

KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS

RAIMONDA KUBILIŪTĖ

**PUCOLANINIO PRIEDO IŠ MOLIO IR AlF_3
GAMYBOS ATLIEKOS SINTEZĖ BEI ĮTAKA
PORTLANDCEMENČIO SAVYBĖMS**

Daktaro disertacija
Technologijos mokslai, chemijos inžinerija (05T)

2014, Kaunas

Disertacija rengta 2010–2014 metais Kauno technologijos universiteto, Cheminės technologijos fakultete, Silikatų technologijos katedroje. Mokslinius tyrimus rėmė Lietuvos valstybinis mokslo ir studijų fondas bei Lietuvos mokslo taryba.

Mokslinis vadovas:

Prof. dr. Rimvydas Kaminskas (Kauno technologijos universitetas, technologijos mokslai, chemijos inžinerija – 05T).

TURINYS

SIMBOLIAI IR SANTRUMPOS	5
ĮVADAS	6
1. LITERATŪROS DUOMENŲ ANALIZĖ	9
1.1. Cemento tipai.....	9
1.1.1. Portlandcementis	9
1.1.2. Pucolaninis cementas.....	10
1.2. Aktyvūs mineraliniai priedai	10
1.2.1. Bendrosios savybės ir svarbiausios atmainos	10
1.2.2. Moliai ir kaolinai	12
1.2.3. Termiškai aktyvuoti moliai ir kaolinai.....	14
1.2.4. AlF_3 gamybos atlieka – silikagelis ir jame esančių F^- jonų neutralizavimas	16
1.3. Cementų kietėjimo metu vykstantys procesai	20
1.3.1. Portlandcemenčio hidratacija.....	20
1.3.2. Pucolaninio cemento hidratacijos ypatumai	23
1.4. Priedų įtaka cementinio akmens savybėms	25
1.4.1. Termiškai apdoroto molio įtaka cemento savybėms.....	25
1.4.2. Silikagelio įtaka cemento savybėms.....	28
2. NAUDOTOS MEDŽIAGOS IR TYRIMŲ METODIKA	31
2.1. Naudotos medžiagos	31
2.2. Tyrimų metodika.....	32
3. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS	36
3.1. Molių iš Lietuvos telkinių mineralinė sudėtis. Šaltiškių ir Dukstynos telkinių molių pucolaninis aktyvumas.....	36
3.2. AlF_3 gamybos atliekos – silikagelio mineralinės sudėties kitimas 600–900 °C temperatūros intervale.....	44
3.3. Silikagelio įtaka molių iš Šaltiškių ir Dukstynos telkinių pucolaniniam aktyvumui.....	48
3.3.1. Molio iš Šaltiškių telkinio ir silikagelio mišinių pucolaninis aktyvumas	48
3.3.2. Molio iš Dukstynos telkinio ir silikagelio mišinių pucolaninis aktyvumas.....	52
3.4. Modelinėje sistemoje karbonatai–silikagelis galimų fluoro jonų sujungimo į termiškai stabilius junginius reakcijų spontaniškumo įvertinimas 25–900 °C temperatūros intervale.....	55
3.5. Šaltiškių ir Dukstynos telkinių molio su silikageliu mišinių geriausios sudėties parinkimas	64
3.6. Parinktos sudėties mišinių pucolaninis aktyvumas.....	66
3.6.1. Molio iš Šaltiškių telkinio su 40 % silikagelio priedu mišinio (ŠS) pucolaninis aktyvumas.....	66
3.6.2. Silikagelio – Šaltiškių / Dukstynos telkinių molio – klinties mišinių pucolaninis aktyvumas.....	70
3.7. Cemento bandinių hidratacija su ŠS, SŠK ir SDK priedais.....	76

3.7.1.	Cemento bandinių hidratacija su ŠS priedu.....	76
3.7.2.	Cemento bandinių hidratacija su SŠK priedu.....	85
3.7.3.	Cemento bandinių hidratacija su SDK priedu	93
3.8.	Dirbtinio pucolaninio priedo portlandcemenčiui iš molio, silikagelio ir klienties gamybos technologinės rekomendacijos	100
IŠVADOS	103
LITERATŪROS SĄRAŠAS	104
MOKSLINIŲ PUBLIKACIJŲ DISERTACIJOS TEMA SĄRAŠAS	115
PRIEDAI	117

SIMBOLIAI IR SANTRUMPOS

Š – Šaltiškių telkinio molis
D – Dukstynos telkinio molis
G – Girininkų telkinio molis
K – Kertupio telkinio molis
T – Tauragės telkinio molis
ŠS – mišinys sudarytas iš 60 % Šaltiškių molio ir 40 % silikagelio
SŠK – mišinys sudarytas iš silikagelio, Šaltiškių molio ir klinties priedo
SDK – mišinys sudarytas iš silikagelio, Dukstynos molio ir klinties priedo
 $S_{pav.}$ – savitojo paviršiaus plotas
RSDA – rentgeno spinduliuotės difrakcinė analizė
FT-IR – infraraudonojo spektro molekulinė absorbcinė spektrinė analizė
VTA – vienalaikė terminė analizė
DSK – diferencinė skenuojamoji kalorimetrija
TGA – termogravimetrinė analizė
DTG – diferencinė termogravimetrinė analizė
SEM – skenuojamoji elektroninė mikroskopija
V/K – vandens ir kietų medžiagų santykis
V/C – vandens ir cemento masės santykis
MK – metakaolinitas

Cemento chemijoje priimti žymėjimai:

C – CaO S – SiO₂ A – Al₂O₃ H – H₂O F – Fe₂O₃ M – MgO

N – Na₂O K – K₂O \bar{S} – SO₃

C₃S (Ca₃SiO₅) – trikalcio silikatas

C₂S (Ca₂SiO₄) – dikalcio silikatas

C₃A (Ca₃AlO₆) – trikalcio aliuminatas

C₄AF (Ca₄AlFeO₅) – tetrakalcio aliumoferitas (braunmilleritas)

CH (Ca(OH)₂) – portlanditas

C-S-H – įvairios sudėties kalcio hidrosilikatai

C-A-H – įvairios sudėties kalcio aliumohidratai

AFm (C₄A \bar{S} H₁₂) – monosulfohidroaliuminatas

AFt (C₆A \bar{S} H₃₂) – trisulfohidroaliuminatas (etringitas)

C₂ASH₈ – gelenito hidratas (stratlingitas)

C₃AS_xH_{6-2x} – įvairios sudėties hidrogranatai

Al₂Si₂O₅(OH)₄ – kaolinitas

Al₂Si₂O₅ – metakaolinitas

(K,H₃O)Al₂Si₃AlO₁₀(OH)₂ – ilitas

KAl₂(Al,Si₃)O₁₀(OH)₂ – muskovitas

Mg₅Al(Si₃Al)O₁₀(OH)₈ – chloritas

(K,Na)AlSi₃O₈ – felšpatai

KAlSi₃O₈ – ortoklazas

Al₆Si₃O₁₃ – mulitas

KAl₃Si₃O₁₁ – kalio aliumosilikatas

CaSiO₃ – kalcio silikatas

ĮVADAS

Temos aktualumas

Cemento pramonė yra viena labiausiai energetikai imlių pramonės šakų. Gaminant cemento klinkerį šlapiuoju būdu, šilumos sąnaudos būna 5000–6700 kJ/kg, o degant sausų miltelių įkrovą – 3100–4400 kJ/kg. Dalinis cemento klinkerio pakeitimas portlandcemenyje kitomis medžiagomis – aukštakrosnių šlaku, lakiaisiais pelenais, silicio mikrodulkėmis ar kitomis pucolaninėmis medžiagomis leidžia ne tik sumažinti portlandcemenčio savikainą, bet ir tausoti aplinką, mažinant CO₂ emisiją.

Pastaruoju metu intensyviai tiriamos degtų molių pucolaninės savybės. Termiškai apdoroto molio priedas pasižymi plačia panaudojimo sritimi ir santykinai maža kaina, nes yra paplitęs daugelyje regionų ir yra degamas vidutinėje temperatūroje. Degant molį suardoma molio mineralų kristalinė struktūra. Kai kurie iš jų (dažniausiai kaolinitas) pereina į amorfinę būseną, pasižyminčią pucolaniniu aktyvumu. Dėl šios savybės vidutinėje temperatūroje degtas molis gali dalinai pakeisti cemento klinkerį. Lietuvos pramoniniuose telkiniuose slūgsančiuose moliuose vyrauja hidrožeručiai, o kitų molio mineralų – montmorilonito, kaolinito – yra nedaug. Tokių molių panaudojimo galimybė aktyviai pucolaninei medžiagai gauti tirta tik fragmentiškai.

Kita vertus, Lietuvoje gausu technogeninių atliekų, kurių racionalus panaudojimas, taikant naujus technologinius sprendimus, gali ženkliai sumažinti energijos sąnaudas ir teršalų emisiją į aplinką. Atliekų panaudojimas leidžia pasiekti kompleksinį efektą: pateikti rinkai naujus, inovatyvius produktus; pagerinti gaminamų statybinių medžiagų kokybę; sumažinti energetinių resursų poreikį ir spręsti aplinkos apsaugos problemas. Viena tokių technogeninių atliekų yra AB „Lifosa“ gamykloje aliuminio fluorida (AlF₃) gamybos metu susidarantis silikagelis. Mažo skersmens ir didelio savitojo paviršiaus ypatingai smulkios SiO₂·nH₂O dalelės gali sąlygoti plačias silikagelio technologinio pritaikymo galimybes. Tačiau Lietuvoje, kaip ir daugelyje kitų šalių, dėl technogeninėje atliekoje esančių fluoro jonų turinčių priemaišų, ši atlieka yra kaupiama sąvartnyuose ir tai yra didelė problema ekologiniu aspektu.

Kadangi termiškai apdorotas molis adsorbuoja fluoro jonus skystoje terpėje, manome, kad ir molio–silikagelio mišinių degimo metu silikagelyje esantys fluoro jonai gali būti sujungti į stabilius junginius, išvengiant jo patekimo į aplinką. Tuo pačiu amorfinio SiO₂ priedas turėtų padidinti degto molio pucolaninį aktyvumą, to dėka galėtų būti gautas aktyvus dirbtinis pucolaninis priedas portlandcemenčiui. Aktyvių pucolaninių priedų iš molio ir silikagelio sintezės ir panaudojimo sritys yra visiškai netyrinėtos, todėl dalies cemento klinkerio pakeitimas iš principo naujai sukurta sintetine pucolanine medžiaga leistų sumažinti portlandcemenčio savikainą ir aplinkos taršą.

Darbo tikslas ir uždaviniai

Darbo tikslas – iš termiškai aktyvuotų Lietuvos molių ir AlF₃ gamybos atliekos – silikagelio sukurti pucolaninį priedą ir ištirti jo įtaką portlandcemenčio savybėms.

Siekiant užsibrėžto tikslo reikėjo išspėsti šiuos uždavinius:

1. Nustatyti pasirinktų Lietuvos molijų degimo temperatūros įtaką jų pucolaniniam aktyvumui.
2. Ištirti silikagelio – molio mišinių sudėties ir jų degimo temperatūros įtaką produktų pucolaniniam aktyvumui.
3. Teoriškai pagrįsti ir praktiškai patikrinti fluoro jonų sujungimo į stabilius junginius galimybę.
4. Ištirti dirbtinio pucolaninio priedo įtaką portlandcemenčio hidratacijos procesui ir cemento akmens stipriui gniuždant.

Mokslinis naujumas

1. Nustatyta, kad 700 °C temepatūroje degant AlF_3 gamybos atliekos – silikagelio ir molijų iš Šaltiškių bei Dukstynos telkinių su/be klinties priedu mišinius susintetinamos aktyvios pucolaninės medžiagos, išvengiant aplinkos taršos lakiais fluoro jonų turinčiais junginiais.
2. Nustatyta, kad susintetintų pucolanų priedas portlandcemenčio hidratacijos metu spartina aluminatinių fazių sąveiką su gipsu, skatina hidrogranatų susidarymą bei padidina cemento akmens stiprį gniuždant.

Praktinė vertė

Ištirta, kad AlF_3 gamybos atlieką – silikagelį galima naudoti dirbtinės kilmės molio–silikagelio su/be klinties priedu pucolaninėms medžiagoms gaminti, į aplinką neišskiriant fluoro jonų turinčių lakių junginių. Pasiūlyta šio pucolaninio priedo portlandcemenčiui gamybos technologinė schema.

Darbo aprobavimas ir publikavimas

Disertacinio darbo tema paskelbtos 2 mokslinės publikacijos leidiniuose su citavimo indeksu įtrauktuose į Thomson Reuters Web of Science duomenų bazę: Materials Science (Medžiagotyra) ir Advances in Cement Research.

Disertacijoje atliktų tyrimų rezultatai paskelbti keturiuose pranešimuose, dalyvaujant keturiose tarptautinėse konferencijose: „5-oji Baltijos šalių silikatinių medžiagų konferencija“ (Latvija, 2011); „14-oji konferencija–mokykla: šiuolaikinės medžiagos ir technologijos“ (Lietuva, 2012); „15-oji konferencija–mokykla: šiuolaikinės medžiagos technologijos“ (Lietuva, 2013) ir „6-oji Baltijos šalių silikatinių medžiagų konferencija“ (Lenkija, 2014).

Darbo apimtis

Disertaciją sudaro įvadas, literatūrinių duomenų analizė, metodinė dalis, tyrimų rezultatai ir jų aptarimas, išvados, 159 literatūros šaltinių sąrašas, 3 priedai, 2 publikacijų disertacijos tema ir 4 pranešimų mokslinių konferencijų medžiagoje sąrašas. Pagrindinė medžiaga išdėstyta 115 puslapių, įskaitant 19 lentelių ir 60 paveikslų.

Ginamieji disertacijos teiginiai

1. 700 °C temperatūroje degant molio–silikagelio su/be klinties priedu mišinį gaunamas aktyvus mineralinis priedas portlandcemenčiui.
2. Susintetinti priedai dalyvauja pucolaninėje reakcijoje, kurios metu hidratuotoje cementinėje sistemoje susidaro papildomai kalcio hidrosilikatų, stratlingitas ir hidrogranatai. Šių junginių susidarymas kietėjančioje sistemoje didina cemento akmens stiprį gniuždant.

1. LITERATŪROS DUOMENŲ ANALIZĖ

1.1. Cemento tipai

Cementas yra hidraulinė rišamoji medžiaga, t.y. smulki miltelių pavidalo neorganinė medžiaga, kuri, sumaišyta su vandeniu, rišasi ir kietėja, vykstant hidratacijos reakcijoms ir procesams. Sukietėjusi medžiaga nepraranda stiprumo bei tūrio pastovumo vandenyje [1].

Atitinkantis EN 197–1 standartą cementas, atitinkamai sumaišytas su užpildais ir vandeniu, turi sudaryti skiedinį ar betoną, kurie tinka naudoti pakankamą laiką ir po nustatytos kietėjimo trukmės pasiekia nustatytą stiprumo lygį bei pasižymi ilgalaikiu tūrio pastovumu.

Cemento hidraulinį kietėjimą daugiausia nulemia kalcio silikatų hidratacija, tačiau ir kiti junginiai, pvz., aliuminatai, taip pat gali dalyvauti kietėjimo procese. Aktyviojo CaO ir aktyviojo SiO₂ kiekių, nustatytų pagal EN 196–2 standartą suma, išreikšta masės procentais, cemente turi būti ne mažesnė kaip 50 %.

Skiriami 5 pagrindiniai įprastinio cemento tipai:

- CEM I portlandcementis (priedų kiekis iki 5 %);
- CEM II sudėtinis portlandcementis (priedų kiekis 6–35 %);
- CEM III šlakinis cementas (priedų kiekis 35–95%);
- CEM IV pucolaninis cementas (priedų kiekis 11–55 %);
- CEM V sudėtinis cementas (priedų kiekis 36–80 %).

Atitinkančių Europos standartą EN 197–1 įprastinių cementų šeima ir šių cementų žymėjimas pateiktas 1 priede.

1.1.1. Portlandcementis

Portlandcementis (CEM I) – tai hidraulinė rišamoji medžiaga, kuri gaunama smulkiai sumalus portlandcemenčio klinkerį su gipso priedu. Klinkeris – tai portlandcemenčio pusgaminis, gaunamas išdegus iki sukepimo smulkiai sumaltą vienalytį žaliavų mišinį, sudarytą iš kalcio karbonatinių ir aliumosilikatinių uolienu bei koreguojančių priedų. Koreguojantieji priedai padidina kurio nors trūkstamo oksido kiekį. Žaliavų mišinio (įkrovos) sudėtyje turėtų būti lengvai lydomų mineralų, kurie klinkerio degimo metu sudarytų didelio baziškumo kalcio silikatus – trikalčio silikatą (C₃S) ir dikalcio silikatą (C₂S), trikalčio aliuminatą (C₃A) ir braunmileritą (C₄AF). Portlandcemenčio rišimosi trukmei reguliuoti dedama gipso tiek, kad SO₃ kiekis cemente sudarytų 1–3,5% [2].

Klinkerio mineralus sudaro kalcio, silicio, aliuminio, geležies oksidai, kurių klinkeryje būna: 63 – 66% CaO, 21 – 24% SiO₂, 4 – 8% Al₂O₃ ir 2 – 4% Fe₂O₃. Be to, klinkerio sudėtyje yra maži kiekiai ir kitų oksidų, tokių kaip MgO, P₂O₅, SO₃, R₂O, Cr₂O₃ ir kt. Šių oksidų priemaišos turi įtakos klinkerio susidarymo reakcijoms ir cemento savybėms [2, 3].

Klinkerio mineralinė sudėtis kartais vadinama fazine sudėtimi, nes klinkerio mineralai yra kintamos sudėties kietieji tirpalai. Tokių klinkerio mineralų kristalų struktūros pagrindą sudaro grynų junginių kristalų matricos, kuriose dalis pagrindinių jonų yra izomorfiškai pakeisti kitais jonais. Klinkeryje būna: 50 – 70 % alito (C₃S

kietasis tirpalas), 20–30 % belito (C_2S kietasis tirpalas), 5–12 % trikalcio aluminato, 5–12 % braunmillerito [4].

1.1.2. Pucolaninis cementas

Pucolaninis cementas gaminamas malant portlandcemenčio klinkerį su gipsu ir aktyviu mineraliniu (pucolaniniu) priedu [2].

Pagal ASTM C618 standartą, įvairios natūralios medžiagos, jų atmainos bei šalutiniai produktai gali būti apibūdinamos kaip pucolaninės medžiagos. Tačiau pucolaninės medžiagos, dėl skirtingų fizikinių ir cheminių savybių, pasižymi nevienodu poveikiu cementinėse – rišamosiose sistemose [5]. Pucolanai – tai silikatinės, aliumosilikatinės ar aluminatinės medžiagos, pasižyminčios silpnomis arba visai neturinčios cementuojančių savybių, tačiau aplinkos temperatūroje, esant drėgmei, chemiškai reaguoja su kalcio hidroksidu, sudarydamos junginius, kurie pasižymi cementuojančiomis savybėmis [6] ir kurie pagerina cemento pagrindu paruoštos sistemos stiprumą ir ilgaamžiškumą [5]. Remiantis standarto LST EN 197-1 bendrosiomis nuostatomis [1], pagrindinę pucolaninių medžiagų dalį sudaro aktyvusis SiO_2 ir Al_2O_3 . Kitą dalį sudaro Fe_2O_3 ir kiti oksidai. Pažymėtina, kad CaO kiekis kietėjimui neturi reikšmės, o aktyvaus silicio dioksido kiekis turi būti ne mažesnis kaip 25 % visos medžiagos masės.

1.2. Aktyvūs mineraliniai priedai

Medžiagos, savo sudėtyje turinčios didelį kiekį aliuminio ir silicio, tokios, kaip kaolininis molis, kaolinitas, didelio reaktyvumo metakaolinitas, anglių pelenai, nuosėdinės kilmės medžiaga gausi silicio ir kalcio (porcelanitas), medžiagos gausios silicio (opokos, trepeliai ir kt.), SiO_2 mikrodulkės yra naudojamos kaip aktyvieji mineraliniai priedai [6].

Aktyvūs mineraliniai priedai skirstomi į tris grupes [7]:

- priedai, kurių pagrindinė sudedamoji dalis yra amorfinis SiO_2 (diatomitai, trepeliai, opoka, SiO_2 mikrodulkės);
- priedai, kurių pagrindinė sudedamoji dalis yra dehidratuotas molis, pelenai, šlakai;
- priedai, kurių pagrindą sudaro stikliškosios būsenos silikatai ir aliumosilikatai (vulkaniniai pelenai, tufai, pemzos).

1.2.1. Bendrosios savybės ir svarbiausios atmainos

Terminu „priedų aktyvumas“ gali būti nusakytas medžiagos cheminis aktyvumas (pucolaninis aktyvumas) arba chemiškai neaktyvus priedo poveikis (kaip mikroužpildai). Priedų pucolaninį aktyvumą apibūdina sąveikos su $Ca(OH)_2$ greitis ir sugebėjimas sujungti Ca^{2+} jonus iš $Ca(OH)_2$ vandeninio tirpalo, bei išreikštas sujungto CaO miligramų skaičiumi vienam gramui priedo [8].

Medžiagos pucolaninį aktyvumą lemia pucolano prigimtis, cheminė ir mineralinė sudėtis, amorfinės fazės kiekis, savitasis paviršiaus plotas, portlandito kiekis cemento tešloje, priemaišų kiekis, medžiagų aktyvacijos proceso sąlygos (pvz., degimo temperatūra, degimo trukmė, dalelių forma ir dydis, ir kt.) [9–11]. Tuo tarpu

mikroužpildų poveikį daugiausiai lemia dalelių forma, dalelių pasiskirstymas pagal dydį ir savitojo paviršiaus plotas [12].

Pucolaninė medžiaga gali būti natūrali arba dirbtinė, sudaryta iš silicio ir (arba) aliuminio aktyviųjų formų [6]. Pucolaninių medžiagų klasifikacija pateikta 1.1 lentelėje [6, 13].

Natūralūs pucolanai skiriasi savo chemine sudėtimi ir fizikinėmis savybėmis: dalelių dydžiu, jų pasiskirstymu, paviršiaus plotu, kristališkumu, spalva – visa tai lemia pucolanų skirtingą aktyvumą [5]. Teigiama [6], kad šias natūralias medžiagas paprastai reikia tik papildomai sumalti. Donatello S. ir kolegų teigimu [14], medžiagų malimo metu padidinamas savitasis paviršiaus plotas, ko pasekoje yra pasiekiamas didesnis aktyvumas ir pagerinamos bandinių stipruminės savybės.

Pasak Alp I. ir jo bendraautorių [15], natūralių pucolaninių medžiagų pucolaninis aktyvumas susijęs su aktyvaus SiO_2 kiekiu pucolanuose, tačiau juose didėjantis Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO ir K_2O kiekis neigiamai veikia pucolaninį aktyvumą. Tuo tarpu Chakchouk A. su bendraautoriais teigia [16], kad geležis teigiamai įtakoja daug geležies turinčio molio pucolanines savybes ir kartu su kitais aktyviais komponentais dalyvauja pucolaninėje reakcijoje. Mokslininkai Ghorbel H. ir Samet B. ištyrę Fe^{3+} priedo įtaką degto kaolino pucolaniniam aktyvumui patvirtino prieš tai minėtos mokslininkų grupės teiginį ir nustatė [17], kad iki 2,7% Fe_2O_3 priedas padidina kaolino pucolaninį aktyvumą. Pasak Pourkhorshidi A.R. ir kitų tyrėjų [18], bendras SiO_2 , Al_2O_3 ir Fe_2O_3 kiekis negali visiškai charakterizuoti medžiagos pucolaninių savybių, nes aktyvumui svarbios įtakos taip pat turi nekristalinės struktūros junginiai.

1.1 lentelė. Pucolanų klasifikacija [6, 13]

	Pucolanas	Aktyvūs komponentai
Natūralūs	Vulkaniniai tufai	Stikliški aliumosilikatai, ceolitai, molio mineralai
	Diatomitai	Grūdėtas SiO_2 , sudarytas iš diatomų (titnagdumblių) skeletų fosilijų
	Boksitai	Aliuminio hidroksidas
	Opokos, trepeliai	Amorfinis SiO_2
Dirbtiniai	Degtas molis ir skalūnai	Nestabilūs molio mineralų dehidratacijos produktai
	Lakieji pelenai	Stikliški, degti silikatai ir aliuminatai
	SiO_2 mikrodulkės	Amorfinis SiO_2
	Ryžių lukštų pelenai	Amorfinis SiO_2

Dirbtiniai pucolanai yra modifikuotos medžiagos, pagal kilmę neturinčios arba turinčios silpnas pucolanines savybes. Dažniausiai dirbtinės kilmės pucolaninės medžiagos yra įvairių pramonės šakų šalutiniai produktai [6].

SiO_2 mikrodulkės (*mikrosilika*) yra labai smulkūs milteliai (20000 m^2/kg), pagrinde sudaryti iš amorfinio SiO_2 . Ši medžiaga yra pramoninio silicio ir ferosilicio lydymo šalutinis produktas. Mikrosilika pasižymi ypatingai dideliu pucolaniniu aktyvumu [19, 20].

Granuliuotas aukštakrosnių šlakas gaunamas plieno pramonėje kaip šalutinis produktas ketaus gamybos aukštakrosnėse metu. Tai latentiniu hidrauliniu poveikiu pasižyminti medžiaga, kurios cheminė sudėtis kinta tarp pucolaninių medžiagų ir cemento [21].

Ryžių lukštų pelenai betonuose gali būti naudojami kaip mikroužpildas arba pucolaninė medžiaga [20].

Terminiškai aktyvuotas kaolinitas – metakaolinitas – tai labai aktyvi ir efektyvi pucolaninėmis savybėmis pasižyminti medžiaga, kurią sudaro aktyvūs amorfinis silicio dioksidas ir aliuminio oksidas oksidai [22].

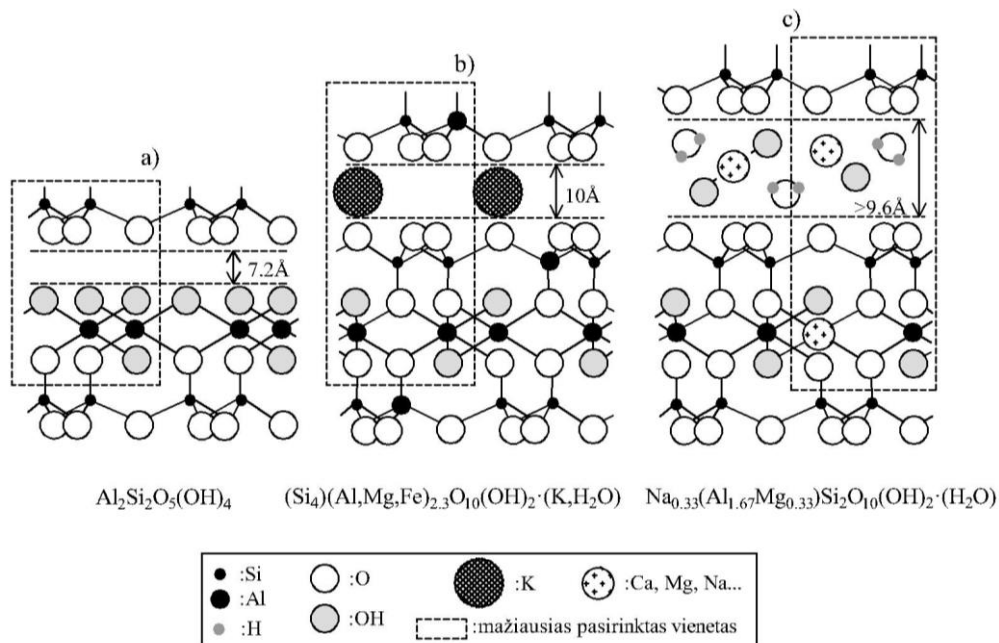
Lakieji pelenai – pagal ASTM 618 standartą skiriami F klasės, kuriuose $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 \geq 70\%$ ir C klasės, kuriuose $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 \geq 50\%$ lakieji pelenai [23]. Šių atliekų pucolaninė reakcija vyksta lėtai ir priklauso nuo amorfinio SiO_2 kiekio [24].

1.2.2. Moliai ir kaolinai

Molius dažniausiai sudaro molio mineralai, karbonatai, kvarcas, žėručiai, feldšpatai [25]. Molio mineralai yra skirstomi į keturias pagrindines grupes: kaolinito, montmorilonito/smetito, ilito ir chloritų, kurių procentinė sudėtis molyje priklauso nuo geografinės vietovės bei pamatinės uolienos ir labai skiriasi visame pasaulyje [6]. Kaolinitas, ilitas, montmorilonitas yra aliumosilikatiniai sluoksninės struktūros mineralai, kuriuos sudaro besikartojantys tetraedriniai (T) ir oktaedriniai (O) sluoksniai (1.1 pav.) [26].

Kaolinas – nuosėdinė uoliena susidariusi dūlėjant įvairioms magminėms aliumosilikatinėms uolienoms, ypač mažai geležies turinčiam granitui, rečiau molingoms nuoguloms ar arkoziniam smiltainiui [27]. Tačiau kaoline paprastai būna maži kiekiai kitų grupių mineralų: filosilikatų, tokių kaip smektito (montmorilonito) ir žėručių (ilito), tektosilikatų (feldšpatų) [28] ir kt. Priemaišų rūšis ir kiekis priklauso nuo aliumosilikatų (pagrindė feldšpatų) erozijos/dūlėjimo sąlygų. Kaoline taip pat gali būti randama kvarco ($\beta\text{-SiO}_2$), rutilo (TiO_2), hematito (Fe_2O_3) ir įvairių geležies (Fe^{2+}) oksihidroksidų priemaišų [28, 29].

Kaolinitas ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), pagrindinis kaolino komponentas, yra labiausiai pageidaujamas mineralas, kurio oksidinė sudėtis yra SiO_2 – 46,44%, Al_2O_3 – 38,80%, TiO_2 – 0,03%, Fe_2O_3 – 0,52%, MgO – 0,08%, Na_2O – 0,33% ir K_2O – 0,69% [30]. Didžuliai kiekiai kaolininio molio sunaudojami keramikos, popieriaus pramonėje, jis naudojamas kaip gruntas ir užpildas dažų, gumos, plastikų gamyboje. Kaolininis molis pritaikomas medicinoje (dantų pasta), kosmetikoje ir maisto pramonėje (maisto papildas) [27]. Šiuo metu plačiai tyrinėjama kaolininio molio pritaikymo cemento pramonėje galimybė. Baltojo cemento klinkerio gamyboje, kaip žaliava yra naudojamas kaolininis molis su mažu Al_2O_3 kiekiu. Tuo tarpu, kaolininis molis su dideliu Al_2O_3 kiekiu ir kuriame yra 40–65 % kaolinito, gali būti naudojamas kaip pucolaninis priedas įvairiose cementinėse sistemose.



1.1 pav. Pagrindinių molio mineralų kristalų struktūros: a) kaolinito, b) ilito, c) montmorilonito [26]

Kaolinito kristalus sudaro dvisluoksnė struktūra T–O: tetraedro $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]^{4-}$ ir oktaedro (gibsito sluoksnis) sluoksniai, kurie stipriai sujungti joniniu-kovalentiniu ryšiu per deguonį. Tarpusavyje T–O sluoksniai yra sujungti vandenilniais ryšiais per aluminolines (Al–OH) ir siloksanines (Si–O) grupes ir atstumas tarp dviejų sluoksnių yra 0,72 nm. Be to, atomų plokštumoje, bendrai abiejų sluoksnių, 2/3 sudaro deguonies ir 1/3 hidoksilo atomai [26, 28].

Montmorilonito ir ilito kristalai sudaryti iš sudėtingos trisluoksnės (oktaedrų sluoksnis tarp 2 tetraedrų sluoksnių) struktūros T–O–T. Šiuo atveju tarp sluoksnių sudaro tik tetraedrinių sluoksnių siloksaninės grupės. Kadangi ilite apie 1/4 silicio pozicijų yra užpildyta aliuminiu, todėl bendro krūvio trūkumas 1,3-1,5 elemento vienetui yra kompensuojamas kaliu, esančiu tarp sluoksnyje ir sudarančiu stiprų ryšį. Montmorilonito kristalinė struktūra yra panaši į ilito, tačiau oktaedro sluoksnyje kas šeštas K atomas izomorfiškai yra pakeistas Mg. Bendras balanso krūvis tarp dviejų gretimų sluoksnių yra sudaromas skirtingų katjonų (Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) sudarančių kompleksus su vandens molekulėmis. Šie ryšiai yra silpni ir lengvai suardomi skilimo ar kitų polinių skysčių adsorbcijos metu. Dėl skirtingos hidroksilinių grupių padėties ir kiekio, viena struktūra žymiai skiriasi nuo kitos. Kaolinite dauguma hidroksilinių grupių yra išsidėsčiusios tarp sluoksnio oktaedrinio sluoksnio paviršiuje. Ilite ir montmorilonite daugelis hidoksilo grupių yra išsidėsčiusios tarp dviejų tetraedro sluoksnių [26].

Müller C.J. teigimu [31], natūralaus molio mineralai pasižymi tam tikromis savybėmis, dėl kurių jie nėra naudojami kaip pucolaniniai priedai dažnai pasitaikančiose cemento/betono sistemose:

- dėl stabilios kristalinės struktūros jie pasižymi mažu cheminiu tirpumu; tai sąlygoja mažą silicio ir aliuminio atpalaidavimo į tirpalą greitį, kas paaiškina silpną pucolaninį aktyvumą;
- jie yra sluoksninės struktūros ir jų susiskaidymas gali turėti neigiamos įtakos cementinių produktų stiprumui;
- natūraliuose moliuose yra smulkių dalelių sąlygojančių didelį savitąjį paviršiaus plotą. Vandeninėse sistemose šių dalelių paviršiai visada yra padengiami palyginti nejudamų vandens molekulių sluoksniu. Todėl molio mineralų buvimas sistemoje sąlygoja didesnes vandens kiekio sąnaudas, ko pasekoje gaunami mažesnio tankio ir stiprumo cementiniai produktai;
- dėl didelės sorbcijos gebos kinta vandeninės terpės cheminė sudėtis, o tai gali neigiamai paveikti cemento technologines savybes.

Tačiau Diamond S. ir bendraautoriai teigia [6], kad nedegto molio mineralai cementinėse sistemose pasižymi pucolaninėmis savybėmis ir jų reaktyvumas išdėstytas tokia seka kaolinitas>montmorilonitas/žėručiai/ilitas> pirofilitas. Reakcijos su kalcio oksidu metu yra stebimi įprasti jonų mainai tarp šarminių metalų ir kalcio, o pucolaninės reakcijos metu, maždaug po mėnesio, susiformuoja nauji hidratacijos produktai. Tačiau nedegtų molių pucolaninė reakcija vyksta per lėtai, todėl norint turėti efektyvų priedą yra būtina molio terminė aktyvacija.

1.2.3. Termiškai aktyvuoti moliai ir kaolinai

Kai kurie degti moliai yra puiki pucolaninė medžiaga betonui dėl savo plataus paplitimo ir santykinai mažos kainos. Pagal ASTM C618 standartą, kuris apibrėžia pucolaninio aktyvumo kriterijus įvairioms mineralinėms priemonėms, reikalaujama, kad degtame molyje bendras SiO_2 , Al_2O_3 ir Fe_2O_3 kiekis būtų didesnis nei 70%, SO_3 mažiau nei 4%, o kaitinimo nuostoliai mažesni nei 10%. Tuo tarpu, kai kuriose šalyse (pvz. Indijoje) pažymima, kad geroje pucolaninėje medžiagoje bendras SiO_2 ir Al_2O_3 kiekis turėtų būti didesnis nei 50%, o CaO kiekis neturėtų viršyti 10% [32].

Mechti W. su bendraautoriais teigia [33], kad smulkiai maltų ir termiškai apdorotų molių, kurių sudėtyje gausu kvarco, didelis pucolaninis aktyvumas gali būti paaiškintas šiais dviem veiksniais:

- kvarco grūdėliai veikia kaip malimo kūnas ir tokiu būdu „prisideda“ prie kaolinito mechaninės aktyvacijos;
- smulkiai maltas kvarcas gali ištirpti šarminių metalų tirpaluose (pavyzdžiui, esant $\text{Ca}(\text{OH})_2$), o susidaręs tirpus SiO_2 „pagerina“ pucolaninę reakciją.

Manoma, kad molio pucolaninis aktyvumas yra sąlygojamas terminio apdorojimo metu vykstančio kaolino virsmo į metakaoliną. Šio proceso metu suardoma molio mineralų kristalinė struktūra, kuri transformuojasi į labai reakcingą amorfinę struktūrą (1.2 lent.) [6]. Virsmo metu yra pašalinamas struktūrinis vanduo ir lieka amorfinis aliumosilikatas, pasižymintis dideliu vidiniu poringumu, kuris sąlygoja didelį pucolaninį aktyvumą [34].

Optimali molio degimo temperatūra priklauso nuo molio mineralinės sudėties ir ji turėtų būti 700–800 °C ribose, nors kai kuriais atvejais ji gali siekti 1000 °C [6]. Nors kiti mokslininkai teigia [35], kad dėl vykstančio amorfinio SiO_2 rekristalizacijos

proceso didėjant molio degimo temperatūrai, molio pucolaninis aktyvumas mažėja jį degant 850–900 °C temperatūrų intervale.

Degtas molis betonui suteikia ne tik didelį stiprumą, bet ir ilgaamžiškumą [6]. Pucolaniniam aktyvumui teigiamos įtakos gali turėti molio malimas, nes malimo metu suardomos dalelių sanaupos ir padidinamas reakcijos paviršius. Vejmelková E. su bendraautoriais pažymi [36], kad molio mineralai degti 600–900°C temperatūrų intervale ir po to sumalti iki cemento smulkumo, pasižymi ypatingai dideliu reaktyvumu.

Harbert G. ir kiti mokslininkai teigia [37], kad žemoje temperatūroje apdorotos pucolaninės medžiagos, savo sudėtyje turinčios pakankami antrinių molio mineralų ir ceolity, žymiai pagerina pucolaninio cemento savybes. Tačiau autoriai pažymi, kad vandens sąnaudos reikalingos cemento skiediniui su termiškai neapdorotu moliu yra didesnės ir tai sąlygoja mažesnes tokio skiedinio pritaikymo galimybes.

1.2 lentelė. Degimo įtaka molio struktūrai [6]

Etapas	Temperatūra, °C	Struktūros pasikeitimas
I	<180	Netenka adsorbcinio vandens
II	180–500	Molio mineralų dehidratacija
III	600–800	Nutrūksta ryšiai ir suyra molio struktūra
IV	900–1000	Formuojasi nauji aukštatemperatūriai junginiai

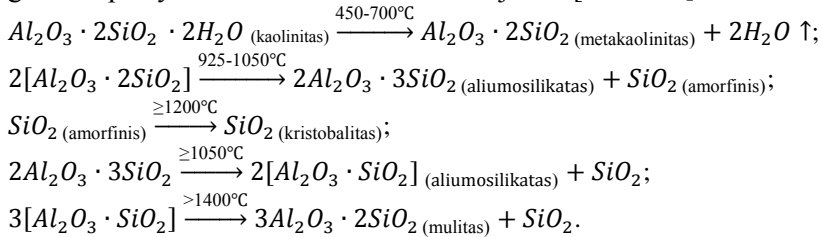
Teigiama, kad termiškai aktyvuotas kaolinitas – metakaolinitas – pasižymi labai geru pucolaniniu aktyvumu [26, 38]. Efektyvus mineralinis priedas gali būti gaunamas termiškai aktyvuojant kaoliną, kurio sudėtyje turėtų būti ne mažiau kaip 41,6 % kaolinito, bent 21,5 % Al_2O_3 ir mažiau nei 55 % SiO_2 [39].

