



**KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS**  
**MATEMATIKOS IR GAMTOS MOKSLŲ FAKULTETAS**

**Vilmantas Jankauskas**

**GEOPOLIMERINIŲ BETONŲ KŪRIMAS IR JŲ FIZINIŲ  
SAVYBIŲ TYRIMAS**

Baigiamasis magistro projektas

**Vadovas**  
Doc. dr. Leonas Jakevičius

**KAUNAS, 2016**

**KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS**  
**MATEMATIKOS IR GAMTOS MOKSLŲ FAKULTETAS**

**GEOPOLIMERINIŲ BETONŲ KŪRIMAS IR JŲ FIZINIŲ  
SAVYBIŲ TYRIMAS**

Baigiamasis magistro projektas  
**Taikomoji fizika (621F30005)**

**Vadovas**

(parašas) Doc. dr. Leonas Jakevičius  
(data)

**Recenzentas**

(parašas) Doc. dr. Sigitas Joneliūnas  
(data)

**Projektą atliko**

(parašas) Vilmantas Jankauskas  
(data)

**KAUNAS, 2016**



## KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS

Matematikos ir gamtos mokslų fakultetas

(Fakultetas)

Vilmantas Jankauskas

(Studento vardas, pavardė)

Taikomoji fizika, 621F30005

(Studijų programos pavadinimas, kodas)

„Geopolimerinių betonų kūrimas ir jų fizinių savybių tyrimas“

### AKADEMINIO SAŽININGUMO DEKLARACIJA

20 16 m. gegužės 19 d.  
Kaunas

Patvirtinu, kad mano, **Vilmanto Jankausko**, baigiamasis projektas tema „Geopolimerinių betonų kūrimas ir jų fizinių savybių tyrimas“ yra parašytas visiškai savarankiškai ir visi pateikti duomenys ar tyrimų rezultatai yra teisingi ir gauti sąžiningai. Šiame darbe nei viena dalis nėra plagijuota nuo jokių spausdintinių ar internetinių šaltinių, visos kitų šaltinių tiesioginės ir netiesioginės citatos nurodytos literatūros nuorodose. Įstatymų nenumatytų piniginių sumų už šį darbą niekam nesu mokėjęs.

Aš suprantu, kad išaiškėjus nesąžiningumo faktui, man bus taikomos nuobaudos, remiantis Kauno technologijos universitete galiojančia tvarka.

\_\_\_\_\_  
(vardą ir pavardę įrašyti ranka)

\_\_\_\_\_  
(parašas)

Jankauskas, Vilmantas. *Geopolimerinių betonų kūrimas ir jų fizikinių savybių tyrimas: taikomosios fizikos magistro baigiamasis darbas / mokslinis vadovas doc. dr. L. Jakevičius; Kauno technologijos universitetas; Matematikos ir gamtos mokslų fakultetas, Fizikos katedra.*

Mokslo kryptis ir sritis: Fiziniai mokslai, fizika – O2P.

Reikšminiai žodžiai: Geopolimerinis betonas; gniuždymo stipris; ultragarsas.

Kaunas, 2016.- 53 p.

## SANTRAUKA

Katilinėms deginant biokurą, perdirbant naftą, gaminant fosforo trąšas susidaro tokios atliekos kaip: pakuros pelenai, ceolitas y, aliuminio fluoridas.

Vykdamt gamtos apsaugos programą, didelis dėmesys skiriamas atliekų tvarkymui, saugojimui, antriniam jų panaudojimui ir perdirbimui.

Darbe, gaminant geopolimerinius betonus, naudotos pakuros pelenų, naftos katalizinio krekingo ceolito atlieka (toliau tekste ceolitas Y) ir aliuminio fluorida gamybos atliekos. Darbas vyko sekančiais etapais: bandinių mišinys maišytas apie 3 minutes mechaniškai, iš pakuros pelenų, aliuminio fluorida, natrio šarmo, vandens sumaišytas geopolimerinis mišinys padalintas į dvi dalis. Viena mišinio dalis buvo veikiamą didelės galios ultragarsu 10 minučių, siekiant išsiaiškinti, kaip ultragarso poveikis įtakoja cementinių tešlų hidratuoto cementinio akmens stiprumą gniuždymui. Poveikio metu susidarė burbuliukai, jiems kolapsuojant, dėl aukštos temperatūros ir didelio slėgio viduje, atsiranda smūginės bangos, kurios smulkina suspensiją ir palengvina priemaišų atsiskyrimą. Kita geopolimerinio mišinio dalis ultragarsu nebuvo veikiamą. Gautais mišiniais buvo užpildytos 20x20x20 mm formos. Po suformavimo praėjus 24 val. bandiniai laikyti 20 °C, 50 °C, 100 °C, 150 °C ir 200 °C temperatūros aplinkose, užtikrinant, kad nepasišalintų drėgmė. Gauti bandiniai tirti optiniu mikroskopu, atlikta rentgenodifrakcinė analizė, pamatuotas jų gniuždymo stipris. Geopolimerinio betono bandiniams 100x100x100 mm, su ceolito Y atlieka, išmatuotas gniuždymo stipris ir jo sorbcinės savybės.

Gauti rezultatai parodė, kad geopolimerinių betonų pranašumas – ekologija. Geopolimerinės medžiagos ekonomiškai konkurencingos. Ultragarso dispergavimas ir temperatūra ženkliai padidina gniuždomąjį stiprį geopolimerinio betono bandiniuose su pakuros pelenų atlieka. Geopolimerinis betonas turi tris kartus geresnes sorbcines savybes nei portlandcemenčio betonas, o mechaninės savybės buvo prastesnės lyginant su įprastu betonu.

Jankauskas Vilmantas. Formation of geo polymeric concrete and investigation of its physical properties. Applied Physics Master's Final Project / research adviser doc. dr. L. Jakevičius; Kaunas University of Technology; Faculty of Mathematics and Natural Sciences, Physics Department.

Research area and field: Physical sciences, physics – O2P.

Key words: Geopolymeric concrete; compression strength; ultrasound.

Kaunas, 2016.- 53 p.

### **Summary**

Incineration of biofuel, oil refining and phosphorus fertilizer manufacturing yields waste by-products such as: biomass bottom ashes, zeolite  $\gamma$ , and aluminium fluoride.

Due to the efforts to preserve nature, significant attention is given to waste management, storage, reuse and recycling.

In this work, geo polymeric concrete was manufactured using biomass bottom ash, zeolite  $\gamma$  and aluminium fluoride waste materials. This was accomplished in the following order: a geo polymeric mixture was made by mixing mechanically biomass bottom ash, aluminium fluoride, sodium hydroxide and water for three minutes, the mixture was then split into two samples. One of the samples was irradiated with high power ultrasound for 10 minutes, this was done in an attempt to examine the effect of ultrasound on compression strength of the concrete. During irradiation, bubbles formed and collapsed. Due to high temperatures and pressures inside the collapsing bubbles, shockwaves originated, which pulverized the suspension and facilitated separation of impurities. The other sample was not irradiated with ultrasound. 20x20x20 mm casts were filled with the sample mixtures. The samples were held at temperatures of 20 °C, 50 °C, 100 °C, 150 °C and 200 °C while making sure to preserve the moisture. Then the finished samples were examined with a scanning electron microscope, also X-ray diffraction and compressive strength measurements were carried out. For 100x100x100 mm geo polymeric concrete samples with zeolite  $\gamma$  waste material, compressive strength and sorption properties were measured.

The results indicate that the advantage of geo polymeric concrete is that it is ecological. Also, geo polymeric materials are economically competitive. Ultrasound mixing and temperature markedly increases compressive strength of geo polymeric concrete samples with biomass bottom ash waste material. Geo polymeric concrete has a three-fold improvement in sorption characteristics, compared to Portland cement based concrete, but is inferior in terms of mechanical properties.

## LENTELIŲ SĄRAŠAS

<b>1 lentelė.</b> $\text{AlF}_3$ atliekos cheminė sudėtis, masės %.....	20
<b>2 lentelė.</b> Medienos pakuros pelenų cheminė sudėtis .....	37
<b>3 lentelė.</b> $\text{AlF}_3$ gamybos atliekos cheminė sudėtis .....	38
<b>4 lentelė.</b> FCC sudėtis .....	38
<b>5 lentelė.</b> Pradinių medžiagų moliniai santykiai .....	39
<b>6 lentelė.</b> Tešlos sudėtis (g) .....	39
<b>7 lentelė.</b> Geopolimerinio betono mišinio sudėtis .....	46
<b>8 lentelė.</b> Betono su portlandcemenčiu sudėtis .....	46
<b>9 lentelė.</b> Bandinių su katalizinio krekingo atlieka gniuždymo rezultatai po 28 parų kietėjimo .	47
<b>10 lentelė.</b> CEM II 42,5 portlandcemenčio savybės .....	48

## PAVEIKSLĖLIŲ SĄRAŠAS

<b>1 pav.</b> Geopolimerizacijos reakcija .....	15
<b>2 pav.</b> Polisialiatų rūšys .....	16
<b>3 pav.</b> Geopolimerinio rišiklio gavimo schema.....	17
<b>4 pav.</b> Geopolimerų žaliavų skirstymas.....	18
<b>5 pav.</b> AIF <sub>3</sub> atliekos mikrostruktūra.....	21
<b>6 pav.</b> Pirmasis pasaulyje statinys iš geopolimerinio betono Klimato Kaitos institutas Australijoje.....	25
<b>7 pav.</b> Ultragarso šaltiniai.....	27
<b>8 pav.</b> Dažnio pokytis priklausomai nuo keitiklio formos.....	28
<b>9 pav.</b> Keitiklių formos.....	28
<b>10 pav.</b> Didelės galios ultragarso panaudojimas pramonėje.....	29
<b>11 pav.</b> Ultragarsinis dispergavimas.....	30
<b>12 pav.</b> Kavitacijos procesas.....	31
<b>13 pav.</b> Burbuliukų susidarymas.....	32
<b>14 pav.</b> Kavitacijos sukeliami efektai.....	32
<b>15 pav.</b> Ultragarso disperseris Bandelin „, Sonopuls UW 3400 “.....	33
<b>16 pav.</b> Gniuždymui naudojama įranga hidraulinis presas Toni Technik.....	34
<b>17 pav.</b> Brego - Bertrano geometrija .....	35
<b>18 pav.</b> Mikroskopas Nikon Eclipse.....	36
<b>19 pav.</b> Formavimo mišinių naudotos medžiagos.....	39
<b>20 pav.</b> Bandinių formos .....	40
<b>21 pav.</b> Bandiniai be ultragarsinio dispergavimo .....	41
<b>22 pav.</b> Bandinių porėtumas po gniuždymo .....	42
<b>23 pav.</b> Bandinių nuotraukos po gniuždymo darytos su Mikroskopu Nikon Eclipse .....	42
<b>24 pav.</b> Sukietėjusių bandinių rentgenogramos. Ultragarsas nenaudotas.....	43
<b>25 pav.</b> Sukietėjusių bandinių rentgenogramos. Ultragarsas naudotas.....	43
<b>26 pav.</b> Sukietėjusių bandinių, pagamintų su pakuros pelenais, stipris gniuždant priklausomybė nuo kietinimo temperatūros. Ultragarsinis apdorojimas nenaudotas.....	44
<b>27 pav.</b> Sukietėjusių bandinių, pagamintų su pakuros pelenais, stipris gniuždant priklausomybė nuo kietinimo temperatūros. Ultragarsinis apdorojimas naudotas.....	44
<b>28 pav.</b> Savos gamybos formos .....	45
<b>29 pav.</b> Suformuoti bandiniai.....	45
<b>30 pav.</b> Portlandcemenčio ( a ) ir geopolimerinio betono ( b ) bandiniai po 28 parų.....	46
<b>31 pav.</b> Gniuždomasis stipris .....	47
<b>32 pav.</b> Sorbuoto amonio kiekio priklausomybė nuo naudotos sorbcinės medžiagos.....	48

# TURINYS

ĮVADAS.....	10
1. LITERATŪROS APŽVALGA.....	12
1.1. Betono rūšys ir savybės.....	12
1.2. Geopolimerinės medžiagos.....	12
1.3. Geopolimeriniams rišikliams naudojamos pradinės medžiagos.....	16
1.3.1. Ceolitinė katalizinio krekingo katalizatoriaus atlieka (ka).....	19
1.3.2. Aliuminio fluorida gamybos atlieka.....	20
1.3.3. Pakuros pelenai.....	21
1.4. Geopolimerinio betono pagrindinės savybės.....	22
1.4.1. Geopolimerinio betono mechaninės savybės.....	22
1.4.2. Geopolimerinio betono atsparumas cheminiam poveikiui.....	23
1.4.3. Atsparumas karščiui ir ugniai.....	24
1.4.4. Geopolimerinio betono ir portlandcemenčio ekonominis palyginimas.....	25
1.5. Didelės galios ultragarso naudojimas pramonėje.....	26
1.5.1. Ultragarso dispergavimas.....	30
1.5.2. Kavitacija.....	31
2. METODAI IR MEDŽIAGOS.....	33
2.1. Tyrimo metodai.....	33
2.1.1. Ultragarso dispergavimas.....	33
2.1.2. Stiprumo nustymas gniuždant.....	34
2.1.3. Rentgendifrakcinė analizė.....	35
2.1.4. Mikroskopinė analizė.....	36
2.1.5. Sorbcinės gebos nustatymas.....	36
2.2. Naudos medžiagos.....	37
2.2.1. Pakuros pelenų atlieka.....	37
2.2.2. $AlF_3$ gamybos atlieka.....	38
2.2.3. Naftos katalizinio krekingo ceolito atlieka (ceolitas y).....	38
3. TYRIMŲ REZULTATAI.....	39
3.1. Formavimo mišinių paruošimas naudojant pakuros pelenus.....	39
3.2. Geopolimerinio betono bandinių su pakuros pelenų atlieka tyrimų rezultatai.....	40
3.3. Formavimo mišinių paruošimas naudojant katalizinio krekingo ceolito atlieką.....	45
3.4. Geopolimerinio betono bandiniai su katalizinio krekingo ceolito atlieka rezultatai.....	47
3.5. Portlandcementinio ir geopolimerinio betonų sorbcinės savybės.....	48



4. IŠVADOS .....	49
NAUDOTA LITERATŪRA .....	50

## IVADAS

Betono kūrimas praėjo ilgą istorinį kelią. Dar prieš mūsų erą senovės babiloniečiai, graikai, kiniečiai ieškojo gamtinių natūralių medžiagų tokioms istorinėms statyboms kaip kupolams, triumfo arkoms, Didžiąjai kinų sienai. Jau tada kaip rišamąją medžiagą naudojo gamtoje randamą gipsą, kalkes.

Kurį laiką viskas buvo lyg ir pamiršta, tik apie XVII amžių šios rišamosios gamtinės medžiagos vėl buvo pradėtos naudoti Vakarų Europoje. Prasidėjo ieškojimų ir tyrimų laikotarpis, kaip iš natūralių gamtinių medžiagų pagaminti ilgalaikę, tvirtą, saugią, ekonomiškai nebrangią rišamąją medžiagą, kurią būtų galima naudoti betono gamyboje.

Šiuo metu betonas su portlandcemenčiu (PC) yra labiausiai paplitusi statybinė medžiaga, nes ši medžiaga gana ekonomiška. Vienas iš didžiausių PC trūkumų yra išskiriamas didelis CO<sub>2</sub> kiekis gaminant jį dėl vykstančių reakcijų, žaliavų kaitinimo ir kuro sąnaudų. Paskaičiuota, kad pagaminti 1 tonai PC yra išskiriama apie 0,94 t CO<sub>2</sub> [1].

Per pastaruosius 25 metus Lietuvos išmetamų šiltnamio efektą sukeliančių dujų kiekis sumažėjo beveik 60 proc., tuo tarpu mūsų ekonomika išaugo 30 procentų. Lietuva taip pat sparčiai padidino atsinaujinančių energijos šaltinių naudojimą - šiemet 24 proc. energijos Lietuvoje bus išgauta iš atsinaujinančių šaltinių. Nepaisant to, kaip ir visame pasaulyje, klimato kaitos pasekmes jaučiame ir Lietuvoje – per 50 metų vidutinė oro temperatūra žiemą pakilo 1,2 laipsnio, beveik 4 kartus išaugo dienų skaičius, kai temperatūra siekia 30 laipsnių šilumos. Per 50 metų Baltijos jūros lygis Klaipėdos sąsiauryje pakilo 15 centimetrų, todėl kasmet stebime vis labiau nuplautas Palangos kopas [2]. Vykdamt gamtosauginę programą, siekiant panaudoti atliekas kaip antrinę žaliavą geopolimerinių betonų gamybai buvo pasirinkta: naftos perdirbimo katalizinio krekingo metu naudojamas ceolitas (ceolitas Y), kuris po tam tikro laiko užsiteršia naftos produktais ir tampa atlieka, anglies degimo metu susidarę lakieji pelenai, pakuros pelenai, aliuminio fluoridas naudojamas aliuminio gamyboje kaip elektrolito komponentas.

Stengiantis gauti greitai kietėjantį geopolimerinį betoną siekiama padidinti jo sudedamojo mišinio smulkumą [3]. Tačiau nėra duomenų, kaip pakuros pelenų, paveiktų ultragarsu, panaudojimas nulemia cementinio akmens stiprumo savybes priklausomai nuo naudotų priedo kiekio.

Panaudojus pakuros pelenų (bio pelenai) atlieką kartu su AlF<sub>3</sub>, Al(OH)<sub>3</sub>, Na(OH) ir vandenį, dėl priemaišų granulometrijos sulėtėja cementinių sistemų hidratacija, sumažėja ankstyvasis stipris. Šių neigiamų veiksnių panaikinimui panaudojome didelės galios ultragarsą. Dėl ultragarso poveikio skystyje prasideda kavitacijos procesas. Jo dėka atliekų milteliai veikiami susidariusių smūginių bangų yra ardomi.

