ceolitai, Kaunas: Technologija, 2011, 40 – 41, 107 – 114, 116 – 117 psl.

39. Vektaris, B., Kalkinių skiedinių ir aktyvųjų betonų rišamosios medžiagos: Monografija, Kaunas: Technologija, 2007, 8-14 psl.
40. Kadūnas, V., Grigelis, A., Lietuvos geologija: Monografija, Vilnius, 1994, 253 – 259, 262 – 269, 277 – 279, 325 – 327 psl.
41. Gasiūnienė, V. E., Lietuvos kietosios naudingosios iškasenos = Lithuanian Solid Mineral Resources; Lietuvos geologijos tarnyba, Vilnius, 1998, 5 – 14, 19 – 20, 30 – 31, psl.
42. Linčius, A. Lietuvos gelmių lobiai, Vilnius: Mintis, 1972, 28 – 40, 48 – 55, 82 – 86 psl.
43. AB „Anykščių kvarcas“. Prieiga internete: <http://www.akvarcas.lt/>
44. Moir, G. (2003). Cements. *Advanced Concrete Technology*, 3–45. doi:10.1016/b978-075065686-3/50277-9
45. Y. Wang, *et al.* The environmental sustainability of synthetic wollastonite using waste from zirconium oxychloride production, *J. Clean. Prod.* 172, 2018, 2576–2584, <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.11.153>
46. He, Z., Shen, A., Lyu, Z., Li, Y., Wu, H., & Wang, W. (2020). Effect of wollastonite microfibers as cement replacement on the properties of cementitious composites: A review. *Construction and Building Materials*, 261, 119920. doi:10.1016/j.conbuildmat.2020.119920
47. Wang, Y., Song, J., Guo, Q., Xi, X., Hou, G., Wei, G., & Qu, J. (2018). The environmental sustainability of synthetic wollastonite using waste from zirconium oxychloride production. *Journal of Cleaner Production*, 172, 2576–2584. doi:10.1016/j.jclepro.2017.11.153
48. Ismail, H., Shamsudin, R., Hamid, M. A. A., & Jalar, A. (2013). Synthesis and Characterization of Nano-Wollastonite from Rice Husk Ash and Limestone. *Materials Science Forum*, 756, 43–47. doi:10.4028/www.scientific.net/msf.756.43
49. Shamsudin, R., Abdul Azam, F., ‘Atiqah, Abdul Hamid, M., & Ismail, H. (2017). Bioactivity and Cell Compatibility of  $\beta$ -Wollastonite Derived from Rice Husk Ash and Limestone. *Materials*, 10(10), 1188. doi:10.3390/ma10101188
50. Almeida, T. F., Leite, F. H. G., Faria, R. T., & Holanda, J. N. F. (2019). Using industrial solid wastes to produce calcium silicate. *Proceedings of the Institution of Civil Engineers - Waste and Resource Management*, 1–20. doi:10.1680/jwarm.18.00018
51. Nour, W. M. N., Mostafa, A. A., & Ibrahim, D. M. (2008). Recycled wastes as precursor for synthesizing wollastonite. *Ceramics International*, 34(1), 101–105. doi:10.1016/j.ceramint.2006.08.019
52. Leite, F. H. G., Almeida, T. F., Faria, R. T., & Holanda, J. N. F. (2017). Synthesis and characterization of calcium silicate insulating material using avian eggshell waste. *Ceramics International*, 43(5), 4674–4679. doi:10.1016/j.ceramint.2016.12.146
53. Hossain, S. S., & Roy, P. K. (2018). Study of physical and dielectric properties of bio-waste-derived synthetic wollastonite. *Journal of Asian Ceramic Societies*, 6(3), 289–298. doi:10.1080/21870764.2018.1508549
54. Kusachi, I., Henmi, C., Kawahara, A., Henmi, K. (1975). The structure of rankinite. *Mineralogical Journal*, 8(1), 38–47. doi:10.2465/minerj.8.38
55. Wang, K., Ren, L., & Yang, L. (2018). Excellent Carbonation Behavior of Rankinite Prepared by Calcining the C-S-H: Potential Recycling of Waste Concrete Powders for Prefabricated Building Products. *Materials*, 11(8), 1474. doi:10.3390/ma11081474
56. Merabtene, M., Kacimi, L., Clastres, P. (2019). Elaboration of geopolymer binders from poor kaolin and dam sludge waste. *Heliyon*, 5(6), e01938. doi:10.1016/j.heliyon.2019.e01938