Sluoksninės struktūros medžiagose, tokiose kaip kaolinitas, intensyvaus termino apdorojimo metu vyksta daug transformacijų, kurios sąlygoja reakcingumo padidėjimą. Apytiksliai 600 °C temperatūroje kaolinito heksagoninė sluoksninė struktūra yra beveik suardoma ir jis transformuojasi į amorfinę fazę – metakaolinitą [40]. Iš esmės metakaolinitas (MK) yra bevandenis aliumosilikatas sudarytas iš silicio dioksido ir aliuminio oksido slankių sluoksnių, kurie tarpusavyje sujungti siliciu (koordinacinis skaičius 4) ir aliuminiu (koordinacinis skaičius 4, 5, 6). Dažniausiai metakaolinitą sudaro 50–55 % SiO_2 ir 40–45 % Al_2O_3 [41, 42]. Hidroksilo jonai yra stipriai sujungti aliumosilikatų karkaso struktūroje, todėl tik viršijus 550 °C temperatūrą šiuos jonus galima pašalinti. Teigiama [40], kad MK aktyvumas yra sąlygojamas kaolinito dehidratacijos metu atsirandančių ryšių tinklo deformacijų (ryšių įtempimo), dėl kurių gali pasikeisti aliuminio koordinacinis skaičius iš 6 į 4 ar 5. Nors Lee S. ir kitų tyrėjų [43] teigimu MK struktūra nėra tvarkinga, tačiau pasišalinant hidroksilo grupėms iš kaolinito sluoksninės struktūros, tam tikras santvarkos laipsnis turėtų išlikti.

Priklausomai nuo molio grynumo, kristališkumo bei dalelių dydžio, MK gali būti gaunamas kaolininio molio degimo metu 500 – 850 °C temperatūrų intervale [10, 12, 19, 25, 26, 30, 34, 41, 43–46]. Ambroise J. ir jo kolegos teigia [43], kad MK galima gauti ir iš lateritinių žemių, degant jas 750 – 800 °C temperatūroje.

Tiriant kaolinito struktūros kitimą degimo metu nustatyta, kad metastabilus metakaolinitas susidaro 450 – 700 °C temperatūros intervale. Aukštesnėje nei 950 °C

temperatūroje susidaro kubinės formos aliumosilikato ($2Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$) kristalai ir amorfinis SiO_2 , o vėliau prasideda kristobalito kristalizacija. Apytiksliai 1400 °C temperatūroje susidaro termiškai stabilus mulitas. Pažymėtina, kad aliumosilikatas ($2Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$) ir mulitas pasižymi mažu pucolaniniu aktyvumu. Šiuos procesus galima aprašyti šiomis cheminėmis reakcijomis [6, 28, 43]:



Kaolinito terminės aktyvacijos procesas gali būti žymiai sudėtingesnis, priklausomai nuo pirminių junginių nestechiometrinės sudėties, anksčiau prasidedančio hidroksilo grupių pasiūalinimo [9], laipsniško likusių hidroksilo grupių išnykimo ir mulito susidarymo proceso (mulitizacija) [47]. Procesas taip pat gali būti įtakojamas kaolinito struktūros suardymo laipsnio, slėgio ir dalinio vandens garų slėgio, temperatūros kėlimo greičio, bandinių mechaninio poveikio ir bandinių apdorojimo ultragarsu [28, 47].

Tiriant įvairios sudėties kaolinus prieita prie išvados, kad 1 valandą trunkanti terminė aktyvacija 750 °C temperatūroje yra pakankama, norint gauti medžiagą pasižyminčią pageidaujamomis charakteristikomis ir tokiu būdu gautas mineralinis priedas – termiškai aktyvuotas kaolinas – tenkina arba viršija ASTM C618 standarto N klasės pucolaniniams priedams keliamus reikalavimus [39].

Vizcayno C. su bendraautoriais teigia [48], kad termiškai (700 °C, 1 h) ir mechanochemiškai (1420 rpm, 15–120 min) apdorojus kaolininį molį galima gauti aktyvią pucolaninę medžiagą. Pažymima, kad pucolaninis aktyvumas priklauso nuo kaolininio molio mineralinės sudėties ir malimo trukmės. Ilgėjant malimo trukmei, intensyvėja kaolinito dehidratacijos procesas ir tuo pačiu padidinamas pucolaninis aktyvumas.

1.2.4. AlF_3 gamybos atlieka – silikagelis ir jame esančių F^- jonų neutralizavimas

Vienas naujesnių amorfinio silicio dioksido šaltinių yra aliuminio fluorido (AlF_3) gamybos metu susidariusi atlieka. AlF_3 sąnaudos pasaulyje 2009 metais siekė 819000 tonų. Manoma, kad 2010–2019 metais poreikis gali išaugti iki 4,5 % per metus [49]. Aliuminio fluoridas dažniausiai naudojamas kaip flusuojantis agentas aliuminio elektrolizės procese, stiklo ir emalio pramonėje (baltos emalės gamyba) [50].

Lietuvoje, Kėdainių chemijos įmonėje AB „Lifosa“, AlF_3 gamybos metu susidaro didžiuliai kiekiai silikagelio (SiO_2), kuris laikomas kaip gamybos atlieka [51]. SiO_2 susidaro heksafluorsilicio rūgšties neutralizacijos aliuminio hidroksidu reakcijos metu. Reaktoriuje susidariusi aliuminio fluorido ir silikagelio pulpa išleidžiama ant juostinio vakuumfiltro, kur silikagelis yra atskiriamas nuo aliuminio fluorido tirpalo, išplaunamas ir paduodamas į rinktuvą. Iš ten siurbliu pumpuojamas į atliekų sąvartyno nusėdintuvus. Pagrindinės proceso reakcijų lygtys [51–54]:



$\alpha\text{-AlF}_3 (\alpha) \rightarrow \beta\text{-AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{pirminis tirpalas};$

$\beta\text{-AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{AlF}_3 + 3\text{H}_2\text{O} + \text{išplautasis vanduo}.$

Gaminant 1t aliuminio fluorido paprastai susidaro apie 0,5 t silikagelio, kuris iki šiol nėra naudojamas [51].

Tinkamas SiO₂ atliekos, gautos fluoro junginių gamybos metu, panaudojimas iki šiol yra didžiulė problema ekonominiu bei ekologiniu atžvilgiu. Šios atliekos struktūra ir sudėtis priklauso nuo daugelio veiksnių, tokių kaip reakcijos temperatūra ir trukmė, reagentų koncentracijos, naudojamo aliuminio hidroksido struktūros, heksafluorsilicio rūgšties grynumo [55]. Susidariusio silikagelio grynumas taip pat priklauso nuo išplovimo ir plovimo proceso technologiniame etape naudojamame silicio diokside esančių priemaišų kiekio [53]. Aukšta proceso temperatūra ir didelės koncentracijos heksafluorsilicio rūgštis žymiai padidina reakcijos greitį ir sąlygoja SiO₂ susiformavimą, kuris gali būti efektyviai filtruojamas.

Vykdomi įvairūs tyrimai siekiant panaudoti šalutinį produktą – silicio dioksidą [55]. Pavyzdžiui, siekiama silikagelį perdirbti į įvairios kintamos sudėties natrio ar kalio metasilikatus; gauti aktyvų SiO₂, kurį būtų galima pritaikyti farmacijos, maisto ar kitose pramonės šakose, pateikti kaip vidutinio dydžio užpildus kataliziniam polimerų ar nešančiųjų agentų masių paruošimui; gaminti kosmetines ir poliruojančias pastas. Taip pat vykdomi tyrimai siekiant panaudoti atlieką įprastinio baltojo porceliano sudėtyje, pakeičiant naudojamą kvarcą [56]. Nustatyta, kad porceliano sudėtyje esant silikagelio, sužemėja jo stiklėjimo temperatūra, nepasikeičiant kitoms porceliano savybėms, todėl atliekos naudojimas galėtų sumažinti energijos sąnaudas porceliano gaminių gamybos metu.

Kita vertus, amorfinis silicio dioksidas yra pagrindinė žaliava plačiai naudojama keramikos, elektronikos, gumos, katalizės, farmacijos, odontologijos ir kitų medžiagų gamyboje [57]. Mažo diametro ir didelio savitojo paviršiaus ypatingai smulkios SiO₂ dalelės sąlygoja plačias technologinio pritaikymo galimybes. Tačiau kai kuriose šalyse, dėl technogeniniame silikagelyje esančių įvairių fluoro jonų turinčių priemaišų, ši atlieka nėra plačiai naudojama ar perdirbama ir yra kaupiama atliekų sąvartynuose [51, 58, 59].

Pasak mokslininko Dreveton A. [60], ši atlieka taip pat gali būti naudojama fluoro junginių pašalinimo fosforo ar sieros rūgščių perdirbimo procese, skystojo stiklo gamyboje, kaip kristalizacijos centrai silicio dioksido nusodinimui, ceolitų sintezėje.

Tačiau tik pašalinus ar neutralizavus silikagelyje esančias žalingas, fluoro jonų turinčių junginių priemaišas, ši atlieka galėtų būti naudojama rišamųjų ir statybinių medžiagų gamyboje, nors literatūros duomenų apie riboto tirpumo fluoro jonų pašalinimą iš kietų medžiagų pateikiama mažai.

Sarawade P. B. teigia [61], jog trąšų gamybos metu susidariusį šalutinį produktą tolimesnio perdirbimo metu veikiant heksafluorsilicio rūgšties su natrio karbonatu mišiniu (1 H₂SiF₆ : 3 Na₂CO₃), gaunamas didelio savitojo paviršiaus mezoporis SiO₂, kuriame nėra fluoro junginių priemaišų. Tačiau, pradinių medžiagų moliniam santykiui esant didesniai ar mažesnei nei 1:3, tiksliniame produkte fiksuojamos priemaišos. Krysztafkiewicz A. ištyrė [57], jog vandenilio fluorida rūgšties gamybos metu susidariusio šalutinio produkto SiO₂ gryninimas galimas verdančiu vandeniu

išplaukant SiO_2 dalelių paviršiuje įsiterpusius vandenyje tirpius fluoro junginius, naudojant vakuuminius filtrus. Tokiu būdu išvalyta atlieka, lyginant su žaliavine medžiaga, pasižymi ryškesne balta spalva, padidintu savituoju paviršiaus plotu, tankiu ir absorbcine geba parafino atžvilgiu. Be to, verdančiu vandeniu paveiktas SiO_2 pasižymi tolygesniu dalelių dydžio pasiskirstymu bei didesniu polidispersiškumu (suardomi dideli aglomeratai).

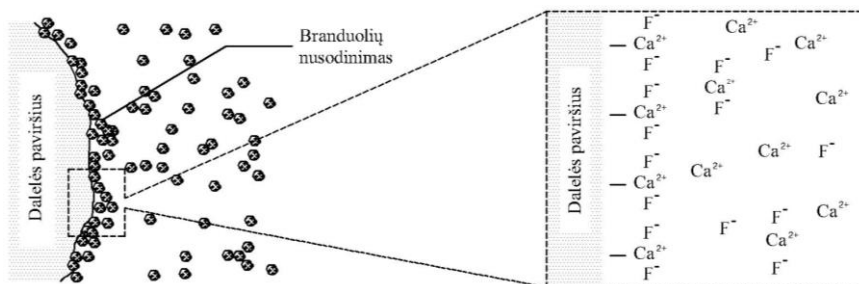
Literatūroje yra pateikiama daug informacijos [62–69] apie metodus, pritaikytus fluoro pašalinimui iš skystosios terpės: tai adsorbicija ir biosorbicija, jonų mainai, cheminis nusodinimas, įskaitant elektrokoaguliaciją/floataciją, membraninis filtravimas, elektrodializė ar nanofiltravimas. Daugelis šių metodų pasižymi trūkumais, tarp kurių pagrindiniai yra didelė kaina, mažas selektyvumas, maža atskyrimo geba, sudėtingas proceso valdymas ar regeneracija. Plačiausiai pritaikomas adsorbicijos procesas, kuris pasižymi universalumu, mažesne kaina bei perspektyvumu [70].

Mohanty A. remdamasis tyrimų rezultatais teigia [71], kad fluoro jonų šalinimo iš skystosios terpės procesas naudojant sorbentus yra kontroliuojamas adsorbicijos ir jonų mainų mechanizmu. Skystoje terpėje esantys F^- jonai adsorbuojasi ant sorbento paviršiaus. Esant rūgštinei terpei, kurioje H^+ jonų koncentracija labai didelė, sorbento paviršius įgyja teigiamą krūvį, o tai savo ruožtu pritraukia daugiau fluoro jonų susidarant vandeniliniams ryšiams ir todėl yra gerokai padidinamas sujungiamų fluoro jonų kiekis, esant žemesnėms pH vertėms. Padidėjus skystosios terpės pH vertei, sorbento paviršius įgyja neigiamą krūvį, kuris atstumia fluoro jonus, vadinasi fluoridų sujungimas veikiant elektrostatinėms jėgoms šarminėje aplinkoje yra paneigiamas. Tačiau fluoro jonų pašalinimą taip pat galima kontroliuoti/reguliuoti pridėjus fosfato jonų ir vykdant jonų mainus kartu veikiant elektrostatinei traukai. Be to, į sistemą pridėjus metalo jonų (atitinkamos neorganinės medžiagos), fluoro jonai gali būti pašalinti veikiant elektrostatinės sąveikos ir kompleksų susidarymo mechanizmams.

Aldaco R. ir kolegos išskiria keletą fluoro junginių pašalinimo iš pramoninių nuotekų, susidariusių aliuminio fluorido gamybos metu, etapų [50]:

- cheminis nusodinimas – tai fizikinis–cheminis procesas, paremtas kalkių arba hidratuotų kalkių pridėjimu į nuotekas ir sąlygojančių netirpių junginių susidarymą bei sedimentaciją. Tačiau toks fluoro junginių šalinimo metodas sąlygoja didelį dumblo kiekio susidarymą, kurio pašalinimas didina išlaidas;

- kristalizacija granuliniame reaktoriuje – cheminis procesas panašus į nusodinimo metodo, t.y. F^- jonai iš skystosios terpės sujungiami į kietafazį junginį CaF_2 . Procesas pagrįstas CaF_2 kristalizacija ant medžiagos grūdelių (kvarcinio smėlio ar granuliuoto kalcito) (1.2 pav.). Proceso metu didėja dalelių skersmuo. Medžiagos grūdelių–kalcio fluorido molekulinis augimas vyksta dėl grūdelių jungimosi su CaF_2 susidariusio skystoje terpėje;



1.2 pav. Kristalizacijos granuliniame reaktoriuje mechanizmas

- sintetinio kalcio fluorida sudarymas – naudojant kvarcinę smėlį ir granuluotą kalcio fluoridą kaip užuomazgų susidarymo centrus, gaunamos kalcio fluorida dalelės (CaF_2 kiekis didesnis nei 97%), kurių dydis $\sim 900 \mu\text{m}$. Dėl sudėties ir mažo vandens kiekio, galimas regeneruoto kalcio fluorida pakartotinis panaudojimas kaip sintetinio fluorida fluoro pašalinimo iš nuotekų proceso pirmajame etape, siekiant išvengti dumblo susidarymo ir tokiu būdu sumažinti kietųjų atliekų kiekį;

- sintetinio kalcio fluorida regeneravimas – privalumai: bedumblė gamyba, didelio grynumo bevandenės kalcio fluorida granulės, kurias galima perdirbti ar toliau jas naudoti kitose gamybos sekcijose, žaliavų regeneravimas/perdirbimas, beveik beatliekinis technologinis procesas.

Mohanty A. teigia [71], kad fluoro jonų absorbcijai iš skystosios terpės naudojamo cirkonio (IV) oksido–propanolamino sorbento sorbcinė geba nuosekliai mažėja didėjant terpės pH, kas rodo CaF^+ jonų stabilumą esant žemesnėms pH vertėms.

Meenakshi S. su bendraautoriais tyrė mechanochemiškai aktyvuoto kaolinito sorbcinę gebą fluoro jonams iš skystosios terpės pašalinti [72]. Mokslininkai teigia, kad didesnė sorbcinė geba ($134 \text{ mgF}^-/\text{kg}$) pasiekama, esant terpės pH=3 vertei ir mažėja pH vertei didėjant iki 11 ($112 \text{ mgF}^-/\text{kg}$). Daroma prielaida [72, 73], kad žemesnių pH verčių intervale didesnė sorbcinė geba sąlygojama vykstančio chemisorbcinio proceso, o fizinė sorbcija vyksta didesnių pH verčių intervale.

Wan-Hyup Kang'as kartu su bendraautoriais [74] tyrė cemento tešlos tinkamumą naudoti ją kaip alternatyvų agentą fluoro jonų pašalinimui. Nustatyta, kad cemento tešloje esant skirtingiems kalcio junginių hidratams, kaip portlanditui, kalcio hidrosilikatams ir etringitui, fluoro jonai pašalinami, nusodinant CaF_2 ir/arba juos adsorbuojant. Fluoro jonų šalinimo reakcijos vyksmui ypatingai didelės įtakos turi cemento tešlos pH vertė, kuri turėtų būti tarp 7,0 ir 11,5. Mokslininkas Oguz E. teigia [75], kad F^- jonų koncentraciją skystojoje terpėje galima sumažinti iki 96 % naudojant dujų betoną kaip adsorbentą, tačiau adsorbcijos procesas yra įtakojamas terpės pH, maišymo greičio ir skystosios terpės temperatūros. Manoma, kad fluoro jonų koncentracijos mažėjimas, kai terpės pH yra 6,9–8,9 sąlygojamas kartu vykstančių adsorbcijos ir Al^{3+} ir Ca^{2+} druskų nusodinimo procesų. Park J.Y. su bendraautoriais teigia [76], kad per kolonėlę su cemento tešlos 1-2 mm dydžio granuliu įkrova praleidus puslaidininkių gamybos metu susidariusias nuotekas, kuriose yra fluoro rūgščių mišinys, F^- jonų koncentracija skystoje terpėje galima sumažinti nuo 407 mg/l iki $0,5 \text{ mg/l}$.

Nath S.K. ir kiti mokslininkai teigia [77], kad F^- koncentracijos vandenyje sumažinimui plačiai naudojami Ca^{2+} jonų turintys junginiai. F^- koncentracijos sumažinimui naudojant klintis, kurių defluorinimo geba padidinama į skystą terpę su fluoro jonais pridėjus acto ir citrinos rūgšties, vyksta CaF_2 nusodinimo bei adsorbcijos klinties paviršiuje procesai, kas sąlygoja F^- koncentracijos sumažėjimą iki Pasaulinės sveikatos organizacijos reglamentuotos 1,5 mg/l vertės [78]. Tokia pati F^- mg/l vertė geriamajame vandenyje reglamentuota Europos Sąjungos direktyvoje (98/83/EC) [79] bei pabrėžiama kitų tyrėjų [66, 80].

1.3. Cementų kietėjimo metu vykstantys procesai

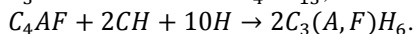
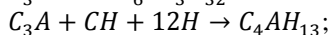
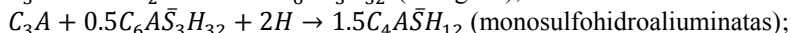
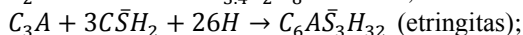
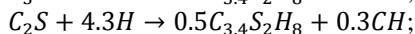
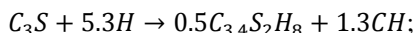
1.3.1. Portlandcemenčio hidratacija

Portlandcemenčio hidratacija ir kietėjimas yra sudėtingas procesas, kurio metu įvairaus dydžio dalelės hidratuojasi skirtingu greičiu, o mineralų hidratacijos procesai dengia vieni kitus. Susidarę hidratai gali sąveikauti vieni su kitais ir todėl kartu kinta galutinė hidratų sudėtis [81].

Portlandcemenčio hidratacija – tai įvairių, ir iš dalies sutampančių, egzoterminių cheminių reakcijų tarp klinkerio mineralų, kalcio sulfato ir vandens visumos procesas, kurio metu cemento tešla kietėja ir stiprėja. Įprastinio portlandcemenčio pagrindinių hidratacijos reakcijų eiga ir mechanizmai yra detalieji tirti daugelio mokslininkų [82–84].

Portlandcemenčio hidratacijai įtaką turi klinkerio mineralinė sudėtis, į mineralus įsiterpę jonai, kurie įtakoja sistemos kristališkumą, dalelių granulimetrinė sudėtis, vandens–cemento santykis (V/C), aplinkos temperatūra, priedai, skirti klinkerio malimui gerinti ir cemento tešlos savybėms koreguoti bei priedai, skirti daliai klinkerio pakeisti [81]. Qhen Q.Y. su bendraautoriais teigia [85], kad kuo mažesnės yra klinkerio mineralų dalelės, kuo daugiau deformacijų turi kristalinė struktūra ir kuo daugiau mineraluose yra metalo jonų priemaišų, tuo didesniu reakcingumu jie pasižymi. Klinkerio mineralų hidratacijos greitis gali būti išdėstytas tokia seka: $C_3A > C_3S \sim CA > C_4AF > C_2S$. Mokslininkai Lin F. ir Meyer C. pabrėžia [86], kad didesnis V/C santykis sąlygoja greitesnę vėlyvosios hidratacijos procesą, tačiau ankstyvosios hidratacijos procesui turi mažą įtaką.

Pagrindiniai portlandcemenčio hidratacijos produktai – amorfinės struktūros kalcio hidrosilikatai (C-S-H), kurių baziškumas (C/S) hidratacijos metu nuolat kinta. Kartu su šiais junginiais, hidratacijos produktų sudėtyje dažniausiai yra portlandito, kalcio sulfohidroaluminato ir etringito. Šie hidratai yra kristalinės struktūros. Hidratacijos metu vykstančios reakcijos gali būti apibūdinamos pagrindinių klinkerio mineralų (trikalčio silikato (C_3S), dikalcio silikato (C_2S), trikalčio aluminato (C_3A) ir tetrakalcio aliumoferito (C_4AF)) stochiometrinėmis reakcijomis [21, 87]:

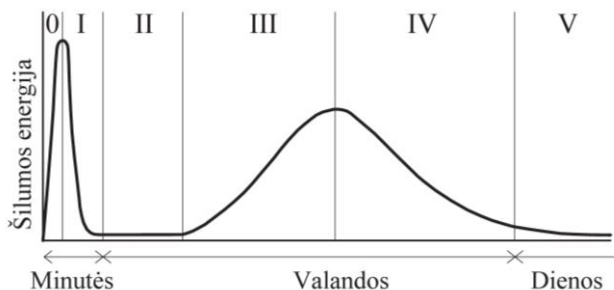


Mokslininkų teigimu [85], portlandcemenčio hidratacija nuosekliai pereina mineralų tirpimo (1), C-S-H, CH ir kitų reakcijos produktų nusėdimo (2) ir hidratacijos produktų pusiausvyros susidarymo (3) etapus. Tikėtina, kad cemento hidratacijos metu vykstančių reakcijų greitis daugiausiai priklauso nuo aplink reaguojančias cemento daleles susidariusio apsauginio koloidinio sluoksnio pralaidumo.

Kadangi portlandcemenčio hidratacija yra egzoterminio pobūdžio, todėl ši procesą nusako hidratacijos trukmės ir jos metu išsiskiriančios šilumos tarpusavio ryšys (1 pav.) [88]. Atsižvelgiant į hidratacijos metu besikeičiančios cemento tešlos mikrostruktūros pokyčius, hidratacijos procesas yra skirstomas į ankstyvąją hidrataciją (iki 3 val. nuo sumaišymo pradžios), vidutinę hidrataciją (nuo 3 iki 24 val.) ir vėlyvąją hidrataciją (nuo 24 val. iki 28 parų) [89]. Ankstyvoji ir vidutinė hidratacija apibūdinama keturiais hidratacijos proceso periodais: *pradinės reakcijos periodas*, *indukcinis periodas*, *pagreitinimo periodas* ir *sulėtėjimo periodas* [90, 91]. Tačiau Taylor H.W.F. ir kiti tyrėjai [81, 92] išskiria ir penktąjį periodą - *besitęsiantis lėtai vykstančios reakcijos periodas* (1.3 lent., 1.3 pav.).

1.3 lentelė. Cemento hidratacijos stadijos [79, 81, 86, 88–90]

Hidratacijos periodas	Apibūdinimas
I Pradinės reakcijos periodas (<i>angl. dissolution period</i>)	Paviršiaus sudrėkimas, cemento mineralų tirpimas, etringito ir heksagoninės kristalinės struktūros $\text{Ca}(\text{OH})_2$ užuomazgų susidarymas, kuris vyksta homogeniškai iš tirpalų arba heterogeniškai iš kietųjų tirpalų sąveikos. Šis periodas trunka iki 15 min
II Indukcinis periodas (<i>angl. induction or dormant period</i>)	Adatinių etringito kristalų augimas, C-S-H gelio nusėdimas ant silikatais turtingo sluoksnio, esančio aplink cemento grūdelius, laipsniškas adatinių ar lazdelės formos kristalų susiformavimas. Periodo trukmė 15 min – 4 val.
III Pagreitinimo periodas (<i>angl. aceleration period</i>)	Apsauginio hidratinio sluoksnio suardymas, sąlygojamas osmosinio slėgio arba hidratų transformacijos, greitas C-S-H ir CH augimas. Proceso trukmė 4 – 8 val.
IV Sulėtėjimo periodas (<i>angl. deceleration period</i>)	AFt (etringito) virsmas į AFm (monosulfohidroaluminatu)
V Besitęsiantis lėtai vykstančių reakcijų periodas (<i>angl. slow reaction period</i>)	Tolimesnė hidratacija ir kietėjimas, hidratacijos produktų virsmai. Periodas trunka keletą dienų



1.3 pav. Cemento hidratacijos mikrokolorimetrinės analizės kreivė [88]

Cemento *pradinės hidratacijos reakcijos periodo* pradžioje, dėl paviršinės cemento dalelių hidrolizės, į tirpalą atpalaiduojami Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , SiO_4^{4-} , OH^- , SO_4^{2-} ir kt. jonai [89]. Pirmosiomis hidratacijos minutėmis iš persotinto tirpalo pradeda kristalizuotis portlanditas ir dėl SO_4^{2-} jonų sąveikos su C_3A ir C_4AF mineralais prasideda etringito adatinių kristalų sluoksnio susidarymas [93, 94]. Ši sąveika vyksta cikliška, susidarant ir yrant etringito plėvelei [95]. C_3A reakcijos greičio sulėtėjimas esant kalcio sulfato jonams gali būti dėl [90]:

- C_3A reakcijos produkto AFt sudaromo difuzinio barjero ant C_3A grūdelių paviršiaus;
- AFm sudaromo difuzinio barjero ant C_3A grūdelių paviršiaus;
- reakcija lėtėja, kai tik prasideda kalcio sulfato tirpimo metu susidariusių junginių adsorbcija.

1.4 lentelė. Indukcinio periodo trukmę lemiančios priežastys [81, 91]

Priežastis	Apibūdinimas
Apsauginė membrana	Pradinės reakcijos metu suformuojamas apsauginis sluoksnis ant C_3S dalelių; indukcinis periodas pasibaigia, kai šis sluoksnis yra suardomas arba tampa laidesniu;
Pusiau laidži membrana	Pradinės reakcijos produktai sudaro pusiau laidų membranos sluoksnį, kuris stabdo tolimesnę C_3S hidrataciją; indukcinis periodas baigiasi, kai osmosinis slėgis suardo šią membraną;
Dvigubo sluoksnio susidarymas	Pradinės reakcijos metu į tirpalą atpalaiduojami jonai, kurie stabdo tolimesnį C_3S dalelių tirpimą. Indukcinis periodas baigiasi, kai pasiekiamas persotinimas hidratų atžvilgiu ir prasideda masinis užuomazgų susidarymas bei augimas;
Kristalografiniai defektai	Kristalografinių defektų kiekis įtakoja indukcinio periodo trukmę: indukcinis periodas baigiasi tuomet, kai tirpalas persisotina hidratų atžvilgiu ir pradeda kristalizuotis hidratai;
CH užuomazgų susidarymas	Indukcinio periodo trukmę įtakoja silicio dioksido anijonai, kurie bluokoja portlandito susidarymą. Indukcinio periodo pabaigoje, dėl labai didelės kalcio jonų koncentracijos skystoje terpėje, pradeda susidaryti portlanditas;
C-S-H užuomazgų susidarymas	Indukcinio periodo trukmę lemia pradinė C-S-H kristalizacijos centrų/uzuomazgų susidarymas; indukcinis periodas baigiasi, kai prasideda spartus C-S-H augimas.

Indukcinio periodo laikotarpiu vyksta etringito susidarymas. Šios reakcijos trukmė priklauso nuo kalcio sulfato kiekio sistemoje. Kai hidratacijos metu visi SO_4^{2-} jonai sujungiami į naujadarų struktūrą, etringitas persikristalina į monosulfohidroaluminatą – $\text{C}_4\text{A}\overline{\text{S}}\text{H}_{12}$ (AFm) [90].

Indukcinis periodas vidutiniškai trunka apie 2,5 val. [92]. Labiausiai tikėtina, kad indukcinio periodo pradžią sąlygoja pradinės C_3S reakcijos su vandeniu metu susiformavusio produkto – metastabilaus kalcio hidrosilikato – sluoksnio susidarymas

apie C₃S daleles. Šis periodas baigiasi, kai apsauginis sluoksnis suardomas arba tampa labiau laidžiu. Indukcinio periodo metu vykstantys procesai apibūdinti 1.4 lentelėje [81, 91].

Cemento tešlos rišimasis siejamas su prasidedančiu *pagreitėjimo periodu*. Šio periodo metu vyksta greita kalcio silikatų hidratacija. Vyksta intensyvus C-S-H užuomazgų susidarymas ir augimas bei didėja CH kiekis. Teigiama [92], kad hidratacijos greitį įtakoja kalcio hidrosilikatų susidarymo greitis. Etringito ir kalcio hidrosilikatų kristalai auga nuo cemento dalelių paviršiaus porų link. Jie persipina, todėl palaipsniui pradeda mažėti cemento akmens poringumas ir didėti cemento akmens stiprumas.

Sulėtėjus vandens difuzijai link nehidratuotų cemento dalelių branduolių, kietėjimo ir hidratacijos *procesai sulėtėja*. Manoma, kad reakcijos greičio sumažėjimą taip pat sąlygoja visiška smulkių dalelių hidratacija [90, 92]. *Besitęsiantis lėtai vykstančios reakcijos periodas* įtakoja cemento akmens poringumo sumažėjimą ir stiprumo padidėjimą. Šio periodo metu dalis C-S-H susidaro pirminių grūdelių vidinės sienelės pusėje kaip vidinis produktas. Tokio produkto susidarymą įtakoja Ca²⁺, Si⁴⁺ jonų judėjimas į išorę ir H⁺ judėjimas į vidų, o patį procesą sąlygoja silicio jonų judėjimo greitis. Grūdelių išorėje esančiose porose tęsiasi C-S-H ir CH formavimasis. Reakcijos greitis ribojamas išorinių produktų augimo, pvz., limituojantis veiksnys yra laisvų prieinamų vietų skaičius, kuriose gali augti išoriniai produktai [92].

Dėl hidratų persikristalizavimo procesų ir cemento dalelių branduolių hidratacijos, cemento akmens stiprumas ir toliau didėja, o po vienerių metų jis būna 1,5 karto didesnis už stiprumą po 28 parų. Didžiausią įtaką cemento akmens stiprumo didėjimui turi pusiau kristaliniai kalcio hidrosilikatai. Naujais tyrimais parodė, kad 60–65% visų kalcio hidrosilikatų sudaro T gelį, o kiti įeina į kompleksinius junginius [81]. T gelis – tai pusiau kristaliniai tobermorito grupės mineralai C-S-H (I) ir C-S-H (II), nuo kurių kiekio ir sudėties priklauso cemento tešlos savybės [2].

1.3.2. Pucolaninio cemento hidratacijos ypatumai

Lėta cheminė reakcija tarp pucolaninio priedo ir kalcio hidroksido yra vadinama pucolanine reakcija [31].

Pucolaninė reakcija iš esmės nekeičia cemento klinkerio mineralų hidratacijos, ji tiesiog papildo ir sujungia hidratacijos procesus. Pucolaninė reakcija baigiasi sumažėjus portlandito ir didėjant kalcio hidrosilikatų kiekiui sistemoje. Teigiama, kad įvairių pucolaninių priedų elgesys yra pakankamai vienodas, kai jie yra įmaišomi ir hidratuojasi kartu su portlandcemenčio klinkerio mineralais. Priklausomai nuo pucolano/klinkerio santykio, cemento savybės gali kisti tam tikru laipsniu [96].

Daugelis mokslininkų pažymi [5, 97], kad pucolaninių medžiagų sąveika su cementu gali būti reiškiamą žemiau pateiktomis cheminėmis reakcijomis:

- Cementas + H → C-S-H + CH;
- Pucolanas + H → suspensija;
- Pucolanas + CH + H → C-S-H + C-A-H (cementuojančių savybių turintys produktai).

Dėl vykstančios pucolaninės reakcijos tarp Ca²⁺ su aktyviais pucolano komponentais bei mažesnio cemento kiekio sistemoje, kalcio jonų koncentracija

tokiuose cementuose yra mažesnė nei gryno cemento [98]. Pažymima [99], kad pucolanų vaidmuo dažniausiai apibūdinamas šiais mechanizmais:

- a) pucolanai sumažina vandens pralaidumą, tokiu būdu užkerta kelią vandens patekimui ir šarminių metalų bei hidroksilo jonų pernešimui;
- b) pucolanai padidina stiprumą, todėl cemento akmuo yra atsparesnis pleišėjimui ir mažiau plečiasi kietėdamas;
- c) pakeičiant dalį cemento pucolanine medžiaga, turinčia mažiau šarminių metalų jonų, mažėja bendras šarmų kiekis sistemoje;
- d) pucolanams reaguojant su $\text{Ca}(\text{OH})_2$ susidaro kalcio hidrosilikatai su mažesniu CaO/SiO_2 santykiu.

Paruoštos cemento su pucolano priedu tešlos reologija paprastai yra labai sudėtinga, nes sąveika tarp cemento klinkerio mineralų ir pucolaninių komponentų priklauso nuo įvairaus pobūdžio veiksnių [100]:

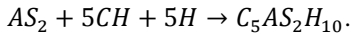
- fizikinių veiksnių (V/C santykis, cemento grūdelių forma bei dydis ir t.t.);
- cheminių ir mineraloginių veiksnių (cemento sudėtis ir jos struktūros modifikavimas vykstančio hidratacijos proceso metu ir kt.);
- maišymo sąlygų (maišymo būdas, greitis ir trukmė);
- priemaišų buvimo.

Paprastai pucolaniniai priedai (SiO_2 mikrodulkės, lakieji pelenai, metakaolinitas ir kt.) padidina V/C santykį, kad gauti standarto apibrėžtą cemento tešlos konsistenciją [13, 45, 100, 101]. Vandens kiekio padidėjimą sąlygoja pucolaninių priedų smulkumas, mineraloginė sudėtis, reaktyvaus SiO_2 kiekis, mikroporų prigimtis ir pucolaninio aktyvumo laipsnis [100, 102–104]. Teigiama [103], kad priklausomai nuo naudojamo natūralaus pucolano priedo kiekio bei jo rūšies, V/C santykio vertė, reikalinga normaliai tirštai cemento tešlai gauti, gali svyruoti 0,29 – 0,36 ribose. Tačiau Rahhal V. pabrėžia [105], kad vandens–rišamosios medžiagos santykio vertė proporcingai didėja pucolane esančiam Al_2O_3 kiekiui.

Talero R. ir kiti mokslininkai teigia [106], kad pucolaninės medžiagos pasižymi skirtingu pucolaniniu aktyvumu priklausomai nuo portlandcemenčio mineraloginės sudėties. Sistemoje esant metakaolinito priedui, pucolaninio aktyvumo svyravimai daugiau priskiriami reaktyvaus Al_2O_3 kiekio skirtumui, tuo tarpu pucolaniniu priedu naudojant SiO_2 mikrodulkes ar diatomitą, pucolaninio aktyvumo skirtumus sąlygoja SiO_2 kiekio svyravimai tiriamojoje sistemoje. Autoriai taip pat pažymi, kad maišytuose cementuose esant padidintam Al_2O_3 kiekiui (14% C_3A), ankstyvosios hidratacijos metu Friedel'io druska susidaro ne tik dėl klinkerio mineralo C_3A , bet ir pucolaniniame priede esančio Al_2O_3 sąveikos su Cl^- ir Ca^{2+} jonais, o kai $\text{C}_3\text{A} < 1\%$, Friedel'io druska daugiausiai susidaro dėl pucolane esančio reaktyvaus Al_2O_3 .

Sumaišius metakaolinitą su portlandcemenčiu, cemento hidratacijos metu metakaolinitas reaguoja su portlanditu sudarydami papildomai amorfinės arba netvarkingos kristalinės struktūros C-S-H gelį, kuris įtakoja betono pirminį stiprumą; įvairūs kristalinės struktūros kalcio aliumohidratai (C_4AH_{13} , C_3AH_6) ir kalcio aliumohidrosilikatai (C_2ASH_8) taip pat gali būti metakaolinito reakcijos šiose sistemose rezultatas [19, 23, 33, 102, 107, 108]. C_2ASH_8 susidaro tik po 7 parų kietėjimo, o šio mineralo kiekis didėja, mažėjant portlandito kiekiui, ilgėjant hidratacijos trukmei ir didėjant MK kiekiui iki 20 %. Kai sistemoje MK yra nuo 20 iki

25 %, šis mineralas susidaro jau po 3 dienų [109]. Cassagnabère F. su bendraautoriais pažymi [19], kad pucolaninės reakcijos tarp metakaolinito ir portlandito bendra stecheometrija gali būti išreikšta:



Tuo tarpu, Clovis N. su bendraautoriais ir kiti tyrėjai teigia [38, 110], kad metakaolinito pucolaninė reakcija priklauso nuo portlandcemenčio tipo, AS_2/CH santykio, laisvo vandens kiekio ir aplinkos temperatūros:



Donnchev J. su kitais mokslininkais pažymi [111], kad kaolino (78 % kaolinito) su portlanditu pucolaninės reakcijos metu jau po 4 h sąveikos susidaro hidrogranatas ($C_3AS_xH_{6-2x}$), o po 9 h formuojasi gelenito hidratas (C_2ASH_8). Ilgėjant sąveikos trukmei iki 3 mėnesių, pastarasis junginys praranda savo cheminį stabilumą, ir kol sistemoje yra galima reakcija su laisvu CaO , vyksta gelenito hidrato virsmas į hidrogranatą. Šis virsmo procesas neigiamai įtakoja molio medžiagų, paveiktų kalkėmis, savybes. Taip yra todėl, kad gelenito hidratas pagerina mechanines savybes, o hidrogranatas sumažina šių medžiagų stiprumą.