Geopolimerinio betono mišinį paveikus ultragarsu turėtų sumažėti atliekos trūkumai (dalelių granulometrtija, priemaišų kiekis), o gautas betonas galėtų būti naudojamas naujų statybinių medžiagų gamyboje.

**Darbo tikslas:** naudojant vietinės pramonės gamybos atliekas tokias kaip: naftos katalizinio krekingo metu naudotą ceolitą, pakuros pelenus,  $AlF_3$ ,  $Al(OH)_3$ ,  $Na(OH)$  ir vandenį pagaminti geopolimerinius betonus ir ištirti jų fizines savybes.

**Uždaviniai:**

- Susipažinti su ekologinėmis problemomis gaminant portlandcementį;
- Apžvelgti ir išanalizuoti geopolimerinių medžiagų gamybą;
- Pagaminti portlandcemenčio ir geopolimerinio betono bandinius;
- Palyginti portlandcemenčio ir geopolimerinio betono pagrindines savybes;

Įvykdžius šiuos uždavinius būtų išspręsta darbe iškelta problema dėl antrinio atliekų panaudojimo ir  $CO_2$  kiekio mažinimo aplinkoje.

## **1. LITERATŪROS APŽVALGA**

### **1.1. Betono rūšys ir savybės**

Betonas išvertus iš prancūzų kalbos reiškia dirbtinis akmuo, gaunamas sukietėjus rišamųjų medžiagų, užpildų ir vandens mišiniui. Viena iš svarbiausių ir brangiausių betono dalių yra portlandcementis. Tokia medžiaga buvo išrasta 1824 m. – tai hidraulinė rišamoji medžiaga. Ši medžiaga greitai paplito ir ilgą laiką buvo naudojama kaip pagrindinė rišamoji medžiaga statybų pramonėje.

Pagal tūrio masę betonas skirstomas į labai sunkų ( $2500 \text{ kg/m}^3$ ), sunkųjį (tiesiog betoną) ( $1800 - 2500 \text{ kg/m}^3$ ), lengvą ( $500 - 1800 \text{ kg/m}^3$ ) ir labai lengvą ( $\sim 500 \text{ kg/m}^3$ ) [4].

Labai sunkus betonas yra labai tankus, jo rišamoji medžiaga paprastai yra portlandcementis, o užpildas iš sunkių gamtinių ar dirbtinių medžiagų ( magnetitų, geležies rūdos, armatūrinio plieno gabalų). Šis betonas naudojamas atominių elektrinių, branduolinio kuro saugyklų statybai. Jis apsaugo nuo radioaktyviųjų spindulių.

Labiausiai paplitęs sunkusis betonas, vadinamas tiesiog betonu. Jis naudojamas pramoninių ir gyvenamųjų pastatų betoninėms ir gelžbetoninėms konstrukcijoms. Specialusis sunkusis betonas ( tankesnis, atsparesnis šalčiui, korozijai, mažiau laidus vandeniui ) naudojamas hidrotechninių įrengimų, kelių bei aerodromų statyboje. Specialusis betonas atsparesnis šalčiui, karščiui ( iki  $1580 - 1770 \text{ }^\circ\text{C}$  ), agresyviai aplinkai, rūgštims, jūros vandeniui.

Lengvasis betonas ( $500 - 1800 \text{ kg/m}^3$ ) būna su lengvais užpildais (pemza, keramzitu, šlaku ir kt.). Į šį mišinį įmaišius putų arba cheminės reakcijos metu susidariusių putų – dujų mišinio jame susiformuoja ne didesnės kaip 3 mm skersmens poros ir gaunamas akytas betonas. Jis lengvai pjaustomas, gręžiamas, atsparus karščiui, mažai laidus garsui ir šilumai, bet labai daug sugeria vandens (  $30 - 80 \%$  savo masės ), todėl nelabai atsparus šalčiui. Jo užpildas gali būti maltas aukštakrosnių šlakas, kvarcinis smėlis, kalkės, net pelenai. Rišamoji medžiaga taip pat būna mišri: portlandcementis ir kalkės, rečiau gipsas. Akytasis betonas dažniausiai kietinamas autoklavuose (slėgis  $0,8 - 1,2 \text{ MPa}$  ), rečiau šutinimo kameroje arba ore. Į akytųjį betoną dažniausiai dedama armatūra, ji gali būti padengta antikoroziniu skysčiu. Naudojamas išorinių ir vidinių sienų bei stogų plokštėms, termoizoliacinėms plokštėms, vidaus apdailai. Lietuvoje akytojo betono gaminiai buvo gaminami Vilniaus gelžbetoninių konstrukcijų gamykloje, Gargždų statybinių medžiagų kombinate.

### **1.2. Geopolimerinės medžiagos**

Betonas su portlandcemenčiu tai labiausiai paplitusi statybinė medžiaga. Lyginant su metalu ir kitomis statybinėmis medžiagomis portlandcemetis yra pigesnis, tačiau vienas iš

didžiausių jo trūkumų yra gamybos metu išsiskiriantis didelis CO<sub>2</sub> kiekis. Nustatyta, kad norint pagaminti 1 t portlandcemenčio, gamybos metu į aplinką išskiriama 0,94 t CO<sub>2</sub> [1]. Žinodami, kad AB „Akmenės cementas“ per parą pagamina apie 4500 t cemento galėtų paskaičiuoti, kiek CO<sub>2</sub> išskiriama. Tai būtų apie 4230 t., siekiant sumažinti šiltnamio efektą, įmonėje 2006 metais liepos mėnesį Šveicarijos firma „PEG.S.A.“ užbaigė AB „Akmenės cementui“ techninę galimybių studiją perėjimui nuo šlapiojo gamybos būdo prie modernaus sauso, kuris atitiktų GPGB (geriausiai prieinamus gamybos būdus). Šiuo metu bendrovėje pradėta gamybos modernizacija - šlapias cemento gamybos būdas yra keičiamas sausu būdu. Toks pakeitimas leis beveik perpus sumažinti įmonėje naudojamo kuro sąnaudas (produkcijos vienetui), o gamybos proceso metu į aplinką išmetamas anglies dvideginio kiekis sumažės ketvirtadaliu: šlapias gamybos būdas 1,2 t CO<sub>2</sub> /1 t klinkerio, sausas gamybos būdas 0,85 t CO<sub>2</sub> /1 t klinkerio. Šio, didžiausio gamyklos istorijoje, investicinio projekto apimtis - apie 290 mln. litų. Gamybos modernizavimo procesas turėjo būti baigtas iki 2013 metų pabaigos [5]. Nors į ekologinių problemų sprendimą investuojamos didelės lėšos, vis dėlto siekiant geresnių atliekų panaudojimo galimybių reikia kurti naujas medžiagas, kurios leistų spręsti šias problemas. Tokios medžiagos galėtų būti ir geopolimerinis betonai.

Savo chemine sudėtimi geopolimerai panašūs į ceolitus. Vienas pirmųjų pradėjusių tyrinėti geopolimerines medžiagas Glukhovsi nustatė, kad geopolimerai turi labiau amorfinę mikrostruktūrą, šiuos junginius jis vadino „žemės polimerais“ [6]. Geopolimerai dar buvo vadinami geocementais, hidrokeramika ir kt.. Terminą „geopolimerai“ pirmasis panaudojo mokslininkas, atradėjas profesorius J. Davidovits 1970 m., be to jis išklė hipotezę, kad Egipto piramidės buvo pastatytos panaudojant betoną, kurio rišiklis buvo geopolimerai, nors iki šiol dar nėra vieningo geopolimerų apibūdinimo [7].

J. Davidovits geopolimerus apibūdina kaip neorganinius polimerus, kurie iš esmės yra mineralų cheminis junginys arba junginių mišinys, susidaręs iš pasikartojančių elementų, tokių kaip silicio aluminatas (Si-O-Al-O), silicio oksidas (Si-O-Si) arba aliuminio fosfatas (-Al-O-P-O), kurie susidaro geopolimerizacijos procese [8]. Geopolimerizacijos metu Al ir Si sudaro netirpius junginius, kurie kietėja.

Šių junginių rišamosios savybės leidžia juos naudoti kaip portlandcemenčio pakaitalą naują, pigią ir tvirtą statybinę medžiagą, kurios gamyba būtų draugiškesnė gamtai, tai būtų geopolimerinis cementas, kurio gamybos metu naudojamos įvairios pramoninės atliekos tokios kaip lakieji pelenai. Vien Europoje per metus jų susidaro 40 000 000 t [9].

Šarmais apdorojant SiO<sub>2</sub> ir Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> galima gauti tvirtą ir pigią geopolimerinę medžiagą, kuri gali pakeisti portlandcementą, tai geopolimerinis cementas [10].

Geopolimerų gamyba padeda :

- ✓ pramonės atliekas paversti naudingais ir vertingais produktais [9];
- ✓ sumažinti šiltnamio efektą skatinančių dujų kiekį;
- ✓ sumažinti anglies dvideginio ( CO<sub>2</sub> ) išsiskyrimą į aplinką cemento gamybos metu [2];
- ✓ padidinti statybinių medžiagų ilgaamžiškumą, tvirtumą, atsparumą ugniai bei cheminiam poveikiui.

Geopolimeriniai rišikliai – medžiagos, gautos šarmu aktyvuojant žaliavas, turinčias SiO<sub>2</sub> ir Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, tai gali būti lakieji pelenai, šlakai. 1824 metais šias medžiagas paveikus šarmais gauta tvirta medžiaga, ekologiškesnė už portlandcementį, tai betonas, kuris savo savybėmis nenusileidžia klasikiniam betonui ir yra atsparesnis įvairioms korozijos rūšims ir karščiui.

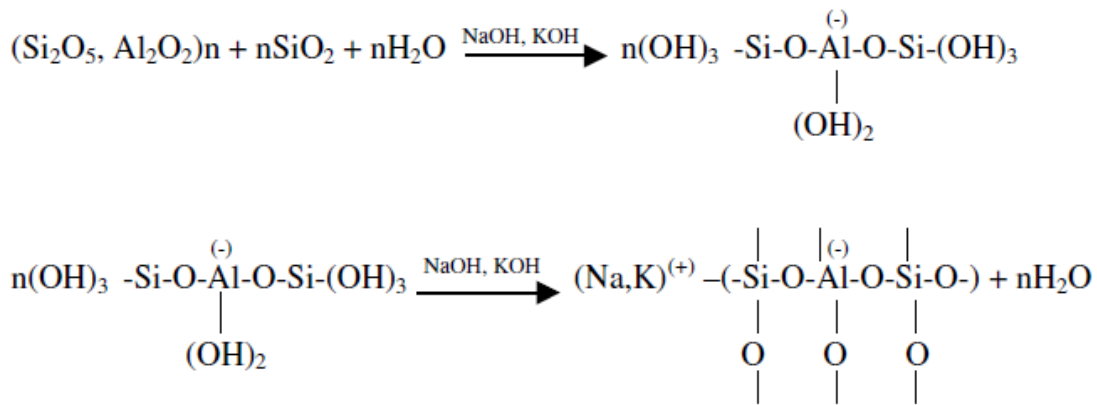
Bandymais nustatyta, kad geopolimerinis cementas yra lygiavertis tradiciniam portlandcemenčiui, tačiau dvigubai atsparesnis ugnies poveikiui.

Geopolimerai sintetinami panaudojant šarminį tirpalą (aktyvatorių) ir kietus aliumosilikato mineralus (žaliavą). Geopolimerizacija vykdoma kambario ar šiek tiek aukštesnėje temperatūroje, kada žaliava (kietos aliumosilikato dalelės) tirpinama šarminiam tirpale. Reakcijos metu žaliava iš kietosios būsenos pereina į gelinę, kur susiformuoja kieta rišamoji medžiaga [11].

Geopolimerams gauti reikalinga žaliava turinti daug Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ir SiO<sub>2</sub>, tai yra lakieji pelenai, šlakai, įvairūs moliai. Veikiamos šarmais jos sudaro polimerines grandines Si – O – Al [12]. Cheminės reakcijos metu geopolimeriniai rišikliai kietėja, vyksta greita cheminė Si – Al mineralų reakcija šarminėje aplinkoje ir susidaro trimatės polimerinės grandinės iš Si – O – Al jungčių.

Šarmo tirpalas iš aliumosilikatinės žaliavos išplauna Si<sup>+2</sup> ir Al<sup>+3</sup> jonus. Išsiplovimas dažniausiai priklauso nuo naudojimo šarmo ir kontaktinio laiko [12]. Labiausiai naudojamas NaOH šarmas. Silicio ir aliuminio hidroksidų molekulės kondensacijos reakcijos metu silicio ir aliuminio hidroksidų jonai prisijungia deguonį, sudarydami molekulę ir laisvą vandens molekulę [13]. Reakcijos metu į šarminį tirpalą išplautos dalelės iš kietosios būsenos pereina į gelinę. Gelyje laisvai judantys atomai jungiasi į monomerus, vėliau į polimerus ir oligomerus, kurie vėliau susiformuoja į trimatį tinklą. Šis procesas tęsiasi tol, kol susiformuoja kieta struktūra.

Geopolimerizacijos reakcija vyksta kaip pavaizduota (Pav. 1):



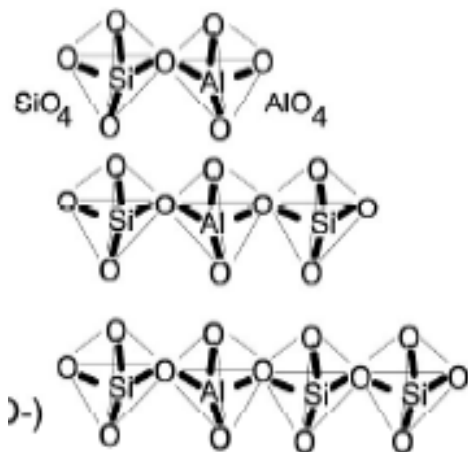
1 pav. Geopolimerizacijos reakcija [11]

Portlandcementis vykstant hidratacijai kietėja [12]. Geopolimerinės medžiagos įgauna stiprumą dehidratuojant, medžiagos džiovimo metu pasišalindamas vanduo medžiagoje palieka netolydžias nanoporas, kas suteikia geopolimerinei medžiagai tam tikrų savybių, tiesiog padidina mišinio tinkamumą maišyti, kai tuo metu portlandcementis iškart kietėja [10].

Geopolimerai gali skirtis savo sudėtimi priklausomai nuo to, koks buvo naudojamas aktyvatorius (šarminės medžiagos tirpalas) ir nuo oksidų [12]. Dažniausiai geopolimerai susideda iš tokių cheminių elementų grupių:

- ✓ -Si-O-Al-O- sialatas, poli(sialatas)
- ✓ -Si-O-Si-O- siloksas, poli(siloksas)
- ✓ -Si-O-Al-O-Si-O- sialato-siloksas, poli(sialato-siloksas)
- ✓ -Si-O-Al-O-Si-O-Si-O- sialato-disiloksas, poli(sialato-disiloksas)
- ✓ -(R)-Si-O-Si-O-(R) organo-siloksas, poli-silikonas
- ✓ -Al-O-P-O- alumino-fosfo, poli(alumino-fosfatas)
- ✓ -P-O-P-O- fosfatas, poli(fosfatas)
- ✓ -P-O-Si-O-P-O- fosfo-siloksas, poli(fosfo-siloksas)
- ✓ -P-O-Si-O-Al-O-P-O- fosfo-sialatas, poli(fosfo-sialatas)
- ✓ -Fe-O-Si-O-Al-O-Si-O- fero-sialatas, poli(fero-sialatas)

J. Davidovits išskyrė tris polisialatų rūšis (Pav. 2)[11].



Poli(sialato siloksas)

–Si-O-Al-O-Si-O–

Poli(sialato - disiloksas) –Si-O-Al-O-Si-O-Si-O–

Poli(sialato - disiloksas) –Si-O-Al-O-Si-O-Si-O–

2 pav. Polisialiatų rūšys [11]

### 1.3. Geopolimeriniams rišikliams naudojamos pradinės medžiagos

Viena iš geopolimerinių medžiagų labiausiai ištirta ir šiuo metu taikoma statybų sektoriuje yra geopolimerinis cementas. Jo gamyboje kaip aktyvatorius naudojami šarmai arba šarmingos druskos. Tai gali būti natrio bei kalio hidroksidai (NaOH ir KOH), natrio karbonatas (NaCO<sub>3</sub>), natrio sulfatas (NaSO<sub>4</sub>). Čia svarbu šarminiai metalai K, Na, Ca, kurie skatina Al ir Si junginių susidarymą [14]. Gamybinę žaliavą sudaro įvairios kitų gamybos sričių atliekos, turinčios didelį kiekį SiO<sub>2</sub>, ir Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (lakieji pelenai, šlakai, panaudotos naftos atliekos), o taip pat įvairūs moliai, uolienos.