57. Khobotova, E. B., Kalmykova, Y. S. (2012). Environmental and chemical grounds for the utilization of blast furnace slag in the production of binders. *Russian Journal of General Chemistry*, 82(13), 2180–2188. doi:10.1134/s1070363212130026
58. Ashok K Sahani, Amiya K Samanta, Dilip K Singhroy. An Experimental Study on Strength Development of Concrete with Optimum Blending of Fly Ash and Granulated Blast Furnace Slag. *International Journal of Applied Engineering Research* ISSN 0973-4562 Volume 13, Number 8 (2018) pp. 5700-5710
59. Dorota Srodek, Rafał Juroszek, Hannes Krüger, Biljana Krüger, Irina Galuskina and Viktor Gazeev. New Occurrence of Rusinovite,  $\text{Ca}_{10}(\text{Si}_2\text{O}_7)_3\text{Cl}_2$ : Composition, Structure and Raman Data of Rusinovite from Shadil-Khokh Volcano, South Ossetia and Bellerberg Volcano, Germany. *Minerals* 2018, 8, 399; doi:10.3390/min8090399
60. Galuskin, E., *et al.* (2011). Rusinovite,  $\text{Ca}_{10}(\text{Si}_2\text{O}_7)_3\text{Cl}_2$ : a new skarn mineral from the Upper Chegem caldera, Kabardino-Balkaria, Northern Caucasus, Russia. *European Journal of Mineralogy*, 23(5), 837–844. doi:10.1127/0935-1221/2011/0023-2160
61. Elkhadiri, L., Diouri, A., Boukhari, A., Puertas, F., Vazquez, Teo. (2003). Obtaining a sulfoaluminate belite cement by industrial waste. *Materiales de Construcción*. 53.
62. Crivian Pelisser, Giovana Pelisser, Gustavo Lopes Colpani ir kt. Alite and Belite obtained from the sludge of a paper recycling process. *Journal of Material Cycles and Waste Management*. 2020. <https://doi.org/10.1007/s10163-020-01016-3>
63. Staněk, T., & Sulovský, P. (2015). Active low-energy belite cement. *Cement and Concrete Research*, 68, 203–210. doi:10.1016/j.cemconres.2014.11.004
64. Kubátová, D., Zezulová, A., Rybovál A., Boháč M. Formation of belite-based binder from waste materials. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2020. <https://doi.org/10.1007/s10973-020-10252-6>
65. Raupp-Pereira, F., Ball, R. J., Rocha, J., Labrincha, J. A., & Allen, G. C. (2008). New waste based clinkers: Belite and lime formulations. *Cement and Concrete Research*, 38(4), 511–521. doi:10.1016/j.cemconres.2007.11.008
66. Ž. Takulinskas, „Rankinito rišamosios medžiagos sintezė ir karbonizacija mišiniuose su  $\text{CaO/SiO}_2 = 1,75$ “, 2019.
67. H. Zhang *et al.*, „The usage of rankinite for carbon capture and storage and carbonation kinetics“, *Energy Sources, Part A Recover. Util. Environ. Eff.*, 2018.
68. Lietuvos Respublikos socialinės apsaugos ir darbo ministerija, „DĖL DARBUOTOJŲ APRŪPINIMO ASMENINĖMIS APSAUGOS PRIEMONĖMIS NUOSTATŲ PATVIRTINIMO“, *Valstybės žinios*. [Interaktyvus]. Available at: <https://e-seimas.lrs.lt/portal/legalAct/lt/TAD/TAIS.309802>.
69. Thermcraft, „LAB FURNACE SAFETY“. [Interaktyvus]. Available at: <https://thermcraftinc.com/lab-furnace-safety/>.
70. Lietuvos Respublikos ūkio ministerija, „DĖL SLĖGINIŲ INDŲ NAUDOJIMO TAISYKLIŲ DT 12-02 PATVIRTINIMO“, *Valstybės žinios*. [Interaktyvus]. Available at: <https://e-seimas.lrs.lt/portal/legalAct/lt/TAD/TAIS.196494>.
71. R. University of Nevada, „Autoclave Safety Manual“, *Environmental Health & Safety*. [Interaktyvus]. Available at: <https://www.unr.edu/ehs/policies-manuals/autoclave-safety-manual>.
72. Aplinkos vadyba, „Saugos duomenų lapų rengimas“. [Interaktyvus]. Available at: <https://www.aplinkosvadyba.lt/index.php/reach-reglamento-gyvendinimo-pagalba/saugos-duomeniu-lapu>

rengimas?gclid=CjwKCAjwkN6EBhBNEiwADVfya7eIkYdzm6W9U8bwBTLb8SuvIEqYG3KfVArXNxnC6MZHJVgVIPTu1BoC8P8QAvD\_BwE.

73. A. Smigelskyte, R. Siauciunas, M. Wagner, ir L. Urbonas, „SYNTHESIS OF RANKINITE FROM NATURAL Ca-Si ROCKS AND ITS HARDENING IN CO<sub>2</sub> ATMOSPHERE“, *Rom. J. Mater.*, t. 49, nr. 1, p. 111–119, 2019.
74. W.A. Klemm, R.L. Berger, Accelerated curing of cementitious systems by carbon dioxide: Part I. Portland cement, *Cem. Concr. Res.* 2 (5) (1972) 567–576. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(72\)90111-1](https://doi.org/10.1016/0008-8846(72)90111-1)
75. I. Galan, C. Andrade, M. Castellote, Natural and accelerated CO<sub>2</sub> binding kinetics in cement paste at different relative humidities, *Cem. Concr. Res.* 49 (2013) 21–28. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2013.03.009>
76. D. Zhang, Y. Shao, Early age carbonation curing for precast reinforced concretes, *Constr. Build. Mater.* 113 (2016) 134–143. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.03.048>
77. S. Asavapisit, G. Fowler, C.R. Cheeseman, Solution chemistry during cement hydration in the presence of metal hydroxide wastes, *Cem. Concr. Res.* 27 (8) (1997) 1249–1260. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(97\)00109-9](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(97)00109-9)
78. T. Wang, H. Huang, X. Hu, et al., Accelerated mineral carbonation curing of cement paste for CO<sub>2</sub> sequestration and enhanced properties of blended calcium silicate, *Chem. Eng. J.* 323 (2017) 320–329. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.03.157>
79. A. Mazzella, M. Errico, D. Spiga, CO<sub>2</sub> uptake capacity of coal fly ash: influence of pressure and temperature on direct gas-solid carbonation, *J. Environ. Chem. Eng.* 4 (4) (2016) 4120–4128. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.09.020>
80. K.O. Kjellsen, M. Guimaraes, A. Nilson, The CO<sub>2</sub> balance of concrete in a life cycle perspective, Danish Technological Institute: Nordic Innovation Center, 2005.
81. W. Ashraf, J. Olek, Elucidating the accelerated carbonation products of calcium silicates using multi-technique approach, *J. CO<sub>2</sub> Util.* 23 (2018) 61–74, <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2017.11.003>.