Sinthaworn S. ir Nimityongskul P. teigia [112], kad pucolaninė reakcija yra santykinai lėtas procesas, lyginant su cemento ir vandens sąveikos greičiu, tačiau pucolaninė reakcija yra svarbi sąveikos zonoje, esančios tarp cemento tešlos ir užpildo. Šioje srityje paprastai yra didelė koncentracija stambių CH kristalų, kurie gali sąlygoti šių sričių poringumo didėjimą ir mažesnę stiprumą. Metakaolinitas, reaguodamas su CH , didina hidratuotos cemento tešlos tankumą [23, 107]. Tačiau Snelson D.G. su bendraautoriais pabrėžia [113], kad MK reakcija su CH gali būti sąlygojama portlandcementeje esančio sulfato. Dėl etringito susidarymo ir jo virsmo į monosulfohidroaliuminatą, ženkliai pasikeičia hidratacijos metu išsiskyrusios šilumos kreivės pobūdis.

Frías M. su kitais tyrėjais ištyrė [114], kad cemento bandiniuose su 10 % degto molio atliekos priedu (700 °C, 2 h), kurio sudėtyje esančių SiO_2 , CaO , Al_2O_3 suma sudaro 80 %, po 28 parų hidratacijos susidaro pagrindinis pucolaninės reakcijos produktas – kalcio hidrosilikatas ($C-S-H$). Kartu formuojasi $C-S-H$ gelis (Ca/Si didesis nei 1,5), tobermoritas (Ca/Si artimas 0,83) ir tetrakalcio aliumohidratas (C_4AH_{13} , kai Ca/Al santykis svyruoja 1,67 – 1,95 intervale). Autoriai pažymi, kad tirtas sudėtinis cementas pilnai tenkina visus standarto keliamus cheminės sudėties (kaitinimo nuostoliai, SO_3 ir Cl^-), reologinių (rišimosi trukmė, tūrio pastovumo išlaikymas) ir mechaninių (stipris gniuždant) savybių atitiktims reikalavimus.

1.4. Priedų įtaka cementinio akmens savybėms

1.4.1. Termiškai apdoroto molio įtaka cemento savybėms

Pagrindinė metakaolinito savybė, panaudojant jį cimente ir rišamosiose medžiagose – yra didelis pucolaninis aktyvumas [5]. Todėl didelio reakcingumo metakaolinito panaudojimas rišančiosiose sistemose didina ilgaamžiškumą, stiprumą, mažina skysčio pralaidumą, didina cheminį atsparumą, sumažina savaiminį

susitraukimą, kontroliuoja bendrą šarminių metalų reakcijų vyksmą bei daug aliuminio turinčio cemento (aluminatinio) hidratų transformaciją [5, 22, 26, 42, 115, 116]. Degto kaolinito įtaka betonų stiprumui labai priklauso nuo amorfinės fazės sudėties ir nuo dehidratacijos laipsnio. Dehidratacija siejama su kaolinito amorfizacija, kuri įtakoja priedų aktyvumą. Degant kaolinitą 200–430 °C temperatūroje, jo dehidratacijos laipsnis mažesnis nei 0,18. 450–570 °C temperatūros ribose dehidratacija staigiai padidėja iki 0,95 ir galiausiai 570–700 °C temperatūros ribose kaolinitas visiškai dehidratuojasi, dehidratacijos laipsnis siekia 0,95–1,0 [9].

Priklausomai nuo MK prigimties, t.y. būdingo poringumo, dalelių dydžio pasiskirstymo ir kiekio, galima keisti/modifikuoti matricos karkaso kompaktiškumą. Teigiama, kad MK poringumas (atvirasis poringumas ir dalelių aglomeratuose esančios tuštumos) padidina cemento akmens poringumą, ypač juo pakeitus 25% cemento [19]. Tačiau cemento skiediniai, kuriuose metakaolinito yra 10%, pasižymi mažėjančia porų skersmens verte ir mažėjančiu poringumu ilgėjant hidratacijos trukmei iki 90 parų [44]. Poringumo kitimą gali įtakoti ir skirtingų hidratų augimas (kiekis ir prigimtis); stratlingitas (C_2ASH_8) ir C-S-H gali padidinti matricos kompaktiškumą, bet taip pat tikėtina, kad dalis kalcio aliumohidratų gali turėti priešingą poveikį (pvz., C_4AH_{13} virsmas iš C_3AH_6). Nors MK įterpimas sąlygoja porėto tinklo susidarymą ir bendro porų tūrio padidėjimą, akmens stipris gniuždant, priklausomai nuo stambesnių kapiliarinių porų, lieka nepakitęs arba, sumažėjus kapiliariniam poringumui, gali padidėti [19].

Gleize J.P.P. su bendraautoriais nustatė [117], kad pakeitus dalį cemento daugiau nei 15% metakaolinitu, betono susitraukimas džiūstant sumažėja, tačiau MK poveikis cemento tešlos savaiminiam susitraukimui, gali būti įtakojamas ir tokių reiškinių:

- V/C santykio didėjimas dėl mažėjančio cemento ir didėjančio metakaolinito kiekio sistemoje; cemento su mineraliniais priedais normaliai tešlai gauti reikalingos didesnės vandens sąnaudos, o tai gali sąlygoti cemento hidratacijos laipsnio padidėjimą. Dėl šios priežasties kartais gali padidėti savaiminis susitraukimas;
- Heterogeninių hidratų branduolių susidarymas ant MK dalelių paviršiaus greitina cemento hidratacijos procesą, o dėl to didėja susitraukimas;

Pasak Fernandez R. ir kolegų [26], cemento ankstyvosios hidratacijos laikotarpiu tarp pucolaninio priedo ir cemento grūdelių vyksta intensyvi cheminė sąveika. Šios sąveikos rezultate cemento–degto kaolinito sistemoje yra stebimas mikrostruktūros tankio pasikeitimas, nėra matomų portlandito klasterių ir apie cemento grūdelius esančių hidratacijos žiedų. Tuo tarpu cemento tešlos ir cemento tešlos su degtu ilitu ir degtu montmorilonitu mikrostruktūrų panašumai po 28 parų hidratacijos leidžia teigti, kad šie priedai pasižymi mažu pucolaniniu aktyvumu ir neturi didelės įtakos mikrostruktūriniam augimui. Nors Jain N. pažymi [118], kad pucolaninėmis savybėmis nepasižymintys mineraliniai priedai (20–60%) ir pucolaniniai mineraliniai priedai (10–30%) pagreitina maišyto cemento tešlos rišimąsi. Mokslininkas taip pat teigia, kad pucolaninių savybių neturintis priedas veikia kaip užpildas ir didėjant jo kiekiui, atitinkamai mažėja ankstyvasis bandinių stipris gniuždant dėl proceso metu susidarančio etringito. Tuo tarpu, pucolaninis

priedas dėl pucolaninės reakcijos metu susiformuojančio antrinio C-S-H padidina bandinių stiprumines savybes, lyginant su gryno cemento bandiniais.

Arikan M. su kolegomis teigia [39], kad termiškai aktyvuotas kaolinito priedas dėl vykstančios pucolaninės reakcijos ir cemento kristalizacijos centrų susidarymo ant mažesnių termiškai aktyvuoto kaolinito dalelių žymiai pagreitina cemento hidratacijos procesą. Pastebėta, kad po 28 parų kietėjimo sistemoje cementas-degtas molis hidratacijos laipsnio vertė siekia ~85 % [26]. Metakaolinito pucolaninės reakcijos laipsnis yra didesnis, metakaolinitu pakeitus 5 % cemento, o esant 10 ir 20% šio priedo kiekiui – reakcijos laipsnis sumažėja. Didesnis pucolaninės reakcijos greitis cemento tešloje esant mažesniai priedo kiekiui gali būti aiškinamas didesniu CH kiekiu, kuris gali reaguoti su pucolanu [41].

Li Z. su Ding Z. teigia [22], kad cemento su 10% MK priedu rišimosi pradžios ir rišimosi pabaigos trukmė yra trumpesnė nei gryno portlandcemenčio. Tai gali būti aiškinama tuo, kad metakaoline yra aktyvaus amorfinio SiO_2 ir Al_2O_3 , kurie reaguoja su cimente susidarančiais hidratais suformuodami C-S-H gelį ir kalcio sulfoaluminatą (etringitą), todėl ankstyvosios hidratacijos laikotarpiu yra suformuojamas cemento tešlos karkasas. Taigi, šis procesas ne tik sutrumpina rišimosi laiką, bet taip pat padidina cementui hidratuotis reikalingo vandens kiekį. Tačiau Singh M. ir Garg M. prieštarauja ir teigia [44], kad metakaolinito priedas prailgina cemento rišimosi pradžios ir pabaigos trukmes. Kiti tyrėjai [103, 119] teigia, kad didėjantis natūralaus pucolano priedo kiekis sąlygoja trumpesnę cemento tešlos rišimosi trukmę ir šis pagreitėjimo efektas gali būti paaiškinamas taip: didėjant pucolano priedo kiekiui tešloje, dėl didelio natūralaus pucolano savitojo paviršiaus ploto vyksta spartesnė sąveika tarp dalelių, o tai trumpina rišimosi trukmę.

Nustatyta [10], kad molio aktyvacijos temperatūra ir aktyvuoto molio kiekis cemento mišinyje įtakoja bandinių stiprį gniuždant. Įrodyta, kad stipris gniuždant didėja, didėjant aktyvuoto molio kiekiui sistemoje bei molį degant aukštesnėje temperatūroje. Be to, bandiniai su moliu, degtu ilgesnę trukmę žemesnėje nei 700 °C temperatūroje, pasižymi didesniu stipriu gniuždant, nei su moliu, kuris buvo degtas aukštesnėje nei 700 °C temperatūroje. Tironi A. su bendraautorais taip pat pažymi [120], kad efektyviausias mineralinis pucolaninis priedas portlandcemenčiui yra gaunamas 700 °C temperatūroje degant molį, kurio sudėtyje yra ne mažiau kaip 45 % kaolinito. Be to, cemento, sumaišyto su 30 % degto molio priedu, kurio sudėtyje kaolinito kiekis gali kisti nuo 45 iki 94 %, bandinių stipris gniuždant pasiekia arba viršija portlandcemenčio stiprio gniuždant vertes po 28 parų kietėjimo.

Courard L. ir bendra autoriai [121] teigia, jog degto kaolinito priedas šiek tiek sumažina cemento bandinių stiprį lenkiant pirmosiomis hidratacijos dienomis, tačiau po 28 parų hidratacijos cemento bandinių stiprumas išauga. Autoriai taip pat pažymi, kad po 3 dienų hidratacijos cemento bandiniai su priedu pasiekia 79 % 28 paras hidratuotų bandinių mechaninio stiprumo. Geriausi rezultatai gaunami, kai degtu kaolinitu pakeičiama 10–15 % cemento. Mokslininkai Ramezaniapour A.A. ir Jovein H.B. teigia [122], kad termiškai aktyvuoto kaolino (800 °C, 1 h) priedas, dėl labai gerų pucolaninių savybių, pagerina betono gaminių stiprumines savybes ir prailgina jų ilgaamžiškumą, tuo pačiu sumažina Cl^- jonų difuziją. Said-Mansour M. su daugeliu kitų mokslininkų taip pat pažymi [45, 123–125], kad cemento mišiniai su

metakaolinito priedu pasižymi didesniu atsparumu rūgščių poveikiui nei gryno cemento bandiniai ir sumažina betone vykstančios šarmų–silikatų reakcijos tikimybę. Pasak Poon C.S. ir bendraautorių [41], pakeitus daugiau nei 20% cemento metakaolinitu, ypač pagerėja aukštos klasės betono mechaninės savybės (po 28 parų nominalus stipris gniuždant >100 MPa), o Badogiannis E. ir kolegos [19] pažymi, kad aukštos klasės betone didesnis nei 25% priedo kiekis vis dar teigiamai veikia stiprį gniuždant (po 28 parų – 65 MPa). Anot Chakchouk A. ir jo kolegų [10], optimalus degto molio priedo kiekis cemente yra 25%, kai molis degtas 3 valandas 750 °C temperatūroje.

Remiantis tyrimų rezultatais teigiama, kad termiškai aktyvuoto kaolino, gauto iš kaolino su 73,6% kaolinito, naudojimas yra labai efektyvus maišytuose aukštos klasės cementuose (pvz., EN CEMI 52,5 arba ASTM tipas III). Dėl į sistemą įmaišomo TAK priedo sąveikos su $\text{Ca}(\text{OH})_2$, susidaro nauji, rišamosiomis savybėmis pasižymintys kalcio hidrosilikatai ir kalcio aliumohidratai, tankėja cemento tešlos struktūra, ir po 28 parų kietėjimo tokių cemento bandinių stipris gniuždant padidėja 15% [39, 125]. Maišant TAK su mažesnės stiprumo klasės cementu (EN CEM-I 32,5 arba ASTM C618 tipas I), šio priedo poveikis nėra toks efektyvus. Tačiau, nepaisant bandinių stiprio gniuždant sumažėjimo po 7 parų hidratacijos, šių cementų stipris gniuždant po 28 ir 90 parų svyruoja $\pm 5\%$ ribose, lyginant su gryno cemento bandinių stiprio gniuždant vertėmis [39].

1.4.2. Silikagelio įtaka cemento savybėms

Vaičiukynienė D. su kolegomis ištyrė [58], kad cemento bandiniuose didėjant džiovinto silikagelio priedo kiekiui, dėl $\text{AlF}_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ ir $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sąveikos metu susiformuojančio CaF_2 , mažėja bandinių stipris gniuždant. Tačiau 1 valandą 800 °C temperatūroje aktyvintas silikagelis gali būti naudojamas kaip priedas cementui. Cemento hidratacijos metu amorfinis SiO_2 reaguoja su $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ir sudaro (1,5–2,0) $\text{CaO-SiO}_2\text{-nH}_2\text{O}$ (C-S-H) tipo hidrosilikatus, kurie suteikia bandiniams papildomo stiprumo. Esant optimaliam priedo kiekiui – 10%, dėl vykstančios silikagelio sąveikos su CH, suformuojamas stabilesnės ir tankesnės struktūros cementinis akmuo, kurio gniuždomasis stipris, lyginant su bandiniais be priedo, padidėja 5 – 7 MPa [58, 127].

Pažymima [58], kad naudojant šią atlieką kaip pucolaninį priedą betone, cemento tešlos kietėjimo metu turėtų vykti panašios reakcijos kaip ir SiO_2 mikrodulkių naudojimo atveju. SiO_2 mikrodulkių, dar vadinamų mikrosilika (85-95 % SiO_2), priedo smulkios dalelės betonuose užpildo ertmes tarp cementuojamų užpildų, todėl toks betonas pasižymi didesniu kompaktiškumu. Be to, mikrosilika reaguoja su cemento mineralų (C_3S ir C_2S) hidratais ir padidina C-S-H II gelio kiekį, kuris betone sudaro masyvų ir stiprų gelinį ryšį. Ryšium su SiO_2 ir CH tarpusavio sąveika, sistemoje sumažėjus portlandito kiekiui, mažėja susidarančio etringito kiekis, tuo pačiu mažėja betono jautrumas sulfatų poveikiui [128]. Pasak Thomas J.J. ir Jennings H.M. [129], SiO_2 dalelių paviršius tarnauja kaip C-S-H kristalizacijos centru susidarymo vieta, ko pasėkoje paspartinamas cemento hidratacijos procesas.

Mokslininkai Land G. su Stephan D., tirdami nano silicio dioksido įtaką įprastinio portlandcemenčio hidratacijos eigai pastebėjo, kad, priklausomai nuo minėtojo priedo paviršiaus smulkumo, žymiai padidėja išsiskyrusios šilumos kiekis

cemento hidratacijos metu, o tai spartina CH susidarymą ir C_3S dalelių hidrataciją per pirmąsias valandas nuo tešlos užmaišymo [130]. Madani H. su bendraautoriais nustatė [131], kad cemento mišiniuose su nano silicio dioksido priedu po pirmosios hidratacijos paros pasiekiamas didesnis bandinių hidratacijos laipsnis, lyginant su gryno cemento bandiniais. Šis poveikis, pasak autorių, gali būti įtakojamas šių mechanizmų: 1) nano silicio dioksidas sąlygoja indukcinio periodo trukmės sutrumpėjimą dėl greitai vykstančios pucolaninės reakcijos ir jos metu sumažinamo Ca^{2+} jonų kiekio sistemoje; 2) nano silicio dioksidas sudaro didžiulį silicinį paviršių ankstyvosios cemento hidratacijos produktų nusėdimui. Rashad A.M. teigia [132], kad didėjant nano- SiO_2 priedo kiekiui bandiniuose, ilgėja cemento rišimosi pradžios ir pabaigos trukmės, tačiau gerėja bandinių stipruminės savybės. Didžiausias bandinių stiprio gniuždant vertės po 21 paros kietėjimo pasiektos bandiniuose su 30% priedo.

Aptariant literatūros duomenis galima pastebėti, kad daugelis autorių pažymi teigiamą degto kaolininio molio ar kaolinito įtaką portlandcemenčio hidratacijai ir cemento akmens savybėms. Didelis šių medžiagų pucolaninis aktyvumas sąlygojamas terminio apdorojimo metu vykstančio kaolinito virsmo į metakaolinitą bei suardytos molio mineralų kristalinės struktūros transformacijos į labai reakcingą amorfinę struktūrą. Dėl metakaolinito sąveikos su portlanditu padidėja cemento akmens stiprumas, ilgaamžiškumas, cheminis atsparumas ir sumažėja savaiminis susitraukimas. Tačiau nedaug duomenų yra randama apie kitų molio mineralų, kaip montmorilonito ir hidrožeručių, kurie kaip tik ir vyrauja Lietuvos pramoninių moliių telkiniuose, įtaką cemento akmens savybėms.

Galima pastebėti, kad autoriai skirtingai vertina galimybes natūralų molį panaudoti cementinėse sistemose kaip pucolaninį priedą. Pažymima, kad stabili molio mineralų kristalinė struktūra ir smulkios molio dalelės lemia mažą pucolaninį aktyvumą bei didesnes vandens sąnaudas, ko pasėkoje gaunamas mažesnio tankio ir stiprumo cemento akmuo. Iš kitos pusės, yra teigiama, kad nedegto molio kai kurie mineralai visgi pasižymi pucolaninėmis savybėmis. Nepaisant to, visų natūralaus molio mineralų pucolaninė reakcija vyksta labai lėtai, todėl, norint turėti efektyvų priedą, yra būtina moliių terminė aktyvacija. Kadangi molio mineralų sudėtis priklauso nuo geografinės vietovės bei pamatinės uolienos ir labai skiriasi visame pasaulyje, tai, priklausomai nuo molio grynumo, kristališkumo bei dalelių dydžio, pucolaninė medžiaga gali būti gaunama plačiame temperatūros intervale: nuo 500 iki 850 °C. Tačiau montmorilonito, ilito ir hidrožeručių mineralų reaktyvumas yra žymiai mažesnis nei kaolinito, todėl Lietuvos molius verta praturtinti amorfinio SiO_2 komponentu, kad terminės aktyvacijos metu būtų galima gauti aktyvią pucolaninę medžiagą.

AlF_3 gamybos atlieka – silikagelis, tai amorfinio silicio dioksido šaltinis, kurį, literatūros šaltinių duomenimis, būtų galima panaudoti keramikos, elektronikos, gumos, farmacijos ir kitose pramonės šakose. Tačiau dėl technogeniniame silikagelyje esančių įvairių fluoro jonų turinčių priemaišų, ši atlieka nėra plačiai naudojama ar perdirbama ir yra kaupiama atliekų sąvartynuose. Literatūroje yra pateikiama daug informacijos apie metodus, pritaikytus fluoridams pašalinti iš skystosios terpės, tačiau

duomenų apie technogeninio silikagelio gryninimą ar jo panaudojimo galimybes cementuose yra labai mažai.

Literatūroje radus duomenų, kad termiškai apdorotas molis pasižymi adsorbcinėmis savybėmis F^- jonų atžvilgiu skystojoje terpėje, buvo padarytos prielaidos, kad molio–silikagelio mišinių degimo metu silikagelyje esantys fluoridai taip pat gali būti sujungti į stabilius junginius, išvengiant jų patekimo į aplinką. Tokiu būdu gali būti susintetinti pucolaninės savybėmis pasižymintys priedai cementui ir atrasta nauja technogeninio silikagelio pritaikymo ir panaudojimo galimybė.

2. NAUDOTOS MEDŽIAGOS IR TYRIMŲ METODIKA

2.1. Naudotos medžiagos

Molis. Tyrimams naudotų molių iš Šaltiškių (Š), Dukstynos (D), Girininkų (G), Kertupio (K) ir Tauragės (T) telkinių cheminė sudėtis, nustatyta AB „Akmenės cementas“, pateikta 2.1 lentelėje.

2.1 lentelė. Naudotų molių cheminė sudėtis, %

Bandinys	Kiekis, %							Kaitmenys, %
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	
Š	48,02	13,33	6,39	10,19	4,29	2,73	0,34	14,71
D	56,12	19,36	7,78	0,88	2,09	3,61	0,31	9,85
G	48,94	17,51	7,95	5,57	3,45	4,16	0,73	11,69
K	49,56	15,49	6,56	7,29	3,86	3,90	0,75	12,59
T	49,51	15,55	6,71	7,27	3,63	3,94	0,82	12,57

Silikagelis. Šiame darbe naudota AlF₃ gamybos atlieka – silikagelis (AB „Lifosa“). Drėgmės kiekis žaliavoje – 65 %. Džiovintame silikagelyje vyraujančių dalelių dydis kinta 38–60 μm intervale. SiO₂ kiekis atliekoje sudaro 77,77 %, o Al ir F, atitinkamai 4,03 % ir 8,64 %.

Klintis. Klintis tyrimams buvo paimta iš Karpėnų karjero (AB „Naujasis kalcitas“). Klinties cheminė sudėtis, nustatyta AB „Akmenės cementas“, pateikta 2.2 lentelėje. Kalcito kiekis klintyje – 92,22 %.

2.2 lentelė. Klinties cheminė sudėtis

Kiekis, masės %					
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Kaitmenys
4,38	0,22	0,7	51,64	1,67	41,39

Portlandcementis buvo paruoštas iš AB „Akmenės cementas“ gamykloje degto klinkerio $S_{pav.} = 280 \text{ m}^2/\text{kg}$, kuris laboratoriniame rutuliniame malūne buvo sumaltas kartu su gipso priedu (4,5 %) iki savitojo paviršiaus ploto $S_{pav.} = 300 \text{ m}^2/\text{kg}$. Klinkerio mineralinė ir cheminė sudėtys, nustatytos AB „Akmenės cementas“, pateiktos 2.3 lentelėje.

2.3 lentelė. Klinkerio mineralinė ir cheminė sudėtys

Mineralinė sudėtis, masės %								
C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	Kiti				
63,76	7,56	7,57	12,60	8,51				
Cheminė sudėtis, masės %								
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃	Stiklo fazė
19,41	5,50	4,14	62,44	3,84	0,95	0,18	0,99	2,55

Gipsas (reagentinis dihidratis gipsas, chemiškai grynas – 99,5 %, „Sigma–Aldrich“, Vokietija).

Kiti gryni cheminiai reagentai (γ - Al_2O_3 , CaO, KOH, NaOH, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, HCl).

2.2. Tyrimų metodika

Žaliavų paruošimas.

Molis. Iš karjero atvežtas molis susmulkintas, išdžiovintas 24 h 100 °C temperatūroje [98] iki pastovios masės ir sumaltas laboratoriniu dismembratoriumi. Milteliai persijoti per sietą su 0,3 mm dydžio akutėmis. Atsijos maltos valciniame malūne. Abi frakcijos homogenizuotos 45 minutes rutuliniame malūne. Savitasis paviršiaus plotas 30–35 m²/kg.

Silikagelis. Silikagelis džiovintas 48 h 50 °C temperatūroje [133] (liekamasis drėgnis 2 %) ir laikytas hermetiniuose induose. Džiovinto silikagelio masės nuostoliai kaitinimo metu sudarė 9,56 %, o savitasis paviršiaus plotas – 400 m²/kg.

Klintis. Klintis sutrupinta žiauniniu trupintuvu, išdžiovinta 24 h 100 °C temperatūroje iki pastovios masės ir sumalta laboratoriniu rutuliniu malūnu iki savitojo paviršiaus ploto – 350 m²/kg.

Bandinių paruošimas.

Molio bandinių paruošimas. Džiovinto molio milteliai degti 1 h 600, 700, 730, 800 ir 860 °C temperatūroje. Temperatūros kėlimo greitis 10 °C/min [98]. Molio ir kitų bandinių degimai atlikti SNOL 8.2/1100 krosnyje.

Silikagelio bandinių paruošimas. Džiovintas silikagelis degtas 1 h 600, 700, 800 ir 900 °C temperatūroje. Temperatūros kėlimo greitis 10 °C/min.

Molio–silikagelio priedo paruošimas. Molio–silikagelio 12 ± 2 mm dydžio granulės [134] formuotos rankomis iš mišinio, kuriame džiovinto silikagelio kiekis sudarė 10, 20, 40, 50 ir 80 %. Pasvėrus reikalingą kiekį džiovinto molio miltelių buvo paruoštas „grietinėlės konsistencijos“ molio šlamas į kurį, nuolat maišant, po truputį sudėtas pasvertas reikiamas kiekis džiovinto silikagelio. Supiltas likęs reikalingas vandens kiekis, kad būtų gauta gerai homogenizuota, vientisa bei plastiška molio–silikagelio tešla. Priklausomai nuo naudojamo molio rūšies ir silikagelio kiekio mišinyje, vandens–kietų medžiagų (V/K) santykis apytiksliai lygus 0,4 (su 10 % silikagelio), 0,42–0,45 (su 20 %), 0,58 (su 40 %), 0,75–0,77 (su 50 %) ir 1,18–1,3 (su 80 %). Iš tešlos suformuotos granulės džiovintos 100 ± 2 °C temperatūroje 24 h ir po to degtos 1 h 600, 700, 730, 800 ir 860 °C temperatūroje. Temperatūros kėlimo greitis 10 °C/min. Išdegtos granulės sutrupintos žiauniniame trupintuve ir maltos vibraciniame diskiniame malūne „Pulverisette 9“ 600 rpm greičiu iki savitojo paviršiaus ploto $S_{\text{pav.}} \approx 400$ m²/kg. Malimo trukmė – 40 s.

Molio–silikagelio–klinties priedo paruošimas. Granulių formavimo eiga ir džiovavimo sąlygos analogiškos granulių formavimo iš molio–silikagelio mišinio eigai. Skirtumas toks, kad šiuo atveju 80 % silikagelio yra įmaišoma į molio ir klinties „grietinėlės konsistencijos“ šlamą. Priklausomai nuo naudojamo molio rūšies, V/K santykis lygus 0,86 (molio iš Šaltiškių telkinio) ir 0,81 (molio iš Dukstynos telkinio). Išdžiovintos granulės degtos 1 h 700 °C temperatūroje. Temperatūros kėlimo greitis 10 °C/min. Išdegtos granulės sutrupintos žiauniniame trupintuve ir maltos

vibraciniame diskiniame malūne 600 rpm greičiu iki savitojo paviršiaus ploto $S_{\text{pav.}} \approx 400 \text{ m}^2/\text{kg}$. Malimo trukmė – 10 s.

Dalelių dydis ir jų pasiskirstymas

Silikagelio dalelių dydis ir pasiskirstymas nustatytas lazeriniu granulimetru *CILAS 1090 LD* 0,04–500 μm intervale. Dispersinė terpė vanduo, o kietos medžiagos kiekis suspensijoje 13–15 %. Dalelių dispergavimo ultragarsu trukmė 100 s. Matavimo trukmė 15 s.

Savitojo paviršiaus ploto nustatymas

Naudotų medžiagų savitasis paviršiaus plotas nustatytas lazeriniu granulimetru *CILAS 1090 LD*. Dispersinė terpė – suspaustas oras (2500 mbar), kietų dalelių pasiskirstymas oro sraute 12–15 %. Matavimo trukmė 15 s.

Kaitinimo nuostoliai

Kaitinimo nuostoliai apskaičiuoti iškaitinus medžiagas $1000 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje iki pastovios masės.

Pucolaninis aktyvumas

Tiriamosios medžiagos pucolaninis aktyvumas nustatytas B.Vektario pasiūlytu metodu [8]. 1 g medžiagos subertas į cilindrą su $\sim 4\text{--}6 \text{ mm}$ skersmens stiklo karoliukų įkrova (apie 40 g) ir užpiltas 10 ml distiliuoto vandens. Po 5 min trukmės indo turinio maišymo sukamaisiais judesiais, įpilta 500 ml kalkių pieno (1,2 g CaO/l). Sandariai uždarytas ir 1 min purtytas indas įdėtas į $45 \text{ }^\circ\text{C}$ temperatūros išildytą termostatinę spintelę 72 valandoms. Lygiagrečiai buvo paruoštas kontrolinis indas be tiriamosios medžiagos, kad nustatyti pataisą dėl stiklo karoliukų, indo sienelių bei įpilto vandens įtakos. Po 3 parų indas išimtas, gerai supurtytas ir padėtas ant stalo 4 h, kad atvėstų ir nusėstų nuosėdos. Po to pipete paimta 50 ml skaidraus skysčio ir titruota 0,05 N HCl tirpalu, įlašinus 2–3 lašus metilo raudos indikatoriaus. Titravimo metu nustatytas Ca(OH)₂ tirpalo koncentracijos sumažėjimas ir apskaičiuota, kiek mg CaO sujungė 1 g priedo. Likęs tiriamosios medžiagos su kalkių pienu tirpalas (450 ml) supurtytas ir vėl įdėtas 24 h į termostatinę spintelę. Skaičiuojant kiekvieno matavimo duomenis, priimama pataisa, įvertinanti Ca(OH)₂ tirpalo kiekio sumažėjimą. Tyrimas kartotas, kol nustatyta nereikšminga pucolaninio aktyvumo kitimo vertė (7 paros).

Dilatometrinė analizė

Molių sukepimo pradžios temperatūrai nustatyti buvo atlikta dilatometrinė analizė Linseis L76 dilatometru. Bandiniai kaitinti aplinkos ore iki $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ temperatūros. Temperatūros kėlimo greitis $2 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

Rentgeno spinduliuotės difrakcinė ir fluorescencinė analizė

Mineralinei sudėčiai nustatyti naudotas difraktometras *DRON-6*, CuK_α spinduliuotė, Ni filtras, detektoriaus judėjimo žingsnis – $0,02 \text{ }^\circ$, matavimo trukmė žingsnyje – 0,5 s, anodinė įtampa $U_a = 30 \text{ kV}$, srovės stiprumas $I = 20 \text{ mA}$. Žaliavų cheminė sudėtis nustatyta rentgeno fluorescencinės analizės metodu. Naudotas spektrometras *S4 Explorer*, CuK_α spinduliuotė, anodinė įtampa $U_a = 20 \text{ kV}$, srovės stiprumas $I = 5 \text{ mA}$. Matavimo paklaida ne mažiau 0,01 % (su standartais).

Vienalaikė terminė analizė

Vienalaikė terminė analizė (VTA) atlikta „Netzsch STA 409 PC Luxx“ terminiu analizatoriumi. DSK parametrai: temperatūros didinimo greitis – 10 °C/min [25, 26, 32], temperatūros intervalas – 30–830 °C, etalonas – tuščias Pt/Rh tiglio, atmosfera krosnyje – oras.

Infraraudonojo spektro molekulinė absorbcinė spektrinė analizė (FT–IR)

FT–IR spektrinė analizė atlikta spektrometru *Perkin Elmer FT-IR System*. Analizei naudota vakuuminėje presformoje supresuota tabletė iš 1 mg tiriamos medžiagos, sumaišytos su 200 mg KBr. Tirta infraraudonojo spektro pagrindiniame diapazone nuo 4000 iki 400 cm⁻¹. Matavimo tikslumas ±0,01 cm⁻¹.

Skenuojamoji elektroninė mikroskopinė analizė (SEM)

Tyrimai atlikti mikroskopu „*FEI Quanta 200 FEG*“. SEM parametrai: didinimas – 10000 kartų, greitinanti įtampa – 15 – 20 kV, darbinis atstumas tarp bandinio ir paskutinės elektrooptinės linzės briaunos (WD) – 10 mm, detektorius – ETD. Buvo dirbama aukšto vakuumo (HV) režime.

Silikagelio ir susintetintų priedų sudėtyje esančių F⁻ jonų nustatymas [135]

1,0000 g smulkiai sutrintos tiriamosios medžiagos išlydytas Pt lėkštelėje su 10 g NaOH ir KOH šarmų mišiniu (5:7 masės dalimis) smėlio vonioje, kuri kaitinta silpna degiklio liepsna. Susidarius lydalui (dažnai maišant Pt vielele medžiaga išsilydo per 20–40 min.) lėkštelė išimta iš smėlio vonios ir lengvai sukiota, kad joje esantis lydalas sustingtų ant vidaus sienelių. Į tą pačią lėkštelę įpylus 150 ml distiliuoto vandens, ji įdėta į verdančio vandens vonią. Ištirpus lydalui buvo pridėta ~15 g chemiškai gryno (NH₄)₂CO₃. Lėkštelė virš verdančio vandens vonios laikyta tol, kol tirpalas pilnai išgarintas iki visiškai sausų medžiagų ir neliko juntamo NH₃ kvapo. Po to vėl įpilta 150 ml distiliuoto vandens ir maišant druskos ištirpintos karštoje vandens vonioje. Karštas tirpalas su nuosėdomis kiekybiškai supiltas į 250 ml talpos matavimo kolbą ir atvėsintas iki kambario temperatūros šalto vandens vonioje. Atvėsus, kolboje esantis turinys praskiestas distiliuotu vandeniu iki atžymos ir gerai sumaišius nufiltruotas vakuuminio Büchnerio piltuvu. Gautame filtrate fluoro jonų kiekis nustatytas potenciometrinio metodu, „*Metler Toledo T70*“ F⁻ atrankiu elektrodu. Matavimo paklaidų riba ± 1 ppm (0,0001 %).

Susintetintų priedų sudėtyje esančių F⁻ jonų perėjimo į skystą terpę nustatymas

1,0000 g susintetinto priedo suberta į matavimo kolbutę, užpilta 100 ml distiliuoto vandens ir gerai sumaišyta. Kolbutė su tirpalu laikyta 7, 28, 84 ir 180 paras termostate 20±1 °C temperatūroje ir retkarčiais supurtyta. Po 7 parų išlaikymo kolbutės turinys sumaišytas ir paliktas nusistovėti. Į matavimo stiklinaitę įpilta 40 ml skystosios terpės ir išmatuota F⁻ jonų koncentracija bei terpės pH. Atlikus matavimą, skystis supiltas atgal į kolbutę ir toliau bandinys termostatuojamas iki 28 parų. Tolimesnė bandinio paruošimo eiga analogiška. F⁻ jonų koncentracija skystoje terpėje nustatyta potenciometrinio metodu, „*Metler Toledo T70*“ F⁻ atrankiu elektrodu. Vandeninės terpės pH nustatyta „*Metler Toledo T70*“ pH elektrodu. Tikslumas 0,001.

Mikrokalorimetrinė analizė

Bandinių hidratacijos metu išsiskyres savitasis šilumos srautas (W/g) ir kiekis (J/g) išmatuotas *TAM AIR III* aparatu. Eksperimentai vykdyti stiklinėse ampulėse (20 ml), kurios kartu su 2 g sausų medžiagų buvo patalpintos į *TAM AIR III* aparatą. Nusistovėjus izoterminėms sąlygoms $25 \pm 0,1$ °C temperatūroje, į ampulę supiltas 1 g distiliuoto vandens ir po to gauta suspensija intensyviai maišyta 20 s (maišymo dažnis $2-3 \text{ s}^{-1}$). Matavimas vykdytas 72 h, matavimų paklaida $< 0,03 \text{ W/g}$.

Stiprio gniuždant nustatymas

Visi bandiniai ($4 \times 4 \times 16 \text{ cm}$) suformuoti pagal LST EN 196-1÷3 (rišamosios medžiagos ir smėlio santykis 1:3, rišamosios medžiagos dalis pakeista 5, 15, ir 25 % susintetintu pucolaniniu priedu, vandens ir rišamosios medžiagos santykis $V/C = 0,5$). Pirmąją parą bandiniai kietinti formose virš vandens, po to perkelti į sandarius indus su distiliuotu vandeniu ir išlaikyti 3, 27 paras bei 3 mėnesius 20 ± 1 °C temperatūroje. Bandinių stipris gniuždant nustatytas presu *ELE International 250 kN Automatic Cement Compression Maschine, EL39-1501/01 Autotest250*. Bandinių gniuždymo greitis – 1,4 mm/s.

Bandinių paruošimas instrumentinei analizei ir hidratacijos stabdymas

Norint tiksliau identifikuoti hidratacijos metu susidarančius junginius, bandiniai ($2 \times 2 \times 2 \text{ cm}$) instrumentinei analizei buvo suformuoti nenaudojant smėlio: gryno cemento milteliai ir cemento su 5, 15 ir 25 % susintetinto pucolaninio priedo mišiniai užmaišyti vandeniu, o vandens ir kietų medžiagų santykis V/K atitiko standarto LST EN 196-1÷3 keliamus reikalavimus normaliai tešlai gauti. Pirmąją parą bandiniai kietinti formose virš vandens, po to perkelti į sandarius indus su distiliuotu vandeniu ir išlaikyti 3, 27 paras bei 3 mėnesius 20 ± 1 °C temperatūroje. Po atitinkamos hidratacijos ir kietėjimo trukmės nustatytas bandinių stipris gniuždant (gniuždymo greitis – 0,6 mm/s), po to bandiniai sutrupinti ir sumalti laboratoriniame vibraciniame diskiniame malūne (40 s, 800 rpm). Sustabdžius hidratacijos procesą acetonu, bandiniai džiovinti 24 h 75 ± 5 °C temperatūroje ir po to persijoti per 80 µm sietą.

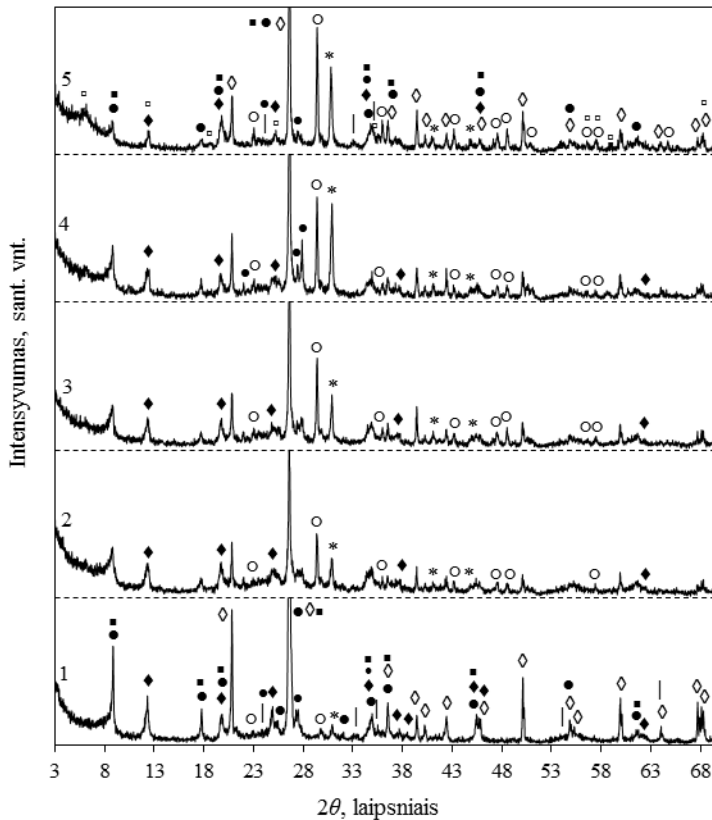
Cemento bandinių hidratacijos metu į skystą terpę perėjusių F^- jonų koncentracijos nustatymas

Suformuotas cemento su susintetintu priedu $2 \times 2 \times 2 \text{ cm}$ dydžio bandinys po 24 h kietėjimo virš vandens įdėtas į indelį ir užpiltas 300 ml distiliuoto vandens ($V/K=20$). Sandariai uždarytas indas laikytas termostate 20 ± 1 °C temperatūroje. Po 7 parų hidratacijos, 40 ml skystosios terpės įpilta į matavimo stiklinaitę ir joje išmatuota F^- jonų koncentracija bei terpės pH. Atlikus matavimą, skystis supiltas atgal į indą ir toliau vykdytas hidratacijos procesas. Analogiška darbo eiga vykdyta po 28 parų ir 3 mėnesių hidratacijos. F^- jonų koncentracija skystoje terpėje nustatyta potenciometrinio metodu, „*Metler Toledo T70*“ F^- atrankiu elektrodu. Vandeninėje terpėje esančių H^+ jonų koncentracija nustatyta „*Metler Toledo T70*“ pH elektrodu.

3. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

3.1. Molių iš Lietuvos telkinių mineralinė sudėtis. Šaltiškių ir Dukstynos telkinių molių pucolaninis aktyvumas

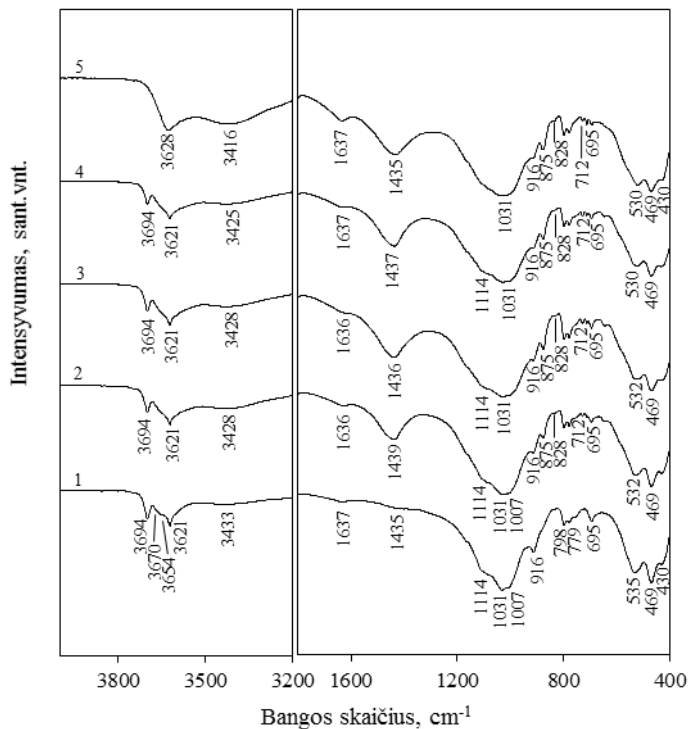
Molio mineralai cementinėse sistemose pasižymi pucolaninėmis savybėmis [6]. Tačiau jų sudėtis yra labai įvairi ir kinta priklausomai nuo geografinės vietovės bei pamatinės uolienos. Norint iš molio ir silikagelio pagaminti reikiamos sudėties pucolaninį priedą cementui bei valdyti jo pucolaninį aktyvumą, būtina žinoti molių mineralinę sudėtį.



3.1 pav. Molių iš skirtingų Lietuvos telkinių RSDA kreivės: 1 – Dukstynos; 2 – Girininkų; 3 – Tauragės; 4 – Kertupio; 5 – Šaltiškių. Žymenys: ◆ – kaolinitas; ● – illitas; ■ – muskovitas; ◇ – kvarcas; ○ – kalcitas; * – dolomitas; ●• – feldšpatai; | – hematitas; ◻ – chloritas

Nustatyta, kad visuose moluose iš Lietuvos telkinių (3.1 pav.) yra feldšpatų ($d = 0,416; 0,326; 0,322; 0,297$ nm), ilito ($d = 1,000; 0,502; 0,334; 0,200$ nm), muskovito ($d = 0,997; 0,499; 0,333; 0,199$ nm), hematito ($d = 0,270; 0,251; 0,169$ nm), kvarco ($d = 0,425; 0,334; 0,245; 0,181; 0,154$ nm), dolomito ($d = 0,288; 0,219; 0,178$ nm) ir kalcito ($d = 0,302; 0,228; 0,209; 0,189; 0,186$ nm). Pastarajam junginiui būdingų difrakcinių smailių didžiausi intensyvumai matomi molio iš Šaltiškių telkinio rentgenogramoje, šiek tiek mažesnio intensyvumo – Kertupio telkinio molio kreivėje. Šių molių RSDA kreivėse (3.1 pav., 4, 5 kr.) stebimos sąlyginai vienodo intensyvumo

dolomitą charakterizuojančios smailės. Skirtingai nei kituose moluose, molyje iš Šaltiškių telkinio (3.1 pav., 5 kr.) dar yra chlorito ($d = 1,412; 0,706; 0,470; 0,353$ nm). Kertupio molio kreivėje stebimos intensyviausios feldšpatams būdingos smailės. Pažymėtina, kad moliai iš Girininkų ir Tauragės telkinių (3.1 pav., 2, 3 kr.) mineraline sudėtimi artimi prieš tai aptartiems moliams. Tuo tarpu molio iš Dukstynos telkinio rentgenogramoje (3.1 pav., 1 kr.) identifikuotos itin mažo intensyvumo kalcitui ir dolomitui, bet intensyviausios kvarcui ir ilitui charakteringos smailės. Pažymėtina, kad molio mineralui kaolinitui ($d = 0,710; 0,441; 0,356; 0,249; 0,232$ nm) būdingų difrakcinių smailių intensyvumai tiriamuosiuose moluose (3.1 pav., 1-5 kr.) yra maži, tačiau intensyviausios kaolinito smailės yra matomos molio iš Dukstynos, o mažiausio intensyvumo – molio iš Šaltiškių telkinio rentgenogramose.

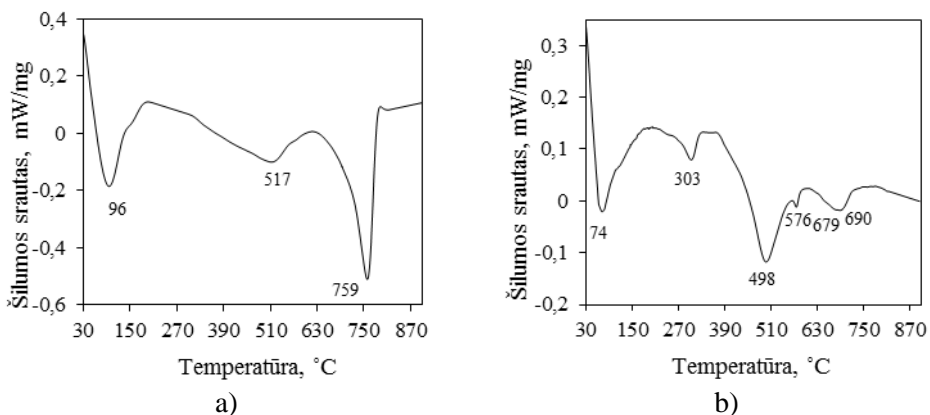


3.2 pav. Molių iš skirtingų Lietuvos telkinių FT-IR kreivės: 1 – Dukstynos; 2 – Girininkų; 3 – Tauragės; 4 – Kertupio; 5 – Šaltiškių

Remiantis FT-IR analizės duomenimis galima pastebėti, kad molių iš skirtingų Lietuvos telkinių sudėtyje vyrauja hidrožerūčių grupės mineralai, kuriuos apibūdina 430, 469, 695 ir 1030 cm^{-1} spektro dalyje užfiksuoti $[\text{SiO}_4]^{4-}$ tetraedrų vidinėms deformacijoms ir Si-O ryšių virpesiams bei ~ 535 cm^{-1} ir 828 cm^{-1} spektro srityse užfiksuotos, atitinkamai, Al-O-Si ir Al-OH ryšių virpesiams būdingos absorbcijos juostos [48, 136]. Tuo tarpu valentinių O-H jungčių svyravimų srityje (3700–3600 cm^{-1}) hidrožerūčiams charakteringa ir ypatingai ryški absorbcijos juosta 3628 cm^{-1} spektro srityje [137, 138] matoma molio iš Šaltiškių telkinio kreivėje (3.2 pav., 5 kr.). Kitų molių spektruose 3694, 3670, 3654 ir 3621 cm^{-1} dažnių srityje užfiksuotos

absorbcijos juostos, apibūdinančios valentinius O–H jungčių svyravimus, priskiriamos mineralui kaolinitui. Šiam mineralui taip pat priskiriama absorbcijos juosta 916 cm^{-1} spektro srityse, apibūdinanti Al–OH jungčių svyravimus [139]. Visuose spektruose užfiksuota plati sugėrimo juosta $3416\text{--}3443\text{ cm}^{-1}$ dažnių srityje, apibūdinanti hidroksilo grupių, sujungtų tarpusavyje vandeniliniiais ryšiais, svyravimus ir juosta $\sim 1637\text{ cm}^{-1}$ dažnių srityje, priklausanti $\delta(\text{H}_2\text{O})$ virpesiams, priskiriamos molio mineraluose esančiam kristalizaciniam vandeniui. Tuo tarpu $798\text{--}778\text{ cm}^{-1}$ spektro srityje esanti dviguba absorbcijos juosta priskiriama $[\text{SiO}_4]^{4-}$ tetraedrų vidiniams virpesiams ir patvirtina, kad moliuose yra kvarco, o absorbcijos juostos 1435 ir 876 cm^{-1} srityje nusako karbonatuose vykstančius $\nu(\text{C}\text{--}\text{O}_3^{2-})$ jungčių virpesius. Pažymėtina, kad ryškiausios kaolinitui ir mažiausio intensyvumo karbonatams būdingos absorbcijos juostos matomos molio iš Dukstynos telkinio FT–IR spektre ir šie duomenys patvirtina molių RSDA analizės rezultatus (3.1 pav.).

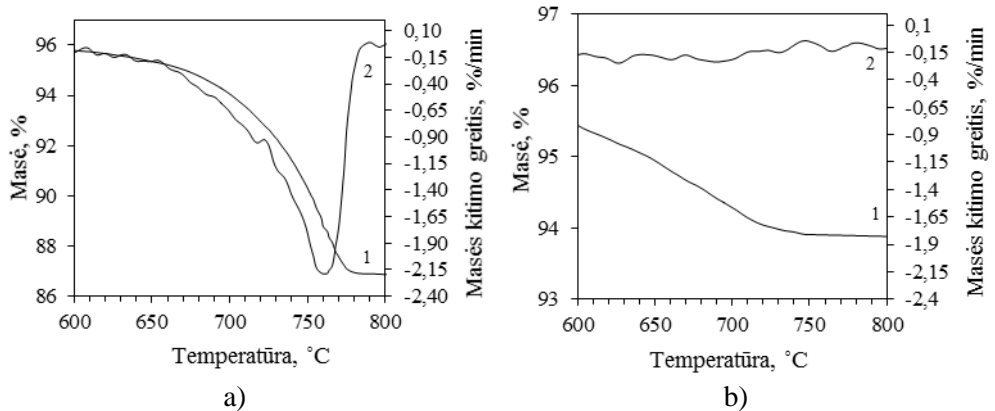
Taigi, atsižvelgus į RSDA ir FT–IR analizių duomenis (3.1 ir 3.2 pav.) galima pažymėti, kad mineraline sudėtimi labiausiai skiriasi moliai iš Šaltiškių ir Dukstynos telkinių, t.y. kaolinitui ir karbonatams (kalcitui ir dolomitui) būdingų difrakcinių smailių bei sugerties juostų intensyvumu. Didžiausi kaolinitui būdingų smailių intensyvumai matomi molio iš Dukstynos telkinio RSDA kreivėje, tuo tarpu molio iš Šaltiškių telkinio rentgenogramoje užfiksuotos intensyviausios kalcitui ir dolomitui būdingos smailės. Kadangi kaolinitas pasižymi didesniu reaktyvumu negu hidrožeručių grupės mineralai [6], tai šis mineralas labiau įtakoja molio pucolaines savybes. Kita vertus, karbonatų kiekis moliuose svarbus ruošiant mišinius iš molių ir AlF_3 gamybos atliekos, norint išvengti aplinkos taršos sujungiant fluoro jonus mišinių terminio apdoravimo metu. Dėl šių priežasčių tolimesniems tyrimams vykdyti pasirinkti moliai iš Šaltiškių ir Dukstynos telkinių papildomai apibūdinoti VTA analizės metodu.



3.3 pav. Molių iš Šaltiškių (a) ir Dukstynos (b) telkinių DSK kreivės

Nustatyta, kad molių iš Šaltiškių ir Dukstynos telkinių DSK kreivėse užfiksuoti endoterminiai efektai 74 ir $96\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūroje susiję su sorbcinio vandens pasišalinimu iš tiriamosios medžiagos (3.3 pav., a, b). Endoterminiai efektai, užfiksuoti 498 ir $517\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūroje apibūdina mineralo kaolinito dehidracijos procesą susidarant metakaolinitui. Pažymėtina, kad ši smailė intensyvesnė molio iš

Dukstynos, nei molio iš Šaltiškių telkinio DSK kreivėje. Molio iš Dukstynos telkinio kreivėje taip pat matomas SiO₂ atmainų virsmą (576 °C) apibūdinantis endoterminis efektas [140]. Pažymėtina, kad pastarojo molio kreivėje matomas platus ir mažo intensyvumo endoterminis efektas 630–720 °C temperatūros intervale susijęs su dolomito ir kalcito skilimu (3.3 pav., b), o molio iš Šaltiškių telkinio DSK kreivėje kalcito dekarbonizacija apibūdinama intensyviu endoterminiu efektu 759 °C temperatūroje, kuris dengia dolomito skilimą apibūdinantį efektą (3.3 pav., a).



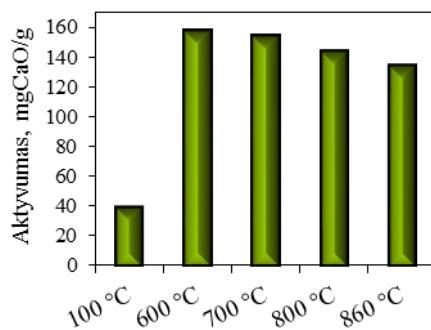
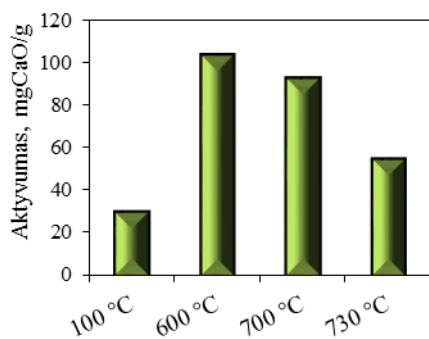
3.4 pav. Molių iš Šaltiškių (a) ir Dukstynos (b) telkinių TGA (1) ir DTG (2) kreivės

Iš TGA ir DTG analizės duomenų matyti (3.4 pav., a), kad molio iš Šaltiškių telkinio terminio apdorojimo metu kalcito dekarbonizacijos proceso pradžia fiksuojama ~ 725 °C, o proceso pabaiga ~ 780 °C temperatūroje. Šio endoterminio virsmo masės nuostoliai sudaro 5,7 %, t.y. įvertinius bandinio masės sumažėjimą 725–780 °C temperatūros intervale, apskaičiuota, kad molyje iš Šaltiškių telkinio yra 13,99 % CaCO₃. Remiantis molio iš Dukstynos telkinio TGA ir DTG duomenimis galima pažymėti, kad dėl mažo karbonatų kiekio molyje (bendri masės nuostoliai sudaro 1,34 %), 620–750 °C temperatūros intervale dolomito ir kalcito dekarbonizaciją apibūdinantys efektai DTG kreivėje neturi ryškaus pobūdžio ir šių procesų atskirti negalima.

Apibendrinat galima pažymėti, kad molyje iš Šaltiškių telkinio yra žymiai didesnis karbonatų kiekis nei molyje iš Dukstynos telkinio.

Norint įvertinti mineralinės sudėties įtaką molių pucolaninėms savybėms, kitame tyrimų etape buvo vykdyti molių iš Šaltiškių ir Dukstynos telkinių pucolaninio aktyvumo tyrimai.

Pucolaninio aktyvumo tyrimų rezultatai parodė, kad nedegtų molių iš Šaltiškių ir Dukstynos telkinių pucolaninio aktyvumo vertės kinta 30–40 mg CaO/g intervale (3.5 pav., a b), t.y. dėl stabilios kristalinės struktūros moliai pasižymi silpnomis pucolaninėmis savybėmis [31]. Molio iš Dukstynos telkinio kiek didesnę pucolaninį aktyvumą nei molio iš Šaltiškių telkinio, galimai lėmė mineralas kaolinitas [6], nes RSDA kreivėje matomos šiam mineralui būdingos didesnio intensyvumo difrakcinės smailės (3.1 pav.).



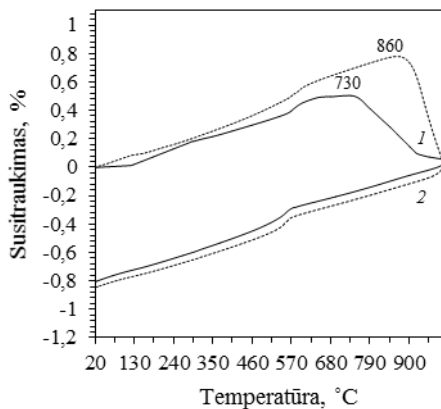
a)

b)

3.5 pav. Termiškai apdorotų molių iš Šaltiškių (a) ir Dukstynos (b) telkinių pucolaninis aktyvumas

Norint gauti aktyvų priedą, būtina suardyti molio mineralų kristalinę struktūrą, t.y. reikia atlikti molio terminę aktyvaciją. Tačiau optimali molio terminės aktyvacijos temperatūra priklauso nuo molio mineralinės sudėties. Žemiausia molių iš Šaltiškių ir Dukstynos telkinių degimo temperatūra (600 °C) parinkta atsižvelgus į DSK analizės rezultatus (3.3 pav.), nes šioje temperatūroje kaolinitas pilnai dehidratuojasi.

Iš literatūros duomenų žinoma [6], kad molių terminės aktyvacijos metu reikia vengti molių sukepimo, nes tada degtų molių pucolaninis aktyvumas mažėja. Todėl kitame tyrimų etape, norint nustatyti maksimalią molių degimo temperatūrą, buvo atlikta dilatometrinė analizė. Nustatyta (3.6 pav.), kad Šaltiškių telkinio molio sukepimo pradžios temperatūra yra 730 °C, o Dukstynos molyje šio proceso pradžia fiksuojama žymiai aukštesnėje – 860 °C temperatūroje.



3.6 pav. Molius iš Šaltiškių (1) ir Dukstynos (2) telkinių dilatometrinės analizės kreivės

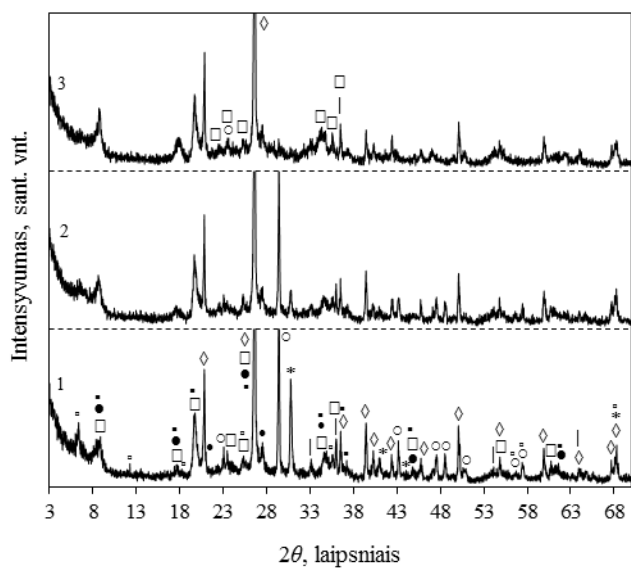
Atsižvelgus į literatūroje pateiktus duomenis [36] ir į gautus dilatometrinės analizės rezultatus, molio iš Šaltiškių telkinio terminė aktyvacija buvo vykdyta 1 h 600, 700 ir 730 °C, molio iš Dukstynos telkinio – 1 h 600, 700, 800 ir 860 °C temperatūroje, o vėliau nustatytas termiškai aktyvuotų molių pucolaninis aktyvumas.

Terminė aktyvacija pagerina molių pucolanines savybes ir po 7 parų sąveikos su $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 600 °C temperatūroje degto Šaltiškių molio pucolaninis aktyvumas yra 104 mgCaO/g (3.5 pav., a). Pastebėta, kad bandinių gebėjimas sujungti CaO mažėja, didėjant bandinių degimo temperatūrai, ir 730 °C temperatūroje degto molio aktyvumas sumažėja iki 55 mg CaO/g. Tuo tarpu termiškai aktyvuotas 600 °C temperatūroje Dukstynos molis pasižymi 1,5 karto didesniu pucolaniniu aktyvumu (157 mg CaO/g) (3.5 pav., b), nei Šaltiškių molio bandinys. Kaip ir Šaltiškių molio bandinių atveju, stebima tokia pati pucolaninio aktyvumo kitimo tendencija – aukštesnėse temperatūrose degtų Dukstynos molio bandinių pucolaninis aktyvumas mažėja (700 °C – 154 mg CaO/g; 860 °C – 134 mg CaO/g).

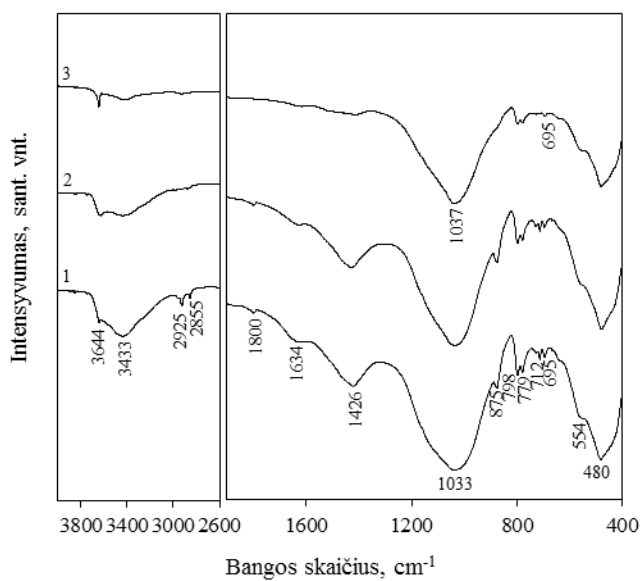
Norint įvertinti, kas terminės aktyvacijos metu įtakojo pucolaninio aktyvumo kitimo tendencijas, buvo atliktos termiškai aktyvuotų molių RSDA ir FT–IR analizės.

Nustatyta, kad molio iš Šaltiškių telkinio terminio apdoravimo 600 °C temperatūroje pucolaninio aktyvumo padidėjimą lėmė pilnai įvykusi mineralo kaolinito dehidratacija nes RSDA analizės kreivėje išnyksta (3.7 pav., a, 1 kr.) šiam junginiui būdingi difrakciniai atspindžiai. Pastebėta, kad degimo produktų RSDA kreivės pobūdis, lyginant su termiškai neapdoroto molio (3.1 pav., 5 kr.) RSDA kreive, išlieka panašus ir identifikuoti tie patys pradinėje žaliavoje rasti junginiai (išskyrus kaolinitą). Didėjant degimo temperatūrai iki 730 °C, suskyla karbonatai (3.7 pav., a, 3 kr.), be to, 700 ir 730 °C temperatūroje rentgenogramose matomos kalio aliumosilikatui $\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{11}$ būdingos difrakcinės smailės (d – 0,451; 0,336; 0,259; 0,201 nm). Šio junginio susidarymas galimai įtakojo molio iš Šaltiškių telkinio pucolaninio aktyvumo sumažėjimą.

RSDA analizės rezultatus patvirtina FT–IR analizės duomenys (3.7 pav., b). Pastebėta, kad 600 °C temperatūroje degto molio kreivės pobūdis išlieka beveik tapatus termiškai neapdoroto molio spektrogramai (3.2 pav., 5 kr.), tačiau išnyksta kaolinite Al–OH jungties svyravimus apibūdinanti absorbcijos juosta 916 cm^{-1} spektro srityje. Be to, spektre matomas Si–O ir Al–O–Si jungčių svyravimams būdingų absorbcijos juostų persistūmimas į ilgesnių bangų skaičiaus sritį (480 ir 554 cm^{-1}). Tokios pat intensyvios išlieka absorbcijos juostos, būdingos karbonatams ir kvarcui. Esminiai pokyčiai medžiagoje stebimi po terminio apdoravimo 730 °C temperatūroje. FT–IR kreivėje (3.7 pav., b, 3 kr.) užfiksuotos mažo intensyvumo, lyginant su 600 ar 700 °C temperatūroje degto molio spektrogramomis (3.7 pav., b, 1, 2 kr.), absorbcijos juostos 3644 , 3433 , 1619 cm^{-1} spektro srityse byloja apie hidrožerūčių struktūros kitimus. Tai patvirtina ir užfiksuota mažesnio intensyvumo 1037 cm^{-1} absorbcinė juosta asimetrinių silicio tetraedrų svyravimų srityje bei hidrožerūčiams priskiriamos sugerties juostos intensyvumo sumažėjimas 430 cm^{-1} dažnių srityse. Be to, šioje temperatūroje beveik pilnai suskyla karbonatai, nes kreivėje matyti tik šį junginį apibūdinančių sugerties juostų 1416 ir 875 cm^{-1} spektro srityse pėdsakai. Spektrogramoje taip pat stebimas kvarcui būdingos dvigubos absorbcijos juostos 798 ir 779 cm^{-1} dažnių srityje intensyvumo sumažėjimas.

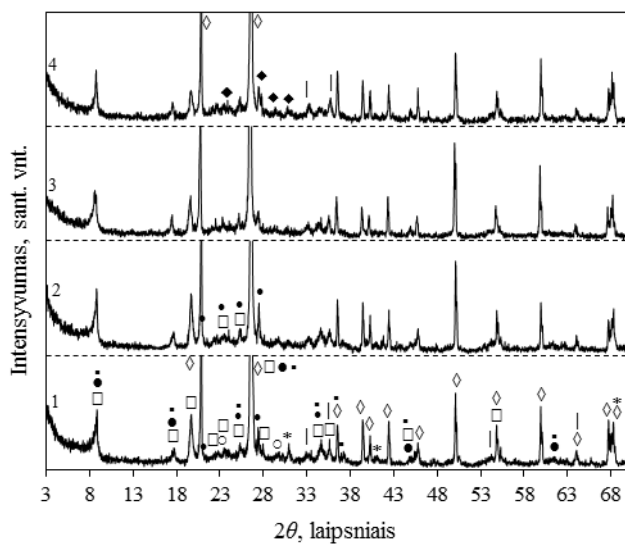


a)

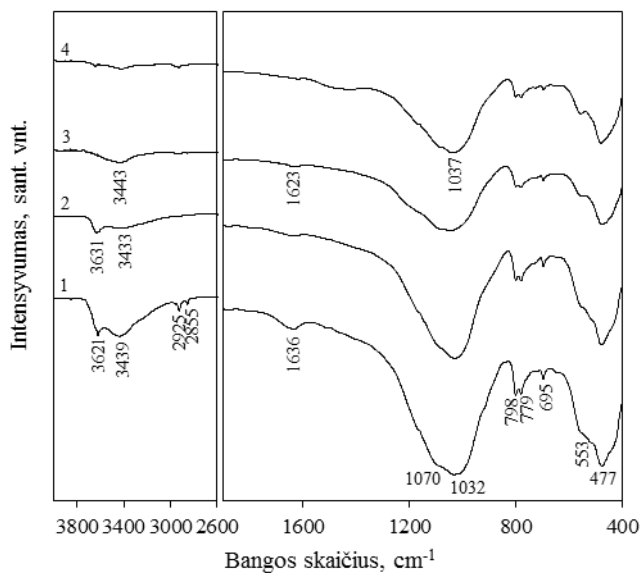


b)

3.7 pav. Šaltiškių molio, degto skirtingose temperatūrose 1 h, RSDA (a) ir FT-IR (b) kreivės. Degimo temperatūra: 1 – 600 °C; 2 – 700 °C; 3 – 730 °C. Žymenys: ● – ilitas; ■ – muskovitas; ◇ – kvarcas; ○ – kalcitas; * – dolomitas; • – feldšpatai; | – hematitas; □ – chloritas; □ – kalio aliumosilikatas



a)



b)

3.8 pav. Dukstynos molio, degto skirtingose temperatūrose 1 h, RSDA (a) ir FT–IR (b) kreivės. Degimo temperatūra: 1 – 600 °C; 2 – 700 °C; 3 – 800 °C; 4 – 860 °C. Žymenys: ● – ilitas; ■ – muskovitas; ◇ – kvarcas; ○ – kalcitas; * – dolomitas; ▲ – feldšpatai; | – hematitas; □ – chloritas; □ – kalio aliumosilikatas; ◆ – ortoklazas

Aptariant termiškai aktyvuoto molio iš Dukstynos telkinio RSDA rezultatus galima pastebėti (3.8 pav., a, 1 kr.), kad 600 °C temperatūroje taip pat išnyksta kaolinitui būdingos difrakcinės smailės (3.1 pav., 1 kr.). Degant molį aukštesnėje nei 700 °C temperatūroje, mažėja kalio aliumosilikatui būdingų pagrindinių difracinių

smailių intensyvumas, tačiau (3.8 pav., a, 3, 4 kr.) po terminio apdorojimo 860 °C temperatūroje, degimo produkte susidaro ortoklasas KAlSi_3O_8 ($d = 0,376; 0,323; 0,298; 0,289$ nm) ir pilnai suskyla dolomitas bei kalцитas.

Atlikus termiškai apdoroto Dukstynos molio FT-IR analizę ir sutinkant su Chakchouk A. ir jo kolegų tyrimų rezultatais [10], pastebėta (3.8 pav., b), kad 600 °C temperatūroje degto molio spektre išnyksta kaolinite O-H jungčių svyravimus apibūdinanti dviguba absorbcijos juosta 3670 ir 3654 cm^{-1} dažnių srityje bei Al-OH grupei būdinga absorbcijos juosta 916 cm^{-1} spektro srityje. Spektre taip pat matomi Si-O ir Al-O-Si ryšiams būdingų juostų (469 cm^{-1} ir 535 cm^{-1}) persislinkimas į ilgesnių bangų spektro sritį, atitinkamai 477 cm^{-1} ir 553 cm^{-1} . Pastebėta, kad degant Dukstynos molį aukštesnėje nei 600 °C temperatūroje, spektrogramose 3400–3650 cm^{-1} spektro srityse stebimas absorbcijos juostų intensyvumo sumažėjimas (3.8 pav., b, 2-4 kr.). Šios juostos priskiriamos O-H jungčių, tarpusavyje sujungtų vandeniliniams ryšiams, virpesiams. Kvarcui būdingos dvigubos absorbcijos juostos 798 ir 779 cm^{-1} bei Si-O juostos ~1031 cm^{-1} dažnių srityje intensyvumai taip pat sumažėja.

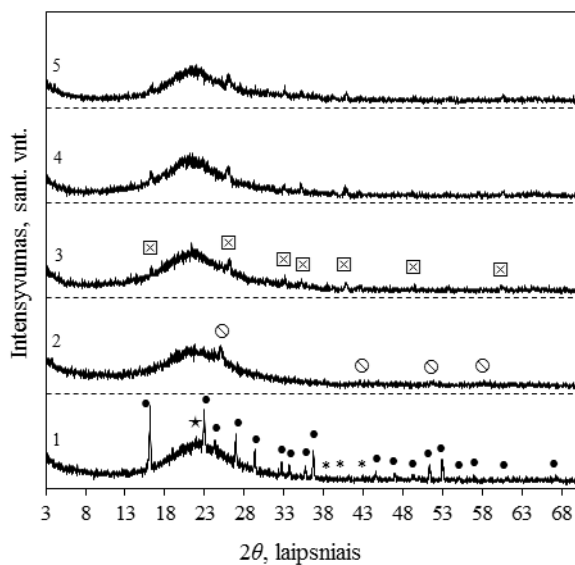
Apibendrinant gautus rezultatus galima teigti, kad geriausiomis pucolaninėmis savybėmis pasižymi bandiniai, degti 600 °C. Degto Dukstynos molio pucolaninis aktyvumas yra 1,5 karto didesnis, nei degto Šaltiškių molio. Tačiau 600–860 °C temperatūros intervale termiškai apdoroti tirtieji moliai pasižymi nepakankamu pucolaniniu aktyvumu (<160 mgCaO/g). Kitame tyrimų etape norint padidinti jų aktyvumą, tirta SiO_2 komponento turinčio junginio – AlF_3 gamybos atliekos (silikagelio) – įtaka molijų pucolaninėms savybėms.

3.2. AlF_3 gamybos atliekos – silikagelio mineralinės sudėties kitimas 600–900 °C temperatūros intervale

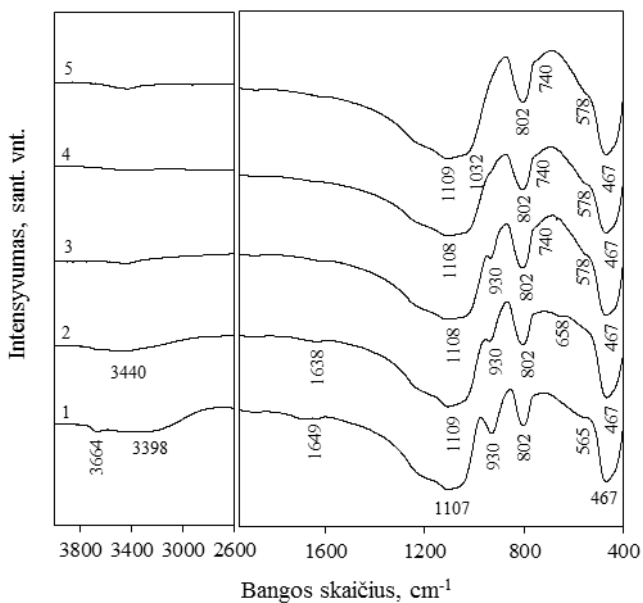
Kėdainių chemijos įmonėje AB „Lifosa“, AlF_3 gamybos metu, susidaro didžiuliai kiekiai silikagelio ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), kuris yra gamybos atlieka. Dėl joje esančių fluoro jonų turinčių įvairių priemaišų, tinkamas atliekos nenaudojimas iki šiol yra didžiulė problema ekologiniu atžvilgiu, nors didelio savitojo paviršiaus silicio dioksido dalelės sąlygoja plačias technologinio pritaikymo galimybes.

Kadangi šią atlieką ketinama naudoti SiO_2 šaltiniu aktyvių pucolaninių medžiagų sintezei, svarbu įvertinti fluoro jonų turinčių priemaišų bei silikagelio mineralinės sudėties kitimą 600–900 °C temperatūros intervale.

Remiantis pateikta RSDA rentgenograma (3.9 pav., a, 1 kr.) galima teigti, kad džioviname silikagelyje, pagrindinė priemaiša yra aliuminio trifluorido trihidratas $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($d = 0,545; 0,386; 0,329; 0,244$ nm). Mažo intensyvumo difrakciniai maksimumai, kurių tarpplotuminiai atstumai $d = 0,240; 0,227; 0,211; 0,198; 0,139$ nm rodo, kad silikagelyje taip pat yra aliuminio oksido Al_2O_3 . Pažymėtina, kad atliekoje esantis SiO_2 yra amorfinės būsenos, nes rentgenogramos 18–26° difrakcinio kampo srityje užfiksuotas išplaukęs bukis. Remiantis silikagelio cheminės analizės duomenimis, šioje medžiagoje silicio dioksido yra 77,77 %. Kadangi AlF_3 gamybos technologinio proceso metu yra vykdoma heksafluorsilicio rūgšties neutralizacija aliuminio hidroksidu, todėl atliekoje taip pat gali būti H_2SiF_6 rūgšties likučių.



a)



b)

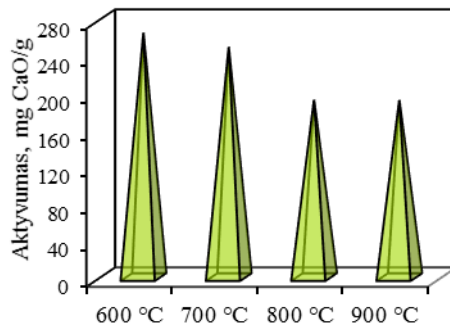
3.9 pav. Silikagelio RSDA (a) ir FT-IR (b) kreivės: 1 – džiovinto; 1 h degto temperatūroje: 2 – 600 °C; 3 – 700 °C; 4 – 800 °C 1; 5 – 900 °C. Žymenys: ● – aliuminio fluorida trihidratas; * – aliuminio oksidas; ⊙ – aliuminio fluorida; ⊠ – mulitas

Silikagelio FT-IR analizės duomenys patvirtino, kad atliekoje vyrauja amorfinis SiO₂. Šio junginio buvimą rodo spektrogramoje (3.9 pav., b, 1 kr.) užfiksuotos absorbcinės juostos 1107, 930, 802 cm⁻¹ spektro srityje būdingos

valentiniams Si–O ryšio virpesiams. Intensyvi absorbcinė juosta užfiksuota $\sim 467 \text{ cm}^{-1}$ dažnių srityje priskiriama deformacinės Si–O–Si vibracijoms. Be to, absorbcijos juosta 3664 cm^{-1} ir plati absorbcijos juosta 3398 cm^{-1} dažnių srityje priskiriamos hidrosilinių grupių, tarpusavyje sujungtų vandenilinių ryšiais, virpesiams. Deformaciniai virpesiai, būdingi kristalizaciniam vandeniui, priskiriami 1649 cm^{-1} srityje esančiai absorbcijos juostai. Pažymėtina, kad 565 cm^{-1} spektro srityje užfiksuota absorbcijos juostos petys priskiriamas F–Al–F ryšiui, patvirtinantis RSDA analizės duomenis, kad silikagelyje yra aliuminio ir fluoro jonų turinčių junginių.

Sekančiame tyrimų etape silikagelis buvo termiškai apdorotas 1 h 600, 700, 800 ir 900 °C temperatūroje. Toks degimo temperatūros intervalas pasirinktas tam, kad būtų išsiaiškinta, kaip degimo temperatūros didinimas (lyginant su tirtaisiais moliais) įtakoja silikagelio pucolaninį aktyvumą.