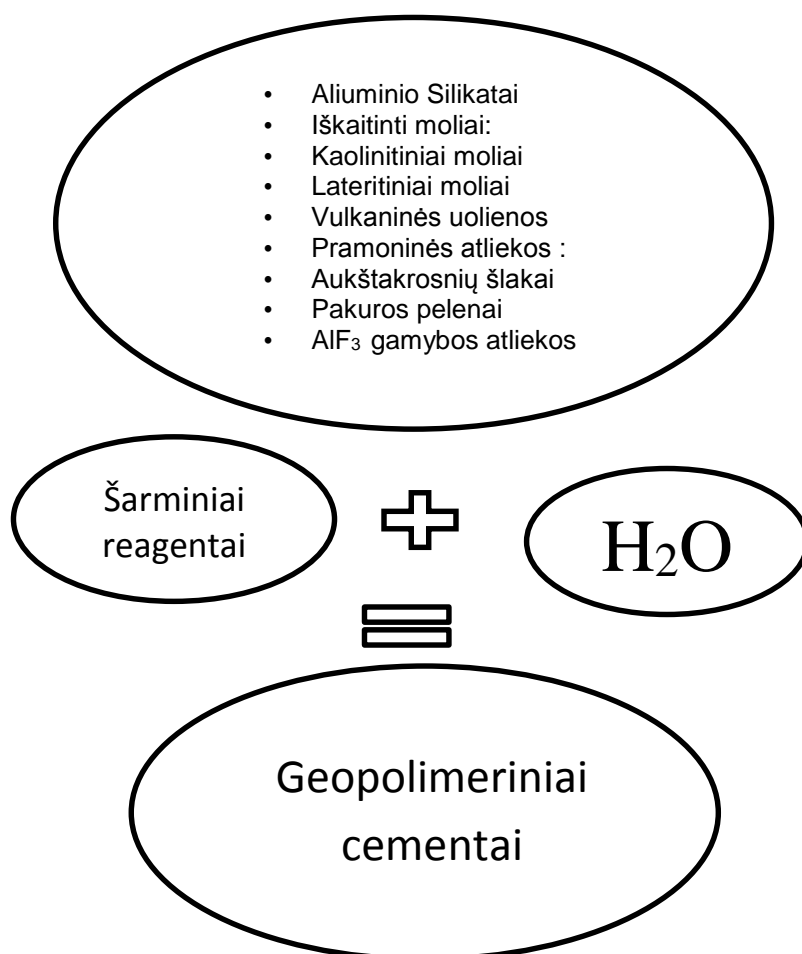
Svarbu žinoti, kad šarminiai aktyvatoriai gali būti saugūs ir pavojingi. Natrio ir kalio hidroksidai priskiriami prie pavojingų, tačiau jų naudojimas grindžiamas mažesne jų gamybos kaina [10]. Dažniausiai naudojamas aktyvatorius – vandens, natrio hidroksido ir natrio silikato mišinys. Kitų šarminių metalų junginiai ar skirtingų šarmų mišiniai gali būti naudojami kaip šarminės atliekos.

Žaliavai reaguojant su šarmu vyksta Si ir Al jonų išsiskyrimas į tirpalą. Šio proceso rezultatas geopolimerinės medžiagos kiekis ir kokybė priklauso nuo naudojamo šarmo (NaOH) koncentracijos ir proceso trukmės [13]. Atskirų medžiagų maišymas užtrunka ilgiau, todėl sudaro ilgesnį laiko tarpą Al ir Si išsiskyrimui iš lakiųjų pelenų ar kitos žaliavos į šarminį tirpalą [13].

Iki geopolimero gamybos pradžios ir šarminio aktyvatoriaus sumaišymo į bendrą tirpalą negali praeiti daugiau nei 24 valandos. Be to, kuo didesnė natrio hidroksido molinė koncentracija bei didesnės natrio silikato ir natrio šarmo masės santykis, tuo didesnis gautos geopolimerinės medžiagos gniuždomasis stipris. Geopolimerinio betono gniuždomasis stipris bus didesnis priklausomai nuo to, kiek didesnis vandens ir Na<sub>2</sub>O masių santykis.

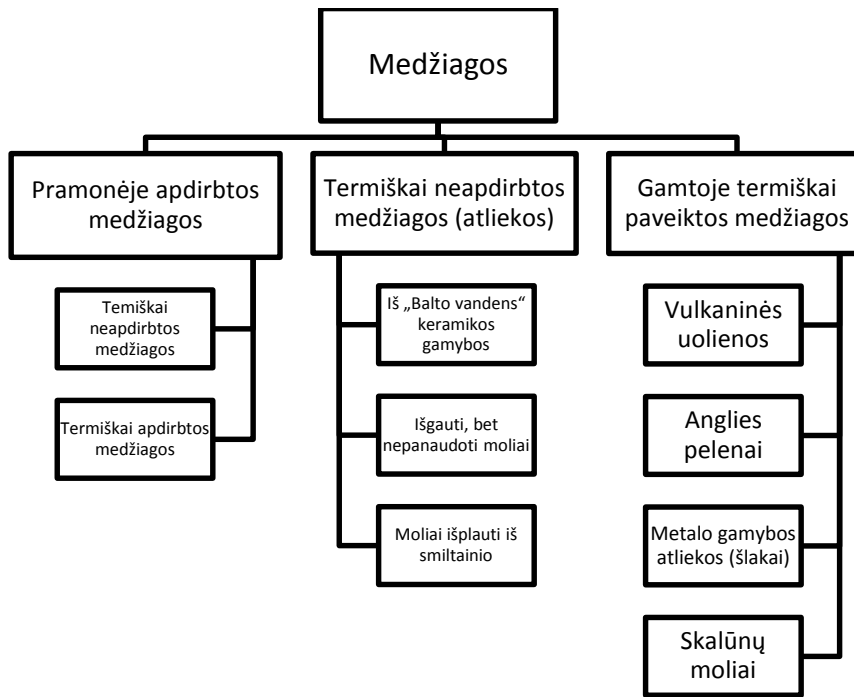


Papildomai pridėjus šlako ir kalcio hidroksido lakiųjų pelenų geopolimerinio betono stipris didėja jau ankstyvoje kietėjimo fazėje [15]. Geopolimerams gauti reikalingos medžiagos, turinčios didelius SiO<sub>2</sub> ir Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kiekius (Pav 3).



**3 pav.** Geopolimerinio rišiklio gavimo schema [11]

Portlandcemenčio betonas dažniausiai pažeidžiamas šarminės korozijos, kurios metu susidaro šarmų – silicio gelis [16]. Portlanditas Ca(OH)<sub>2</sub> formuojasi kalcio oksidui (CaO) reaguojant su vandeniu (H<sub>2</sub>O). Kadangi kalcis yra vienas iš labiausiai paplitusių elementų mūsų planetoje, todėl šarminės korozijos tikimybė padidėja. Geopolimeriniame cemente pilnai išvengti šarminės korozijos neįmanoma, tačiau ji žymiai mažesnė, ir tai sudaro apie 0,1% portlandcemenčio šarminės korozijos, nes geopolimeriniame betone kalio oksido kiekis yra gerokai mažesnis. Geopolimeriniam betonui kaip žaliava gali būti naudojamos medžiagos, kurių klasifikacija pateikta 4 paveiksle.



4 pav. Geopolimerų žaliavų skirstymas [16]

Matome, kad pramonėje apdirbtų medžiagų pranašumas – pastovi cheminė sudėtis, tačiau didžiausias trūkumas yra tai, kad joms reikalingas terminis apdorojimas 4 -5 valandas išlaikant 750° C temperatūroje. Kaitinant aukštesnėje temperatūroje mažėja geopolimerinės medžiagos gniuždomasis stipris [17].

Naudojant gamybos atliekas jos turi būti tinkamai paruoštos, tai yra išplaunamos, išdžiovinamos ir sumaltos, būtina jų dalelių dydžio ir cheminės sudėties analizė, jos turi būti atvežamos – visa tai kelia savikainą. Šios žaliavos dažniausiai yra keramikos gamyboje naudotų medžiagų likučiai arba atliekos. Jas sudaro nesunaudoti molio likučiai, gamtiniai neapdoroti molio sluoksniai. Prieš naudojant šias medžiagas reikia apdirbti, o tai mažina jų ekonominio naudingumo koeficientą. Geopolimerų gamyboje gali būti naudojamos gamtoje termiškai apdorotos medžiagos, tai vulkaninės uolienos, vulkanų pelenai.

Iš visų tirtų medžiagų geopolimerams gauti dažniausiai naudojama žaliava yra:

- ✓ granuliuoti aukštakrosnių šlakai;
- ✓ lakieji pelenai;
- ✓ raudonasis molis;
- ✓ ceolitai;
- ✓ metakaolinas;
- ✓ pakuros pelenai.

Šios medžiagos yra vienos iš pagrindinių medžiagų, naudojamų geopolimerinio betono gamyboje.

### 1.3.1. Ceolitinė katalizinio krekingo katalizatoriaus atlieka (KA)

Kiekvienais metais naftos pramonės gamyklose susidaro apie 400000 tonų įvairių katalizatoriaus atliekų [18]. Sparčiai plečiantis naftos pramonei neišvengiamai didėja ir panaudoto katalizatoriaus kiekiai. Lietuvoje AB „Mažeikių Nafta“ šių atliekų susidaro apie 200 tonų per metus. 2005-2008 metais modernizuojant gamyklą ir padidinant įrenginių galingumus, atliekų kiekis gerokai padidėjo [19].

AB „Mažeikių Nafta“ gamyklos katalizatoriaus atliekos skiriasi pagal formą (rutuliukai, strypeliai, vamzdeliai), pagal matmenis (pvz. rutuliukų skersmuo nuo 10 mm iki 40 mm) ir pagal cheminę sudėtį. Dalį katalizatoriaus atliekų gamykla perduoda metalurgijos kombinatams. Utilizavimo problema Lietuvoje ir kitose šalyse iškyla dėl katalizinio krekingo įrenginyje susidarančio naudoto katalizatoriaus (NK).

2006 metais Europos krekingo katalizatoriaus gamintojų asociacija (ECCPA) nurodė galimas NK panaudojimo sritis, tarp kurių minimi cemento ir izoliacinių medžiagų gamyba bei statybiniai darbai. Šios rekomendacijos remiasi įvairių šalių mokslininkų atliktais darbais, kurie intensyviai vykdomi nuo 1990 m. iki šiol.

Paskutinį dešimtmetį pastebimas didelis susidomėjimas NK utilizavimu ir panaudojimu kaip smulkaus priedu įvairios paskirties statybiniuose skiediniuose ir betonuose. Buvo nustatyta, kad NK reaguoja su  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (portlandcemenčio hidratacijos produktu) kaip pucolaninė medžiaga ir didina kompozicijų su portlandcemenčiu gniuždymo stiprį bei kitas savybes). Buvo nustatyta, kad NK reaktyvumas portlandcemenčio kompozicijose yra didesnis, kai jis yra sumaltas [20].

Maišytuose skiediniuose rišiklį 10 - 20% pakeičiant KA geopolimerinių medžiagų gniuždomasis stipris padidėja apie 10 MPa, lyginant su kontroliniais mišiniais. Tai pasiekama dėl gero KA reakingumo su  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  [19].

Dėl nedidelio kiekio priemaišų (lantanido oksido) ir pakankamai didelio kiekio  $\text{SiO}_2$  ir  $\text{Al}_2\text{O}_3$  metkoalinas, lakieji pelenai ir šlakai gali būti naudojami kaip žaliava geopolimerams gauti. Padidinta šarminė aplinka sudaro sąlygas didesnio tankio aliumosilikatinio gelio formavimuisi lyginant su mažiau šarmiška aplinka, kuri buvo praturtinta Si.

Lyginant su metkoaliniu (MK) šios medžiagos panašios savo chemine sudėtimi tik KA ryškesnės pucalominės savybės ankstyvojoje stadijoje, o metakoalinas vėlesnėje. Norint gauti didesnę gniuždomąją stiprį naudojant KA reikia vandens mažiau negu naudojant MK [18].

Tyrimai parodė, kad šarmiškai aktyvuoto rišiklio skiedinio gniuždomasis stipris yra tiesiogiai proporcingas  $\text{H}_2\text{O}/\text{KA}$  santykiui. Esant santykiui  $\text{H}_2\text{O}/\text{KA} = 0,4$  ir 14,5% geopolimerinės medžiagos poringumui gniuždomasis stipris lygus 80 MPa [18].

### 1.3.2. Aliuminio fluorido gamybos atlieka

Gaminant fosforo trąšas iš fosforitų be pagrindinių produktų – trąšų ir  $\text{AlF}_3$  gaunami dideli kiekiai amorfinio  $\text{SiO}_2$ , kurį galima panaudoti kaip portlandcemenčio priedą [21].

Kadangi  $\text{AlF}_3$  atliekų sudėtyje yra  $\text{SiO}_2$  ir  $\text{Al}_2\text{O}_3$  tai  $\text{AlF}_3$  kaip šalutinis gamybos produktas tinka sintetinti ceolitams. Ceolitai – silikatų klasės mineralų grupė, daugiausia natrio ir kalcio (rečiau kalio, bario, stroncio) hidroaliumo – silikatai, kurie kaitinami išskiria vandenį, o atvėsdami jį vėl sugeria. Jie gaunami kaitinat šarmo alimosilikatų mišinį, šarmų ir vandens suspensiją [22]. Alimosilikatai – silikatų klasės mineralai. Jiems priklauso visi karkasiniai silikatai tame tarpe ceolitai, žėručiai ir kiti. Jie randami daugelyje magminių, metamorfinių uolienu. Dūlėdami virsta moliu. Iš jų gaminami ugniai atsparios medžiagos: emaliai, glazūros, cementas ir kitos. Ceolitai panašūs į geopolimerus, skirtumas toks, kad ceolitai kristalinė medžiaga, geopolimerai amorfinė arba pusiau amorfinė medžiaga.

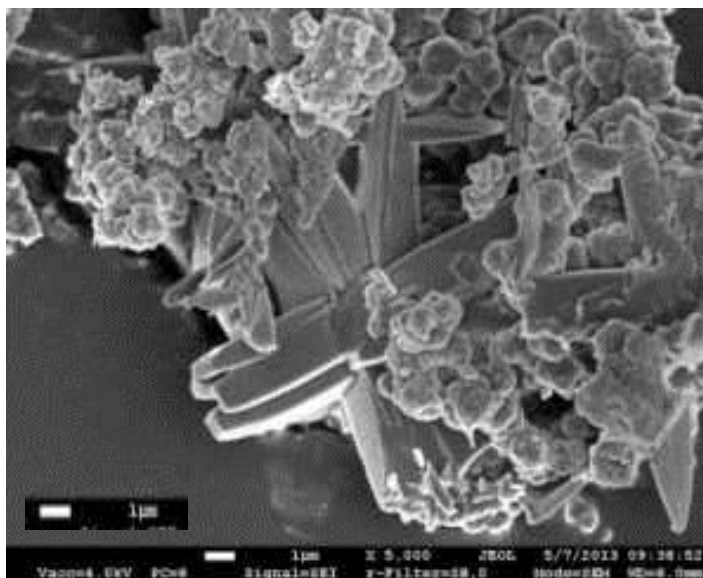
Gaminant ekstrakcinę fosforo rūgštį, kaip atlieka, susidaro silicio heksafluorinė rūgštis, neutralizuojant aliuminio hidroksidu, gaunamas aliuminio fluoridas ir atliekos. Lietuvoje aliuminio fluorido gamyba trąšų gamykloje AB „Lifosa“. Aliuminio fluoridas naudojamas aliuminio gamyboje kaip elektrolito komponentas. Šios atliekos gaunama vidutiniškai apie 5927 tonos.  $\text{AlF}_3$  gamybos atlieka - amorfinė, smulkiadispersinė medžiaga, vadinama silikageliu.

D. Palubinskaitė jau 1998 metais susintetino ceolitą iš  $\text{AlF}_3$  gamybos atliekos po 0,5 val. hidroterminio išlaikymo 150 °C temperatūroje. Buvo nustatyta, kad technogeniniame silikagelyje esantys fluoridai turi aktyvuojantį - mineralizuojantį poveikį ir sumažina sintezės trukmę (Palubinskaitė 1998). Lentelėje 1 pateikta  $\text{AlF}_3$  atliekos cheminė sudėtis.

1 lentelė.  $\text{AlF}_3$  atliekos cheminė sudėtis, masės %

$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	F	$\text{Na}_2\text{O}$	CaO	Cl	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{SO}_3$	PbO	$\text{H}_2\text{O}$
60,19	14,47	7,46	0,42	0,06	0,07	0,05	0,03	0,03	17,22

Atlikus  $\text{AlF}_3$  atliekos mikroskopinius tyrimus skenuojančiu mikroskopu buvo pastebėta, kad dalelių forma nėra vienoda, tai galima būtų matyti 5 paveiksle. 5000 kartų padidinus vaizdą galima matyti aliuminio fluorido darinius, kurie yra bukais galais, išsišakojantys į visas puses. Jų ilgis iki 10 pm. Taip pat pastebima ir tam tikrų sulipusių į vieną kamuolį pusapvalių dalelių. Jų dydis yra iki 1 pm [23].



5 pav. AlF<sub>3</sub> atliekos mikrostruktūra [23]

### 1.3.3. Pakuros pelenai

Jėgainėse degimo proceso metu išsiskirianti energija paverčiama į šilumą ir elektrą. Ji dar vadinama biomasės energija, nes naudoja augalinę masę (medieną, šiaudus, energetinius augalus). Lietuvoje apie 160 katilinių, kūrenamų medienos atliekomis. Jų bendras galingumas viršija 500 MW. Energijai pagaminti sunaudojama daugiau nei 1,2 mln. kub. metrų malkinės medienos, medienos pramonės ir miško kirtimo atliekų. Ekspertų vertinimu, Lietuvoje gyventojai kasmet sukūrena po 2,2-2,5 mln. ktm malkų ir medienos pramonės atliekų. Taigi, kasmet Lietuvoje per kaminą „praleidžiama“ apie 3,5-4 mln.m<sup>3</sup> medienos. Prognozuojama, kad Lietuvoje ateityje per metus bus galima paruošti apie 5 mln. m<sup>3</sup> miško kuro. Jį sudeginus, kasmet turėtų susikaupti apie 25-30 tūkst. tonų pelenų. O tai sukurtų jų panaudojimo ir utilizavimo problemas. Pasaulinėje praktikoje yra žinomos kelios miško kuro pelenų naudojimo sritys. Netradicinis pelenų utilizavimas, taikomas Skandinavijos šalyse (ypač paplitęs Švedijoje), – pelenų įmaišymas į statybinės ir kelio dangos mišinius [24].