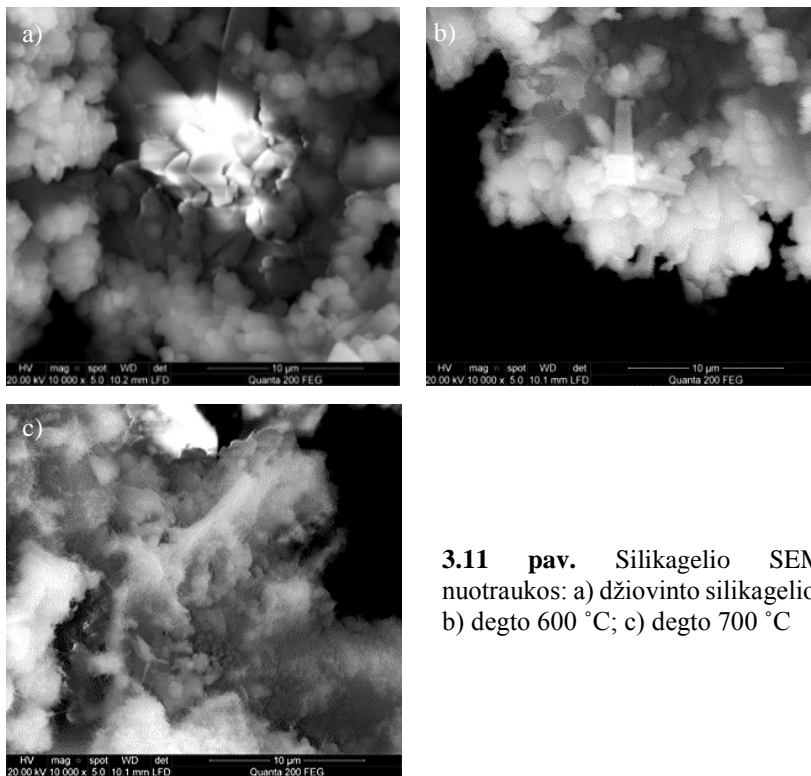
Nustatyta, kad didžiausiu pucolaniniu aktyvumu (265 mg CaO/g) pasižymi 1 h 600 °C temperatūroje degtas silikagelis (3.10 pav.). Atliekos terminė aktyvacija aukštesnėse temperatūrose mažina šios medžiagos gebėjimą sujungti CaO: bandinio, degto 700 °C temperatūroje pucolaninis aktyvumas sumažėja nežymiai – iki 250 mg CaO/g, tuo tarpu 800 ir 900 °C temperatūrose degtų silikagelio bandinių aktyvumas yra vienodas ir siekia 192 mg CaO/g. Norint paaiškinti silikagelio pucolaninio aktyvumo sumažėjimą, didinant degimo temperatūrą, kitame tyrimų etape buvo įvertinta termiškai apdoroto silikagelio mineralinė sudėtis.



3.10 pav. Skirtingose temperatūrose degto silikagelio pucolaninis aktyvumas

Pažymėtina, kad po 1 h 600 °C temperatūroje terminio apdorojimo įvyksta $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ dehidracija ir RSDA kreivėje identifikuoti mažo intensyvumo pagrindiniai bevandeniui aliuminio fluoridui ($d = 0,352; 0,219; 0,176; 0,158 \text{ nm}$) būdingi difrakciniai maksimumai (3.9 pav., a, 2 kr.). Degant bandinius aukštesnėje temperatūroje (700–900 °C), jų RSDA kreivėse išnyksta pagrindinė AlF_3 būdinga smailė ($d = 0,352 \text{ nm}$), tačiau identifikuoti degimo metu susidariusiam aliumosilikatui – mulitui ($d = 0,540; 0,342; 0,340; 0,220 \text{ nm}$ ir kt.) būdingi difrakciniai maksimumai. Šie duomenys sutampa su kitų mokslininkų atliktais tyrimais [141], rodančiais, kad sistemoje esant fluoridų, mulito susidarymas galimas ir sąlyginai žemoje temperatūroje. Pažymėtina, kad pastarojo junginio susiformavimas lėmė termiškai apdoroto silikagelio pucolaninio aktyvumo sumažėjimą.

Atlikus degtų silikagelio bandinių FT–IR analizę pastebėta, kad silikagelį termiškai apdorojus 600 °C temperatūroje (3.9 pav., b, 2 kr.), spektro kreivės pobūdis nežymiai pakinta, lyginant su džiovintos atliekos spektrograma (3.9 pav., b, 1 kr.). Pažymėtina, kad atsiradusi nežymi, tačiau plati sugerties juosta 658 cm⁻¹ spektro srityje susijusi su valentiniais Al–F jungties virpesiais bevandeniame AlF₃ [142]. Tuo tarpu, 700 °C temperatūroje degtos atliekos FT–IR kreivėje stebimi didesni kreivės pobūdžio pokyčiai 560–800 cm⁻¹ bangų skaičiaus intervale (3.9 pav., b, 3 kr.). Užfiksuota nežymi absorbcijos juosta 578 cm⁻¹ ir petys 740 cm⁻¹ spektro srityse nusako apie galimas Al–O vibracijas, vykstančias oktaedre (AlO₆) bei galimus deformacinius svyravimus (Si, Al)–O–(Si, Al) tetraedruose [143]. Didinant degimo temperatūrą (> 700 °C) ryškėja minėtų absorbcijos juostų intensyvumas, t.y. vyksta tolimesnis mulito susidarymas, tačiau sugerties juostos, būdingos AlF₃ nėra fiksuojamos (3.9 pav., b, 4, 5 kr.). Visi minėti pokyčiai sutampa su RSDA duomenimis (3.9 pav., a, 3–5 kr.) ir patvirtina prielaidą, kad 700 °C temperatūroje silikagelyje susiformuoja mulito užuomazgų, o AlF₃ nėra patvarus.

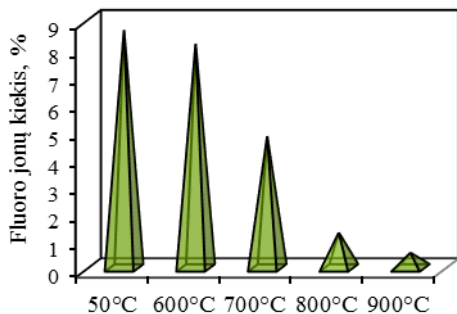


3.11 pav. Silikagelio SEM nuotraukos: a) džiovinto silikagelio; b) degto 600 °C; c) degto 700 °C

Silikagelyje esančių junginių kristalų struktūros pokyčiai po terminio apdorojimo ištirti SEM metodu. Džiovinto silikagelio (3.11 pav., a) amorfinėje masėje užfiksuoti tetragoninės singonijos AlF₃·3H₂O kristalai (2,5–3 μm × 4–8 μm) aukštesnėje temperatūroje praranda jiems būdingą formą, t.y. suardomos kristalų briaunos ir kraštai. 700 °C temperatūroje degtos medžiagos nuotraukoje (3.11 pav., c)

matomi smulkūs prizminių adatėlių formos mulito kristalai. Šių kristalų susidarymas patvirtina RSDA (3.9 pav., a, 3-5 kr.) analizės duomenis.

Kadangi AlF_3 gamybos atliekoje yra fluoro jonų turinčių junginių, todėl, norint įvertinti jų stabilumą silikagelio terminio apdorojimo metu 600–900 °C temperatūros intervale, silikagelio degimo produktuose buvo nustatytas fluoro jonų kiekis F^- selektyviu elektrodu (3.12 pav.).



3.12 pav. Džiovintame ir termiškai apdorotame silikagelyje nustatytas fluoro jonų kiekis

Tyrimų rezultatai parodė, kad 1 h 600 °C temperatūroje degtame bandinyje yra 8,14 % F^- jonų, t.y. sumažėja 5,78 %, lyginant su džiovintoje žaliavoje nustatytu F^- kiekiu (8,64 %) (3.12 pav.). 1 h 700 °C temperatūroje degtame bandinyje fluoro jonų kiekis sumažėja beveik dvigubai, o padidinus degimo temperatūrą iki 800 ir 900 °C, silikagelyje lieka, atitinkamai, 1,28 % ir 0,55 % F^- jonų. Apibendrinant galima teigti, kad silikagelį degant 600 °C ir aukštesneje temperatūroje, F^- jonų kiekis medžiagoje mažėja ir, remiantis RSDA analizės duomenimis (3.9 pav., a, 2–5 kr.), matyti, jog fluoro jonai nėra sujungiami į junginius, o tiesiog patenka į aplinką HF ir SiF_4 fluoridų pavidalu.

Apibendrinant tyrimų rezultatus galima teigti, kad 600–700 °C temperatūroje degtas silikagelis pasižymi puikomis pucolaninėmis savybėmis ir gali būti naudojamas aktyvaus SiO_2 šaltinių mišiniuose su moliu. Tačiau, norint išvengti aplinkos taršos termiškai apdorojant bandinius minėtose temperatūrose, būtina sumažinti fluoro jonų judrį sujungiant juos į patvarius aukštatemperatūrius junginius.

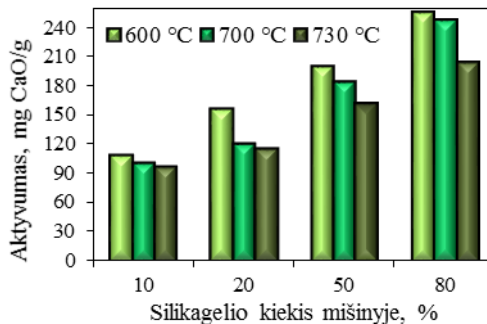
3.3. Silikagelio įtaka molių iš Šaltiškių ir Dukstynos telkinių pucolaniniam aktyvumui

3.3.1. Molio iš Šaltiškių telkinio ir silikagelio mišinių pucolaninis aktyvumas

Atsižvelgus į 3.1 ir 3.2 skyriuose gautus rezultatus, molio pucolaniniam aktyvumui padidinti buvo naudotas silikagelio priedas. Iš paruoštų molio iš Šaltiškių telkinio su silikageliu mišinių, kuriuose silikagelis sudarė 10, 20, 50 ir 80 %, suformuoti bandiniai buvo degti 1 h 600, 700 ir 730 °C temperatūroje.

Ištirta, kad aktyvaus SiO_2 priedas pagerina molių pucolanines savybes (3.13 pav.). Esant 10 % silikagelio priedui, 600 °C temperatūroje degto molio iš Šaltiškių telkinio ir silikagelio bandinio pucolaninis aktyvumas yra 109 mg CaO/g , t.y. pucolaninis aktyvumas padidėja 5 %, lyginant su 600 °C temperatūroje degto molio iš

Šaltiškių telkinio aktyvumu (3.5 pav., a). Nustatyta, kad didėjant priedo kiekiui, bandinių gebėjimas sujungti CaO didėja. Pastebėta, kad molio–silikagelio mišinio su 50 % silikagelio pucolaninis aktyvumas išauga beveik du kartus (201 mg CaO/g), o esant 80 % priedo kiekiui, bandinių pucolaninis aktyvumas pasiekia 257 mg CaO/g. Šaltiškių molio–silikagelio bandinių, degtų 700 ir 730 °C temperatūroje pucolaninis aktyvumas, mišinyje didėjant silikagelio kiekiui taip pat didėja, tačiau, kaip ir molio iš Šaltiškių telkinio atveju (3.5 pav., a), didėjant degimo temperatūrai, bandinių pucolaninis aktyvumas mažėja.



3.13 pav. Termiškai apdorotų molio iš Šaltiškių telkinio ir silikagelio mišinių, kuriuose silikagelis sudaro 10, 20, 50 ir 80 %, pucolaninis aktyvumas

Svarbu pažymėti, kad minėtų mišinių terminio apdorojimo metu taip pat buvo norima sujungti silikagelyje esančius fluoro jonus, tokiu būdu išvengiant aplinkos taršos. Šiuo tikslu buvo nustatytas fluoro jonų kiekis degtuose mišiniuose ir įvertintas gautų duomenų patikimumas (3.1 lent.).

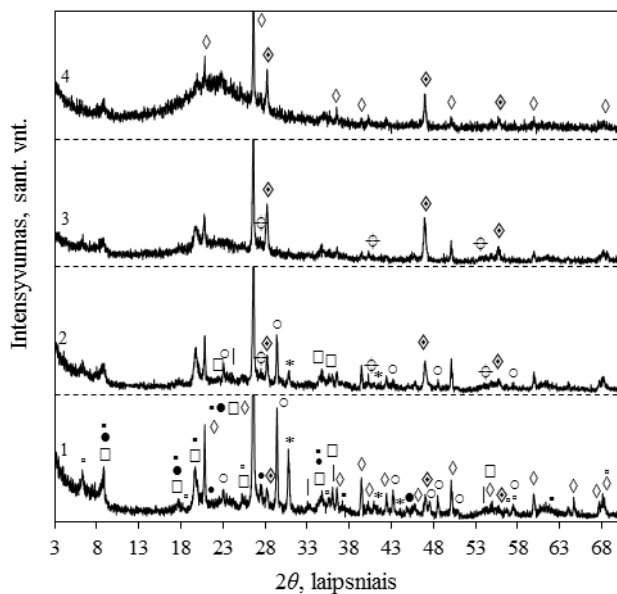
Nustatyta, kad F⁻ jonų sujungimas į stabilius junginius 600–730 °C temperatūros intervale priklauso nuo mišinio sudėties ir degimo temperatūros. Remiantis 3.1 lentelėje pateiktais duomenimis, 600 °C temperatūroje degtuose mišiniuose, kuriuose atliekos kiekis sudaro 10, 20, 50 ir 80 %, vidutinis fluoridų kiekis kinta 0,830–6,910 % intervale, t. y. nustatytas fluoro jonų kiekis degtuose mišiniuose yra artimas pradiniuose mišiniuose esančiam fluoro jonų kiekiui. Išdegus bandinius su 10 ir 20 % silikagelio priedu 730 °C temperatūroje pastebėta, kad fluoridų išdegtuose mišiniuose, atitinkamai, yra 0,114 ir 0,138 % mažiau lyginant su pradiniuose mišiniuose nustatytu fluoro jonų kiekiu (0,864 ir 1,728 %). Tuo tarpu, esant 50 % silikagelio, fluoro jonų koncentracija degtame mišinyje sudaro 3,705 %, o į aplinką patenka 0,615 % F⁻. Žymus fluoro jonų kiekio sumažėjimas nuo 6,912 iki 3,280 % matomas 730 °C temperatūroje išdegus mišinį su 80 % silikagelio. Taigi, didėjant silikagelio kiekiui mišinyje ir didinant mišinių degimo temperatūrą iki 730 °C, degimo produkte mažėja fluoro jonų koncentracija.

Termiškai apdorotų (1 h 600 ir 730 °C) molio iš Šaltiškių telkinio ir silikagelio mišinių kokybinė sudėtis buvo įvertinta RSDA metodu.

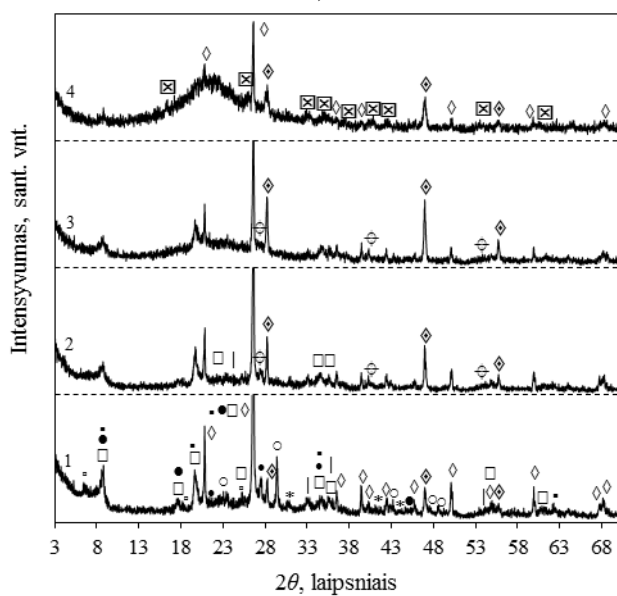
3.1 lentelė. Fluoro jonų kiekis (%) molio iš Šaltiškių telkinio ir silikagelio mišiniuose, juos išdegus skirtingose temperatūrose

Bandinių kiekis	Fluoro jonų kiekis, %			
	C_{S10}^{25}	C_{S20}^{25}	C_{S50}^{25}	C_{S80}^{25}
1	0,864	1,728	4,320	6,912
	C_{S10}^{600}	C_{S20}^{600}	C_{S50}^{600}	C_{S80}^{600}
1	0,829	1,716	4,258	6,909
2	0,832	1,714	4,261	6,912
3	0,830	1,713	4,260	6,909
Vidutinė vertė, %	0,830	1,714	4,260	6,910
$\Delta C_{S_y}^z$, %	0,034	0,014	0,060	0,002
S_a^2	0,0000023	0,0000023	0,0000023	0,0000030
w_a	0,184	0,089	0,036	0,025
ϵ_a	0,002	0,002	0,002	0,002
Patikimo intervalo žemutinė (χ_z) ir viršutinė (χ_v) ribos	$\chi_z=0,830-0,002$	$\chi_z=1,714-0,002$	$\chi_z=4,260-0,002$	$\chi_z=6,910-0,002$
	$\chi_v=0,830+0,002$	$\chi_v=1,714+0,002$	$\chi_v=4,260+0,002$	$\chi_v=6,910+0,002$
	C_{S10}^{730}	C_{S20}^{730}	C_{S50}^{730}	C_{S80}^{730}
1	0,752	1,588	3,704	3,280
2	0,749	1,591	3,707	3,281
3	0,750	1,590	3,705	3,278
Vidutinė vertė, %	0,750	1,590	3,705	3,280
$\Delta C_{S_y}^z$, %	0,114	0,138	0,615	3,632
S_a^2	0,0000023	0,0000023	0,0000023	0,0000023
w_a	0,204	0,096	0,041	0,047
ϵ_a	0,002	0,002	0,002	0,002
Patikimo intervalo žemutinė (χ_z) ir viršutinė (χ_v) ribos	$\chi_z=0,750-0,002$	$\chi_z=1,590-0,002$	$\chi_z=3,705-0,002$	$\chi_z=3,280-0,002$
	$\chi_v=0,750+0,002$	$\chi_v=1,590+0,002$	$\chi_v=3,705+0,002$	$\chi_v=3,280+0,002$

čia: $C_{S_y}^z$ – F⁻ jonų kiekis Šaltiškių molio ir silikagelio mišiniuose, %; S_y – silikagelio priedo kiekis mišinyje, %; z – mišinio degimo temperatūra, °C; $\Delta C_{S_y}^z$ – pradiniam ir termiškai apdorotame mišinyje esančių F⁻ jonų kiekio skirtumas, %; S_a^2 – kvadratinė atsitiktinio dispersija; w_a – eksperimento atsitiktinė paklaida, %; ϵ_a – parametro nustatymo tikslumas.



a)



b)

3.14 pav. Šaltiškių molio–silikagelio mišinių, termiškai apdorotų 600 °C (a) ir 730 °C (b) temperatūrose, RSDA kreivės, kai silikagelio kiekis mišinyje sudaro (%): 1 – 10; 2 – 20; 3 – 50; 4 – 80. Žymenys: ● – ilitas; ▪ – muskovitas; ◇ – kvarcas; ○ – kalцитas; * – dolomitas; • – feldšpatai; | – hematitas; ◻ – chloritas; ◻ – kalio aliumosilikatas; ◇ – kalcio fluoridas; ⊕ – magnio fluoridas; ⊗ – mulitas

Atlikus molio su 10 % silikagelio priedu degto mišinio (600 °C) RSDA analizę (3.14 pav., a, 1 kr.) nustatyta, kad jame vyrauja tie patys junginiai, kaip ir 600 °C temperatūroje degtame molyje iš Šaltiškių telkinio (3.7 pav., a, 1 kr.), tačiau rentgenogramoje matomi ir CaF₂ būdingi difrakciniai maksimumai ($d - 0,315; 0,193; 0,164$ nm) bei MgF₂ pėdsakai ($d - 0,326; 0,223; 0,171$ nm). Pastebėta, kad mišinyje didėjant silikagelio kiekiui iki 50 %, CaF₂ būdingų difrakcinių maksimumų intensyvumas auga (3.14 pav., a, 1-3 kr.), o mišinio su 80 % silikagelio priedu rentgenogramoje (3.14 pav., a, 4 kr.) CaF₂ būdingos smailės yra mažesnio intensyvumo nei esant 50 % silikagelio priedo (3.14 pav., a, 3 kr.). Taip pat galima pastebėti, kad mišinio su 80 % silikagelio priedu RSDA kreivėje (3.14 pav., a, 4 kr.) identifikuotas vienas iš pagrindinių ilitui ($d - 1,000$ nm) ir muskovitui ($d - 0,997$ nm) būdingų difrakcinių maksimumų (kiti uždengiami plataus ir ryškaus išplaukusio bukio 18° – 26° difrakcijos kampo ribose).

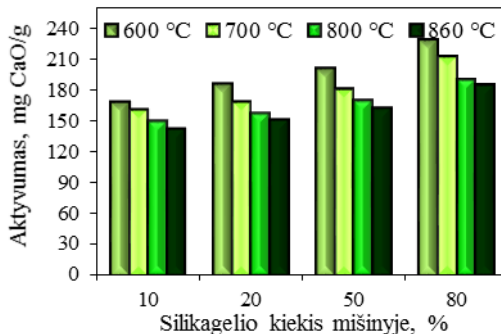
730 °C temperatūroje išdegto molio bandinio su 10 % silikagelio priedu RSDA analizė parodė (3.14 pav., b, 1 kr.), kad CaF₂ būdingų difrakcinių maksimumų intensyvumai nežymiai padidėja, o kalcitą ir dolomitą apibūdinančių smailių intensyvumai, dėl vykstančio intensyvesnio dekarbonizacijos proceso, sumažėja. Pastebėta, kad mišinyje esant 20 % silikagelio priedui, pastariesiems junginiams būdingi difrakciniai maksimumai nebeidentifikuoti, o CaF₂ priskiriamų smailių intensyvumas išauga 2 kartus (3.14 pav., b, 2 kr.) lyginant su 600 °C temperatūroje degto tokios pat sudėties mišinio RSDA. Intensyviausi CaF₂ būdingi difrakciniai maksimumai, kaip ir mišinių degimo 600 °C metu (3.14 pav., a), matomi mišinių su 50 % silikagelio priedu degimo produkto rentgenogramoje (3.14 pav., b, 3 kr.). Pažymėtina, kad kompozito su 80 % silikagelio priedu degimo 730 °C temperatūroje metu jau prasideda mulito susidarymo procesas, nes degimo produkto rentgenogramoje identifikuoti pagrindiniai difrakciniai maksimumai būdingi šiam junginiui ($d - 0,540; 0,342; 0,340; 0,220$ nm ir kt.) (3.14 pav., b, 4 kr.). Tikėtina, kad dėl mišinyje nepakankamo karbonatų kiekio, galinčio dalyvauti fluoro jonų neutralizavimo reakcijoje susidarant CaF₂, degto mišinio su 80 % silikagelio RSDA kreivėje (3.14 pav., b, 4 kr.) užfiksuotos mažo intensyvumo minėtam junginiui būdingos difrakcinės smailės. Tai paaiškina žymų fluoro jonų koncentracijos sumažėjimą mišinyje po terminio apdorojimo 730 °C temperatūroje.

Apibendrinant tyrimų rezultatus galima teigti, kad 10–80 % silikagelio priedas didina termiškai apdorotų Šaltiškių molio mišinių pucolaninį aktyvumą, tačiau didėjant degimo temperatūrai nuo 600 iki 730 °C, pucolaninis aktyvumas mažėja. Pažymėtina, kad mišinius degant 1 h 600 °C temperatūroje, degimo produktuose lieka visas su silikageliu įmaišytas fluoridų kiekis, tačiau tik dalis jų yra sujungiami į CaF₂. Degant mišinius 730 °C temperatūroje, degimo produktuose fluoro jonų kiekis sumažėja ir nėra išvengiama aplinkos taršos.

3.3.2. Molio iš Dukstynos telkinio ir silikagelio mišinių pucolaninis aktyvumas

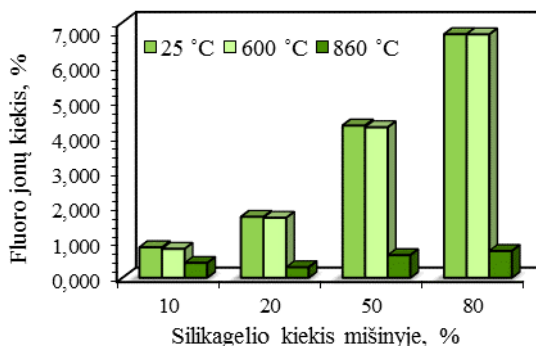
Degimo temperatūros ir silikagelio kiekio (10, 20, 50 ir 80 %) įtaka molio iš Dukstynos telkinio pucolaniniam aktyvumui buvo įvertinta suformuotus bandinius išdegus 1 h 600, 700, 800 ir 860 °C temperatūroje.

Nustatyta, kad termiškai apdorotų molio iš Dukstynos telkinio ir silikagelio mišinių, kuriuose silikagelio kiekis sudaro nuo 10 iki 80 %, pucolaninis aktyvumas (3.15 pav.), kaip ir Šaltiškių molio–silikagelio mišinių atveju, didėja. 600 °C temperatūroje degto mišinio su 10 % silikagelio priedu pucolaninis aktyvumas (168 mg CaO/g) (3.15 pav.) 7 % didesnis negu degto Dukstynos molio be priedo (3.5 pav., b). Mišinyje esant 20, 50 ir 80 % silikagelio priedo kiekiui, degimo produktų gebėjimas sujungti CaO didėja nuo 186 iki 228 mg CaO/g. Tačiau nepriklausomai nuo priedo kiekio, bandinių pucolaninis aktyvumas mažėja (iki 1,3 karto), degant mišinius aukštesnėje, nei 600 °C temperatūroje.



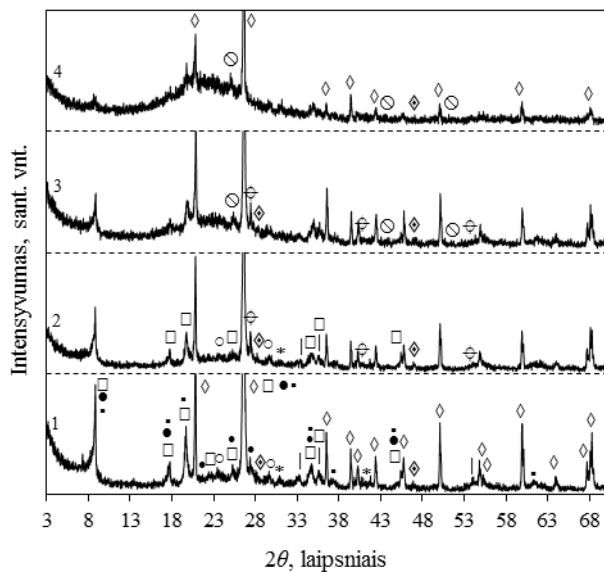
3.15 pav. Termiškai apdorotų Dukstynos molio–silikagelio mišinių, kuriuose silikagelis sudaro 10, 20, 50 ir 80 %, pucolaninis aktyvumas

Toliau ištirta F⁻ jonų koncentracija degtuose Dukstynos molio su silikageliu mišiniuose ir įvertintas gautų duomenų patikimumas (2 priedas; 3.16 pav.). Nustatyta, kad 600 °C temperatūroje degtuose mišiniuose, kuriuose silikagelio kiekis kinta nuo 10 iki 80 %, apskaičiuotas vidutinis F⁻ jonų kiekis nedaug skiriasi (0,044–0,004 %) nuo pradiniuose mišiniuose esančio F⁻ jonų kiekio. Tačiau didinant degimo temperatūrą iki 860 °C, fluoro jonų kiekis medžiagoje mažėja. Esant 10 % silikagelio priedui, mišiniuose po 1 h degimo 860 °C temperatūroje lieka 0,420 % fluoro jonų, kai 600 °C temperatūroje degtame bandinyje – 0,820 %. Mišinyje didėjant silikagelio kiekiui nuo 20 iki 80 %, fluoro jonų kiekis mišiniuose tesudaro 0,298–0,760 %, kai pradiniuose mišiniuose F⁻ jonų kiekis kito 1,728–6,912 % ribose. Vadinasi, degant molio iš Dukstynos telkinio su silikageliu mišinius aukštesnėje nei 600 °C temperatūroje, nėra išvengiama aplinkos taršos.

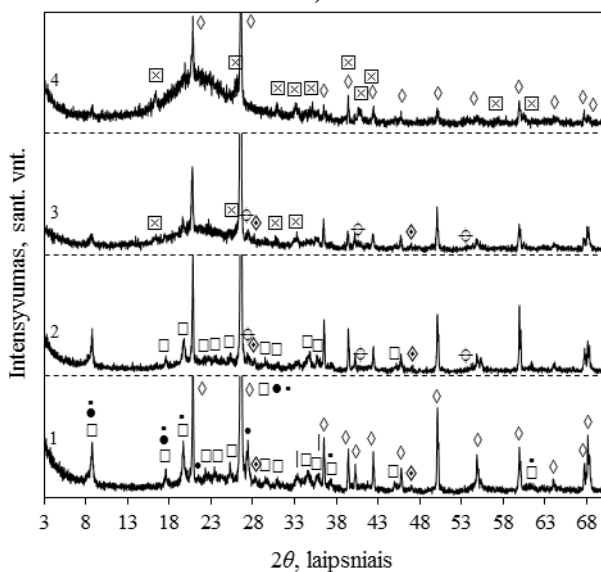


3.16 pav. Fluoro jonų kiekis (%) molio iš Dukstynos telkinio ir silikagelio mišiniuose, esant skirtingai degimo temperatūrai

Termiškai apdorotų molio iš Dukstynos telkinio su silikagelio priedu (10–80 %) mišinių mineralinė sudėtis charakterizuota kokybine RSDA (3.17 pav.).



a)



b)

3.17 pav. Dukstynos molio–silikagelio mišinių, termiškai apdorotų 600 °C (a) ir 860 °C (b) temperatūrose, RSDA kreivės, kai silikagelio kiekis mišinyje sudaro (%): 1 – 10; 2 – 20; 3 – 50; 4 – 80. Žymenys: ● – illitas; ■ – muskovitas; ◇ – kvarcas; ○ – kalcitas; * – dolomitas; • – feldšpatai; | – hematitas; □ – kalio aliumosilikatas; ◇ – kalcio fluoridas; ⊕ – magnio fluoridas; ⊠ – mulitas; ⊙ – aliuminio fluoridas

Nustatyta, kad 600 °C temperatūroje degto mišinio su 10 % silikagelio priedu rentgenogramoje (3.17 pav., a, 1 kr.), be labai mažo intensyvumo CaF₂ būdingų difrakcinių maksimumų identifikuoti (išskyrus kaolinitą) tie patys molio iš Dukstynos telkinio mineralai, t.y. kitų molio mineralų kristalinė struktūra nėra suardoma. Pažymėtina, kad mišinių su 50 ir 80 % silikagelio priedu degimo produktų rentgenogramose (3.17 pav., a, 3-4 kr.), priešingai nei Šaltiškių molio–silikagelio bandinių degimo produktuose (3.14 pav., a, 3-4 kr.), identifikuoti silikagelyje esančio AlF₃·3H₂O dehidracijos produktui AlF₃ (*d* – 0,352; 0,219; 0,176; 0,158 nm) charakteringi difrakciniai maksimumai.

860 °C temperatūroje degto molio su su 10 % silikagelio priedu mišinio RSDA kreivėje (3.17 pav., b, 1 kr.) matyti, kad molio mineralams ilitui ir muskovitui būdingų difrakcinių atspindžių intensyvumai sumažėja, t.y. vyksta dalinis šių mineralų suardymas. Mišinio su 50 ir 80 % silikagelio RSDA kreivėse (3.17 pav., b, 3-4 kr.) išnyksta AlF₃ charakteringos smailės bei susidaro mulitas, nes identifikuoti šiam junginiui būdingi difrakciniai maksimumai. Šio junginio susiformavimas mišinių degimo metu paaiškina bandinių pucolaninio aktyvumo sumažėjimą (3.15 pav.).

Esminį skirtumą tarp molio iš Dukstynos telkinio ir molio iš Šaltiškių telkinio mišinių su silikagelio priedu galima pamatyti, stebint fluoro jonų sujungimą į kalcio fluoridą mišinių terminio apdoravimo metu – mišinių degimo metu tik labai maža dalis fluoro jonų yra sujungiami į CaF₂. Tai patvirtina rentgenogramose identifikuotos labai mažo intensyvumo minėtam junginiui charakteringos difrakcinės smailės (3.17 pav., a, b, 1-4 kr.). Taigi galima teigti, kad terminio apdoravimo 600 °C temperatūroje metu tik dalis su 10–80 % silikagelio priedu į mišinius patekusių fluoridų yra sujungiami į CaF₂, o degant mišinius aukštesnėje temperatūroje – daugiau nei pusė šių fluoridų patenka į aplinką.

Apibendrinant 3.3.1.–3.3.2. skyrių tyrimų rezultatus galima teigti, kad degant molių iš Lietuvos telkinių ir silikagelio mišinius galima gauti medžiagas, pasižyminčias geru pucolaniniu aktyvumu. Geriausiomis pucolaninėmis savybėmis pasižymi molių iš Šaltiškių ir Dukstynos telkinių su silikageliu bandiniai degti 600 °C temperatūroje. Tai lemia keletas veiksnių: kaolinito struktūros suardymas ir perėjimas į amorfinį metakaolinitą; amorfinio silicio oksido kiekio padidinimas, įmaišius silikagelio; 600 °C temperatūroje nesusidaro mulitas. Kita vertus, bandinius (ypatingai bandinius su didesniu silikagelio priedo kiekiu) degant 600 °C temperatūroje, jų sudėtyje dar išlieka AlF₃ ir nesuskilusio kalcito, t.y. 600 °C temperatūra yra per žema, kad visas su silikageliu įmaišytas fluoras būtų sujungtas į termiškai stabilius junginius. Nors molio–silikagelio mišinių degimo aukštesnėje nei 600 °C temperatūroje metu nėra išvengiama aplinkos taršos, tačiau tikėtina, kad parinkus geriausios sudėties molio–silikagelio mišinį, fluoro jonai būtų sujungti į metalų fluoridus, o degimo produktas pasižymėtų geru pucolaniniu aktyvumu.

3.4. Modelinėje sistemoje karbonatai–silikagelis galimų fluoro jonų sujungimo į termiškai stabilius junginius reakcijų spontaniškumo įvertinimas 25–900 °C temperatūros intervale

3.3.1. ir 3.3.2. skyriuose atliktų tyrimų rezultatai parodė, kad didėjant silikagelio kiekiui mišiniuose ir didėjant mišinių degimo temperatūrai, fluoro jonų kiekis degimo

produktuose mažėja. F⁻ jonų sąveika galima su visais molyje esančiais katijonais: K⁺, Na⁺, Ca²⁺ ar Mg²⁺ ir kt., iš kurių, mažiausiu reaktyvumu (pagal reakcingumo eilę) pasižymi Ca²⁺ ir Mg²⁺ katijonai. Norint įrodyti, kad visi F⁻ jonai gali būti sujungti į termiškai stabilius junginius, buvo parinkta mažiausiai reaktingų metalų, t.y. kalcio ir magnio karbonatų–silikagelio modelinė sistema. Šioje sistemoje atlikti galimų hipotetinių reakcijų termodinaminių parametų skaičiavimai temperatūros intervale nuo 25 iki 900 °C. Skaičiavimams atlikti buvo panaudota reakcijos standartinio Gibso potencialo (Gibso energijos) reikšmė $\Delta_r G_T^0$ skirtingose temperatūrose ir absoliučiuųjų entropijų metodas.

3.2 lentelė. Termodinaminių parametų skaičiavimų pradiniai duomenys [144, 145]

Medžiagos	$\Delta H_{298}^{0,f}$, kJ·mol ⁻¹	S_{298}^0 , J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹	c_p , J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹
AlF ₃ ·3H ₂ O	-2297,4	209,2	50,5
AlF ₃	-1510,42	66,48	75,10
AlF ₂ ↑	-732,2	263,17	0
AlF↑	-258,2	215	31,9
γ-Al ₂ O ₃	-1656,8	59,8	0
CaCO ₃	-1206,83	91,71	83,47
CaMg(CO ₃) ₂	-2326,3	155,18	159,17
CaO	-635,09	38,07	42,05
CO ₂ ↑	-393,51	213,66	37,11
CaF ₂	-1220,89	68,45	67,03
F ₂ ↑	0	202,67	31,30
HF↑	-273,3	173,67	29,14
H ₂ SiF ₆	-2331,3	190	94
H ₂ O↑	-241,81	188,72	33,61
H ₂ O	-285,83	69,95	75,30
MgCO ₃	-1095,85	65,10	76,11
MgO	-601,49	27,07	37,20
MgF ₂	-1124,2	57,2	61,6
O ₂ ↑	0	205,04	29,37
SiO ₂	-910,94	41,84	44,43
SiF ₄ ↑	-1614,94	282,38	73,64
SiF ₂ ↑	-587,8	256,8	0

Gibso potencialo pokytis reakcijų metu apskaičiuotas pagal 3.1 lygtį:

$$\Delta_r G_T^0 = \Delta_r H_T^0 - T \cdot \Delta_r S_T^0, \quad (3.1)$$

kur $\Delta_r H_T^0$ – reakcijos šiluma temperatūroje T; $\Delta_r S_T^0$ – entropės pokytis reakcijos metu temperatūroje T.

3.1 lygties nariai apskaičiuoti integruojant Kirchofo (3.2) ir entropės (3.3) priklausomybės nuo temperatūros lygtis:

$$\int_{\Delta_r H_{298}^0}^{\Delta_r H_T^0} d\Delta_r H_T^0 = \int_{298}^T \Delta_r c_p dT, \quad (3.2)$$

$$\int_{\Delta_r S_{298}^0}^{\Delta_r S_T^0} d\Delta_r S_T^0 = \int_{298}^T \frac{\Delta_r c_p}{T} dT, \quad (3.3)$$

Reakcijos šiluma $\Delta_r H_{298}^0$ apskaičiuota remiantis Heso dėsniumi (3.4), o šilumos talpos pokytis reakcijų metu $\Delta_r c_p$ apskaičiuotas pagal 3.5 lygtį:

$$\Delta_r H_{298}^0 = (\sum \Delta H_{298}^{0,f} \cdot n_i)_{prod.} - (\sum \Delta H_{298}^{0,f} \cdot n_i)_{reag.m.} \quad (3.4)$$

$$\Delta_r c_p = (\sum c_p \cdot n_i)_{prod.} - (\sum c_p \cdot n_i)_{reag.m.} \quad (3.5)$$

čia: $\Delta H_{298}^{0,f}$ – medžiagų susidarymo iš elementų šiluma prie 298 K temperatūros; n_i – reaguojančių medžiagų ir produktų stochiometriniai koeficientai.

Priėmus, kad Δc_p mažai priklauso nuo temperatūros, 3.2 lygties integruota forma tampa:

$$\Delta_r H_T^0 = \Delta_r H_{298}^0 + \Delta_r c_p (T - 298). \quad (3.6)$$

Analogiškai, entropijų pokyčio 3.3 lygties integruota forma, kai $\Delta_r c_p \approx const$, yra lygi 3.7 lygčiai:

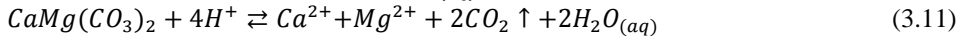
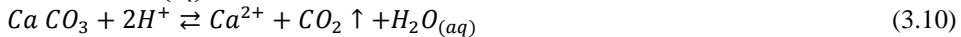
$$\Delta_r S_T^0 = \Delta_r S_{298}^0 + \Delta_r c_p \cdot \ln \frac{T}{298}. \quad (3.7)$$

3.7 lygtyje reakcijos entropės pokytis $\Delta_r S_{298}^0$ apskaičiuotas pagal 3.8 lygtį, kur S_{298}^0 yra reaguojančių medžiagų ir susidariusių produktų entropijų vertės 298 K temperatūroje:

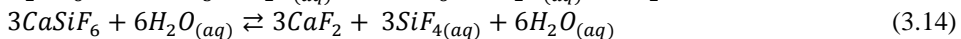
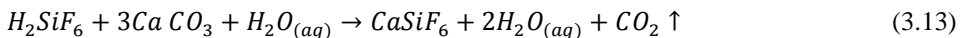
$$\Delta_r S_{298}^0 = (\sum S_{298}^0 \cdot n_i)_{prod.} - (\sum S_{298}^0 \cdot n_i)_{reag.m.} \quad (3.8)$$

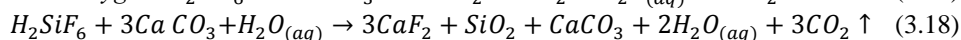
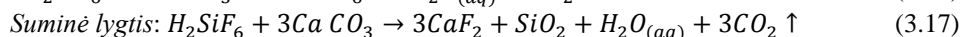
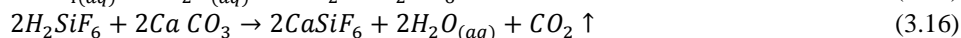
Termodinaminių parametrų skaičiavimams naudotos reaguojančių medžiagų ir produktų susidarymo iš elementų entalpijos ($\Delta H_{298}^{0,f}$), entropės (S_{298}^0) ir vidutinės molinės šilumos talpos (c_p) vertės pateiktos 3.2 lentelėje [143, 144], o skaičiavimų duomenys pateikti 3 priedo 1–5 lentelėse.