Nustatyta, kad pelenų, kaip rišamosios medžiagos priedo, naudojimas portlandcemenčio betone gali pagerinti jo savybes: padidinti stiprumą, atsparumą chloridams, sumažinti šarmų reakcijas su reakingais užpildais, kurios sukelia didelį betono plėtimąsi ir trūkinėjimą. Be to, sumažėja konstrukcijų kaštai. Pelenų, kaip antrinės žaliavos naudojimas, mažina portlandcemenčio kiekį bei gamybos metu išsiskyrusio CO<sub>2</sub> emisiją.

Kadangi šių atliekų per metus susidaro daugiau kaip 30 tūkst. tonų, ir prognozuojama, kad po kelių metų atliekų kiekis pasieks 100 tūkst. tonų per metus, atsiranda galimybė jas panaudoti statybų pramonėje [25].

Lietuvos respublikos sveikatos apsaugos ministro įsakymas 2013 m. kovo 12 d. Nr. V-250 dėl „MEDIENOS KURO PELENŲ, UŽTERŠTŲ  $^{137}\text{Cs}$  RADIONUKLIDU, NAUDOJIMO...“. „Siekiant, kad dėl juose esančio  $^{137}\text{Cs}$  lygiavertės gama dozės galios lemiamą apšvita gyventojams neviršytų 0,1 mSv per metus, į betoną leidžiama dėti ne daugiau kaip 120 kg/m<sup>3</sup> sausų pelenų, kuriuose  $^{137}\text{Cs}$  savitasis aktyvumas yra mažesnis arba lygus 10 Bq/g.“

Pelenų naudojimas suteikia tokių funkcinių savybių kaip tvirtumas, patvarumas ir atsparumas šalčiui. Taigi gaminiai, kuriuose yra lakiųjų pelenų arba kurie yra statybinių konstrukcijų pagrindas, turės mažesnę pralaidumą, didesnę atsparumą šalčiui, ilgaamžiškumą. Šis procesas taupo portlandcemenčio kiekį, atpigina betono produkciją bei mažina gamybos metu išsiskyrusio CO<sub>2</sub> emisiją. Betono gaminiuose naudojant medienos pelenus būtina kiek galima labiau pašalinti pelenuose esamą anglies kiekį [26].

#### **1.4. Geopolimerinio betono pagrindinės savybės**

Norint sukurti praktiniam naudojimui tinkamą betoną svarbu tinkamai ištirti jo savybes, privalumus bei trūkumus. Svarbiausia, kad geopolimerinis betonas turėtų aukštą gniuždymo stiprį, būtų atsparus cheminiam poveikiui, temperatūrai, ugniai [27].

Žymus geopolimerų tyrinėtojas J. Davidovits pastebėjo, kad geopolimerinis betonas turi daug panašumų su betonu iš portlandcemenčio. Geopolimerinis betonas taip pat atsparus ugniai, tačiau šiek tiek didesnis jo gniuždomasis stipris. Kietintas aukštoje temperatūroje geopolimerinis betonas yra ypač atsparus sieros ir kitų rūgščių arba jų junginių poveikiui, mažas valkšnumas (išsiplėtimai bei susitraukimai) veikiant aukštai temperatūrai ir minimalus susitraukimas džiūstant [28].

##### **1.4.1. Geopolimerinio betono mechaninės savybės**

Geopolimerinio betono kaip ir kitų gamybos procese gaunamų medžiagų, tiek cheminės, tiek fizinės bei mechaninės savybės priklauso nuo jų sudėties, tai yra, kokios medžiagos naudojamos jų gamybai, nuo žaliavos savybių bei kokybės.

Geopolimerinio betono gamyboje naudojami lakieji pelenai, pakuros pelenai ir šlako mišiniai, kurie sudaro pagrindinę žaliavą, aktyvatoriai- tai šarminiai tirpalai, taigi nuo šių medžiagų santykio priklauso geopolimerinio betono savybės.

Naudojant didesnę šlako kiekį geopolimerinis betonas tampa sunkiai apdirbamas, didinant aktyvatoriaus kiekį geopolimerinio betono tešlos tinkamumas padidėja [29]. Sukietėjusio geopolimerinio betono savybės panašios kaip ir portlandcemenčio.

Naudodami aktyvatorių NaOH, o taip pat NaOH mišinį su natrio silikatu ( $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=8$  santykiu 1:1) gauname didesnę geopolimerinio betono gniuždomąją stiprį. Maišydami nano -  $\text{SiO}_2$  ir nano -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  galime gauti didesnę geopolimerinio betono tankį, gniuždomąją stiprį, tamprumo modulį dėl papildomai susidariusių gelių [30].

Nustatyta, kad geopolimerinis betonas su lakiaisiais pelenais yra atsparesnis rūgštims, sulfatams, aukštai temperatūrai, bet nepakankamai ištirta, kaip keičiasi jo savybės po eksploatacinio laikotarpio [31][32].

Ilgą laiką geopolimerinio betono savybes tyrė Wallah ir Rangan iš Curin universiteto. Jie pastebėjo, kad aukštoje temperatūroje kietėjusio geopolimerinio betono gniuždomasis stipris laikui bėgant nebedidėja, o kambario temperatūroje – tiesiogiai priklauso nuo kietėjimo temperatūros.

Aukštoje temperatūroje kietėjusiam geopolimerbetonui būdingas mažas valkšnumas, mažesnis traukiamasis dėl džiūvimo, didesnis atsparumas sulfatinei korozijai [33].

Labai aukštoje temperatūroje, sausame karštyje kietėjusio geopolimerinio betono stipris yra žymiai didesnis ir ankstyvesnis, todėl statybiniams, konstrukciniams darbams geriau tiktų geopolimerinis betonas [29].

#### **1.4.2. Geopolimerinio betono atsparumas cheminiam poveikiui**

Portlandcementis betonas rūgščių poveikyje greitai praranda savo stiprumą, dėl susidariusių kalcio druskų. Geopolimerai, kurių rišamąją medžiagą sudaro aliuminio silikatai, o ne kalcio hidrosilikatai yra žymiai atsparesni rūgščių poveikiui, o taip pat ir cheminei korozijai. Nors ir aukštesnėje temperatūroje kietėjęs geopolimerinis betonas, veikiamas sulfatų per metus laiko praranda apie 3% savo masės ir turėto gniuždomojo stiprio, tačiau jis yra žymiai atsparesnis už betoną iš portlandcemenčio [33].

Geopolimerinį betoną veikiant rūgštimis susidaro aliuminio silikato polimero depolimerizacija ir išsiskiria silicio rūgštis, katijonai  $\text{Na}^+$  ir  $\text{K}^+$  keičiami vandeniliu ir vandeniu, prasideda geopolimerinės struktūros dealiuminacija [34].

Geopolimerinės medžiagos stabilumas priklauso nuo naudojamo aktyvatoriaus. Naudojant natrio hidroksidą labiau kristališka geopolimerinė medžiaga išlieka stabilesnė net ir agresyvioje aplinkoje už daugiau amorfinę geopolimerinę medžiagą, gautą naudojant natrio silikato aktyvatorių [34].

Aukštoje temperatūroje kietėjusio geopolimerinio betono gniuždomasis stipris sumažėja ir dėl sieros rūgšties poveikio, nyksta geopolimerinė matrica. Gniuždomojo stiprio mažėjimas priklauso nuo rūgšties tirpalo koncentracijos ir veikimo trukmės, tačiau aukštoje temperatūroje kietėjusio geopolimerinio betono atsparumas sieros poveikiui yra žymiai didesnis nei portlandcemenčio betono.

Tyrinėtojų Wallah ir Rangan atlikti bandymai parodė, kad aukštoje temperatūroje kietėjusio geopolimerinio betono, pagaminto iš lakiųjų pelenuų, paviršiuje net ir po metų veikimo natrio sulfitu neatsirado jokių defektų, nebuvo ir didelių masės bei gniuždomojo stiprio nuostolių [33].

Geopolimerinio betono atsparumas cheminiam poveikiui leidžia jį panaudoti net ir agresyvioje aplinkoje, kurioje portlandcemenčio betono naudojimas būtų neįmanomas.

Tyrimai parodė, kad geopolimerinis betonas būtų tinkamas ne tik statybinėje pramonėje, bet ir tinkamas naudoti jūrose, anglies dioksidu ar siera užterštuose gruntuose, rūgštimis paveiktoje aplinkoje, šachtose, nuotekų sistemose [29].

### **1.4.3. Atsparumas karščiui ir ugniai**

Viena iš svarbiausių visų statybinių medžiagų savybių - atsparumas karščiui ir ugniai. Praktiškai betonas ugnyje nedega, tačiau ir nedegioms medžiagoms ugnis daro didelį poveikį. Patekęs į ugnį betonas pradeda trūkinėti 30 – 50 mm gabalais, tokiu būdu gali subirėti visa betoninė konstrukcija.

Betono atsparumas priklauso nuo dalelių frakcijos. Jei užpildo dalelės mažesnės nei 10 mm, tai ugnyje sutrūkinės portlandcementis, tiek geopolimerinis betonas. Kai užpildo dalelės yra didesnės nei 14 mm – betono sutrūkinėjimas sustoja [35]. Tačiau betono trupėjimas yra tik vienas iš ugnies poveikio požymių.

Pastebėta, kad geopolimerinio betono gaminiai atsparesni ugniai ir karščiui nei portlandcemenčio betono, bet ir geopolimeriniam betonui ugnis taip pat kenkia, nors jis išlieka chemiškai stabilus[27][35][36]. Paveiktas ugnies portlandcemenčio betonas dehidratuoja. Geopolimerinis betonas, patekęs į ugnį kaista tolygiau nei betonas iš portlandcemenčio [27].

Portlandcementinis betonas pradeda skilinėti esant 600 C° – 800 C° temperatūrai, geopolimerinis prie 800 C° – 1000 C°. Aukštose temperatūrose geopolimeriniai betonai dėl geopolimerinėje tešloje vykstančios dehidratacijos šiek tiek praranda gniuždomojo stiprio. 1000 C° temperatūros poveikyje geopolimerinio betono masės nuostoliai siekia apie 4,8%, tačiau geopolimero mikrostruktūra išlieka nepakitusi. Gniuždomojo stiprio nuostolius lemia skirtingos geopolimerinės matricos ir užpildo deformacijos [27].



#### 1.4.4. Geopolimerinio betono ir portlandcemenčio ekonominis palyginimas

Pirmas pasaulyje pastatas, pastatytas naudojant geopolimerinį betoną – Australijos klimato kaitos institutas [23]. Geopolimerinio betono kainos skirtumas lyginant su portlandcemenčių svyruoja nuo 7% iki 39%. Aukštoje temperatūroje kietėjusio geopolimerinio betono, kurio sudėtyje yra lakieji pelenai, yra žymiai pigesni už portlandcemenį. Geopolimerinio betono 1 tonos kaina 10% - 30% mažesnė už portlandcemenčio [36]. Galėtų būti ir žymiai pigesnė, tačiau geopolimerinio betono kainą didina tokie faktoriai: transportavimas (produkto ir žaliavos), žaliavų gavimo energijos sąnaudos, rinkos kaina.

Pavyzdžiui, Australijoje kaina mažėja dėl to, kad ten papildomai apmokestinami produktai, pagal jų gamybos procese išskiriamą CO<sub>2</sub> kiekį. Portlandcemenčio gamyboje apie 45% daugiau CO<sub>2</sub>, todėl geopolimerinis betonas yra pigesnis. Jo komercinį konkurencingumą didina geopolimerų atsparumas cheminiam poveikiui, kas mažina galimas išlaidas remonto darbams. Visa tai rodo, kad geopolimerinis betonas konkurencinga statybinė medžiaga [36].

Nors dar esama sunkumų geopolimerinio betono gamyboje, tačiau jis jau pradėtas naudoti statybos pramonėje. 2013 m. pastatytas pirmas pasaulyje pastatas iš geopolimerinio betono. Šis statybinis objektas – Klimato Kaitos institutas Australijoje. Tai pirmas statinys iš becemenčio betono (6 pav.).



**6 pav.** Pirmasis pasaulyje statinys iš geopolimerinio betono Klimato Kaitos institutas Australijoje

Jo statybai naudotos betoninės plokštės pagamintos iš anglies lakiųjų pelenu ir aukštakrosnių šlako. Statybos projekto autoriai pastebėjo, kad naudotas betonas pasižymėjo 30% didesniu stipriu gniuždant, mažiau reaguoja į aukštą temperatūrą.

## 1.5. Didelės galios ultragarso naudojimas pramonėje

Akustika [gr. Akustikos – girdimas] – mokslas apie garsą. Garsas – mechaninės bangos, sklindančios tampria aplinka ir sukeliančios žmogui garso pojūtį. Tai tam tikra energijos forma, kurią sukuria bet kuris virpantis objektas. Girdimu garsu vadinamos mechaninės bangos, kurių dažnis telpa intervale 20-20000 Hz. Infragarsas [lot. Infra – žemiau] - garsas, kurio dažnis yra žemiau 20 Hz. Ultragarasas [lot. Ultra – aukščiau] – garsas, kurio dažnis yra intervale 20000 Hz –  $10^9$  Hz. Hypergarsas [lot. Hyper – virš] – garsas, kurio dažnis yra intervale  $10^9$  Hz -  $10^{13}$  Hz.

„Ultragarasas - tai mechaniniai virpesiai, todėl bangos greitis priklauso nuo medžiagos savybių. Jis priklauso nuo medžiagos agregatinės būsenos: kietuosiuose kūnuose ultragarasas sklinda greičiausiai.“ [37]. Žinant ultragarso greitį tiriamojoje medžiagoje ir naudojamo keitiklio dažnį, bangos ilgį galima rasti naudojantis paprasta formule (1.6.1):

$$\lambda = \frac{v}{f} \quad (1.6.1)$$

$v$  - ultragarso greitis,  $f$  - keitiklio dažnis,

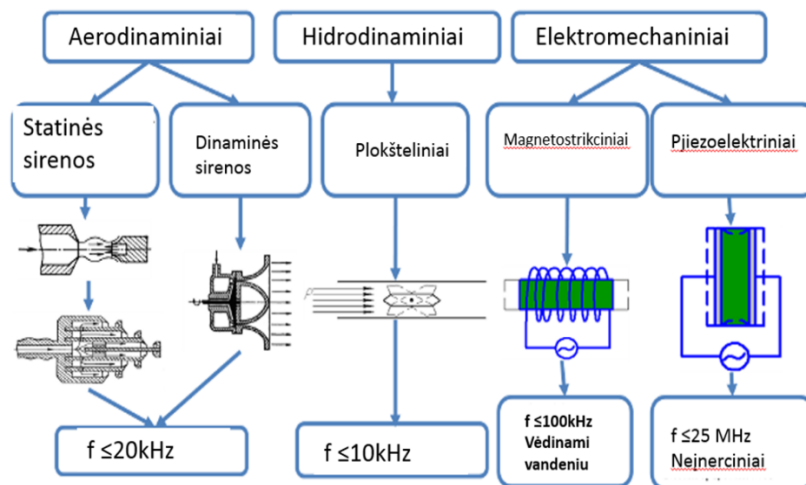
Ultragarso dažnio viršutinę ribą lemia medžiagos sandara: dujų elastinių bangų ilgis didesnis už molekulių laisvojo kelio ilgį, o skysčių ir kietųjų kūnų – už nuotolį tarp atomų. Ultragarso dažnių diapazonas skirstomas į tris sritis: <100000 Hz – žemo, 100000–10000000 Hz – vidutinio ir 10000000-1000000000 Hz – aukšto dažnio ultragarasą (elastinės bangos, kurių dažnis >1000000000 Hz, vadinamos hipergarsu). Dujose ir skysčiuose gali sklisti tik išilginės, kietuosiuose kūnuose – išilginės ir skersinės elastinės bangos. Jos sklinda kryptingai, nes dažniausiai palyginti su ultragarso šaltinio skersmeniu yra trumpos. Ultragarso sklidimo kryptis tirama geometrinės akustikos metodais. Ultragarasas nuo didelių aplinkos nevienalytiškumų atsispindi ir lūžta. Ultragarasą galima fokusuoti akustiniais lęšiais ir reflektoriais. Jo sklidimo greitis priklauso nuo medžiagos tamprumo ir tankio; kai kuriose medžiagose jis priklauso ir nuo bangų dažnio – pasireiškia ultragarso greičio dispersija. Ultragarasas slopsta daugiau už žemesnio dažnio bangas [38].

Ultragarasas veikia žmogų, gyvūnus, augalus mikroorganizmus. Biologinis ultragarso poveikis priklauso nuo jo stiprumo ir trukmės. Pvz., 1-2 W/cm<sup>2</sup>. stiprumo, 100000-1000000 Hz

dažnio ultragarsas sukelia audinio mikromasažą: žmogaus ir gyvūno organizmo audiniuose geriau cirkuliuoja kraujas ir limfa. Organizmas sugeria ultragarsą, ir jo akustinė energija virsta šilumine. Audinių giluminis išilimas pagerina medžiagų apykaitą. Tam tikro stiprumo ultragarsas sunaikina bakterijas ir virusus (pvz., tuberkuliozės mikrobakterijas ir šiltinės salmoneles, polimielito, encefalito virusus). 3-10 W/cm<sup>2</sup>. Ultragarso ilgalaikis poveikis ardo audinius ir ląsteles (dėl kavitacijos ir per didelio išilimo) [38].

Ultragarso virpesių, sklindančių terpėje, galia yra proporcinga dažnio kvadratui, ir todėl, skirtingai nuo garso bangų galios - yra labai didelė. Ultragarso virpesiai gali pasiekti šimtus kilovatų, ir intensyvumas (energijos pernešimas per ploto ir per laiko vienetą) - 1 ... 1000 W / cm<sup>2</sup>. Veikiant tokiu intensyviu ultragarsu materialiuose kūnuose gali plisti labai didelė mechaninių vibracijų energija.

Ultragarso šaltiniai - įrenginiai garsui sužadinti. Keičia kitos rūšies energiją, pvz., elektrinę, kinetinę, į akustinę energiją. Plačiausiai naudojami pjezoelektriniai ir magnetostrikiniai ultragarsiniai keitikliai. Šiuo metu sukurta nemažas skaičius skirtingų ultragarso šaltinių, atitinkančių reikalingus parametrus pagal virpesių dažnį bei intensyvumą, kurie gali būti taikomi technologiniuose procesuose, skirtingose aplinkose (7 pav.) [38].

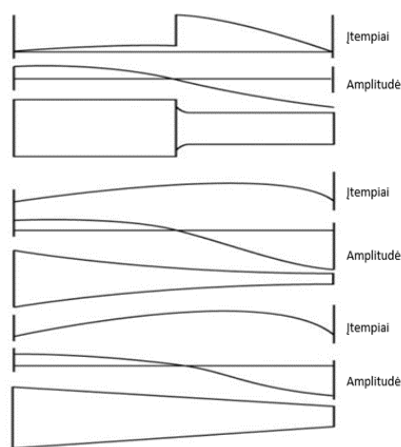


7 pav. Ultragarso šaltiniai [38]

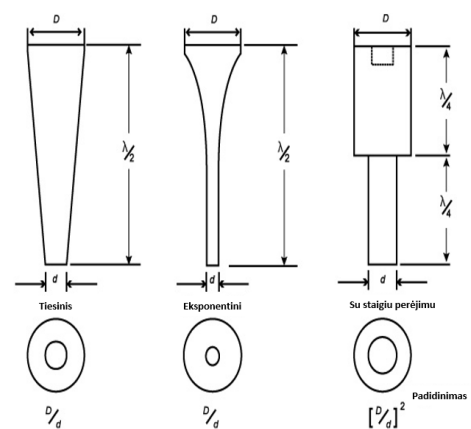
Magnetostrikciniai keitikliai magnetinio lauko energiją keičia mechaninius svyravimus, turinčius ultragarsinių svyravimų dažnį. Naudojami norint sužadinti svyravimus kietuose kūnuose ir skysčiuose. Jų darbinis dažnis 100 kHz [38].

Pjezoelektriniai keitikliai. Tai keitikliai, kurių veikimo principas pagrįstas tiesioginiu pjezo efektu t. y. veikiant deformacijoms kūnas įsielektrina arba atvirkštiniu pjezoelektroniniu efektu, tai yra veikiant elektriniam signalui, generuojami mechaniniai virpesiai. Jie turi vieną ar kelis pjezo elementus, kurie sujungti su pasyviaisiais elementais (antgaliais, virpesių koncentratoriais, plokštelėmis, membranomis). Būna didelio intensyvumo (iki  $10 \text{ W/cm}^2$ ), naudojamas ultragarsinėje technologijoje, ir mažo intensyvumo (iki  $1 \text{ W/cm}^2$ ), naudojamas ultragarsinėje defektoskopijoje, lokacijoje, medicininėje diagnostikoje. Šių keitiklių taikymo sritys yra labai įvairios ir plačios [39].

Pjezoelektriniai elementai yra pasirenkami atsižvelgiant į norimo ilgio (dažnio) bangas (8, 9 pav.). Skersmuo turi būti pusės norimos bangos ilgio. Tačiau, norint gauti visą įmanomą energijos kiekį iš signalo keitiklio, tarp aktyviojo elemento ir keitiklio paviršiaus yra daromas akustinių varžų suderinimo sluoksnis. Kontaktiniuose keitikliuose yra naudojama medžiaga, kurios akustinė varža yra tarp aktyviojo elemento ir skystos terpės akustinės varžos., o panardinamuose keitikliuose - parenkama medžiaga, kurios banginis akustinių varžų suderinimo sluoksnis yra tarp aktyviojo elemento ir skystos terpės. Kontaktiniuose signalo keitikliuose dažnai varžų suderinimas dar yra apsaugomas nuo įbrėžimų apsaugine plokštele.



8 pav. Dažnio pokytis priklausomai nuo keitiklio formos [40]

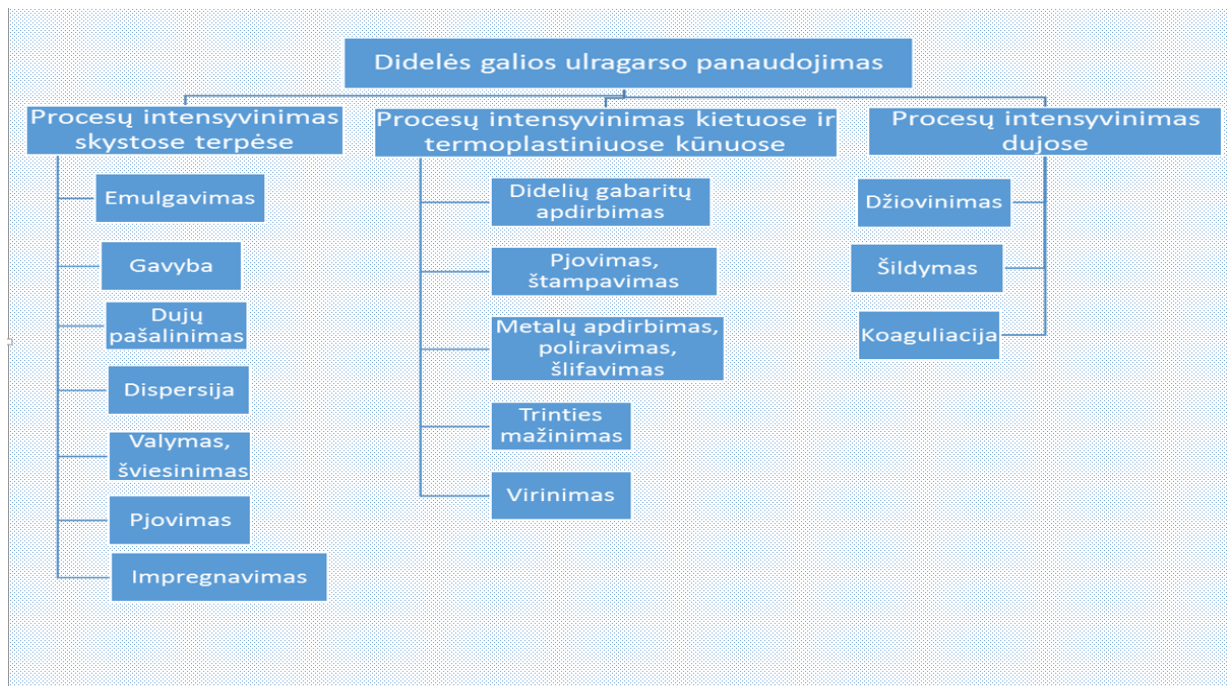


9 pav. Keitiklių formos [40]

Jų darbinis dažnis nuo 20 iki 1000 kHz [40].

Ultragarso naudojimo sritys: medicina (fizioterapija, chirurgija, medicininių aerozolių gamyba, medicininių instrumentų ir vaistinių medžiagų sterilizavimas), technika (detalių ultragarsinis valymas, ultragarsinis apdirbimas, ultragarsinis suvirinimas, aliuminio dirbinių litavimas, šilumos ir masės mainų bei elektrocheminių procesų spartinimas, dūmų ir aerozolių nusodinimas) [38].

Gerai didelės galios ultragarso panaudojimą pramonėje iliustruoja 10 paveikslėlis [38].



10 pav. Didelės galios ultragarso panaudojimas pramonėje [38]

Skiriami kontrolės ir matavimo ultragarsiniai įrenginiai ir technologiniai ultragarsiniai įrenginiai. Technologinio ultragarsinio įrenginio pagrindinė dalis yra ultragarso šaltinis. Pramonėje vartojami šie technologiniai ultragarsiniai įrenginiai: plovimo ir galvaninės vonios; gręžimo pjovimo, graviravimo ir suvirinimo staklės; emulgatoriai; dispergatoriai; lituokliai; dulkių, suodžių, aerozolių ir suspensijų filtrai; kristalizatoriai; medicinoje – fizioterapijos aparatai; chirurginiai prietaisai; ultragarsiniai vibraciniai mikromanipuliatoriai; inhaliatoriai.

Ultragarsinė diagnostika – tai techninių įrenginių ir gyvų organizmų tyrimo ultragarso bangomis metodų visuma. Būna medicininė ir techninė, aktyvioji (tiriamos atsispindėjusios arba specialiai objekte sužadintos ultragarso bangos) ir pasyvioji (tiriamos paties objekto skleidžiamos ultragarso bangos) [38].

Ultragarsinis apdirbimas, tai elektrofizinis apdirbimo būdas, kai medžiaga veikiama ultragarso virpesiais. Jie sukeliama dažniausiai elektroakustiniu keitikliu, sustiprinami koncentratoriumi, rezonansine plokšte. Stiprinimo įtaisas ar bangolaidis paprastai būna kartu ir darbo įrankis. Kietosios medžiagos ultragarsu suvirinamos, lituojamos ir alavuojamos (virpesiai suardo medžiagos paviršiuje oksidų plėvelę), apdirbamos pjovimu arba spaudimu (virpesių veikiama medžiaga lengviau deformuojama), sukietinamas jų paviršius. Ultragarsas sukelia skysčių kavitaciją; tai panaudojama medžiagoms disperguoti, dulkėms, riebalams, drožlėms nuo detalių paviršiaus valyti (valo erozinis ultragarsinės kavitacijos skystyje poveikis ir akustiniai srautai), chem. reakcijoms ir masės mainų procesams (tirpimui, ekstrakcijai, absorbcijai) pagerinti, skystam stiklui arba metalui degazuoti, rudų flotacijai, emulsijoms sudaryti,

stambiamolekuliniams junginiams polimerizuoti. Dujose ultragarsas sukelia aerozolių ir dulkių koaguliaciją, spartina dulkių nusėdimą (akustinis dulkių gaudytuvas), akytų medžiagų džiūvimą [38].

### 1.5.1. Ultragaršinis dispergavimas

Ultragaršinis dispergavimas– tai kietųjų medžiagų ir skystų dalelių smulkinimas stipriu ultragarso lauku. Ultragaršiniu dispergavimu daromos dispersinės sistemos (suspensijos, emulsijos, aerozoliai). Kietosios medžiagos paprastai smulkinamos skystyje. Galingas ultragaršinio dažnio generatorius ir magnetrostrikcinis arba pjezoelektrinis keitiklis skleidžia ultragarso bangas inde, kuriame yra smulkinamos medžiagos. Dispergavimo metu skystyje vyksta kavitacija. Akustiniai srautai smarkiai maišo skystį ir varo apdorojamą mišinį į poveikio zoną (prie keitiklio paviršiaus ar jo spinduliavimo židinio). Ten smūginės bangos, kurios kyla, sprogdant kavitaciniams burbuliukams, ardo ir smulkina kietas daleles (gaminant suspensiją) arba nesimaišančių skysčių paviršines plėveles (darant emulsiją) [38]. Ultragaršinis dispergavimas buvo atliktas ultragaršiniu dispergatoriumi (11 pav.) [43].

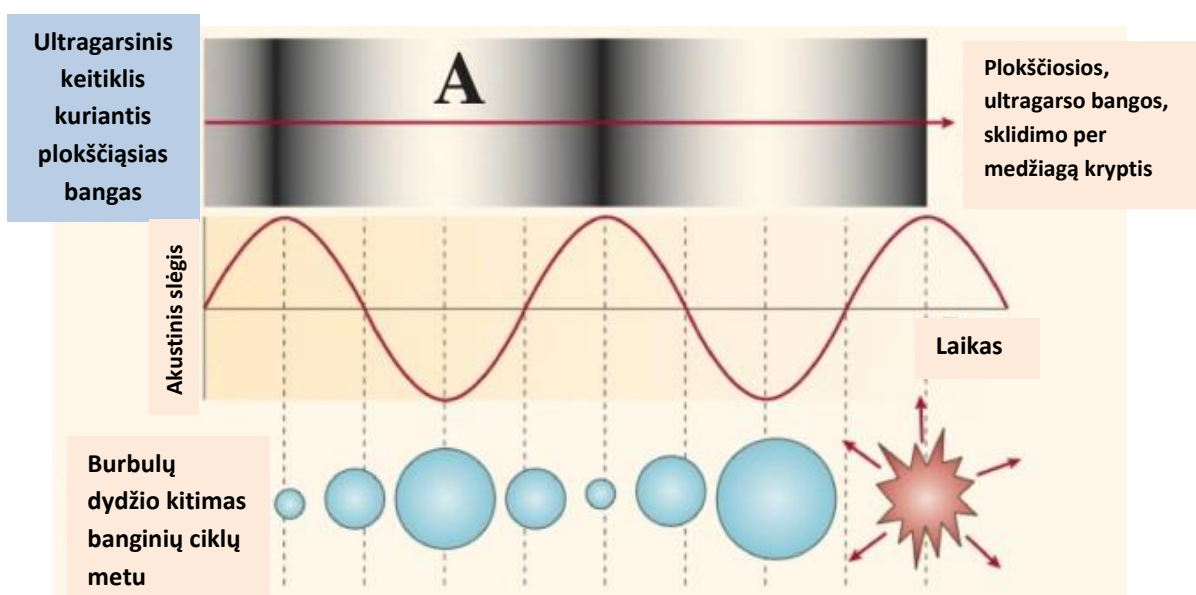


11 pav. Ultragaršinis dispergatorius [43]

## 1.5.2. Kavitacija

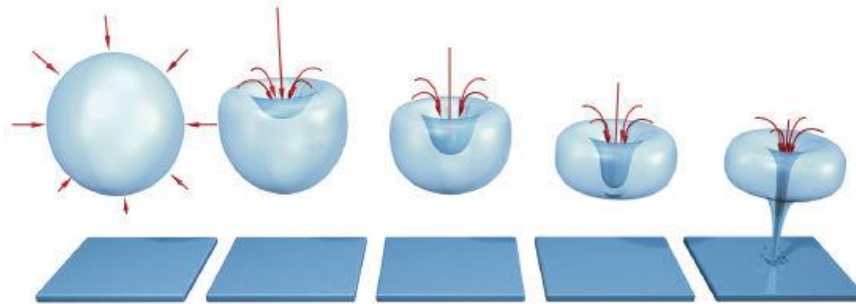
Svarbiausiu efektu ultragarso lauke yra kavitacija - skystoje masėje susidarančių pulsuojančių burbulų, užpildytų dujomis arba jų mišiniu. Skystyje esančioms dalelėms intensyvūs didelio dažnio ultragarsiniai virpesiai suteikia didžiulius pagreičius, tad skystyje dideliu dažniu formuojasi tuštumos, kurios vėl greitai užsipildo. Dėl to susidaro daugybė viską ardančių mikro smūgių - vyksta vadinamoji kavitacija (12 pav.). Sudėtingas burbuliukų judėjimas jų suspaudimas skystyje iššaukia suspaudimo impulsus ( mikro smūgines bangas) ir mikro tekėjimą, iššaukia lokalinius aplinkos temperatūros pakitimus (kaitinimus) ir jonizaciją. Burbuliukui susispaudžiant, temperatūra jo viduje pakyla iki 8000...12000 K, o esantis slėgis gali būti daugiau nei 10000 atm [38]

Kavitacija būna hidrodinaminė ir akustinė. Greitai tekantys skysčio srautai sukelia hidrodinaminę kavitaciją, o stipri ultragarso banga, sklindanti skystyje, sukelia akustinę kavitaciją. Aplinkos praretėjimų pusperiodžių metu susidaro burbuliukai, kurie mažėja aplinkos sutankėjimų pusperiodžiais. Išaugus burbuliukui iki kritinės ribos, slėgio padidėjimo fazėje, šių burbuliukų tūris labai greitai mažėja ir jie kolapsuoja. Burbuliukas sprogdamas virsta mikročiurkšlele, kurios greitis apytiksliai 400 km/h, o sudaromas slėgis 35-70 kPa. Proceso, trunkančio kelias mikrosekundes, metu čiurkšlės smūgio vietoje momentinė temperatūra siekia net 8000...12000 K. Toks kavitacijos procesas yra naudojamas įvairių detalių valymui. Energijos, veikiančios mikro srovę, pakanka nuvalyti teršalams nuo panardintų valyti detalių [38].



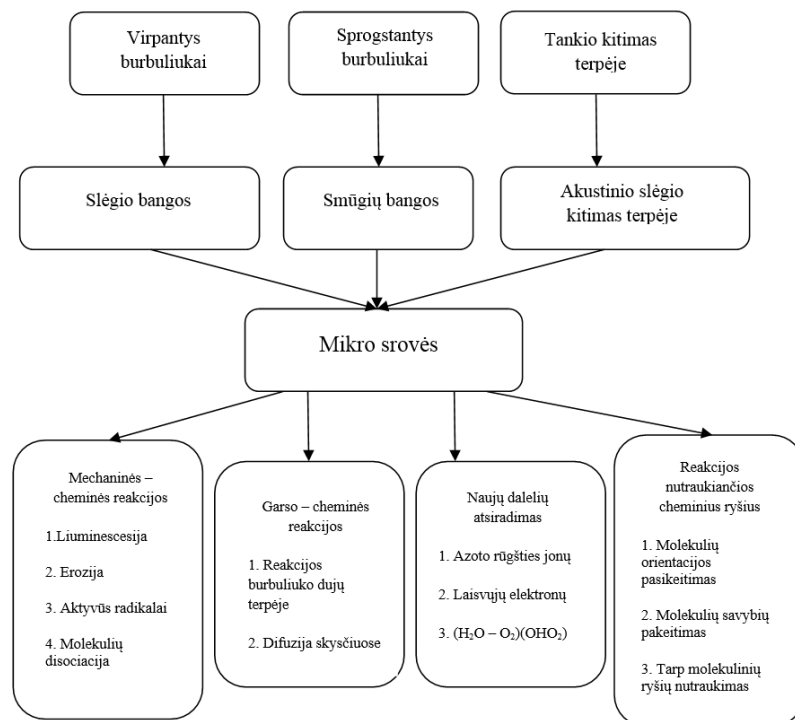
12 pav. Kavitacijos procesas [41]

Burbuliukai, 50-150 mikronų dydžio, 25 kHz dažnyje, susidaro garso bangų neigiamo slėgio pusperiodžių metu. Kad kavituotų skystis, minimalus energijos kiekis turi būti apie 0,3 - 0,5W/cm<sup>2</sup>, į keitiklį paduodant 20 - 40kHz dažnio įtampą [38]. Burbuliukų susidarymas pavaizduotas 13 paveiksle [41].