Kadangi AlF_3 gamybos technologinio proceso metu yra vykdoma heksafluorsilicio rūgšties neutralizacija aliuminio hidroksidu, todėl susidariusios atliekos struktūra ir sudėtis priklauso ne tik nuo AlF_3 gamybos reakcijos temperatūros ir trukmės, reagentų koncentracijos ir grynumo, bet ir nuo susidariusio silikagelio plovimo proceso. Taigi, silikagelio sudėtyje be pagrindinės $AlF_3 \cdot 3H_2O$ priemaišos (3.9 pav., a, 1 kr.), gali būti H_2SiF_6 rūgšties likučių. Vadinasi, ruošiant karbonatų (kalcito ir dolomito) ir silikagelio suspensiją, H_2SiF_6 disocijuoja į H^+ ir SiF_6^- jonus (3.9 lygtis) [146]. Esant rūgštinei terpei (pH=2,70), dalis karbonatų sureaguoja (3.10, 3.11 lygtys).



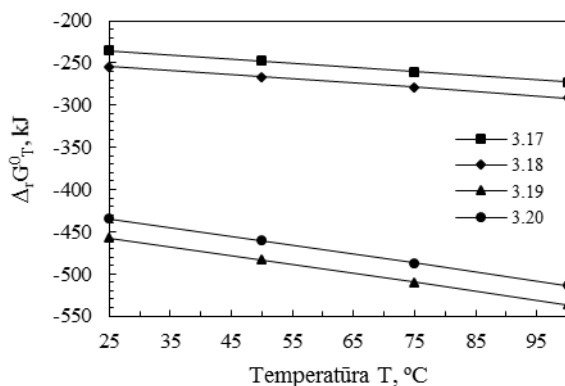
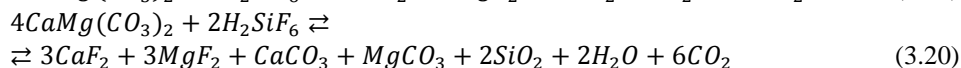
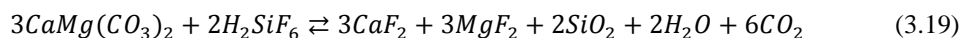
Kaip matyti iš 3.9–3.12 hipotetinių reakcijos lygčių, komponentų sumaišymo vandeninėje suspensijoje metu, susidaro $CaSiF_6$ (3.12 lygtis). Pažymėtina, kad H_2SiF_6 sąveikos su $CaCO_3$ metu susidaręs $CaSiF_6$ (3.13 lygtis) [147] nėra stabilus ir skyla į CaF_2 bei SiF_4 rūgštį (3.14 lygtis). Pastarojo junginio hidrolizės metu susiformuoja silicio dioksidas ir susidaro heksafluorsilicio rūgštis, kuri vėl dalyvauja reakcijoje su $CaCO_3$ (3.15, 3.16 lygtys). Taigi, galutinis heksafluorsilicio rūgšties sąveikos su kalcitu vandeninėje terpėje produktas yra kalcio fluoridas (3.17 lygtis). Tačiau dėl riboto kalcito tirpumo (0,0014 g/100 ml H_2O), H_2SiF_6 sąveika su $CaCO_3$ gali vykti pagal 3.18 lygtį.





Atlikti heksafluosilicio rūgšties reakcijos su kalcitu 3.17 lygties termodinaminių parametrų skaičiavimo rezultatai parodė (3.18 pav.), kad 25–100 °C temperatūros intervale $\Delta_r G_T^0$ vertės mažėja nuo -253,09 iki -272,83 kJ. Vadinasi, minėta sąveika yra galima ir reakcijos spontaniškumas didėja, didėjant temperatūrai iki 100 °C. Pastebėta, kad pagal 3.18 lygtį apskaičiuotas reakcijos Gibso energijos pokyčių vertės yra mažesnės (-253,90 – -291,67 kJ) nei pagal 3.17 lygties, todėl labiau tikėtina, kad 25–100 °C temperatūros intervale kalcito sąveikos su heksafluosilicio rūgštimi metu liks nesureagavusio CaCO_3 .

Hipotetinė sąveika tarp dolomito ir heksafluosilicio rūgšties gali būti išreiškiamą pagal 3.19 ir 3.20 reakcijos lygtis. Apskaičiuota, kad 3.19 reakcijos lygtis termodinaminiu požiūriu yra galima, nes didėjant temperatūrai, reakcijos Gibso energijos pokyčių vertės mažėja ja nuo -457,38 iki -536,75 kJ (3.18 pav.). Sąveika pagal 3.20 reakcijos lygtį taip pat gali vykti spontaniškai, nes apskaičiuotos reakcijos Gibso potencialo pokyčio vertės mažėja nuo -434,25 iki -513,74 kJ, didėjant temperatūrai nuo 25 iki 100 °C.



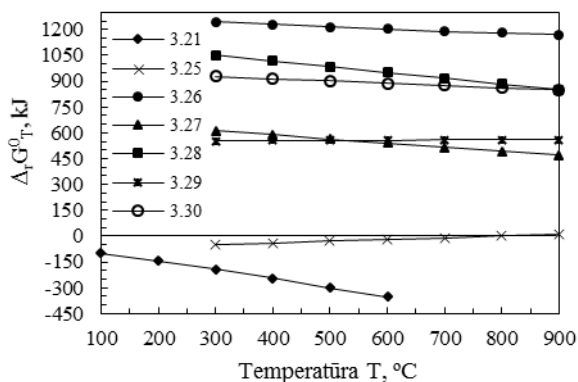
3.18 pav. Temperatūros įtaka 3.17-3.20 reakcijų Gibso energijos pokyčiui

Pažymėtina, kad pagal 3.9–3.20 reakcijų mechanizmą, mišinio komponentų sumaišymo ir suformuotų granulių džiovavimo 100 °C temperatūroje metu į CaF_2 ar MgF_2 gali būti sujungiami fluoro jonai esantys vandenyje tirpių rūgščių sudėtyje. Tuo tarpu su silikageliu įmaišyti fluoro jonai esantys $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ sudėtyje, dėl mažo šio junginio tirpumo (0,5 g/100 ml H_2O), galėtų būti sujungiami tik karbonatų-silikagelio mišinio terminio apdorojimo 100–600 °C temperatūroje metu, nes minėtame temperatūrų intervale vyksta dehidratacijos ir dehidratacijos produkto pirohidrolizės procesai (3.21–3.24 lygtys) [148]. Pažymėtina, kad $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ dehidratacija vyksta

dviem etapais. Pirmojo etapo metu, 120–220 °C temperatūros intervale, dehidracijos procesas vyksta labai greitai ir minėtasis junginys netenka 2,5 mol chemiškai sujungto vandens (3.22 lygtis). Tuo tarpu 0,5 mol H₂O yra netenkama 220–548 °C temperatūros intervale (3.23 lygtis). Mokslininkai pabrėžia [148], kad AlF₃·3H₂O antrojo dehidracijos etapo metu, pasiekus aukštesnę nei 300 °C temperatūrą, vyksta pirohidrolizės procesas: reakcijos aplinkoje esant vandens garų, AlF₃ skyla susidarant HF dujoms (3.24 lygtis). Intensyvus pirohidrolizės procesas vyksta aukštesnėje nei 500 °C temperatūroje.



Remiantis AlF₃·3H₂O dehidracijos proceso (3.21 lygtis) termodinaminių parametrų skaičiavimų rezultatais (3.19 pav.) matyti, kad 100–600 °C temperatūros intervale reakcijos Gibso energijos pokyčio vertės yra neigiamos ir reakcijos spontaniškumas didėja ($\Delta_r G_T^0$ mažėja nuo -97,49 iki -353,69 kJ), didėjant temperatūrai. Kita vertus, apskaičiuotos hipotetinės aliuminio trifluorido pirohidrolizės metu susidariusio HF reakcijos su SiO₂ (3.25 lygtis) termodinaminių parametrų vertės rodo, kad 300 – 600 °C temperatūros intervale gali susidaryti SiF₄. Didėjant degimo temperatūrai, didėja reakcijos $\Delta_r G_T^0$ vertės nuo -48,61 iki -20,24 kJ (3.19 pav.), t.y. reakcijos spontaniškumas mažėja. Esant aukštesnei terminio apdorojimo temperatūrai, pastaroji sąveika yra mažai tikėtina.



3.19 pav. Temperatūros įtaka 3.21 ir 3.25-3.30 reakcijų Gibso energijos pokyčiui

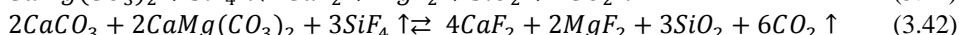
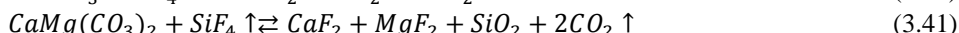
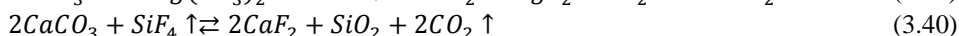
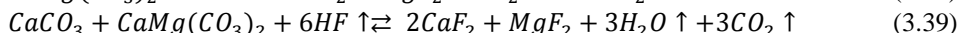
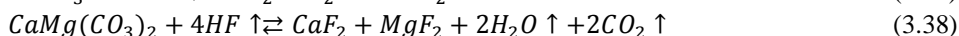
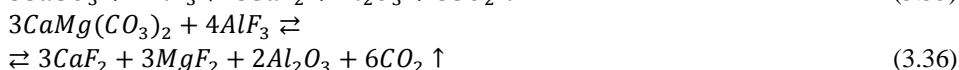
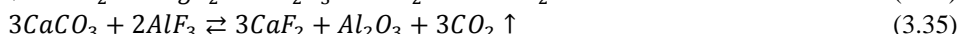
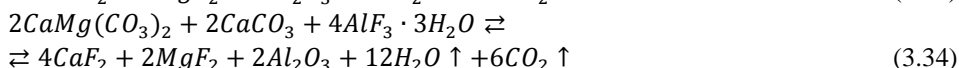
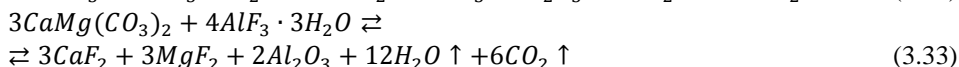
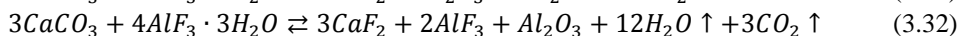
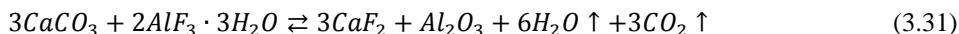
Kitame skaičiavimų etape buvo įvertintas susidariusių fluoro jonų turinčių produktų, pagal 3.21, 3.24 ir 3.25 reakcijų lygtis, terminis stabilumas 300–900 °C intervale. Galimos hipotetinės skilimo reakcijų lygtys yra:





Kaip matyti iš $\Delta_r G_T^0 = f(T)$ (3.19 pav.), pagal 3.26–3.28 reakcijų lygtis apskaičiuotos reakcijų Gibso energijos pokyčio vertės yra teigiamos ($\Delta_r G_T^0 > 471,91$ kJ). Vadinasi, AlF_3 esant inertinei ir oksidacinei aplinkai yra stabilus ir skilimo procesas termodinamiškai nėra galimas. Apskaičiuota, kad 300–900 °C temperatūros intervale 3.29 ir 3.30 reakcijos lygties Gibso energijos pokyčio vertės taip pat yra teigiamos ir kinta nuo 551,84 iki 929,89 kJ. Atsižvelgus į 3.26–3.30 lygčių termodinaminių parametrų skaičiavimo duomenis galima teigti, kad sistemoje nesant karbonatų ar pakankamam jų kiekiui, į aplinką skirtųsi HF ir SiF_4 dujos.

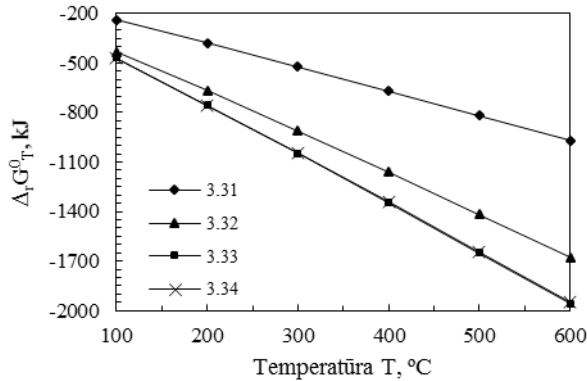
Norint įvertinti modelinėje sistemoje galimų reakcijų tarp CaCO_3 bei $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ir fluoro jonų turinčių junginių aukštesnėje temperatūroje vyksmo galimybes, buvo atlikti hipotetinių reakcijų termodinaminių parametrų skaičiavimai 100–900 °C temperatūros intervale. Metalų fluoridų susidarymo procesai gali būti aprašyti pagal 3.31–3.42 hipotetines reakcijų lygtis:



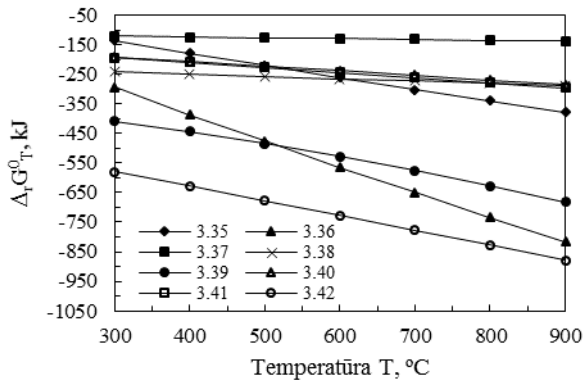
Pažymėtina, kad pagal 3.31–3.34 lygtis aprašytos reakcijos gali būti tiriamos 100–600 °C temperatūros intervale, nes šiame intervale įvyksta pilna $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ dehidracija iki AlF_3 . Tuo tarpu karbonatų sąveika su AlF_3 , $\text{HF} \uparrow$ ir $\text{SiF}_4 \uparrow$ gali vykti 300–900 °C temperatūroje.

Kaip matyti iš 3.20 paveiksle pateiktos temperatūros įtakos reakcijų Gibso potencialo pokyčiui, sąveikos tarp karbonatų ir $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (3.31–3.34 lygtys) spontaniškumas didėja, didėjant temperatūrai nuo 100 iki 600 °C. Kadangi pagal 3.32 reakcijos lygtį apskaičiuotos $\Delta_r G_T^0$ vertės (kinta nuo -433,62 iki -1676,16 kJ) yra mažesnės nei 3.31 lygties (kinta nuo -238,65 iki -968,79 kJ) temperatūros intervale nuo 100 iki 600 °C, todėl kalcito sąveikos su $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ spontaniškumas, degimo produktuose be CaF_2 ir Al_2O_3 susidarant AlF_3 , yra labiau tikėtinas. Tačiau šis reakcijos mechanizmas pasireiškia tuomet, kai CaCO_3 ir $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ stochiometrinis santykis yra lygus 3:4. Remiantis termodinaminių parametrų skaičiavimo rezultatais galima teigti, kad didžiausia fluoro jonų sujungimo į metalų fluoridus galimybė yra vykstant $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ sąveikai su dolomitu (3.33 lygtis) ($\Delta_r G_T^0$ kinta nuo -468,37 iki

-1956,64 kJ) arba esant dolomito ir kalcito mišiniui (3.34 lygtis) ($\Delta_r G_T^0$ kinta nuo -471,35 iki -1950,28 kJ).



3.20 pav. Temperatūros įtaka 3.31-3.34 reakcijų Gibso energijos pokyčiui



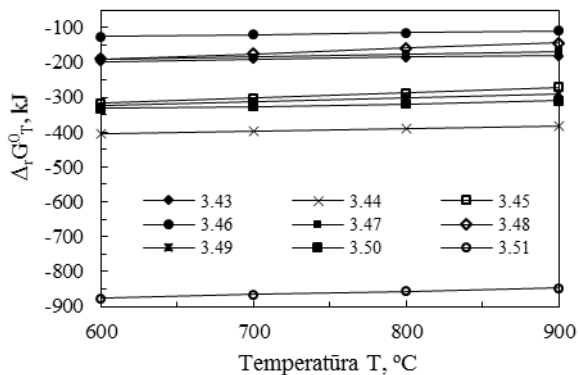
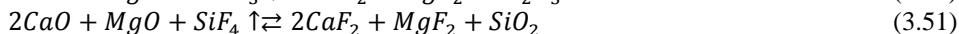
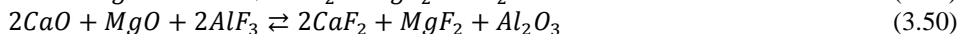
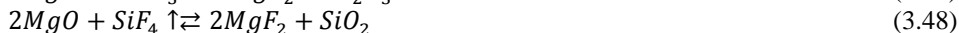
3.21 pav. Temperatūros įtaka 3.35-3.42 reakcijų Gibso energijos pokyčiui

Aptariant karbonatų sąveikas su AlF_3 (3.35 ir 3.36 lygtys) termodinaminių skaičiavimų rezultatus, galima pastebėti, kad tiriamajame 300–900 °C temperatūros intervale reakcijų Gibso potencialo pokyčio vertės taip pat mažėja, didinant mišinių terminio apdorojimo temperatūrą (3.21 pav.). Apskaičiuota, kad minėtų reakcijų $\Delta_r G_T^0$ vertės kinta -135,26 – -815,84 kJ intervale. Vadinasi, termodinaminiu požiūriu 3.35 ir 3.36 reakcijų spontaniškumo tikimybė yra didelė ir terminio apdorojimo metu, F^- jonai gali būti sujungti į kalcio ir magnio fluoridus.

Minėti metalų fluoridai taip pat gali susidaryti vykstant kalcito ar dolomito reakcijai su HF (3.37 ir 3.38 lygtys) (atitinkamai, $\Delta_r G_T^0$ kinta -120,59 iki -137,13 kJ ir nuo -241,82 iki -286,57 kJ). Pastebėta, kad pastarųjų reakcijų spontaniškumas nežymiai didėja, didėjant degimo temperatūrai nuo 300 iki 900 °C. Pažymėtina, kad reakcijoje su HF↑ dalyvaujant kalcitui ir dolomitui kartu, tikslinių produktų susidarymo tikimybė (3.39 lygtis) didėja, didėjant terminio apdorojimo temperatūrai nuo 300 iki 900 °C, o apskaičiuotos $\Delta_r G_T^0$ vertės tolygiai mažėja nuo -409,06 ir -681,56 kJ (3.21 pav.).

Pagal hipotetines 3.40–3.42 reakcijų lygtis apskaičiuotos Gibso energijos pokyčio vertės rodo, kad CaF_2 ir MgF_2 susidarymo reakcijos, sąveikaujant silicio tetrafluoridui su karbonatais, taip pat yra galimos (3.21 pav.). Apskaičiuota, kad 300–900 °C temperatūros intervale 3.40 ir 3.41 reakcijų vyksmo tikimybė yra panaši, o $\Delta_r G_T^0$ vertės mažėja nuo -192,72 iki -296,86 kJ. Tuo tarpu sąveikoje su $\text{SiF}_4 \uparrow$ dalyvaujant kalcitui ir dolomitui kartu (3.42 lygtis), fluoro jonų sujungimas į metalų fluoridus yra labiau tikėtinas ir reakcijos spontaniškumas didėja ($\Delta_r G_T^0$ mažėja nuo -579,43 iki -827,27 kJ) visame tiriamame temperatūros intervale.

Kita vertus, modelinės sistemos mišinius degant aukštesnėje nei 600 °C temperatūroje, vyksta dolomito ir kalcito dekarbonizacija ir sąveikoje su AlF_3 , $\text{HF} \uparrow$ ar $\text{SiF}_4 \uparrow$ gali dalyvauti MgO ir CaO . Todėl hipotetines reakcijas vykstančias 600–900 °C temperatūros intervale galima aprašyti pagal 3.43–3.51 lygtis:

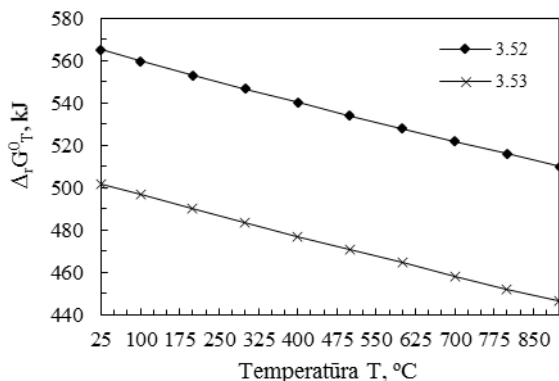


3.22 pav. Temperatūros įtaka 3.43-3.51 reakcijų Gibso energijos pokyčiui

Kaip matyti iš $\Delta_r G_T^0 = f(T)$ (3.22 pav.), pagal 3.43–3.51 reakcijų lygtis apskaičiuotos reakcijų Gibso energijos pokyčio vertės yra neigiamos, t.y. minėtos reakcijos termodinamiškai yra galimos, tačiau didėjant temperatūrai iki 900 °C, reakcijų spontaniškumas mažėja. Pažymėtina, kad CaO sąveikos su $\text{HF} \uparrow$, AlF_3 ir $\text{SiF}_4 \uparrow$ apskaičiuotos Gibso energijos pokyčio vertės yra mažesnės nei su MgO (3.22 pav.), todėl galima teigti, kad 600–900 °C temperatūros intervale CaF_2 susidarymo tikimybė yra didesnė. Pastebėta, kad minėtame temperatūros intervale 3.43–3.45 hipotetinių reakcijų apskaičiuotos Gibso energijos pokyčio vertės taip pat yra mažesnės nei reakcijų su CaCO_3 (3.35, 3.37, 3.40 lygtys), todėl aukštesnėse temperatūrose fluoro jonų sujungimo į stabilius junginius tikimybė didėja. Kita vertus, sąveikoje su minėtais fluoridais kartu dalyvaujant kalcio ir magnio oksidams, fluoro jonų sujungimo

tikimybė didėja. Tačiau didėjant degimo temperatūrai nuo 600 iki 900 °C, 3.49–3.51 reakcijų Gibso energijos pokyčio vertės kinta -876,07 – -290,02 kJ.

Norint termodinamiškai patvirtinti, kad tiriamajame temperatūrų intervale (25–900 °C) susidarę CaF₂ ir MgF₂ junginiai yra termiškai stabilūs buvo įvertinta hipotetinių 3.52 ir 3.53 reakcijų spontaniškumo galimybė (3.32 pav.).

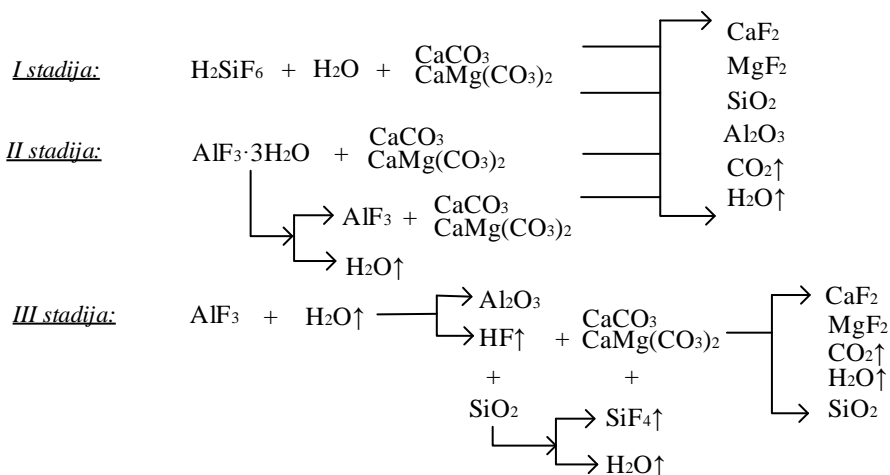


3.23 pav. Temperatūros įtaka 3.52 ir 3.53 reakcijų Gibso energijos pokyčiui

3.52 ir 3.53 reakcijų termodinaminių parametrų skaičiavimo rezultatai parodė, kad CaF₂ ir MgF₂ skilimo reakcijos nėra galimos, nes tiriamajame temperatūros intervale Δ_rG_T⁰ vertės yra didesnės už 440 kJ (3.23 pav.). Vadinas, 25–900 °C temperatūros intervale kalcio ir magnio fluoridai yra termiškai stabilūs junginiai.

Apibendrinus visų termodinamiškai apskaičiuotų hipotetinių reakcijų lygčių vyksmo tikimybės modelinėje sistemoje, galima sudaryti silikagelyje esančių komponentų stabilumo ir jų skilimo produktų sąveikos su karbonatais labiausiai tikėtinių procesų schemą (3.24 pav.).

Remiantis skaičiavimų rezultatais, heksafluosilicio rūgšties sudėtyje esančių F⁻ jonų sujungimas į termiškai stabilius junginius prasideda I stadijos metu, t.y. karbonatų ir silikagelio suspensijos ruošimo metu. Tikėtinos aliuminio trifluorido trihidrato ir aliuminio trifluorido hipotetinės reakcijos su karbonatais pateikiamos skirtingose stadijose (II ir III stadija), nes minėtų junginių dehidracijos ir pirohidrolizės procesai aukštesnėje nei 300 °C temperatūroje vyksta lygiagrečiai. Hipotetiškai, aliuminio trifluorido trihidratas reaguoja su kalcitu ir dolomitu, kurių metu susidaro CaF₂ ir MgF₂ (II stadijoje; 100–600 °C). Šiame temperatūros intervale taip pat vyksta pakopinė AlF₃·nH₂O dehidracija. Dehidracijos produktas – AlF₃ gali dalyvauti sąveikoje su karbonatais, kurios metu fluoro jonai sujungiami į metalų fluoridus (II stadija) arba gali skilti vykstant pirohidrolizės procesui (III stadija; > 300 °C). Pastarosios reakcijos metu susidaręs HF gali reaguoti su sistemoje esančiu silicio dioksidu susidarant lakiam silicio tetrafluoridui arba dalyvauti reakcijoje su karbonatais sudarant kalcio ir magnio fluoridus. SiF₄ sudėtyje esantys fluoro jonai taip pat gali reaguoti su kalcitu ir dolomitu, ko pasėkoje jie yra sujungiami į metalų fluoridus.



3.24 pav. Silikagelyje esančių komponentų stabilumo ir jų skilimo produktų sąveikos su karbonatais schema

Taigi, remiantis hipotetinių reakcijų termodinaminių parametru skaičiavimų rezultatais galima teigti, kad modelinės sistemos karbonatai–silikagelis ruošimo, džiovavimo (100 °C) bei degimo iki 900 °C metu fluoro jonai yra sujungiami į CaF_2 ir MgF_2 . Pažymėtina, kad termiškai stabilūs metalų fluoridai gali susidaryti tik sistemoje esant pakankamam karbonatų kiekiui, nes priešingu atveju, į aplinką skirsis HF ir SiF_4 dujos.

Įvertinus modelinėje sistemoje atliktų termodinaminių parametru skaičiavimų rezultatus, kitame tyrimų etape atlikti geriausios molio ir silikagelio mišinio sudėties skaičiavimai, kad su silikageliu įmaišyti fluoridai būtų sujungti į stabilius junginius mišinių terminio apdorojimo metu ir tuo pačiu būtų susintetinta dideliu pucolaniniu aktyvumu pasižyminti medžiaga.

3.5. Šaltiškių ir Dukstynos telkinių molio su silikageliu mišinių geriausios sudėties parinkimas

Skaičiavimai remiasi nuostata, kad molio–silikagelio mišinių degimo metu bus išvengta lakių fluoro jonų turinčių junginių išmetimo į atmosferą, jeigu fluoro jonai bus sujungiami į šarminių ar žemių šarminių metalų fluoridus. F^- jonų sąveika galima su molyje esančiais kalio, natrio, magnio ar kalcio oksidais. Kaip parodė tyrimų rezultatai, molio–silikagelio mišinių degimas turi būti vykdomas kuo žemesnėje temperatūroje (600–700 °C), nes didinant temperatūrą, mažėja mišinių pucolaninis aktyvumas. Šios temperatūros ribose daugelis molio mineralų netenka vandens, tačiau tik vienintelis kaolinitas pereina į amorfinį junginį – metakaolinitą. Kiti dehidratuoti molio mineralai išlieka kristaliniai. Tikimybė yra maža, kad visi degimo metu susidarydę naujadarai galės dalyvauti sąveikoje su fluoro jonų turinčiais junginiais. Remiantis tiriamųjų mišinių degimo skirtingoje temperatūroje RSDA analize (3.3.1.–3.3.2. sk.) nustatyta, kad su silikagelio priedu įmaišyti fluoro jonai mišinių terminio apdorojimo metu pagrįdai yra sujungiami į CaF_2 , todėl F^- jonų sujungimo į fluoridus skaičiavimams atlikti buvo pasirinktas kalcio oksidas. Atlikus skaičiavimus ir

nustačius, kad molyje esančio CaO neužtenka su silikageliu į mišinį patenkusiems F⁻ jonams sujungti, likusiems fluoro jonams neutralizuoti į mišinius papildomai buvo pridėta klinties. Apskaičiuotas pridėdamos klinties kiekis toks, kad visi fluoro jonai būtų sujungti į CaF₂.

Klintis kaip CaO šaltinis pasirinkta dėl to, kad tai pigi ir plačiai paplitusi žaliava, naudojama daugelyje gamybų (cemento, statybinių kalkių, sausųjų mišinių ir t.t.). Be to, degtame mišinyje liekant laisvojo CaO (neatmetama galimybė, kad fluoras gali būti sujungiamas ir į kitų šarminių metalų ar žemių šarminių metalų fluoridus), dėl žemos degimo temperatūros CaO hidratacijos reakcija vyksta greitai ir CaO virsmas į Ca(OH)₂ nėra žalingas cemento akmens matricos stabilumui. Portlanditas yra įprastinis cemento hidratas ir gali dalyvauti pucolaninėje reakcijoje. Degto mišinio sudėtyje likus degimo metu nesuskilusios klinties, ji taip pat nepablogintų portlandcemenčio savybių, nes pramoninio portlandcemenčio gamyboje naudojamas klinties priedas.

Iš 3.3 lentelės duomenų matyti, kad Šaltiškių molio–silikagelio sistemoje su 50 ir 80 % silikagelio įmaišytiems F⁻ jonams (4,320 ir 6,912 %) sujungti į CaF₂ reikia, atitinkamai, 6,376 ir 10,201 % CaO. Apskaičiuota, kad su molio į sistemą įmaišyto CaO (5,048 ir 2,019 %) nepakanka fluoro jonams pilnai sujungti ir reikalingas papildomas, atitinkamai, 1,327 bei 8,182 % kalcio oksido šaltinis. Sistemoje esant 10 ir 20 % silikagelio, CaO yra pakankamai, kad su silikageliu patekę 0,864 ir 1,728 % fluoro jonų būtų sujungti į CaF₂. Didžiausias silikagelio kiekis mišinyje, kuriam esant visi F⁻ jonai būtų sujungti į CaF₂, papildomai nepridedant CaO, yra 40 %.

3.3 lentelė. Molio iš Šaltiškių ir Dukstynos telkinių ir silikagelio mišinių geriausios sudėties parinkimas*

	Mišinio sudėtis, %		F ⁻ jonų kiekis įmaišytas su silikageliu, %	CaO kiekis, reikalingas F ⁻ jonams sujungti, %	CaO kiekis įmaišytas su molio, %	Reikalingas papildomas CaO kiekis, %
	Molis	Silikagelis				
Šaltiškių molis	90	10	0,864	1,275	9,087	-
	80	20	1,728	2,550	8,077	-
	60	40	3,456	5,101	6,058	-
	50	50	4,320	6,376	5,048	1,327
	20	80	6,912	10,201	2,019	8,182
Dukstynos molis	95	5	0,432	1,275	0,836	-
	90	10	0,864	2,550	0,792	0,483
	80	20	1,728	5,101	0,704	1,847
	50	50	4,320	6,376	0,440	5,936
	20	80	6,912	10,201	0,176	10,025

*skaičiavimai atlikti įvertinus junginių molines mases ir po to atlikus perskaičiavimus į masės procentus

Visiškai kitokia situacija yra atlikus skaičiavimus esant skirtingoms molio iš Dukstynos telkinio su silikageliu mišinių sudėtims. Kaip matyti iš 3.3 lentelėje pateiktų skaičiavimo rezultatų, tik su 5 % silikagelio į sistemą patekusius 0,432 % F⁻ jonus gali sujungti 95 % molyje esantis 0,836 % CaO. Visais kitais atvejais, mišiniuose didėjant silikagelio kiekiui nuo 10 iki 80 %, reikalingas papildomas CaO šaltinis, atitinkamai, nuo 0,483 iki 10,025 %.

Pateikti skaičiavimai rodo, kad fluoro jonų kiekio sumažėjimas 730 °C temperatūroje išdegtuose Šaltiškių molio mišiniuose su 50 ir 80 % silikagelio (3.14 pav., a) matomai yra susijęs su nepakankamu CaO kiekiu pradiniam mišinyje.

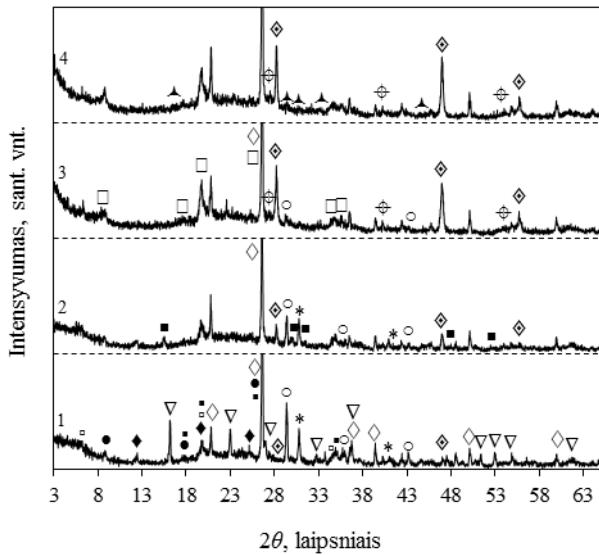
Norint, kad minėtos sudėties molio iš Šaltiškių telkinio su silikageliu mišinių degimo metu fluoridai nepatektų į aplinką, būtinas papildomas CaO kiekis. Tuo tarpu, molio iš Dukstynos telkinio su silikageliu mišiniuose papildomas CaO kiekis būtinas visais tirtais atvejais.

3.6. Parinktos sudėties mišinių pucolaninis aktyvumas

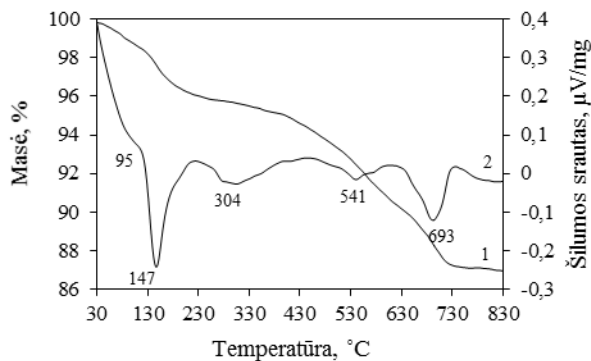
3.6.1. Molio iš Šaltiškių telkinio su 40 % silikagelio priedu mišinio (ŠS) pucolaninis aktyvumas

Norint išsiaiškinti molio ir silikagelio mišinio degimo metu vykstančių sąveikų mechanizmą šiame tyrimų etape buvo paruoštas molio iš Šaltiškių telkinio ir 40 % silikagelio priedo mišinys (ŠS). Šios sudėties mišinyje esantis silikagelio kiekis yra didžiausias, kuriam esant visi fluoro jonai būtų sujungti į metalų fluoridus be papildomai įmaišomų kitų komponentų ir išvengta fluoro patekimo į aplinką. Atsižvelgus į 3.1.1., 3.2. ir 3.3.1. skyriuje gautus tyrimų rezultatus (mišinių degimas aukštesnėje nei 700 °C temperatūroje nėra tikslingas dėl fluoridų patekimo į aplinką ir mišinių pucolaninio aktyvumo sumažėjimo) bandiniai, suformuoti iš molio su 40 % silikagelio priedo buvo degti 1 h 600 ir 700 °C temperatūroje. Papildomai buvo ištirta, kokie procesai gali vykti ir ŠS mišinio komponentų sumaišymo (25 °C) ir džiovavimo metu (100 °C).

RSDA rezultatai parodė, kad molio iš Šaltiškių telkinio su 40 % silikagelio priedu pradiniam mišinyje ($V/K=0,58$) yra aliuminio trifluorido trihidrato, nes kreivėje (3.25 pav., 1 kr.) identifikuoti intensyvūs šiam junginiui bei kalcitui ir dolomitui būdingi difrakciniai maksimumai. Nors RSDA kreivėje matomos ypatingai mažo intensyvumo CaF₂ smailės, tačiau komponentų pradinės sąveikos metu, t.y. į molio pulpą įmaišius silikagelį, yra galimas CaF₂ susidarymas. Kiek intensyvesnis fluoro jonų sujungimas į CaF₂ vyksta ŠS mišinio džiovavimo 100 °C temperatūroje metu, nes kreivėje matomas CaF₂ būdingų difrakcinių smailių intensyvumų padidėjimas (3.25 pav., 2 kr.). Be to, RSDA kreivėje išnyksta AlF₃·3H₂O būdingos difrakcinės smailės, tačiau identifikuoti aliuminio fluorida hidroksido hidratui (Al(OH)_{2,76}F_{3,24}·H₂O) priskirtini pagrindiniai tarpplotūminiai atstumai d – 0,569; 0,297; 0,189; 0,174 nm.