13 pav. Burbuliukų susidarymas [ 41]

Keičiant kavitacijos sąlygas galima sustiprinti arba susilpninti skirtingus kavitacinius efektus (14 pav.). Pvz.: didėjant UG dažniui, didėja mikro pratekėjimų vaidmuo ir sumažėja kavitacinė erozija. Didėjant hidro statiniam slėgiui didėja mikro smūginių poveikių vaidmuo. Dažnių didėjimas paprastai padidina slenkstines intensyvumo reikšmes, atitinkančias kavitacijos, kurios priklauso nuo skysčio rūšies, dujų kiekio jame, temperatūros ir t.t. pradžia.



14 pav. Kavitacijos sukeliami efektai [38]



Remiantis kavitacijos principu yra pagreitinami įvairūs technologiniai procesai kaip: medžiagų smulkinimas, medžiagų struktūrų keitimas. Šis metodas taikomas gaminant stabilias suspensijas, geopolimerinio betono mišinius ir emulsijas [38].

## 2. METODAI IR MEDŽIAGOS

### 2.1. Tyrimo metodai

#### 2.1.1. Ultragarsinis dispergavimas

Geopolimerinės tešlos mišinio tinkamam išmaišymui bei kristalizacijos centrų susidarymui užtikrinti naudotas ultragarso dispergatorius Bandelin „Electronic UW 3400“ (pav. 15). Ultragarsinio maišymo trukmė 10 minučių, galia – 200 W.



15 pav. Ultragarso disperseris Bandelin „Sonopuls UW 3400“.

Tokių medžiagų kaip portlandcementis silicis, lakieji pelenai, ultragarsinis dispergavimas užtikrina tinkamą funkcionavimą, kadangi šis procesas gerina dalelių pasiskirstymą ir kontaktą su vandeniu. Įprastajam betonui ultragarsinis dispergavimas skatina kalcio hidrosilikatų kristalų augimą ir padidina betono slankumą iki 30%.

### 2.1.2. Stiprumo nustatymas gniuždant

Gniuždomojo stiprio nustatymui naudotas hidraulinis presas „Tono Technik“ (Pav. 16) Naudoto



16 pav. Gniuždymui naudojama įranga hidraulinis presas Toni Technik

preso skalė – kN (kiloniutonais), tad šią jėgą reikia perskaičiuoti į MPa (megapaskalius) pagal lygtį 1., mat tai standartiniai vienetai SI sistmoje, nusakantys gniuždomąjį stiprį į tam tikrą ploto vienetą.

$$f_c = \frac{F}{A_c} \quad (2.1.2)$$

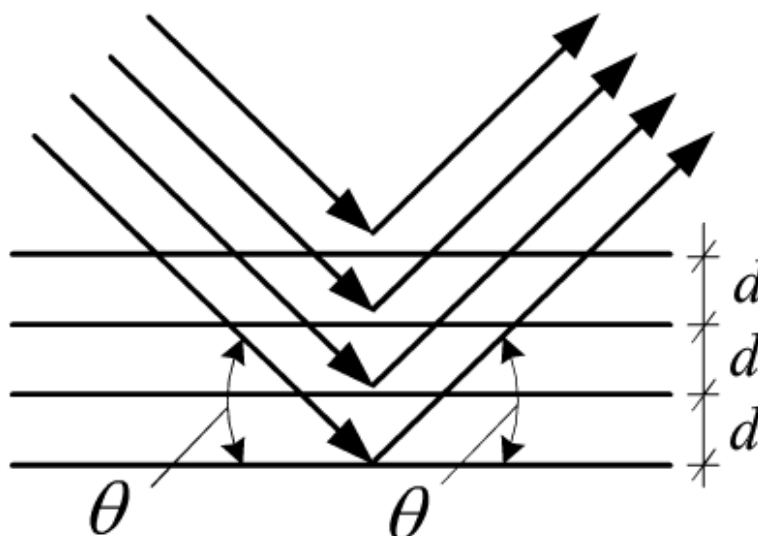
$F$  - didžiausia ardančioji jėga,  $N$ ;

$A_c$  – gniuždymo plotas (bandinio skerspjūvio plotas, kurį veikė gniuždymo jėga),  $mm^2$ ;

$f_c$  – Medžiagos gniuždomasis stipris, MPa. Anodinė įtampa 40 kV, srovės stipris 40 mA.

### 2.1.3. Rentgenodifrakcinė analizė

Rentgeno spindulių difrakcijos analizė (XRD) atlikta naudojantis „D8 Advance“ difraktometru (Bruker AXS, Vokietija) Rentgeno spinduliai filtruoti nikelio (Ni) 0,02 mm filtru gauti  $\text{CuK}\alpha$  bangos ilgį. Difrakcijos modelis fiksuotas taikant Brego – Bertrano geometriją (Pav. 17) su greitaeigiu detektorium „Bruker LynxEye“. Bandomoji medžiaga skenuota  $2\theta = 360^\circ$  laipsnių ruože  $6 \text{ min}^{-1}$  greičiu.



17 pav. Brego - Bertrano geometrija

Rentgeno spinduliai, atsispindėję nuo skirtingų kristalinės gardelės plokštumų, interferuos, t.y. stiprins vienas kitą, o detektorius fiksuos piką ties tuo  $2\theta$  kampu, jei bus tenkinama Brego lygtis (2.2.1):

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (2.2.1)$$

$n$  – sveikas skaičius;

$\lambda$  – Rentgeno spindulių bangos ilgis, m;

$d$  – tarplokštuminis atstumas, m.

Priešingu atveju bangos maksimumai nesutampa ir spinduliai gesina vienas kitą.

#### 2.1.4. Mikroskopinė analizė

Medžiagos struktūros tyrimui naudotas mikroskopas „Nikon Eclipse LV 100 ND“ ( 18 pav.).



18 pav. Mikroskopas Nikon Eclipse

Tai optinis atspindžio mikroskopas su didelės raiškos skaitmenine fotokamera DS-Fi2 ir DS-L3 skaitmeninės kameros kontrolės skydeliu. Naudotas objektyvas CFI P Achromat 40×, poliarizuotos šviesos šaltinis – 12 V-50 W halogeninė lempa.

#### 2.1.5. Sorbcinės gebos nustatymas

Nustatant atliekos sorbcijos gebą į ją buvo įterpiami  $\text{NH}_4^+$  katijonai. 0,5 g ceolito Y medžiagos suberta į 50 ml 3,5 mmol/l  $\text{NH}_4^+$  ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) koncentracijos vandeninį tirpalą. Tirpalas maišytas 30 min, po to filtruojamas, nuosėdos praplautos distiliuotu vandeniu. Džiovinta kambario temperatūroje iki pastovios masės. Absorbuoti  $\text{NH}_4^+$  jonai buvo ekstrahuoti su 50 ml 3,5 mmol/l koncentracijos  $\text{Na}^+$  jonų ( $\text{NaNO}_3$ ) tirpalu.  $\text{NH}_4^+$  jonų kiekis ekstrahente buvo nustatytas Neslerio metodu [44].

## 2.2. Naudotos medžiagos

### 2.2.1. Pakuros pelenų atlieka

Geopolimerinė tešla, gaminta naudojant biokuro pakuros pelenus. Šios medžiagos sudėtyje yra  $\text{SiO}_2$  ir  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , todėl ji teoriškai yra tinkama geopolimerams sintetinti.

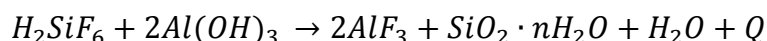
Medienos pelenus ( $< 125 \mu\text{m}$ ) sudarantys teoriškai parinkti cheminiai junginiai (oksidai), perskaičiuoti pagal rentgeno spinduliuotės energinės dispersijos spektroskopijos (EDS) metodu rastus elementus (duomenys iš eksperimento) pateikti 2 lentelėje.

**2 lentelė.** Medienos pakuros pelenų cheminė sudėtis

Cheminis junginys	Koncentracija, %
$\text{SiO}_2$	37,9
$\text{CaCO}_3$	35,7
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	5,81
$\text{K}_2\text{O}$	4,05
$\text{SO}_3$	4,00
$\text{Al}_2\text{O}_3$	3,78
$\text{MgO}$	3,51
$\text{P}_2\text{O}_5$	1,89
$\text{Na}_2\text{O}$	1,30
$\text{TiO}_2$	0,678
Cl	0,539
MnO	0,404
ZnO	0,188
BaO	0,0846

### 2.2.2. AlF<sub>3</sub> gamybos atlieka

Pelenai maišomi kartu su AlF<sub>3</sub> gamybos atlieka – silikageliu. Ši medžiaga - tai amorfinės būsenos silicio dioksidas (SiO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O) su nedideliu kiekiu Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Tai yra silicio heksafluoridinės rūgšties, gaunamos gaminant fosforo rūgštį, neutralizacijos produktas:



Kadangi, kaip minėta anksčiau, šioje atliekoje vyrauja SiO<sub>2</sub> ir Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ši medžiaga tinkama ceolitų sintetinimui. Medžiagos sudėtis tirta atlikus elementinę analizę ir gautus rezultatus perskaičiavus į oksidus (lentelė 3):

3 lentelė. AlF<sub>3</sub> gamybos atliekos cheminė sudėtis

Junginys	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	F	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Kiekis, %	5,66	72,23	21,01	0,42	0,66

Tinkamam aliuminio kiekiui sistemoje užtikrinti papildomai buvo dedama reagentinio aliuminio Al(OH)<sub>3</sub>. Mūsų atveju naudotas Čekiškas Al(OH)<sub>3</sub> (Lach-Ner, Czech Republic).

### 2.2.3. Naftos katalizinio krekingo ceolito atlieka (ceolitas y)

Geopolimerinio betono bandiniai, gaminti naudojant ceolitinę naftos katalizinio krekingo (FCC) atlieką. Su šia medžiaga buvo suformuoti geopolimerinio betono bandiniai. Naftos katalizinio krekingo (FCC) atlieka yra aliumosilikatinė medžiaga ir jos oksidinė sudėtis pateikta 4 lentelėje:

4 lentelė. Naftos katalizinio krekingo (FCC) sudėtis

Oksidas	Kiekis, %
SiO <sub>2</sub>	46,04
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	47,47
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,58
CaO	0,17
MgO	0,3
Na <sub>2</sub> O	0,3
K <sub>2</sub> O	0,02
Kitos priemaišos	5,12

Pasaulyje per metus katalizinio krekingo atliekų naftos perdirbimo įmonėse sukaupiama apie 400 000 tonų. AB „Orlen Lietuva“ šių atliekų susidaro apie 200 tonų per metus [42].

### 3. TYRIMŲ REZULTATAI

#### 3.1. Formavimo mišinių paruošimas naudojant pakuros pelenus

Minėtų pelenų,  $\text{AlF}_3$  gamybos atliekos, natrio šarmo, aliuminio hidroksido ir vandens (19 pav.) reikiami kiekiai buvo pasverti ir kruopščiai sumaišyti.



19 pav. Formavimo mišinių naudotos medžiagos

Buvo naudoti šie moliniai pradinių medžiagų santykiai:

#### 5 lentelė. Pradinių medžiagų moliniai santykiai

Oksidai, mol			
$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{O}$
2	0,5	2	15

#### 6 lentelė. Tešlos sudėtis (g)

Medžiaga	Masė, g
Pelenai	80,4
$\text{AlF}_3$ atlieka	24,0
Aktyvatorius ( $\text{NaOH}$ )	30,8
Vanduo	30,2

Pradžioje bandinių mišinys maišytas apie 3 minutes mechaniškai, o po to buvo taikytas ultragarsinis apdorojimas. Viena bandinių serija buvo apdorota su ultragarsiniu dispergatoriumi 10 minučių, o kitiems bandiniams šis apdorojimas netaikytas.



**20 pav.** Bandinių formos

Bandinių gautos masės buvo pildomos į 20x20x20 mm formas (20 pav.). Po suformavimo praėjus 24 val. bandiniai kietinti 20 °C, 50 °C, 100 °C, 150 °C ir 200 °C temperatūrose, izoliuojant nuo sąlyčio su aplinka, kad nepasišalintų drėgmė, kuri reikalinga hidratacijos procesui.

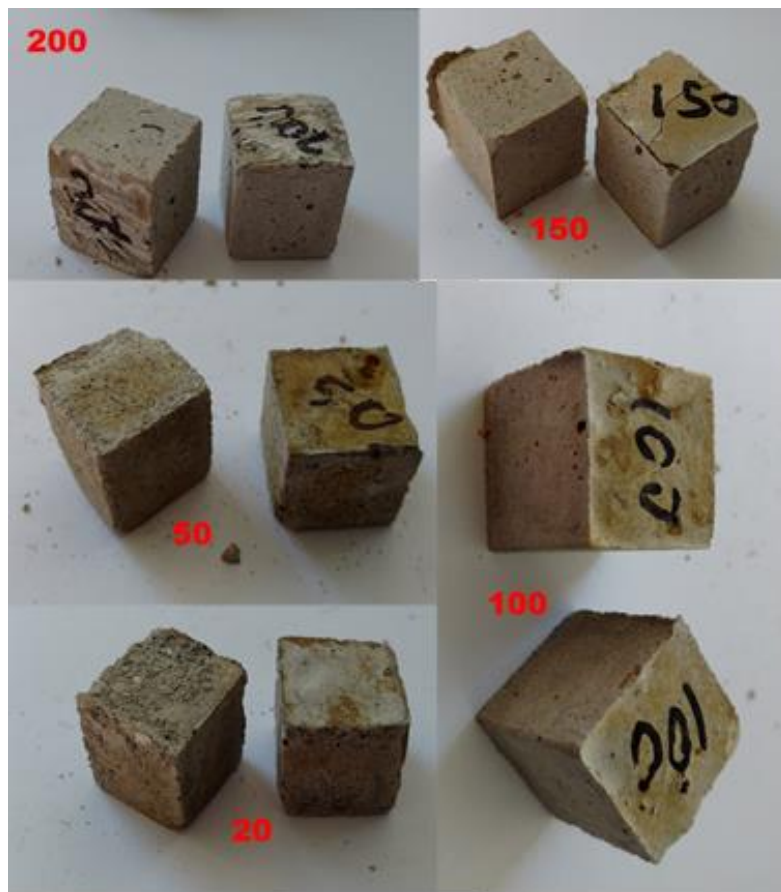
### **3.2. Geopolimerinio betono bandinių su pakuros pelenų atlieka tyrimų rezultatai**

Bandymų rezultatai rodo, kad dispergavimas ultragarsu turėjo ženklią įtaką bandinių stiprumui. Bandinių kietinimo režimas (temperatūra) labiau veikė bandinių stiprumą gniuždant.

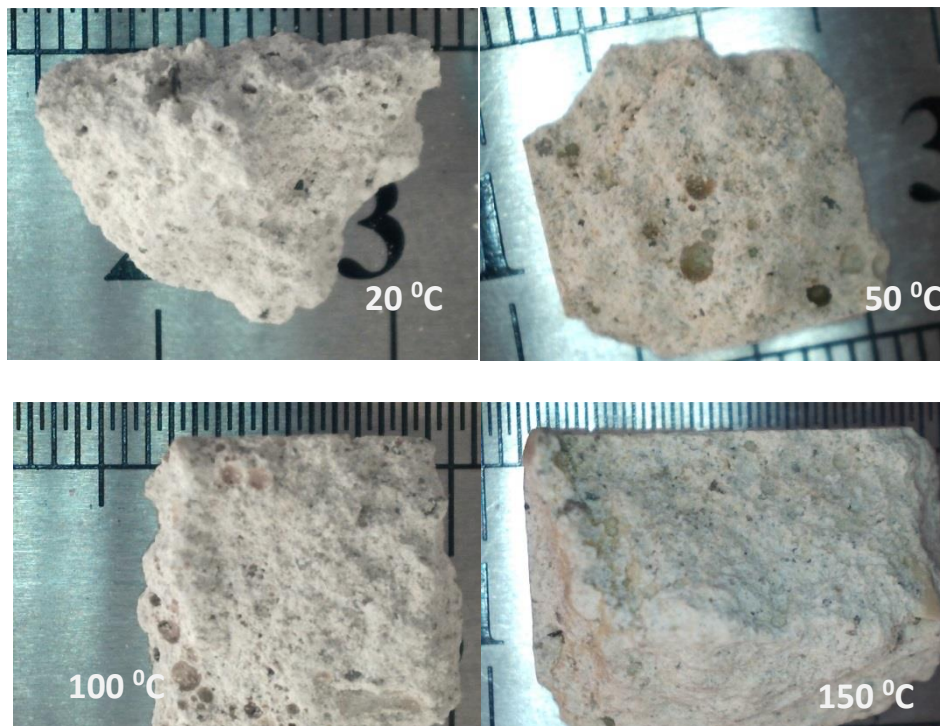
Pirmuoju atveju (nenaudojant ultragarsinio apdorojimo) didinant kietinimo temperatūrą gauti didesni bandinių stiprumai gniuždant. Abejais atvejais pastebėtas stiprumo „kritimas“ ties 50 °C. Šie bandiniai vizualiai atrodė prasčiausiai: daugiausiai nutrupėję (Pav. 21), sugniuždžius bandinius viduje elektroniniu mikroskopu su filmavimo kamera matomas porėtumas (Pav. 22). Taip yra tikriausiai dėl visgi pasišalinusios drėgmės.