3.25 pav. Molio iš Šaltiškių telkinio su 40 % silikagelio priedu mišinio, termiškai apdoroto skirtingose temperatūrose, RSDA kreivės: 1 – džiovinto 25 °C; 2 – džiovinto 100 °C; 3 – degto 600 °C; 4 – degto 700 °C. Žymenys: ● – illitas; ■ – muskovitas; □ – chloritas; ◆ – kaolinitas; ▽ – aliuminio frifluorido trihidratas; ◇ – kvarcas; ○ – kalcitas; * – dolomitas; ■ – aliuminio fluorido hidroksido hidratas; □ – kalio aliumosilikatas; ◇ – kalcio fluoridas; ⊕ – magnio fluoridas; ▲ – kalcio silikatas



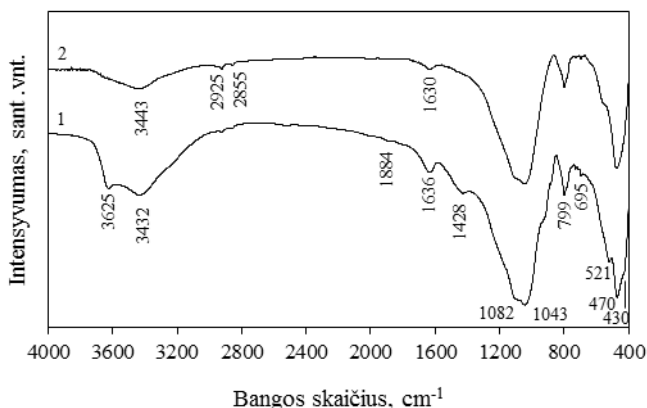
3.26 pav. Molio iš Šaltiškių telkinio su 40 % silikagelio priedu mišinio, džiovinto 100 °C temperatūroje, VTA kreivės: 1 – TG; 2 – DSK

Atlikus paruošto mišinio VTA analizę pastebėta, kad DSK kreivėje matomas ryškus endoterminis efektas 147 °C temperatūroje priskiriamas kristalinio vandens pasišalinimui iš aliuminio fluorido hidroksido hidrato (3.26 pav., 2 kr.). Kiti užfiksuoti endoterminiai efektai 265–315 °C bei 520–570 °C temperatūros intervaluose susiję su pakopine silikagelio struktūroje esančio kristalinio vandens dehidratacija. Tuo tarpu endoterminis efektas užfiksuotas ~ 693 °C temperatūroje apibūdina mišinyje esančių karbonatų skilimą. Galima daryti prielaidą, kad numatyta 700 °C molio iš

Šaltiškių telkinio su 40 % silikagelio priedu mišinio degimo temperatūra yra pakankama, kad mišinio terminio apdorojimo metu susidarys reikiamas kiekis kalcio oksido, galinčio sujungti visus fluoro jonus į kalcio fluoridą. Nustatyta, kad 30–830 °C temperatūros intervale bandinys netenka 12,90 % masės.

Sekančiame tyrimų etape buvo ištirta temperatūros (600 ir 700 °C) įtaka molio iš Šaltiškių telkinio ir 40 % silikagelio priedo mišinio pucolaniniam aktyvumui. Kaip ir termiškai apdorotų Šaltiškių molio su silikageliu mišinių atveju (3.3.1. sk.), pastebėta ta pati pucolaninio aktyvumo mažėjimo tendencija didėjant degimo temperatūrai. Nustatyta, kad 600 °C temperatūroje termiškai apdoroto molio iš Šaltiškių telkinio su 40 % silikageliu mišinio pucolaninis aktyvumas yra 192 mg CaO/g, o 700 °C temperatūroje degto mišinio gebėjimas sujungti CaO iš skystosios terpės sumažėja ir yra lygus 179 mg CaO/g.

Nustatyta, kad po mišinio terminio apdorojimo 600 °C temperatūroje, degimo produkte lieka 3,450 % F⁻ jonų. Išdegus mišinį 700 °C temperatūroje, gautame produkte F⁻ jonų koncentracija sudaro 3,447 %, t.y. nustatytas beveik visas į sistemą pridėtas F⁻ jonų kiekis (3.3 lent.). Matomas labai nežymus abiejų bandinių fluoro jonų koncentracijos skirtumas (0,006–0,009 %) nuo į mišinį su silikagelio priedu įmaišyto fluoro jonų kiekio. Šis kiekis yra labai artimas matavimo paklaidų ribai. Pažymėtina tai, kad fluoro jonų sujungimas intensyvėja, didinant mišinio degimo temperatūrą iki 700 °C, nes RSDA kreivėse išnyksta kalcitui būdingi difrakciniai maksimumai bei stebimas ryškus CaF₂ būdingų smailių intensyvumų padidėjimas (3.25 pav., 3-4 kr.). Be to, rentgenogramoje identifikuoti MgF₂ būdingi mažo intensyvumo difrakciniai atspindžiai (*d* – 0,326; 0,223; 0,171 nm) leidžia teigti, kad dolomito skilimo metu susidaręs MgO taip pat dalyvauja reakcijoje su fluoro jonais. ŠS mišnio degimo 700 °C temperatūroje metu susidaro kalcio silikato CaSiO₃ užuomazgos, nes degimo produkto kreivėje identifikuotos mažo intensyvumo šiam junginiui būdingos smailės (*d* – 0,317; 0,303; 0,291; 0,261 nm) (3.25 pav. 4 kr.).

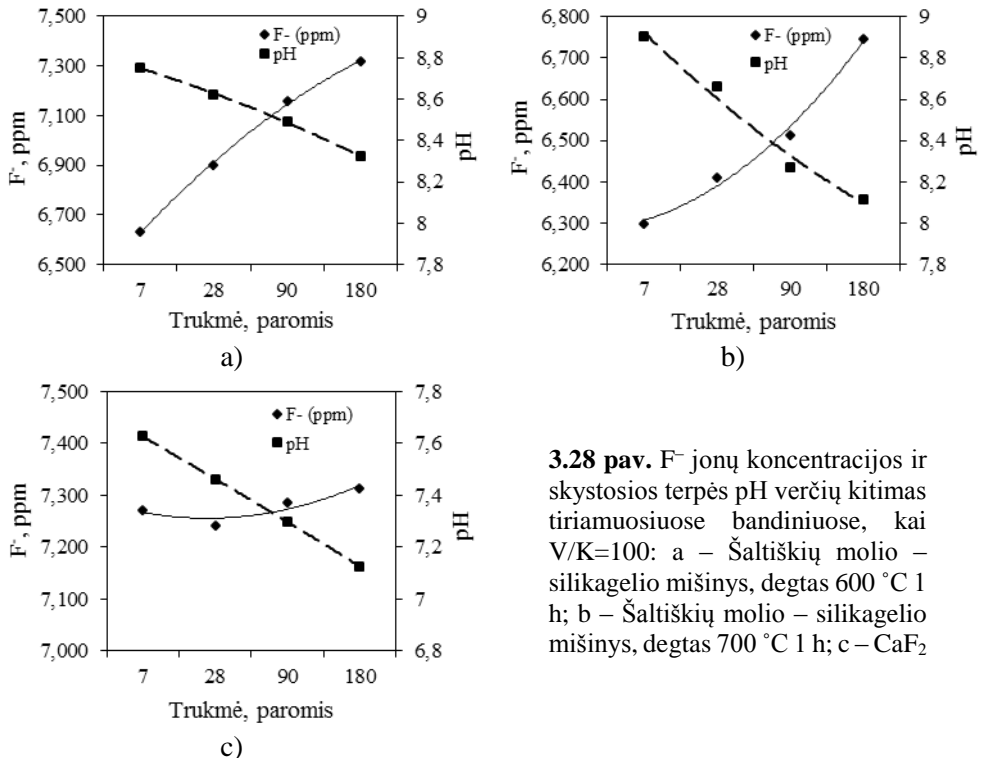


3.27 pav. Molio iš Šaltiškių telkinio su 40 % silikagelio priedu mišinio, termiškai apdoroto skirtingose temperatūrose, FR–IR kreivės: 1 – džiovinto 100 °C; 2 – degto 700 °C

FT–IR analizės rezultatai patvirtina (3.27 pav., 1–2 kr.), kad molio iš Šaltiškių telkinio su 40 % silikagelio priedu mišinio degimo 700 °C temperatūroje metu pilnai

įvyksta dekarbonizacija, nes degimo produkto spektrogramoje išnyksta $\nu(\text{C}-\text{O}_3^{2-})$ virpesiams charakteringa absorbcijos juosta 1428 cm^{-1} spektro srityje. Be to, po terminio apdorojimo minėtoje temperatūroje išnyksta pradinio mišinio spektrogramoje (3.27 pav., 1 kr.) užfiksuota hidrožėručiams charakteringa absorbcijos juosta 430 cm^{-1} spektro srityje bei stebimas 3625 cm^{-1} sugerties juostos intensyvumo sumažėjimas, kuri priskiriama O–H jungtims, tarpusavyje sujungtoms vandeniliniams ryšiams. Kreivėje taip pat matomas molio mineralų struktūroje esančio kristalizacinio vandens $\delta(\text{H}_2\text{O})$ virpesiams būdingos juostos intensyvumo sumažėjimas 1630 cm^{-1} dažnių srityje.

Kadangi išdegtus mišinius numatyta naudoti kaip dirbtinį pucolaninį priedą cementui, svarbu įvertinti mišinių degimo (600 ir $700\text{ }^\circ\text{C}$) metu susidariusių fluoro jonų turinčių junginių tirpumą vandenyje. Šiuo tikslu atitinkamose temperatūrose susintetintas 1 g pucolaninės medžiagos užpiltas 100 ml dejonizuoto vandens ($V/K=100$). Po tam tikros trukmės bandinių išlaikymo sandariame inde $20\pm 1\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje, F^- jonams selektyviu elektrodu nustatytas F^- jonų kiekis skystoje terpėje (3.28 pav.).



3.28 pav. F^- jonų koncentracijos ir skystosios terpės pH verčių kitimas tiriamuosiuose bandiniuose, kai $V/K=100$: a – Šaltiškių molio – silikagelio mišinys, degtas $600\text{ }^\circ\text{C}$ 1 h; b – Šaltiškių molio – silikagelio mišinys, degtas $700\text{ }^\circ\text{C}$ 1 h; c – CaF_2

Remiantis tyrimų rezultatais galima teigti, kad F^- jonų koncentracija skystoje terpėje priklauso ne tik nuo bandinio išlaikymo trukmės vandenyje, bet ir nuo mišinio degimo temperatūros. Nustatyta, kad $600\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje degto molio iš Šaltiškių telkinio su 40% silikagelio priedu mišinio bandinyje po 7 parų išlaikymo, F^- jonų koncentracija skystoje terpėje lygi $6,632\text{ ppm}$ (3.28 pav., a). Ilgėjant išlaikymo trukmei iki 180 parų, F^- jonų į skystąją terpę pereina iki 9% daugiau ($7,317\text{ ppm}$).

Tuo tarpu skystosios terpės pH verčių kitimo tendencija yra priešinga. Ilgėjant išlaikymo trukmei nuo 7 iki 180 parų, skystosios terpės pH vertė kinta nuo 8,750 iki 8,322. Pažymėtina, kad minėtą molio su silikagelio priedu mišinį termiškai apdorojus aukštesnėje temperatūroje (700 °C), po 7 parų išlaikymo skystojoje terpėje nustatyta 6,300 ppm F⁻ jonų koncentracija, o po 180 parų F⁻ jonų koncentracija padidėja iki 6,747 ppm, kai skystosios terpės pH sumažėja, atitinkamai, nuo 8,906 iki 8,155. Pastebėta, kad 700 °C temperatūroje susidarę fluoro junginiai į skystą terpę po 7–180 parų išlaikymo paleidžia mažesnę F⁻ jonų kiekį nei mišinio degto 600 °C atveju (3.28 pav., b). Rezultatų palyginimui buvo atlikti analogiški tyrimai su grynu reagentiniu kalcio fluoridu (3.28 pav., c). Nustatyta, kad reagentinis CaF₂ po 7 parų į skystąją terpę paleidžia 7,231 ppm F⁻ jonų, o ilgėjant išlaikymo iki 180 parų, F⁻ jonų koncentracija padidėja iki 7,314 ppm. Gryno CaF₂ bandinyje skystosios terpės pH vertės kitimo tendencija yra analogiška susintetintų bandinių tendencijai, t.y. ilgėjant medžiagos išlaikymo vandenyje trukmei iki 180 parų, vandeninės terpės pH vertė sumažėja nuo 7,627 iki 7,127. Apibendrinant gautus matavimų rezultatus galima teigti, kad grynas CaF₂ ir termiškai apdoroti molio iš Šaltiškių telkinio su 40 % silikageliu mišiniai į skystą terpę paleidžia panašų F⁻ jonų kiekį, tačiau mažiausias F⁻ jonų kiekis į skystąją terpę patenka iš 700 °C temperatūroje degto mišinio.

Apibendrinant tyrimų duomenis galima teigti, kad molio iš Šaltiškių telkinio ir 40 % silikagelio mišiniai termiškai apdorotas 1 h 600 ir 700 °C temperatūroje pasižymi tik vidutiniu pucolaniniu aktyvumu, tačiau visgi gali būti naudojamas kaip dirbtinis pucolaninis priedas portlandcemenčiui. Pažymėtina, kad esant 60 % molio ir 40 % silikagelio mišinio sudėčiai, bandinių džiovinimo 100 °C temperatūroje metu vyksta dalinė fluoro jonų neutralizacija susidarant CaF₂, o terminio apdoravimo aukštesnėse temperatūrose metu yra išvengiama didelės aplinkos taršos lakiais fluoro jonų turinčiais junginiais. Tačiau atsižvelgiant į tai, kad 600 °C temperatūroje nepilnai suskilus karbonatams vyksta tik dalinis F⁻ jonų sujungimas į mažai tirpų kalcio fluoridą ir po 7–180 parų išlaikymo (20±1 °C) vandenyje į skystą terpę pereina daugiau F⁻ jonų nei aukštesnėje temperatūroje degto mišinio atveju, kitame tyrimų etape tirtos 700 °C temperatūroje degtų molio ir silikagelio mišinių savybės.

3.6.2. Silikagelio – Šaltiškių / Dukstynos telkinių molio – klinties mišinių pucolaninis aktyvumas

Kėdainių chemijos įmonėje AB „Lifosa“, AlF₃ gamybos metu susidaro didžiuliai kiekiai silikagelio atliekos (gaminant 1 t AlF₃ susidaro ~ 0,5 t silikagelio), kuri dėl atliekoje esančių agresyvių priemaišų kaupiama sąvartynuose. Todėl norint padidinti silikagelio utilizavimo galimybes ir tuo pačiu sumažinti aplinkos taršą bei susintetinti didelio pucolaninio aktyvumo medžiagas, šiame tyrimų etape tirti mišiniai, kuriuose silikagelis sudaro 80 %. Pažymėtina, kad granulių formavimas iš mišinių, kuriuose molis sudaro mažiau nei 20 % bendro mišinio kiekio yra neįmanomas, nes formuojamos granulės dėl per mažo tešlos plastiškumo neišlaiko savo formos ir subyra.

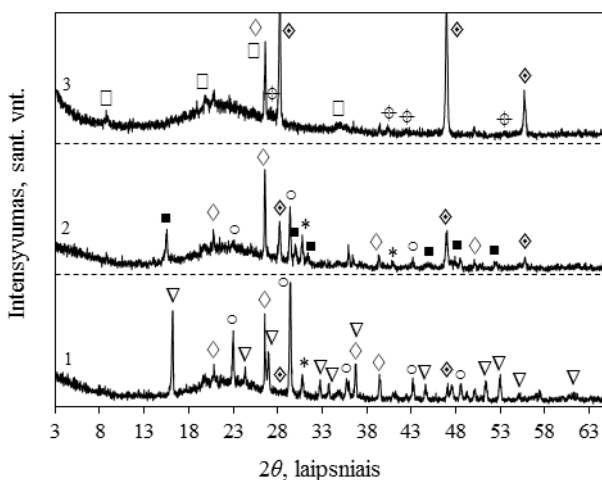
Remiantis molio ir silikagelio mišinių geriausios sudėties parinkimo skaičiavimų rezultatais (3.3 lent.), į Šaltiškių ar Dukstynos molio mišinius su 80 % silikageliu patekusiems fluoro jonams sujungti papildomai reikia pridėti, atitinkamai,

8,182 ir 10,025 % CaO, t.y. 15,77 ir 19,32 % klinties. Atlikus perskaičiavimus į 100 % sudėtį, tolimesniuose tyrimuose naudoti mišiniai, sudaryti iš:

- 69,10 % silikagelio – 17,28 % molio iš Šaltiškių telkinio – 13,62 % klinties
- 67,05 % silikagelio – 16,76 % molio iš Dukstynos telkinio – 16,19 % klinties

Silikagelio – Šaltiškių telkinio molio – klinties (SŠK) mišinio pucolaninis aktyvumas

Šiame tyrimų etape sintetinta dirbtinė pucolaninė medžiaga iš SŠK mišinio, kurios degimo režimas (1 h, 700 °C) parinktas, įvertinus 3.2. skyriaus tyrimų rezultatus: 600 °C degtame silikagelyje lieka nesuskilusio AlF_3 (3.9 pav., a), o 1 h 600 ir 700 °C temperatūroje degto silikagelio ir molio su 80 % silikagelio mišinių pucolaninio aktyvumo vertės yra labai panašios (3.10, 3.13, 3.15 pav.). Be to, 3.5.1. skyriuje pateikti tyrimų rezultatai taip pat parodė, kad dėl žemesnėje temperatūroje nepilnai įvykusio dekarbonizacijos proceso, ne visas mišinyje esantis fluoras yra sujungiamas į mažiau tirpius junginius. Taigi, iš SŠK mišinio ($V/K=0,86$) suformuotos granulės termiškai apdorotos 1 h 700 °C temperatūroje, kurio metu įvertinta klinties priedo įtaka stabilių fluoro junginių susidarymui.

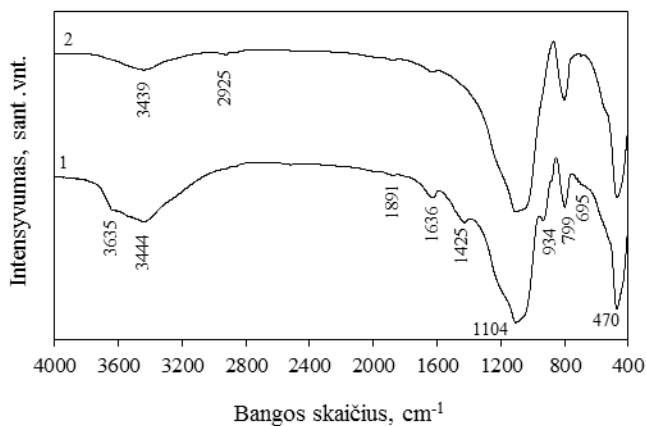


3.29 pav. Silikagelio – Šaltiškių telkinio molio – klinties mišinio, termiškai apdoroto skirtingose temperatūrose, RSDA kreivės: 1 – džiovinto 25 °C 2 – džiovinto 100 °C; 3– degto 700 °C. Žymenys: ▽ – aliuminio frifluorido trihidratas; ◇ – kvarcas; ○ – kalcitas; * – dolomitas; ■ – aliuminio fluoridao hidroksido hidratas; □ – kalio aliumosilikatas; ◇ – kalcio fluoridao; ⊕ – magnio fluoridao

SŠK mišinio RSDA analizės rezultatai parodė (3.29 pav., 1 kr.), kad mišinio komponentų pradinės sąveikos metu, t.y. į molio ir klinties pulpą ($V/K=0,86$) įmaišius silikagelį, kaip ir ŠS mišinio atveju (3.25 pav., 1 kr.), vyksta nežymus fluoro sujungimas į CaF_2 (d – 0,315; 0,193; 0,164 nm). Išdžiovinus mišinį 100 °C temperatūroje, RSDA kreivėje (3.29 pav. 2 kr.) matomas šiam junginiui būdingų smailių intensyvumų padidėjimas. Kreivėje taip pat identifikuoti aliuminio fluoridao hidroksido hidratui, kalcitui, dolomitui ir kvarcui būdingi difrakciniai atspindžiai. Po

SŠK mišinio terminio apdorojimo 700 °C temperatūroje (3.29 pav., 3 kr.), RSDA kreivėje atsiranda degimo produktui kalio aliumosilikatui ($d = 0,451; 0,336; 0,259; 0,201$ nm) būdingos difrakcinės smailės, o kvarcui būdingų difrakcinių maksimumų ($d = 0,425; 0,334; 0,245; 0,181; 0,154$ nm) intensyvumai sumažėja. Be to, RSDA kreivėje, kaip ir ŠS atveju, išnyksta kalcitui ir dolomitui būdingos difrakcinės smailės. Dėl intensyvios sąveikos tarp aktyvaus karbonatų skilimo produkto ir fluoro jonų turinčių junginių, rentgenogramoje stebimi ypatingai didelio intensyvumo CaF_2 ir nežymūs MgF_2 ($d = 0,326; 0,232; 0,171$ nm) būdingi difrakciniai maksimumai. Pažymėtina, kad degto SŠK mišinio rentgenogramoje, priešingai nei 700 °C temperatūroje degto silikagelio (3.9 pav., a, 3 kr.), neidentifikuotos mulito smailės.

FT-IR analizės rezultatai patvirtina RSDA duomenis, kad 700 °C temperatūroje visiškai suskyla karbonatai, nes SŠK degimo produktų kreivėje išnyksta $\nu(\text{C-O}_3^{2-})$ virpesiams charakteringos absorbcijos juostos 1425 ir 877 cm^{-1} spektro srityse (3.30 pav., 2 kr.). Tuo tarpu apie molio mineralų struktūros kitimo procesus SŠK mišinio terminio apdorojimo metu, kaip ir ŠS mišinio atveju (3.27 pav.), nusako $\delta(\text{H}_2\text{O})$ virpesiams būdingos absorbcijos juostos ~ 1625 cm^{-1} spektro srityje intensyvumo sumažėjimas bei 3444–3635 cm^{-1} intervale esančių absorbcijos juostų virsmas plačia juosta (3443 cm^{-1}), būdinga O–H jungčių, tarpusavyje sujungtų vandenilniais ryšiais, virpesiams.



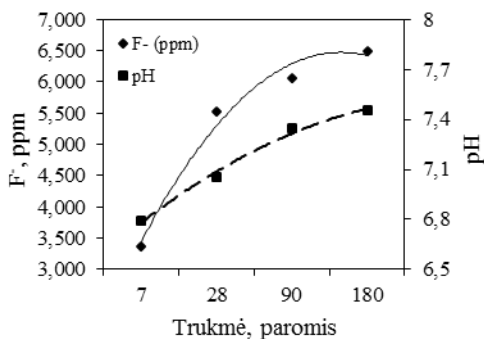
3.30 pav. Silikagelio – Šaltiškių telkinio molio – klinties mišinio, termiškai apdoroto skirtingose temperatūrose, FR-IR kreivės: 1 – džiovinto 100 °C; 2– degto 700 °C

Atlikti pucolaninio aktyvumo tyrimai parodė, kad 1 h 700 °C temperatūroje SŠK mišinio degimo metu susintetintas aktyvus pucolaninis priedas portlandcemenčiui, kurio pucolaninio aktyvumo vertė siekia 260 mg CaO/g.

Pažymėtina, kad, remiantis F^- jonų kiekybinės analizės rezultatais, SŠK pucolane yra 6,910 % F^- jonų, t.y. po terminio apdorojimo mišinys lieka visas su silikageliu įmaišytas fluoro kiekis (3.3 lent.).

700 °C temperatūroje SŠK mišinio degimo metu susidariusių fluoro jonų turinčių junginių tirpumas 20 ± 1 °C temperatūros vandenyje ($V/K=100$) įvertintas atlikus analogiškus tyrimus, pateiktus 3.5.1. skyriuje. Nustatyta, kad ilgėjant susintetintos SŠK pucolaninės medžiagos išlaikymo trukmei nuo 7 iki 180 parų

vandenyje, F^- jonų koncentracija skystojoje terpėje palaipsniui didėja nuo 3,371 iki 6,497 ppm (3.31 pav.). Pažymėtina, kad po 180 dienų susintetinto SŠK pucolano išlaikymo vandenyje, skystoje terpėje nustatyta F^- jonų koncentracija yra mažesnė nei 700 °C temperatūroje degto ŠS mišinio (3.28 pav., b, c). Be to, SŠK pucolanas rodo ir priešingą skystosios terpės pH verčių kitimą, t.y. ilgėjant bandinio išlaikymo skystoje terpėje trukmei nuo 7 iki 180 parų, vandeninės terpės pH vertė išauga nuo 6,790 iki 7,455.



3.31 pav. F^- jonų koncentracijos ir skystosios terpės pH verčių kitimas išlaikius skirtingą trukmę 1 h 700 °C temperatūroje degto silikagelio – Šaltiškių telkinio molio – klinties mišinį 20±1 °C temperatūros vandenyje (V/K=100)

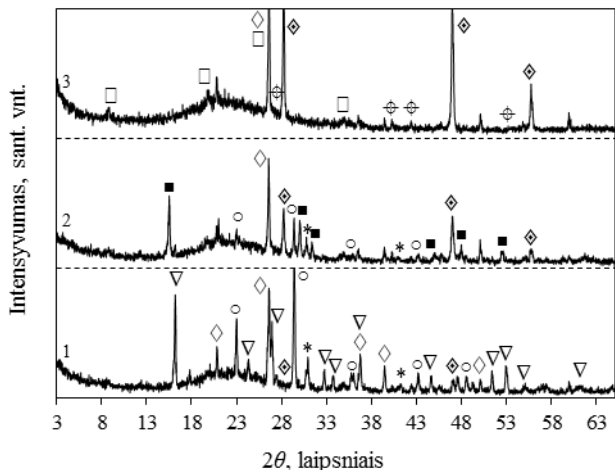
Apibendrinant atliktų tyrimų rezultatus galima teigti, kad silikagelio – Šaltiškių telkinio molio – klinties mišinio degimo 700 °C temperatūroje metu visi fluoro jonai yra sujungiami į metalų fluoridus, o laboratorinėmis sąlygomis susintetintas produktas pasižymi itin geromis pucolaninėmis savybėmis (260 mg CaO/g) ir gali būti naudojamas kaip dirbtinis pucolaninis priedas portlandcemenčiui.

Silikagelio – Dukstynos telkinio molio – klinties (SDK) mišinio pucolaninis aktyvumas

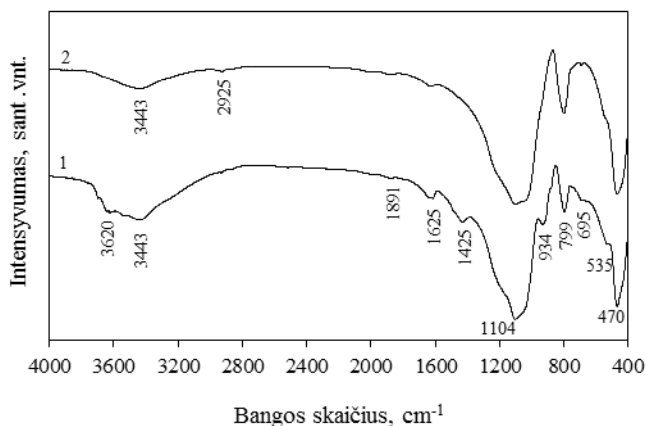
Mišinio iš silikagelio ir molio iš Dukstynos telkinio su klinties priedu (SDK) pucolaniniam aktyvumui įvertinti buvo atlikti analogiški tyrimai kaip ir 3.6.1. skyriuje, t.y. iš SDK suformuotos granulės degtos 1 h 700 °C temperatūroje. Pažymėtina, kad SDK mišinyje, skirtingai nei SŠK atveju, beveik visas apskaičiuotas CaO kiekis (3.3 lent.), reikalingas su silikageliu įmaišytiems F^- jonams sujungti yra pridėtas su klintimi. Kadangi SDK ir SŠK mišinių sudėtyse esančių molių mineralinės sudėties yra skirtingos (3.1. sk.), todėl norint įvertinti Dukstynos molio mineralinės sudėties įtaką SDK mišinio degimo produktų sudėčiai buvo atliktos RSDA ir FT–IR analizės.

Remiantis SDK mišinio RSDA duomenimis pastebėta, kad kaip ir prieš tai aptartų mišinių atveju (3.25, 3.29 pav., 1 kr.), komponentų sumaišymo metu (25 °C) (V/K=0,81) vyksta nežymus fluoro jonų sujungimas, o kreivėje identifikuotos CaF_2 būdingų difrakcinių smailių užuomazgos (3.32 pav., 1 kr.). SDK mišinį išdžiovinus 100 °C temperatūroje, RSDA kreivėje taip pat užfiksuoti kalcitui, dolomitui, kvarcui ir aliuminio fluoridao hidroksido hidratui charakteringi difrakciniai atspindžiai (3.32 pav., 2 kr.). Pastarajam junginiui būdingos difrakcinės smailės, kaip ir kalcitui bei dolomitui būdingos smailės, išnyksta po SDK mišinio terminio apdorojimo 700 °C

temperatūroje (3.32 pav., 3 kr.). Tačiau, CaF_2 priskirtinų smailių intensyvumai yra iki 3 kartų didesni nei $100\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje džiovintame mišinyje. Vadinasi, šioje temperatūroje vyksta intensyvus kalcio fluorido susidarymas. Pažymėtina, kad po mišinio terminio apdorojimo RSDA kreivėje užfiksuotos kalio aliumosilikatui būdingos smailės, o kvarco difrakcinį maksimumų intensyvumai sumažėja.



3.32 pav. Silikagelio – Dukstynos telkinio molio – klinties mišinio, termiškai apdoroto skirtingose temperatūrose, RSDA kreivės: 1 – džiovinto $25\text{ }^\circ\text{C}$; 2 – džiovinto $100\text{ }^\circ\text{C}$; 3 – degto $700\text{ }^\circ\text{C}$. Žymenys: ∇ – aliuminio frifluorido trihidratas; \diamond – kvarcas; \circ – kalcitas; * – dolomitas; \blacksquare – aliuminio fluorido hidroksido hidratas; \square – kalio aliumosilikatas; \blacklozenge – kalcio fluoridas; \oplus – magnio fluoridas



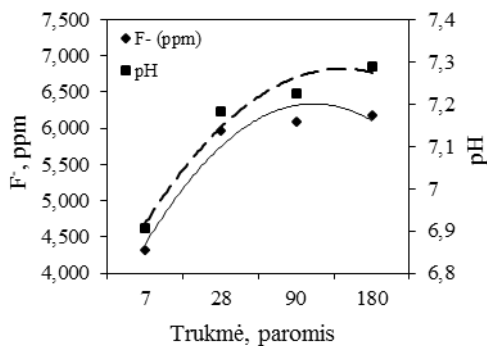
3.33 pav. Silikagelio – Dukstynos telkinio molio – klinties mišinio, termiškai apdoroto skirtingose temperatūrose, FR–IR kreivės: 1 – džiovinto $100\text{ }^\circ\text{C}$; 2 – degto $700\text{ }^\circ\text{C}$

RSDA analizės duomenis patvirtina FT–IR analizės rezultatai. Iš SDK mišinio FT–IR analizės duomenų matyti, kad $700\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje SDK mišinio degimo metu pilnai suskyla mišinio sudėtyje esantys karbonatai. Tai patvirtina 1425 cm^{-1} spektro srityje išnykusi valentiniams $\nu(\text{C}-\text{O}_3^{2-})$ virpesiams būdinga IR spindulių sugeties

juosta (3.33 pav., 1, 2 kr.). Kreivėje taip pat stebimas valentiniams Si–O jungčių virpesiams charakteringų absorbcijos juostų 799 ir 1104 cm^{-1} spektro srityse intensyvumo padidėjimas (3.33 pav., 2 kr.). Apie junginių struktūros kitimo procesus mišinio terminio apdorojimo metu galima spręsti iš $\delta(\text{H}_2\text{O})$ virpesiams priskiriamos absorbcijos juostos intensyvumo sumažėjimo $\sim 1625 \text{ cm}^{-1}$ spektro srityje bei O–H jungčių, tarpusavyje sujungtų vandeniliniams ryšiams, virpesiams būdingų juostų 3700–3400 cm^{-1} intervale virsmo plačia absorbcijos juosta 3443 cm^{-1} spektro srityje.

Sekančiame tyrimų etape vykdyto pucolatinio aktyvumo tyrimo rezultatai parodė, kad 1 h 700 °C temperatūroje degto SDK mišinio pucolatinio aktyvumo vertė yra 240 mg CaO/g. Pažymėtina, kad mišinio su Dukstynos moliu pucolatinis aktyvumas yra kiek mažesnis, nei mišinio su Šaltiškių moliu.

Su silikageliu įmaišyto fluoro judris SDK mišinio terminio apdorojimo metu įvertintas nustačius F^- jonų kiekį degtame mišininyje. Remiantis kiekybinės analizės F^- jonams selektyviu elektrodu duomenimis (3.34 pav.), 700 °C temperatūroje degtame SDK mišininyje yra 6,908 % F^- jonų, t.y. mišininyje lieka visas fluoro kiekis, į sistemą patekęs su silikageliu (3.3 lent.).



3.34 pav. F^- jonų koncentracijos ir skystosios terpės pH verčių kitimas išlaikius skirtingą trukmę 1 h 700 °C temperatūroje degto silikagelio – Dukstynos telkinio molio – klienties mišinį 20 ± 1 °C temperatūros vandenyje ($V/K=100$)

Įvertinus SDK mišinio degimo metu susidariusių fluoro junginių tirpumą vandenyje (20 ± 1 °C, $V/K=100$) pastebėta, kad degto SDK bandinys, kaip ir SŠK (3.31 pav.), į skystąją terpę paleidžia mažesnę F^- jonų kiekį nei grynas CaF_2 ar degtas ŠS mišinys (3.28 pav.), tačiau ilgėjant išlaikymo trukmei, fluoro jonų kiekis skystoje terpėje didėja. Gauti rezultatai parodė, kad po 7 parų išlaikymo vandenyje F^- jonų koncentracija skystojoje terpėje lygi 4,325 ppm, o po 180 parų – 6,181 ppm (3.34 pav.). Be to, skystosios terpės pH verčių kitimo tendencija yra analogiška SŠK bandiniui – ilgėjant SDK bandinio išlaikymo skystojoje terpėje trukmei nuo 7 iki 180 parų, terpės pH didėja nuo 6,905 iki 7,288.

Apibendrinant atliktų tyrimų rezultatus galima teigti, kad iš SDK mišinio laboratorinėmis sąlygomis 700 °C temperatūroje susintetinta didelio aktyvumo pucolatinė medžiaga (240 mg CaO/g), kuri gali būti naudojama kaip dirbtinis pucolatinis priedas portlandcemenčiui. Pažymėtina, kad SDK mišinio terminio apdorojimo metu fluoridai yra sujungiamas į termiškai stabilų CaF_2 junginį ir tokiu būdu yra išvengiama aplinkos taršos.

3.7. Cemento bandinių hidratacija su ŠS, SŠK ir SDK priedais

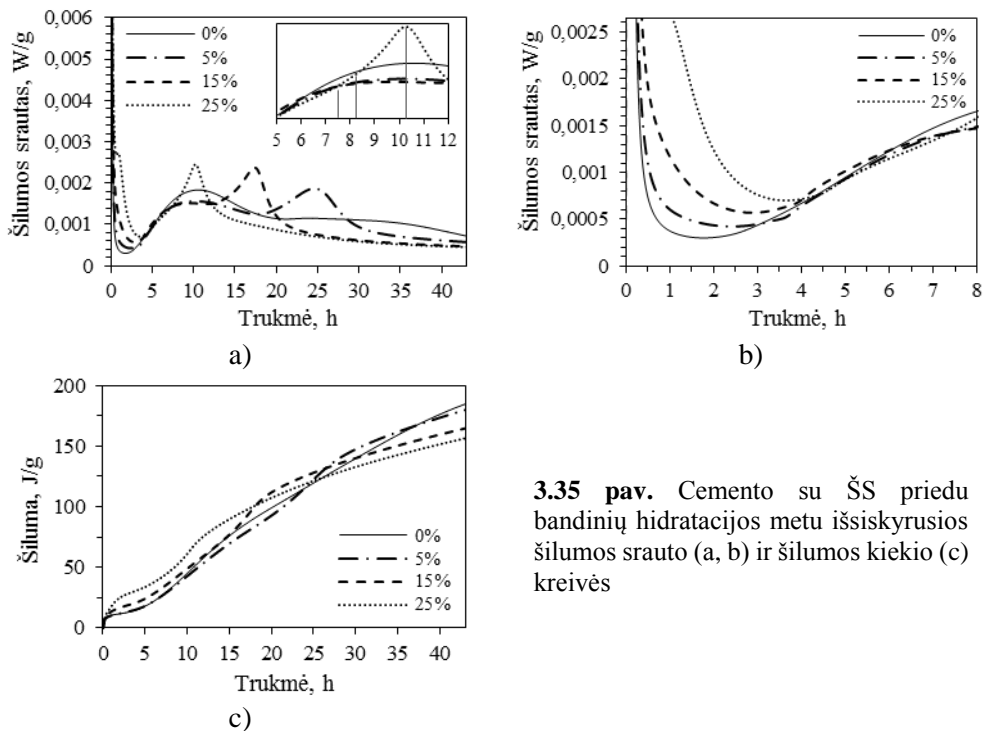
Cemento bandinių su ŠS, SŠK ir SDK priedu hidratacijos procesui bei bandinių stipruminėms savybėms nustatyti, bandiniuose 5, 15 ir 25 % įprastinio portlandcemenčio CEM I (toliau tekste – cemento) buvo pakeista 700 °C temperatūroje susintetintomis minėtomis pucolaninėmis medžiagomis.

3.7.1. Cemento bandinių hidratacija su ŠS priedu

Norint ištirti cemento su ŠS priedu bandinių pradinės hidratacijos eigą, buvo atlikta gryno ir cemento su ŠS priedu (masės %: 5; 15; 25) bandinių mikrokalorimetrinė analizė. Hidratacijos metu iš cemento bandinių išsiskyrusios šilumos srauto (W/g) ir šilumos kiekio (J/g) vertės pateiktos 3.34 paveiksle.

Bandinių hidratacijos metu išsiskyrusios šilumos srauto kreivėse (3.35 pav., a) užfiksuoti du intensyvūs šilumos išsiskyrimo maksimumai: pirmasis susijęs su energingu šilumos išsiskyrimu dėl cemento miltelių drėkimo ir pradinės kinetinės reakcijos, kurios metu į tirpalą pereina Ca^{2+} ; OH^- , SiO_4^{4-} , SO_4^{2-} jonai, o antras – su reakcija tarp gilesnių C_3S sluoksnių ir vandens [113, 149].

Nustatyta, kad didėjant priedo kiekiui nuo 5 iki 15 %, šių bandinių hidratacijos indukcinis periodas (3.35 pav., b) tęsiasi ilgiau nei gryno cemento bandiniuose: cemento be priedo bandiniuose indukcinio periodo trukmė 1 h 46 min, o su 5 ir 15 % ŠS priedo indukcinis periodas tęsiasi, atitinkamai, iki 2 h 25 min ir 1 h 57 min. Cemento bandinyje padidinus ŠS priedo kiekį iki 25 %, indukcinio periodo trukmė sutrumpėja iki 1 h 30 min.