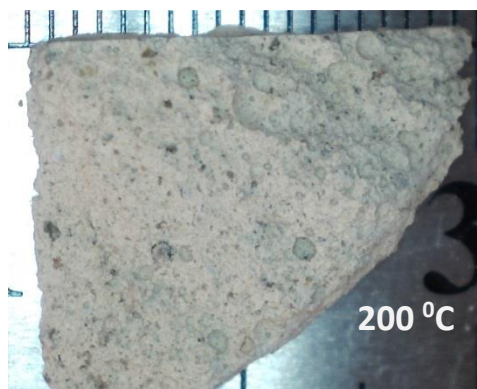
Antruoju atveju (veikiant ultragarsu) gauta tiesioginė priklausomybė, su didesne temperatūra dažniausiai gaunamas žymiai didesnis gniuždomasis stiprumas.



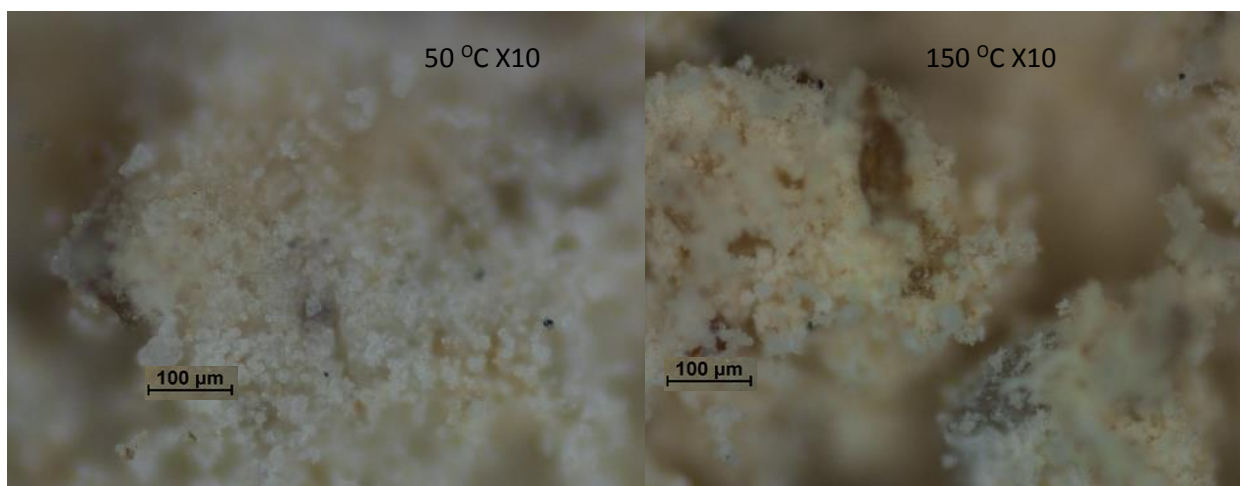


21 pav. Bandiniai be ultragarsinio dispergavimo





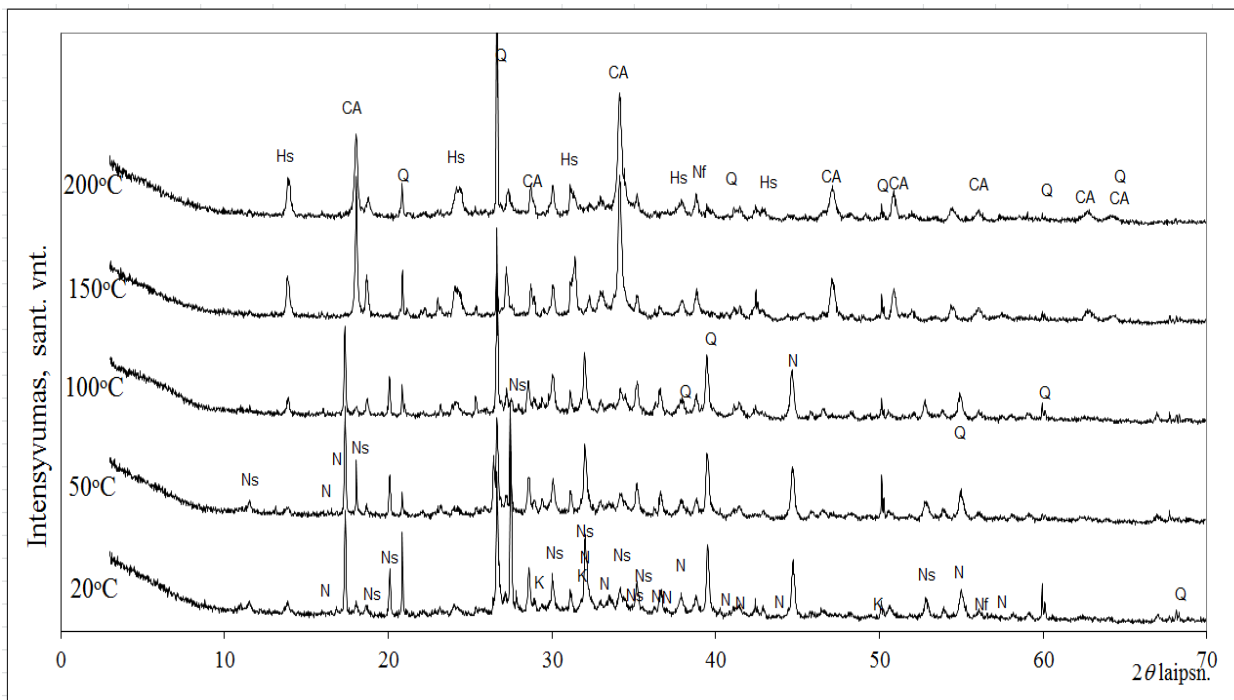
**22 pav.** Bandinių porėtumas po gniuždymo



**23 pav.** Bandinių nuotraukos po gniuždymo darytos su mikroskopu Nikon Eclipse

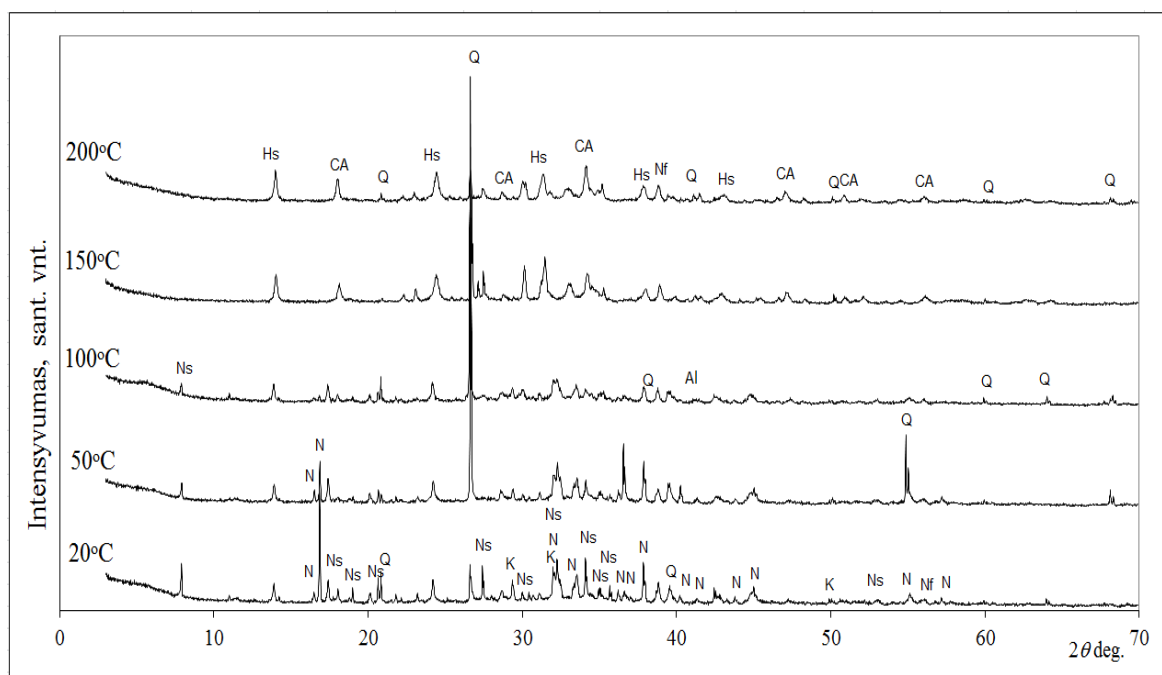
Remiantis optinės mikroskopijos tyrimo metodu galima teigti, kad bandinių mikrostruktūra skiriasi nežymiai kaitinant juos skirtingose (nuo 20 iki 200<sup>o</sup>C) temperatūrose (pav. 23).

Iš rentgenogramų matome, kad didinant kaitinimo temperatūrą nuo 20 iki 200 °C palaipsniui didėja hidrosodalitui būdingos smailės (24, 25 pav.). Galima daryti prielaidą, kad šis ceolitas ir suteikia didesnio stiprumo tirtiesiems bandiniams.



**24 pav.** Sukietėjusių bandinių rentgenogramos, nenaudojant ultragarsinio apdorojimo.

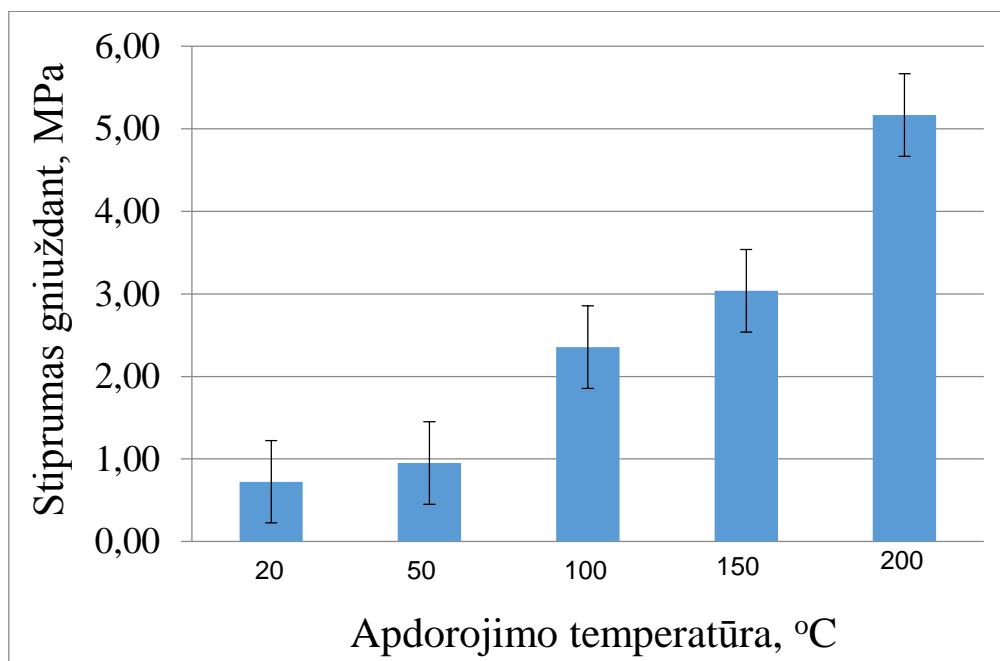
Bandiniai, gaminti su pakuros pelenais ir kietinti 20, 50, 100, 150 ir 200 °C temperatūrose. Nenaudotas ultragarsinis dispergavimas. Žymenys: Hs – hidrosodalitas (ceolitas), N – natrio karbonato hidratas, Ns – natrio silikato hidratas, K – kalcio hidrosilikato hidratas, Nf – natrio fluoridas, Q – kvarcas, CA – kalcio oksidas



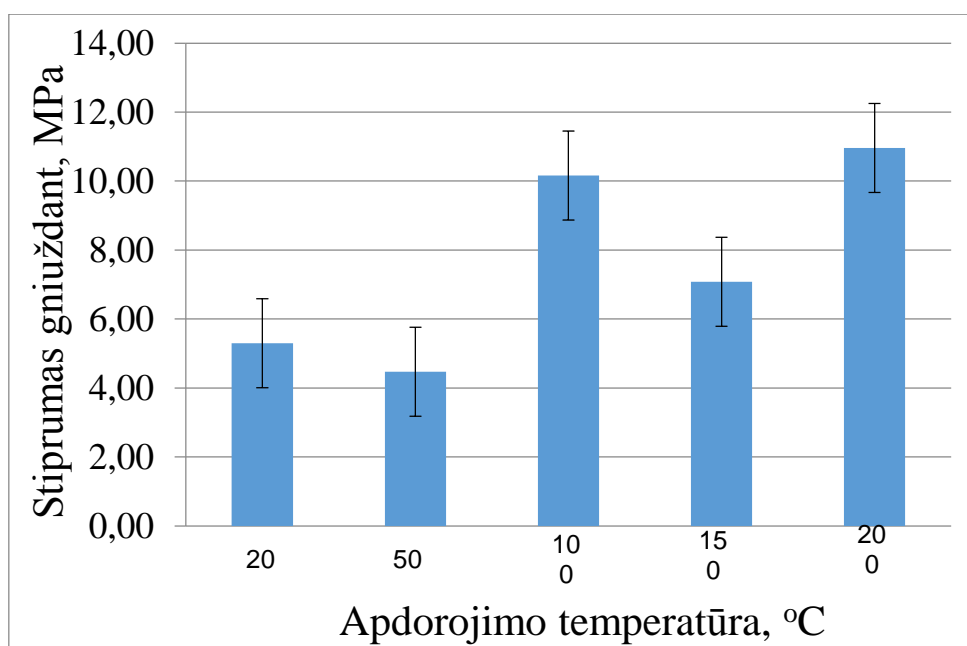
**25 pav.** Sukietėjusių bandinių rentgenogramos. Naudojant ultragarsinį apdorojimą.

Bandiniai, gaminti su pakuros pelenais ir kietinti 20, 50, 100, 150 ir 200 °C temperatūrose. Naudotas ultragarsinis dispergavimas. Žymenys: Q – kvarcas, Ns – natrio silikato hidratas, Hs – hidrosodalitas (ceolitas), Nf – natrio fluoridas, N – natrio karbonato hidratas, K – kalcio silikato hidratas, CA – kalcio hidroksidas.

Bandinių stiprumas, nustatytas juos gniuždant hidrauliniu presu. Apkrovimo greitis 0,2 MPa/s. Matuojant gniuždymo stiprį gauti rezultatai pateikiami (pav. 26,27).



26 pav. Sukietėjusių bandinių, pagamintų su pakuros pelenais, stipris gniuždant priklausomybė nuo kietinimo temperatūros. Ultragarsinis apdorojimas nenaudotas.



27 pav. Sukietėjusių bandinių, pagamintų su pakuros pelenais, stipris gniuždant priklausomybė nuo kietinimo temperatūros. Ultragarsinis apdorojimas naudotas.

Taigi, naudojant formavimo tešlą ultragarsinį apdorojimą gauti didesni bandinių stipriai gniuždant. Geriausi rezultatai gauti bandinius kietinant 200°C temperatūroje ir naudojant ultragarsinį tešlos apdorojimą.

### **3.3. Formavimo mišinių paruošimas naudojant katalizinio krekingo ceolito atlieką**

Bandinių formavimui buvo naudojamos specialios išardomos savos gamybos formos, kurių matmenys buvo pasirinkti pagal standartą BS1881, EN12390-1 – reikalavimus 100x100x100 mm (Pav. 28). Mišiniai buvo maišomi mechaniniu būdu 10 min. Po to supilti į formas ir veikiami vibro plokštės 2 min (Pav. 29).



**28 pav.** Savos gamybos formos



**29 pav.** Suformuoti bandiniai



**30 pav.** Portlandcemenčio ( a ) ir geopolimerinio betono ( b ) bandiniai  
100x100x100 po 28 parų

Geopolimerinio betono bandiniai lyginti su kontroliniu bandiniu (įprastiniu portlandcementiniu betonu), pagamintu iš portlandcemenčių CEM I 42,5 N su V/C santykiu 0,59. Geopolimerinio betono mišinio sudėtis pateikta 7 lentelėje.

**7 lentelė.** Geopolimerinio betono mišinio sudėtis (gramais)

MEDŽIAGOS g.	Bandinių numeriai		
	1	2	3
ATLIEKOS	400	400	400
NaOH	150	150	150
VANDUO	350	375	362
SMĖLIS	1050	1050	1050
SKALDA	1250	1250	1250

**8 lentelė.** Betono su portlandcemenčiu sudėtis (gramais)

MEDŽIAGA	KIEKIS g.
PORTLANDCEMENTAS	700
SKALDA	2525
SMĖLIS	2125
VANDUO	415

Bandinių mišiniai, daryti su skirtingu vandens kiekiu, siekiant išsiaiškinti vandens įtaką geopolimerinio betono kietėjimui. Visi bandiniai laikyti vienodomis sąlygomis: režiminėje kameroje 21 °C temperatūroje, esant 66% santykinei drėgmei.

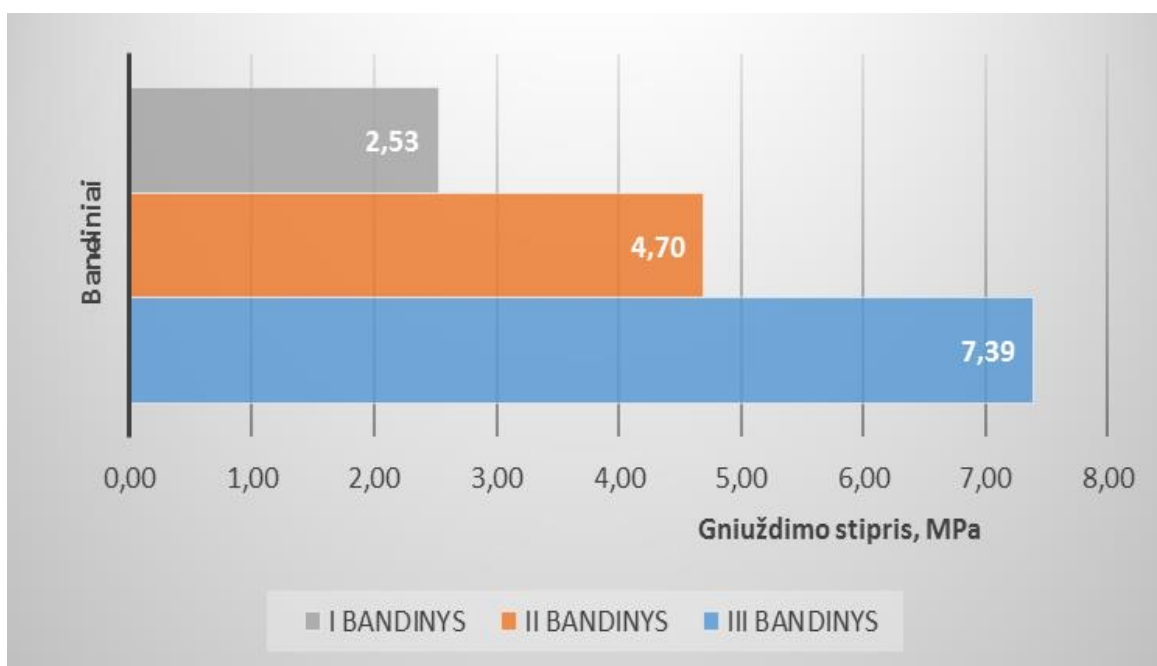
### 3.4. Geopolimerinio betono bandiniai su katalizinio krekingo ceolito atlieka rezultatai

Atlikus bandymus, bandiniai 100x100x100 sugniuždyti po 28 parų kietėjimo, duomenys surašyti į lentelę Nr.9 .

**9 lentelė.** Bandinių su katalizinio krekingo atlieka gniuždymo rezultatai po 28 parų kietėjimo

2016 03 16	a, cm	b, cm	h, cm	m, kg	$\rho$ , kg/m <sup>3</sup>	F, KN	f, MPa	Pastabos
I	10,0	9,9	8,5	1,67	1984	25,0	2,53	nupjautas
II	10,1	10,1	10,0	1,93	1891	47,9	4,70	
III	10,0	9,5	10,0	1,97	2073	70,2	7,39	geriausias rez.

Praėjus 28 paroms nustatytas bandinių su ceolite Y atlieka gniuždomasis stipris. Rezultatai pateikti 31 paveiksle.



**31 pav.** Gniuždomasis stipris

Tirtomis sąlygomis naudojant 350 g vandens bandiniai turėjo mažiausią gniuždomąjį stiprį – 2,53 MPa. Didžiausias gniuždomasis stipris buvo nustatytas bandinių III su 362 g vandens. Padidinus vandens kiekį iki 375 g stiprumas mažėja iki 4,7 MPa.

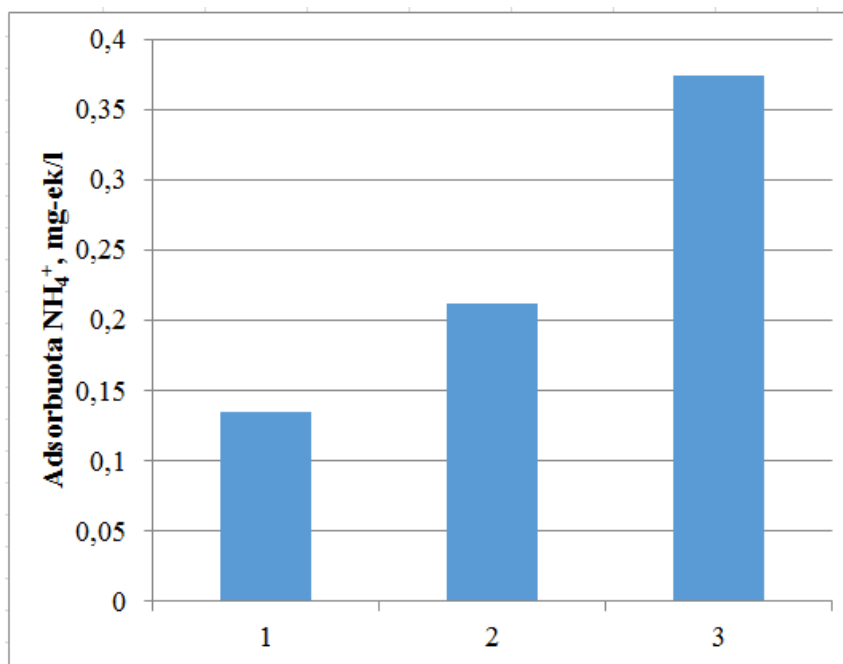
CEM II 42,5 portlandcemenčio savybės pateiktos lentelėje Nr. 10

**10 lentelė.** CEM II 42,5 portlandcemenčio savybės

Piltinis tankis, kg/m <sup>3</sup>	544
Tūrio pastovumas, mm	1.0
Rišimosi pradžia, min.	240
Stipris gniuždant po 2 parų, MPa	13
Stipris gniuždant po 28 parų, Mpa	54
SO <sub>3</sub> kiekis. %	3.3

Stipris gniuždant portlandcementinių betono bandinių po 28 parų buvo 54 MPa ir tai atitinka standartą (min 42,5 MPa).

### 3.5. Portlandcementinio ir geopolimerinio betonų sorbcinės savybės



**32 pav.** Sorbuoto amonio kiekio priklausomybė nuo naudotos sorbcinės medžiagos. Žymenys: 1 – įprastinis portlandcementinis betonas, 2 - ceolitinė atlieka, 3 – geopolimerinis betonas.



Nustatyta, kad naftos katalizinio krekingo ceolito atlieka turi didesnę sorbcinę gebą negu portlandcemečio betonas, o ją įmaišius į mišinį geopolimerinio betono sorbcinė geba padidėja apie 3 kartus (pav. 32). Dėl šios savybės geopolimerinis betonas gali būti taikomas specialios paskirties statiniuose tokiuose kaip: hidrotechnikos statiniuose, kaip filtras ir t. t..

#### 4. IŠVADOS

1. Didelis geopolimerinių rišiklio ir jo gaminių pranašumas – ekologija. Šiomis medžiagomis gali būti pilnai pakeičiamas portlandcementis, kurio gamyboje išsiskiria didelis kiekis CO<sub>2</sub>, o taip pat gaminant geopolimerus galima panaudoti įvairias gamybos atliekas, kaip pakuros pelenai, aliuminio fluorida gamybos atlieką bei ceolitinę katalizinio naftos krekingo atlieką.
2. Kadangi geopolimerų žaliavos yra gamybos atliekos ir sąlyginai gana pigios, taigi geopolimerinės rišamosios medžiagos turi geras galimybes tapti ekonomiškai konkurencingomis su jau įprastomis statybinėmis medžiagomis.
3. Ultragarso apdorojimas gerina dalelių pasiskirstymą ir bandinių gniuždomąjį stiprį padidina priklausomai nuo kietinimo temperatūros: 20 °C nuo 0,8 MPa iki 5,2 MPa, 50 °C nuo 1 MPa iki 4,5 MPa, 100 °C nuo 2,5 MPa iki 10 MPa, 150 °C nuo 3 MPa iki 7 MPa, 200 °C nuo 5,2 MPa iki 11 MPa.
4. Kadangi geopolimerines medžiagas sudaro tam tikra dalis ceolitų juos būtų galima naudoti kaip absorbentus. Remiantis sorbcijos tyrimų rezultatais nustatyta, kad geopolimerinis betonas turi tris kartus geresnes sorbcines savybes nei portlandcemenčio betonas.
5. Geopolimerinio betono mechaninės savybės buvo prastesnės lyginant su įprastu betonu. Stipris gniuždant geopolimerinio betoną kietinant jį 200 °C temperatūroje siekė 11 MPa, o portlandcemenčio betono bandinių stipris gniuždant po 28 parų buvo 54 MPa.
6. Geopolimerinį betoną galima naudoti specialios paskirties statiniams.

## NAUDOTA LITERATŪRA

1. Davidovits, Joseph. *Geopolymer Cement*. Saint-Quentin : Geopolymer institute, 2013.
2. [Tinkle] Žiūrėta 2016-04-23 d. <http://kauno.diena.lt/naujienos/lietuva/politika/d-grybauskaite-niujorke-pasirasys-paryziaus-klimato-kaitos-susitarima-745480#ixzz46kj3yFw2>
3. V.Gurskis. Statybinių medžiagų laboratoriniai darbai. Metodiniai patarimai. Kaunas, Arvida. 2008.
4. Naujokaitis, R. 2007. Statybinės medžiagos. Betonai [Building materials. Concrete]. Vilnius: Technika. 355 p. ISBN 978- 9955-28-209-9.
5. [Tinkle] Žiūrėta 2016 m. 02 05 d. <http://cementas.lt/>
6. Paleomagnetism study supports Pyramid geopolymer stone. *Geopolymer institute*. [Tinkle] 2013 m. 01 18 d. [Cituota: 2016 m. 02 10 d.] <http://www.geopolymer.org/archaeology/pyramids/paleomagnetism-study-supports-pyramid-geopolymer-stone-2>.
7. *The geopolymerisation of alumino-silicate minerals*. Xu, Hua ir Devender, J.S.J Van. 2000, Melbourne : International journal of Mineral Processing, 1999 m., T. 59.
8. [Tinkle] 2016 m. 02 06 d. <http://lt.whyknowledgediscovery.com/lt-homegarden/lt-homeimprovement/lt-construction/1001034663.html>
9. *Coal fly ash-based geopolymers: Microstructure and metal leaching*. Izquierdo, Maria, et al. 2008 m., Journal of Hazardous Materials, p. 561-566.
10. *Effect of sodium hydroxide concentration on chloride penetration and steel corrosion of fly ash-based concrete under marine site*. Chindaprasit, P. ir Chalee, W. Khon : Construction and building Materials, 2013 m., T. 63.
11. *Thermal Activation of Albite for Synthesis of One-Part Mix Geopolymers*. Fengd, Dingwu, Provis, John L. ir Devender, Jannie S.J. 2, Melbourne : J. Am. Ceram. Soc, 2012 m., T. 95.
12. *Influence of NaOH solution on the synthesis of fly ash geopolymer*. Rattanasak, Ubolluk ir Chindaprasit, Prinya. Khon : Minerals Engineering, 2009 m., T. 22.
13. Rabgan, B. Vijaya. Fly Ash-Based Geopolymer Concrete. *Your Building*. [Tinkle] 2008 m. March 17 d. [Cituota: 2016 m. Vasario 01 d.] <http://www.yourbuilding.org/Article/NewsDetail.aspx?p=83&id=1570>.
14. *The mechanical properties of fly-ash based geopolymer concrete with alkaline activators*. Ryu, Gum Sung, et al. Seul : Construction and Building Materials, 2013 m., T. 47.
15. *Influence of NaOH solution on synthesis of fly ash geopolymer*. Rattanasak, Ubolluk ir Chindaprasit, Prinya. 2009 m., Minerals Engineering, p. 1073-1078

16. *Research of Alkali Silica Reaction in Concrete With Active Mineral Additives*. Grinys, Audrius, Bocullo, Vytauyas ir Gumuliauskas, Algirdas. 6, Kaunas : Journal of Sustainable architecture and civil engineering, 2014 m., T. 1. ISSN 2029-9990.

17. *Role of metakaolin dehydroxykation in geopolymer synthesis*. Autef, Alexandre, et al. Limoges : Powder Technology, 2013 m., T. 250.

16. *Properties of fly ash geopolymer concrete design by Taguchi method*. Olivia, Monita ir Nikraz, Hamid. Perth : Materials and Design, 2011 m., T. 36.

18. *Alkali activated materials based on fluid catalytic cracking catalyst residue (FCC): Influence of SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O and H<sub>2</sub>O/FCC ratio on mechanical strength and microstructure*. Tashima, M. M., et al. Valencia : Fuel, 2013 m., Fuel, T. 108, p. 833-839. ISSN: 0016-2361.

19. *Naftos pramonės katalizatoriaus atliekų tyrimas*. Aleknevičius, Marius. Vilnius : Mokslas - Lietuvos Ateitis, 2008.

20. M. Aleknevičius. Naftos krekinge naudoto katalizatoriaus poveikis ugniai atsparių betonų savybėms. Daktaro disertacija. VGTU leidykla 2010 m.

21. *Using of modified AlF<sub>3</sub> production waste in cement-based materials*. Vaičiukyninė , Danutė, et al. 2009 m., Material science, p. 255-261.

22. *The synthesis of hydrosodalite and its use in mortar technology*. Sasnauskas, Vytautas ir Palubinskaitė, Danutė. 2005 m., Material Science-Poland, p. 793-801.

23. Giedrius GIRSKAS. Sintetiniu ceolitu modifikuoto cementbetonioatsparumas šalčiui. Daktaro disertacija. Technologiniai mokslai, Statybos inžinerija (02T). VGTU leidykla Vilnius Technika 2015.

24.[Tinkle]

[[http://gamta.vdu.lt/bakalaurai/pop\\_straipsniai/miskai\\_malkoms/miskai\\_malkoms.html](http://gamta.vdu.lt/bakalaurai/pop_straipsniai/miskai_malkoms/miskai_malkoms.html)] žiūrėta 2016 -04 -04d.

25. [Tinkle] [www.e-tar.lt/portal/lt/legalAct/TAR.9945210D6571/TAIS\\_470278](http://www.e-tar.lt/portal/lt/legalAct/TAR.9945210D6571/TAIS_470278) žiūrėta 2016 -04 -04 d.

26. [Tinkle] <http://lsta-lt.seek4domain.net/search.aspx/dddresult/11647156> žiūrėta 2016 -04 -04 d.

27. *Effect of fire exposure on cracking, spalling and residual of fly ash geopolymer concrete*. Sarker, Prabir Kumar, Kelly, Sean ir Yao, Zhitong. 63, Perth : Materials and Design, 2014 m.

28. Davidovits, Joseph. *Geopolymer Chemistry and Applications*. Galilee : Geopolymer Institute, 2011. ISBN: 9782951482050.

29. *Geopolymer concrete with fly ash*. Lloyd, N A ir B, V Ragan. Ancona : Universita Politecnica delle Marche, 2010. ISBN 978-1-4507-1490-1.

30. *The effect of adding nano-SiO<sub>2</sub> and nano Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on properties of high calcium fly ash geopolymer cured at ambient temperature.* Poo-ngernkham, Tanakorn, et al. Khon : Materials and Design, 2013 m., T. 55.
31. *Developments in geopolymer precast concrete.* Gourley, J. T. ir Johnson, G. B. Galilee : Geopolymer Institute, 2005. ISBN 2-9514820-0-0.
32. *Effect of blast furnace slag grades on fly ash based geopolymer waste forms.* Xu, Hui, et al. Washington : Fuel, 2014 m., T. 133.
33. Wallah, S. E. ir Ragan, B. V. *Low calcium fly ash-based geopolymer concrete: Long term properties.* Perth : University of Technology, 2006
34. *Resistance of geopolymer materials to acid attack.* Bakharev, T. Victoria : Cement and Concrete Research, 2004 m., T. 35.
35. *Effect of aggregate size on spalling of geopolymer and Portland cement concretes subjected to elevated temperatures.* Pan, Zhu, Sanjayan, Jay G. ir Kong, Daniel L.Y. Victoria : Construction and Building Materials, 2012 m., T. 36.
36. *Technical and commercial progress in the adoption of geopolymer cement.* Devender, Jannie S. J. van, Provis, John L. ir Duxson, Peter. Melbourne : Minerals Engineering, 2011 m., T.
37. Jasiūnienė E. *Ultragarsinė medžiagotyra.* - Kaunas : Vitae Litera, 2007.
38. Хмелев В.Н.; Сливин А.Н.; Барсуков Р.В.; Цыганок С.Н.; Шалунов А.В.. 2010. ПРИМЕНЕНИЕ УЛЬТРАЗВУКА ВЫСОКОЙ ИНТЕНСИВНОСТИ В ПРОМЫШЛЕННОСТИ. Бийск . Издательство им. И.И.Ползунова Алтайского государственного технического университета.
39. [ Tinkle] NTD resource center. 2005. *Introduction to ultrasonic testing.* [http://www.ndt-ed.org/EducationResources/CommunityCollege/Ultrasonics/cc\\_ut\\_index.htm](http://www.ndt-ed.org/EducationResources/CommunityCollege/Ultrasonics/cc_ut_index.htm) [Žiūrėta 2016 03 10].
40. [Tinkle] <http://sonicsystems.co.uk/page/power-ultrasonics-a-guide/39/> [Žiūrėta 2016 02 10].
41. [Tinkle] [www.google.lt/search?q=кавитация+в+жидкости&rlz=1C1AVNC](http://www.google.lt/search?q=кавитация+в+жидкости&rlz=1C1AVNC) [Žiūrėta 2016 02 10].
42. Panaudoto ceolitinio adsorbento sorbcinės gebos didinimas naudojant H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ir ultragarsą. D. Vaičiukynienė, A. Kantautas, L. Jakevičius, V. Godvišaitė, J. Mockienė, V. Vaičiukynas ISSN 1392-1231. CHEMINĖ TECHNOLOGIJA. 2015. Nr. 1 (65)
43. [ Tinkle ] [http://bandelin.com/prospekte/Laboratory\\_brochure\\_GB\\_BANDELIN.pdf](http://bandelin.com/prospekte/Laboratory_brochure_GB_BANDELIN.pdf) [ Žiūrėta 2016 03 10].

44. **Juan R., Hernández S., Andrés J. M., Ruiz, C.** (2007). Synthesis of granular zeolitic materials with high cation exchange capacity from agglomerated coal fly ash // *Fuel*. 2007. Vol. 86. N 12. P. 1811–1821