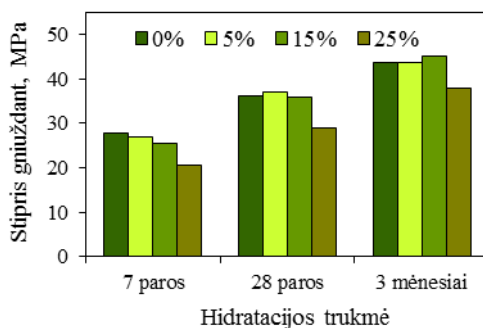
3.35 pav. Cemento su ŠS priedu bandinių hidratacijos metu išsiskyrusios šilumos srauto (a, b) ir šilumos kiekio (c) kreivės

Pažymėtina, kad antrame egzoterminės reakcijos periode (3.35 pav., a) visuose bandiniuose su ŠS priedu maksimali išsiskyrusi šilumos srauto vertė pasiekama anksčiau, nei cemento be priedo bandiniuose: cemento bandinyje ji pasiekta po ~ 11 h nuo hidratacijos pradžios, o sistemoje esant 5 ir 15 % priedo – atitinkamai po 9 h 33 min ir 8 h 39 min. Bandinio su 25 % ŠS kompozito priedu mikrokalorimetrinės analizės kreivėje pasiekiamas maksimumas po 7,5 h nuo hidratacijos pradžios toliau matomas nežymus kreivės petys, o po 10 h 21 min jau užfiksuotas dar vienas labai intensyvus savitosios šilumos srauto išsiskyrimo maksimumas. Matyt, šis šilumos išsiskyrimo reiškinys yra susijęs su papildomu aliuminio jonų kiekiu, patenkančiu su pucolaniniu priedu. Didesnis kiekis aliuminio jonų lėmė spartesnę reakciją su gipsu, todėl šią reakciją apibūdinanti egzoterminė smailė atsiranda anksčiau ir yra intensyvesnė, nei įprastinio cemento bandiniuose [150]. Sąveiką tarp aluminatinių fazių ir gipso charakterizuojanti išsiskyrusio šilumos srauto smailė taip pat matoma ir bandinių su 5 bei 15 % ŠS priedo kreivėse. Tačiau pakeitus dalį cemento 15 % priedo, didžiausias šilumos srauto išsiskyrimas fiksuojamas po 18 h 06 min, o esant 5 % priedui – po 25 h 27 min. Įprastinio cemento bandinio kreivėje sąveiką C₃A/gipsas apibūdina išplaukęs bukis po ~ 32 h nuo hidratacijos pradžios. Taigi, galima teigti, kad susintetinto ŠS kompozito priedas paspartina ne tik pagrindinio cemento klinkerio mineralo – C₃S – hidratacijos procesus, bet ir aluminatinių fazių sąveiką su gipso priedu. Aptariant hidratacijos šilumos kiekio išsiskyrimo tendencijas (3.35 pav., b) tiriamuosiuose bandiniuose, iki ~ 25 h nuo hidratacijos pradžios didesnis suminis šilumos kiekis išsiskiria bandiniuose su priedu. Be to, šio šilumos kiekio vertė yra tuo didesnė, kuo didesnė cemento dalis yra pakeista ŠS priedu. Hidratacijos reakcijai trunkant ilgiau (po 43 h nuo hidratacijos pradžios), didesnis suminis išsiskyrusios šilumos kiekis fiksuojamas gryno cemento bandiniuose. Matomai, hidratacijos pradžioje bandiniuose su priedu didesnę šilumos kiekio vertę taip pat lemia intensyvesnė aluminatinių fazių sąveika su gipsu, o vėlesniame hidratacijos periode išsiskyrusios šilumos kiekį jau pradeda įtakoti tai, kad bandiniuose su priedu hidratuojasi mažiau cemento (dalis cemento pakeista ŠS priedu).

Sekančiame tyrimų etape buvo nustatytas standartinis (LST EN 196-1) tiriamųjų bandinių stipris gniuždant, gryną cementą ir cementą su 5, 15 ir 25 % ŠS priedu sumaišius su smėliu (santykiu 1:3) bei vandeniu ir suformavus bandinius (4 × 4 × 16 cm), kuriuose vandens ir cemento santykis V/C = 0,5.

Kaip matyti iš 3.36 pav. duomenų, po 7 parų hidratacijos cemento bandiniai su 5–25 % pucolano priedu pasižymi mažesniu stipriu gniuždant, nei gryno cemento bandinys (28 MPa). Matoma aiški tendencija, kad didėjant priedo kiekiui, mažėja bandinių stipris gniuždant. Matomai, bandiniams kietėjant 7 paras, dar nevyksta pucolaninė reakcija, o stiprį gniuždant lemia cemento kiekis (dalis pakeista ŠS priedu). Nustatyta, kad po 28 parų hidratacijos stipriausias jau yra bandinys su 5 % priedo, o gryno cemento ir cemento su 15 % pucolano priedu bandiniai pasižymi vienodu stipriu gniuždant (36 MPa). Taigi, iki 15 % cemento pakeitus ŠS priedu bandiniai pasižymi ta pačia stiprumo klase (32,5), kaip ir cemento bandinys. Ilginant hidratacijos trukmę iki 3 mėnesių, stipriausiu tampa cemento bandinys, kuriame pucolano priedas sudaro 15 %, o cemento su 5 % pucolano priedu ir gryno cemento bandiniai yra vienodo stiprumo. Nors visu tirtu hidratacijos laikotarpiu mažiausiu stipriu gniuždant pasižymi

bandinys su 25 % ŠS pucolano priedo, tačiau pakeitus 25 % cemento ŠS pucolanu, bandinių stipris gniuždant po 28 parų ir 3 mėnesių kietėjimo sumažėja mažiau, nei pakeistas cemento kiekis – atitinkamai ~ 20 ir 14 %. Apibendrinant bandinių stipruminių savybių tyrimų duomenis galima teigti, kad bandinių su ŠS pucolano priedu stiprio gniuždant kitimas atitinka cemento su gamtiniais pucolanais stiprumo augimo pobūdį [101], o geriausiomis savybėmis pasižymi bandinys, kuriame 15 % cemento yra pakeista ŠS pucolano priedu.



3.36 pav. Cemento su skirtingu ŠS pucolano priedo kiekiu (0–25 %) standartinių bandinių stipris gniuždant po 7, 28 parų ir 3 mėnesių hidratacijos

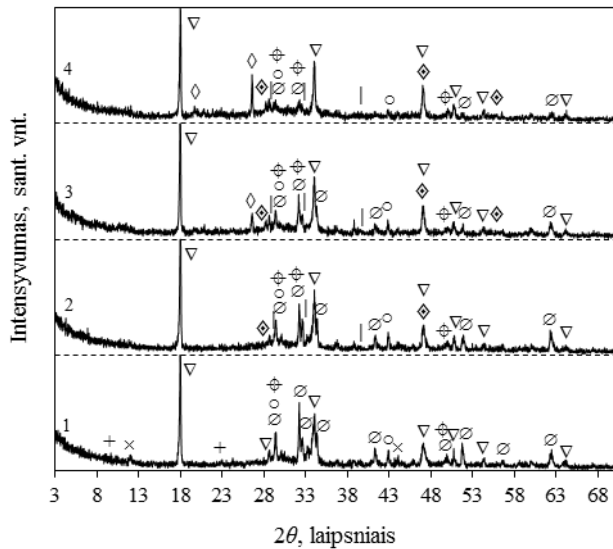
Norint įvertinti ŠS priedo įtaką cemento akmenų hidratų sudėčiai, buvo suformuoti bandiniai ($2 \times 2 \times 2$ cm) nenaudojant smėlio, t.y. gryno cemento milteliai ir cemento su 5, 15 ir 25 % ŠS pucolano priedo mišiniai užmaišyti vandeniu.

Pirmiausia pagal standarto LST EN 196-1÷3 keliamus reikalavimus buvo nustatytas vandens ir kietų medžiagų santykis V/K, reikalingas normaliai tirštai tešlai gauti. Iširta, kad ŠS priedas didina vandens sąnaudas cemento normaliai tirštai tešlai gauti (3.4 lent.). Nustatyta, kad didinant priedo kiekį nuo 5 iki 25 %, normaliai tirštos tešlos V/K santykis didėja nuo 0,266 iki 0,353, tuo tarpu cemento be priedo V/K santykis yra lygus 0,244. Vandens sąnaudų padidėjimas galimai susijęs su priedo dalelių smulkumu ir gebėjimu adsorbuoti vandenį. Atlikus bandinių rišimosi trukmės bandymus nustatyta, kad 5 % priedo pailgina cemento tešlos rišimosi pradžios (105 min) ir pabaigos (144 min) trukmes, lyginant su cemento be priedo rišimosi pradžia (68 min) ir pabaiga (123 min). Pažymėtina, kad 15 ir 25 % priedo kiekis sutrumpina bandinių rišimosi trukmę: tešla pradeda rištis, atitinkamai, po 72 ir 40 minučių, o baigia rištis praėjus ~25 min nuo rišimosi pradžios.

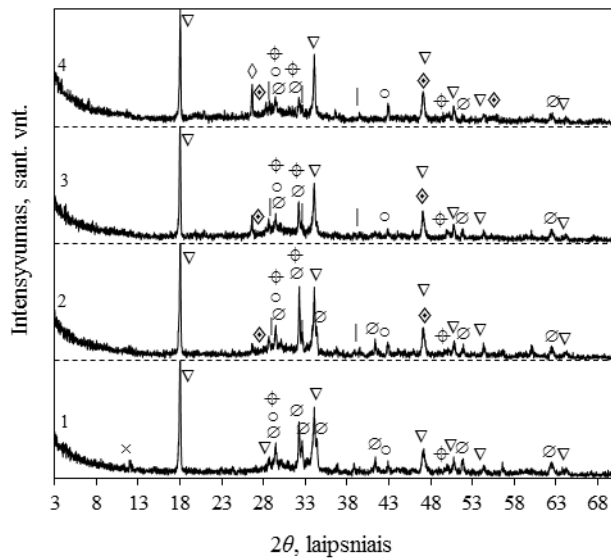
3.4 lentelė. ŠS priedo įtaka cemento normaliai tirštai tešlai (V/K) ir rišimosi trukmei

Priedo kiekis, %	V/K	Rišimosi pradžia, min	Rišimosi pabaiga, min
0	0,244	68	123
5	0,266	105	144
15	0,310	72	97
25	0,353	40	63

Cemento bandinių su šs pucolano priedu hidratacijos produktai po 28 parų ir 3 mėnesių kietėjimo įvertinti RSDA, FT-IR ir VTA analizės metodais.



a)



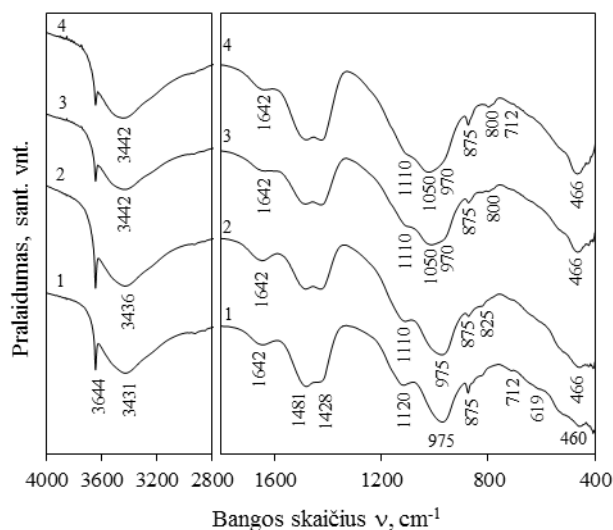
b)

3.37 pav. Cemento bandinių su skirtingu šs pucolano priedo kiekiu RSDA analizės kreivės po 28 (a) parų ir 3 (b) mėnesių kietėjimo: 1 – gryno cemento; 2 – su 5 % priedo; 3 – su 15 % priedo; 4 – su 25 % priedo. Žymenys: ◇ – kvarcas; × – braunmilleritas; ⊖ – kalcio fluoridas; ∅ – trikalčio silikatas; ▽ – portlanditas; ○ – kalcitas; + – etringitas; | – hidrogranatai ($C_3AS_xH_{6-2x}$); ⊕ – kalcio hidrosilikatas

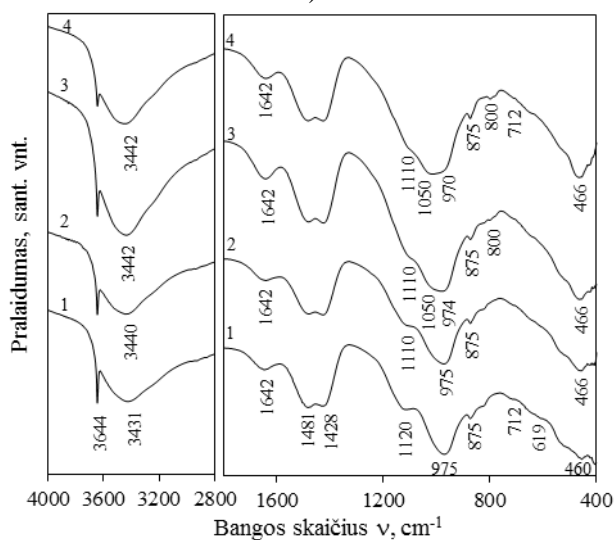
Analizuojant rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės kreives, visuose bandiniuose po 28 parų hidratacijos (3.37 pav., a) identifikuoti nehidratuotam trikalcio silikatui būdingi difrakciniai maksimumai ($d = 0,304; 0,277; 0,260; 0,218$ nm). Tačiau didėjant priedo kiekiui nuo 5 iki 25 %, šiam junginiui būdingų difrakcinių smailių intensyvumas mažėja, o bandinyje su 25 % priedo stebimi tik nehidratuoto C_3S pėdsakai. RSDA kreivėse taip pat matomi įprastiniai cemento hidratacijos produktai: kalcio hidrosilikatai ($d = 0,304; 0,279; 0,182$ nm) ir portlanditas ($d = 0,492; 0,311; 0,263; 0,193$ nm), bet etringitui būdingos smailės ($d = 0,972; 0,561; 0,387$ nm) identifikuotos tik bandinyje be priedų. Pastebėta, kad po 3 mėn. kietėjimo (3.37 pav., b), nehidratuotam trikalcio silikatui būdingų smailių intensyvumas sumažėja, o kalcio hidrosilikatams priskiriamų maksimumų intensyvumai išauga.

Pagrindinis skirtumas tarp cemento ir cemento su pucolano priedu bandinių rentgenogramų yra tas, kad visose bandinių su pucolano priedu kreivėse visą tirtą kietėjimo laikotarpį (3.37 pav., a, b, 2-4 kr.) identifikuoti hidrogranatų grupės junginiams $C_3AS_xH_{6-2x}$ ($d = 0,307; 0,274; 0,224; 0,199$ nm) būdingi difrakciniai maksimumai, kurių intensyvumai nežymiai didėja, didėjant priedo kiekiui bandiniuose ir ilgėjant hidratacijos trukmei. Šių hidrogranatų susidarymas rodo, kad cemento bandinių su ŠS priedu hidratacijos reakcijose dalyvauja ne tik amorfinis silicio oksidas, bet ir aliuminio jonai. RSDA analizės duomenys patvirtina, kad pucolaninė reakcija tiriamuoju laikotarpiu yra lėtas procesas, nes bandinių su ŠS pucolano priedu kreivėse portlanditui būdingų smailių intensyvumas kinta nežymiai. Visų bandinių rentgenogramose (3.37 pav., a, b, 1-4 kr.) identifikuoti $CaCO_3$ būdingi difrakciniai maksimumai byloja apie hidratacijos proceso metu vykstančią karbonizaciją. Svarbu pastebėti, kad su pucolano priedu į cemento bandinius patekęs CaF_2 hidratacijos proceso metu lieka stabilus, nes šiam junginiui būdingų difrakcinių smailių intensyvumas visu tyrimo laikotarpiu lieka nepakitęs.

Visuose skirtingą trukmę kietėjusių bandinių FT–IR spektruose (3.38 pav.) matoma absorbcijos juosta 3644 cm^{-1} bangų ilgio srityje, būdinga valentiniams O-H jungčių, sąveikaujančių su Ca^{2+} ir sudarančių portlanditą, virpesiams [93, 139, 151]. Plati absorbcijos juosta $3431\text{--}3442\text{ cm}^{-1}$ bangų ilgio srityje taip pat priskiriama valentiniams O-H jungčių virpesiams. Šioje srityje matomas skirtumas tarp bandinio be priedo ir bandinių su ŠS priedu FT–IR spektrų. Bandinio be priedo spektre absorbcijos juosta yra 3431 cm^{-1} bangų ilgio srityje, ir ji yra priskiriama etringitui [152]. Tuo tarpu bandinyje su 5 % ŠS priedo ši juosta pasislenka į ilgesnių bangų sritį (3436 cm^{-1}), o bandiniuose su 15 ir 25 % ŠS priedo ji fiksuojama 3442 cm^{-1} bangų ilgio srityje. Šioje bangų ilgio srityje identifikuojamas O-H jungties buvimas stratlingito (C_2ASH_8) struktūroje [152]. Šio junginio egzistavimą bandiniuose su 15 ir 25 % ŠS priedo patvirtina FT–IR spektrai $970\text{--}1050\text{ cm}^{-1}$ bangų ilgio srityje. Absorbcijos juosta $\sim 975\text{ cm}^{-1}$ srityje nusako valentinius $\nu(\text{Si-O})$ ryšių virpesius ir yra charakteringa kalcio hidrosilikatams (C-S-H), tačiau bandinių su 15 ir 25 % priedo FT–IR spektre ši juosta išplatėja ir atsiranda antras minimumas, fiksuojamas 1050 cm^{-1} bangų ilgio srityje, būdingas Si-O virpesiams stratlingito (C_2ASH_8) struktūroje [152].



a)



b)

3.38 pav. Cemento bandinių su skirtingu ŠS pucolano priedo kiekiu FT–IR analizės kreivės po 28 (a) parų ir 3 (b) mėnesių kietėjimo: 1 – gryno cemento; 2 – su 5 % ŠS priedo; 3 – su 15 % ŠS priedo; 4 – su 25 % ŠS priedo

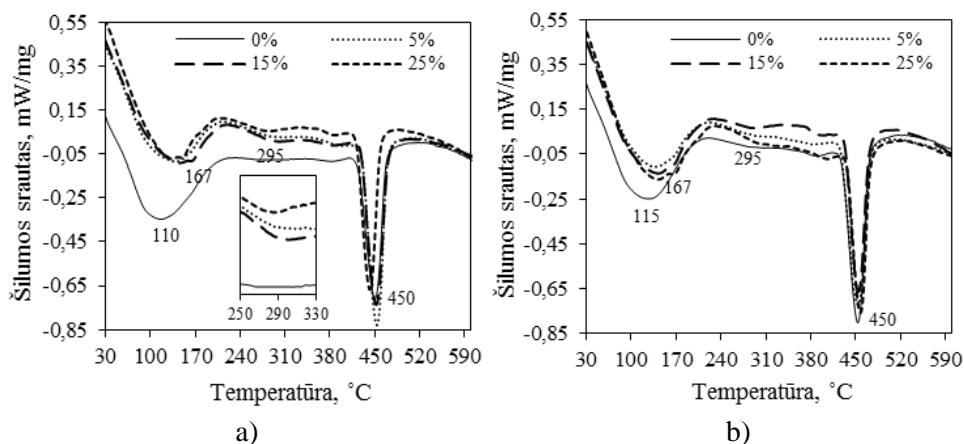
Iš 28 paras kietintų cemento su 5–25 % ŠS pucolano priedu bandinių FT–IR analizės kreivių (3.38 pav., a, 2–4 kr.) matyti, kad, didėjant priedo kiekiui, portlanditui priskiriamų absorbcijos juostų intensyvumai nežymiai mažėja. Tarp sluoksnių molekulinio vandens vandenilio tiltelių jungčių buvimą patvirtina absorbcijos juosta $1641 - 1639 \text{ cm}^{-1}$ srityje, priklausanti $\delta(\text{H}_2\text{O})$ virpesiams. Spektuose taip pat matomos $\delta[\text{SiO}_4]^{4-}$ ($450 - 500 \text{ cm}^{-1}$) tetraedrų vidinėms deformacijoms charakteringos absorbcijos juostos yra priskiriamos C-S-H. Cemento bandinių kietėjimo metu (28

paros ir 3 mėn.) vykstančią karbonizaciją patvirtina CO_3^{2-} būdingos juostos ~ 712 , 875 ir $1420\text{--}1485\text{ cm}^{-1}$ bangų ilgio srityje [153]. 28 paras kietinto cemento bandinio kreivėje užfiksuota ryški absorbcijos juosta 1120 cm^{-1} spektro srityje, atsiradusi dėl asimetrinių valentinių S–O jungčių virpesių, priskiriama etringitui [154]. Šiam junginiui būdinga absorbcijos juosta taip pat identifikuota ir po 3 mėn. kietinto gryno cemento FT–IR spektre (3.38 pav., b, 1 kr.). Pastebėta, kad bandiniuose su 5–25 % ŠS pucolano priedu, valentiniam S–O jungčių virpesiams sulfatuose charakteringos absorbcijos juostos pasislenka į trumpesnių bangų sritį ($\sim 1110\text{ cm}^{-1}$), būdingą monosulfohidroaluminatui [155]. Hidratacijos produktų spektrogramose užfiksuota absorbcijos juosta 800 cm^{-1} spektro srityje, susijusi su valentiniais Si–O ryšių virpesiais amorfiniame SiO_2 . Ilgėjant hidratacijos trukmei iki 3 mėnesių, šios absorbcijos juostos intensyvumas palaipsniui mažėja, tuo tarpu absorbcijos juostų 466 cm^{-1} ir 1050 cm^{-1} bangų ilgio srityje intensyvumas didėja.

Atlikus hidratuotų bandinių STA analizę pastebėta, kad visų bandinių DSK kreivėse $30\text{--}600\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūros intervale matomi du intensyvus endoterminiai efektai $90\text{--}190\text{ }^\circ\text{C}$ ir $450\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje (3.39 pav.). Pirmasis efektas susijęs su daugelio cemento hidratų dehidratacija, o antrasis – su portlandito skilimu. Pirmąją endoterminę smailę sąlyginai galima padalinti į kelis etapus: iki $140\text{ }^\circ\text{C}$ iš C-S-H struktūros pasišalina kristalohidratinis vanduo, $\sim 140\text{ }^\circ\text{C}$ mažo intensyvumo petys yra priskiriamas etringito skilimui [156], o $150\text{--}190\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje dehidratuojasi cemento aluminatinės ir aliumoferitinės fazių hidratai. Po 28 parų kietėjimo (3.39 pav., a) visų bandinių DSK analizės kreivės yra panašios, tačiau bandinių su 15 ir 25 % pucolano priedu DSK kreivėse užfiksuotas nežymus endoterminis petys $\sim 167\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje, priskiriamas stratlingito (C_2ASH_8) dehidratacijos procesui [157]. Tuo tarpu $295\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje esantis endoterminis efektas apibūdina hidrogranatų ($\text{C}_3\text{AS}_x\text{H}_{6-2x}$) dehidrataciją [157]. Minėti endoterminiai efektai išlieka ir po 3 mėn. bandinių su 15 ir 25 % priedu kietėjimo normaliomis sąlygomis. Taigi, DSK tyrimai patvirtino teiginius, kad su ŠS mišiniu į sistemą patekę aliuminio jonai dalyvauja cemento hidratacijos reakcijose. Iš kitos pusės, ilgėjant bandinių hidratacijos trukmei, visų bandinių CH būdingų smailių intensyvumas nežymiai didėja. Tai rodo lėtą CH dalyvavimą pucolaninėje reakcijoje bandiniuose su priedu.

Termogravimetrinės analizės (3.5 lent.) metodu nustatyta, kad po 28 parų hidratacijos bandinių su 5 ir 15 % pucolano priedu masės nuostoliai susiję su portlandito dehidratacijos procesu ($435\text{--}465\text{ }^\circ\text{C}$) sudaro, atitinkamai, 2,43 ir 2,02 % ir yra didesni nei gryno cemento (1,85 %) ar cemento su 25 % priedo (1,82 %). Pažymėtina, kad visuose bandiniuose su priedu jau po 28 parų hidratacijos susiformuoja daugiau C-S-H, nei cemento bandinyje, nes bandinių su priedu masės nuostoliai (2,59–2,70 %) $90\text{--}140\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūros intervale yra didesni, nei gryno cemento bandinyje (2,53 %). Nors bandiniuose su 25 % priedo masės nuostoliai, susiję su C-S-H dehidratacija, yra mažesni, nei su 15 % priedo, tačiau šiame bandinyje masės nuostoliai (1,72 %), apibūdinantys stratlingito struktūros irimą $150\text{--}190\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūros intervale, yra didžiausi. Pažymėtina, kad po 3 mėnesių hidratacijos, visuose bandiniuose su priedu (išskyrus bandinio su 25 % priedo masės nuostolius CH skilimo metu) užfiksuoti didesni masės nuostoliai ir stratlingito, ir C-S-H bei CH skilimo metu. Šie duomenys rodo, kad ŠS priedas ženkliai paspartina klinkerio kalcio

silikatų hidrataciją, o pucolaninės reakcijos metu susidaro kalcio hidrosilikatai ir stratlingitas



3.39 pav. Cemento bandinių su skirtingu ŠS pucolano priedo kiekiu DSK analizės kreivės po 28 (a) parų ir 3 (b) mėnesių kietėjimo

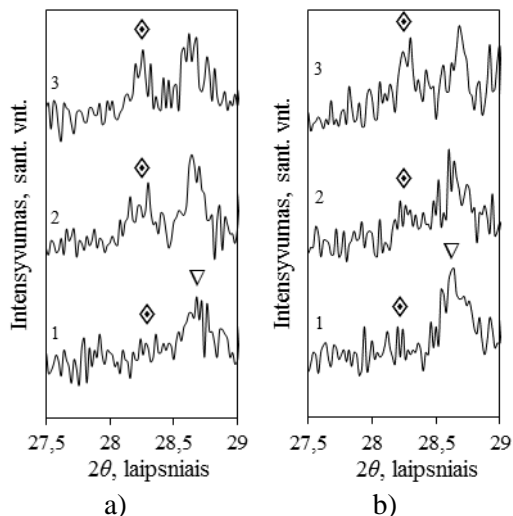
3.5 lentelė. Skirtingą trukmę kietėjusių bandinių su ŠS pucolano priedu termogravimetrinės analizės duomenys

Hidratacijos trukmė	ŠS pucolano priedo kiekis, %	Masės nuostoliai, %		
		90-140 °C	150-190 °C	435-465 °C
28 paros	0	2,53	–	1,85
	5	2,59	1,61	2,43
	15	2,74	1,66	2,02
	25	2,70	1,72	1,82
3 mėnesiai	0	2,65	–	2,11
	5	2,70	1,62	2,30
	15	3,01	1,75	2,36
	25	2,76	1,78	1,93

Norint nustatyti ar ŠS pucolano sintezės metu susidarę fluoro junginiai yra patvarūs, bandinių hidratacijos terpėje ($V/K=20$) buvo išmatuota F^- jonų koncentracija.

Ištirta, kad ŠS mišinio degimo 1 h 700 °C temperatūroje metu susidarę neutralizuoto fluoro junginiai yra mažai tirpūs vandenyje bei nedalyvauja cemento hidratacijos procese. Šį teiginį patvirtina 28 paros ir 3 mėnesius kietintų cemento bandinių su 5–25 % ŠS priedu RSDA kreivėse (3.40 pav., a, b) matomos vienodo intensyvumo CaF_2 būdingos difrakcinės smailės ($d - 0,315$ nm). Nustatyta, kad cemento bandiniuose esant 5–25 % pucolano priedui (3.41 pav.), po 28 parų hidratacijos į skystąją terpę pereina, atitinkamai, 0,621 – 0,685 ppm fluoro. Ilgėjant hidratacijos trukmei iki 3 mėn., F^- jonų koncentracija skystoje terpėje kinta nuo 0,355 iki 0,401 ppm. F^- jonų koncentracijos mažėjimą skystoje terpėje, ilgėjant bandinių išlaikymo trukmei, galimai lėmė dalinė skystoje terpėje esančių F^- jonų reakcija su cemento hidratais [74-76]. Taigi, 28 paros ir ilgiau kietėjusių cemento bandinių su

5–25 % pucolano priedu nustatyta fluoro jonų koncentracija skystojoje terpėje yra mažesnė už Europos Sąjungos direktyvoje (98/83/EC) reglamentuotą 1,5 ppm ribą geriamajame vandenyje [79].

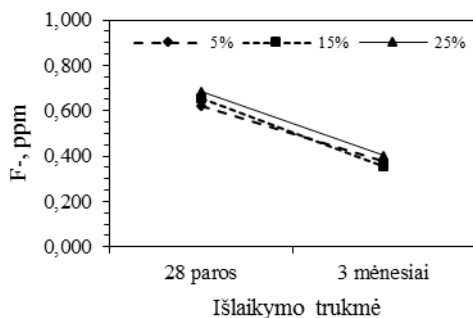


3.40 pav. Cemento bandinių su skirtingu ŠS pucolano priedo kiekiu RSDA analizės kreivės po 28 (a) parų ir 3 (b) mėnesių kietėjimo: 1 – 5 % ŠS; 2 – 15 % ŠS; 3 – 25 % ŠS. Žymenys: \diamond – kalcio fluoridas; ∇ – portlanditas

3.6 lentelė. CaF_2 būdingos difrakcinės smailės ($d = 0,315 \text{ nm}$) intensyvumo kitimas esant skirtingai cemento su 5–25 % ŠS bandinių hidratacijos trukmei

ŠS priedo kiekis, %	Intensyvumas, sąl. vnt.	
	28 paros	3 mėnesiai
5 %	34	36
15 %	84	83
25 %	127	129
*ŠS	538	

*ŠS mišinys degtas 1 h 700 °C (3.18 pav., 3 kr.)



3.41 pav. F^- jonų koncentracijos kitimas skystojoje terpėje, kietėjant cemento su ŠS pucolano priedu bandiniams 28 paros ir 3 mėnesius

Apibendrinant tyrimų duomenis galima teigti, kad 700 °C temperatūroje degto molio iš Šaltiškių telkinio ir silikagelio mišinio priedas spartina C_3S hidratacijos procesą ir intensyvina aluminatinių fazių sąveiką su gipso priedu. Pucolaninės reakcijos su ŠS priedu metu susidaro ne tik kalcio hidrosilikatai (CH reaguojant su amorfiniu SiO_2), bet ir hidrogranatai, kurių susiformavimą skatina papildomas

aliuminio jonų kiekis, patekęs į kietėjančią sistemą su ŠŠ priedu. ŠŠ pucolano priedas labiausiai didina bandinių stiprumą vėlesniame kietėjimo etape, o geriausiomis savybėmis pasižymi bandinys su 15 % pucolano priedu.

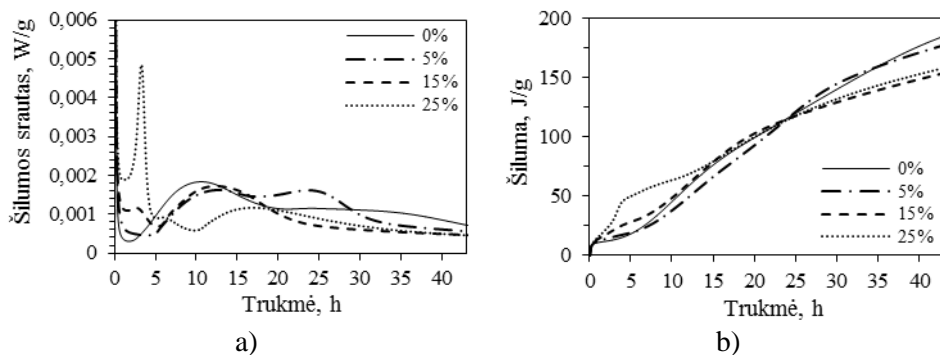
3.7.2. Cemento bandinių hidratacija su ŠŠK priedu

Norint ištirti cemento bandinių su ŠŠK pucolano priedu hidratacijos procesą bei skirtingą trukmę kietintų bandinių stiprį gniuždant, atlikti analogiški 3.7.1. skyriuje pateikti eksperimentiniai tyrimai.

Pastebėta, kad bandinio su 5 % ŠŠK pucolano hidratacijos metu išsiskyrusios šilumos srauto matavimo kreivėje (3.42 pav., a), antrame egzoterminės reakcijos periode identifikuotas vėlyvesnis išsiskyrusios šilumos srautas nei gryno cemento bandinyje – maksimali trikalčio silikato hidratacijos šilumos srauto vertė pasiekta po 12 h nuo hidratacijos pradžios, o gryno cemento – po 11 h. Šiame bandinyje matomas trečias šilumos išsiskyrimo maksimumas (po 24 h) yra susijęs su aluminatinių fazių sąveika su gipsu.

Visiškai kitoks šilumos išsiskyrimo kreivių pobūdis yra bandiniuose su 15 ir 25 % ŠŠK pucolano priedu (3.42 pav., a). Šiose kreivėse tarp įprastinių dviejų maksimumų (pradinės reakcijos ir pagreitėjimo periodo) matoma dar viena smailė. Ši smailė pasiekia maksimumą po 3 h ir 20 min nuo hidratacijos pradžios ir ypatingai ryški bandinyje su 25 % ŠŠK pucolano priedu. Kaip jau buvo aptarta anksčiau, ši šilumos išsiskyrimo fenomeną matomai sąlygoja papildomas aliuminio jonų kiekis, į bandinį patekęs su tiriamuoju pucolaniniu priedu.

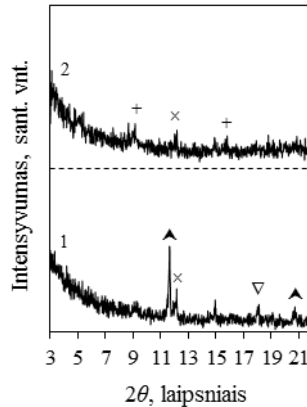
Kaip ir tikėtasi, C_3S hidratacijos šilumos išsiskyrimo maksimumas šiuose bandiniuose pasiekiamas vėliau (atitinkamai po 12 ir 17 h) nei cemento be priedo, tačiau iki 25 h hidratacijos bandiniuose su pucolano priedu išsiskiria didesnis šilumos kiekis (3.42 pav., b).



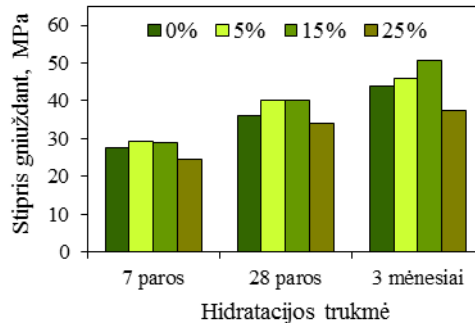
3.42 pav. Cemento su ŠŠK priedu bandinių hidratacijos metu išsiskyrusios šilumos srauto (a) ir šilumos kiekio (b) kreivės

Norint išsiaiškinti, kas sąlygojo neįprastą hidratacijos šilumos išsiskyrimo procesą bandiniuose su 15 ir 25 % ŠŠK pucolano priedu, šių bandinių hidratacija buvo sustabdyta po 4 h nuo hidratacijos pradžios ir atlikta RSDA analizė (3.43 pav.). Pastebėta, kad bandinio su 25 % pucolano priedu rentgenogramoje identifikuotos etringitui būdingos smailės ($d - 0,972; 0,561; 0,387$ nm), kurios nepastebimos cemento be priedo bandinyje. Iš kitos pusės, bandinyje su pucolanu jau sureagavęs

visas gipso priedas, nes šioje kreivėje nematyti gipsui būdingų difrakcinių atspindžių ($d = 0,760; 0,428; 0,287$ nm). Tai patvirtina prielaidą, kad su priedu į kietėjančią sistemą patekę papildomi aliuminio jonai dalyvauja reakcijoje su gipsu, susidarant etringitui. Šios reakcijos maksimumas pasiekiamas po 3 h ir 20 min nuo hidratacijos pradžios (3.42 pav., a), t.y. vyksta jau po rišimosi pabaigos (2 h 12 min) ir neįtakoja bandinio rišimosi trukmės (3.7 lent.).



3.43 pav. Cemento bandinių po 4 h hidratacijos RSDA kreivės: 1 – cemento be priedo; 2 – cemento su 25 % SŠK pucolano priedu. Žymenys: ∇ – portlanditas; + – etringitas; × – braunmileritas; ▲ – gipsas



3.44 pav. Cemento su skirtingu SŠK pucolano priedo kiekiu (0–25 %) standartinių bandinių stipris gniuždant po 7, 28 parų ir 3 mėnesių hidratacijos

Atlikti standartinių cemento bandinių, kuriuose 5, 15 ir 25 % rišamosios medžiagos pakeista SŠK pucolano priedu, stiprio gniuždant tyrimai parodė, kad šis priedas teigiamai įtakoja cemento stiprumines savybes (3.44 pav.). Nustatyta, kad po 7 parų hidratacijos (priešingai nei su ŠS priedu) bandiniai su 5 ir 15 % SŠK pucolano priedu yra iki 4 % stipresni už cemento be priedo bandinius (~28 MPa). Esant 25 % priedo kiekiui, bandinių stipris gniuždant lygus 24 MPa. Ilgėjant hidratacijos trukmei iki 28 parų, bandinių su 5 ir 15 % SŠK pucolano priedo stiprio gniuždant vertės (~40 MPa) yra daugiau nei 10 % didesnės, o su 25 % priedu ~5 % mažesnės (34 MPa) už cemento bandinių be priedo stiprį gniuždant (36 MPa). Pažymėtina, kad po 3 mėnesių

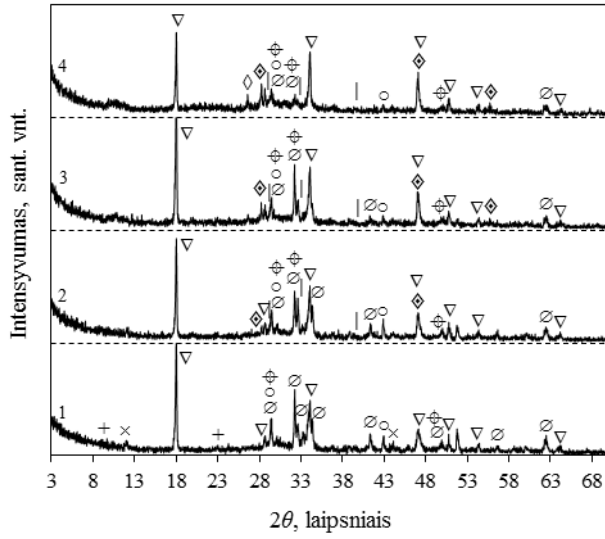
kietėjimo bandiniai su 15 % ŠŠK pucolano priedu pasižymi didžiausiu (51 MPa) stipriu gniuždant iš visų tirtų bandinių.

Ištirta, kad ŠŠK priedas, kaip ir ŠS, didina vandens sąnaudas normaliai tirštai cemento tešlai gauti (3.7 lent.). Pakeitus 5–25 % cemento ŠŠK pucolano priedu, V/K santykis padidėja nuo 0,275 iki 0,400. Tačiau, skirtingai nei su ŠS priedu, didėjantis ŠŠK priedo kiekis sąlygoja cemento tešlos rišimosi pradžios (nuo 68 iki 84 min) ir pabaigos (nuo 123 iki 132 min) trukmių pailgėjimą.

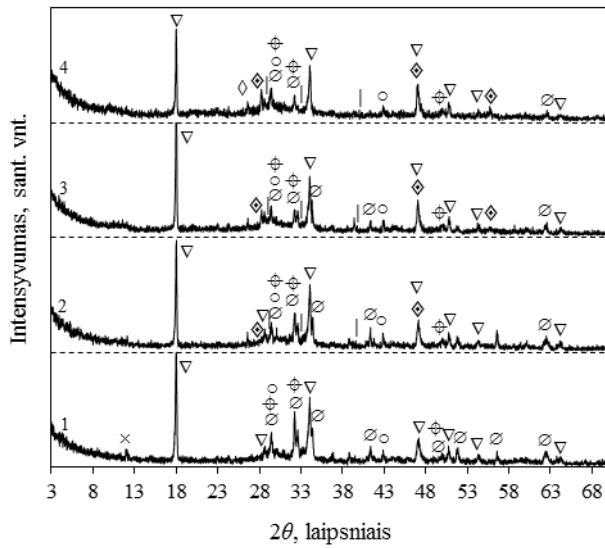
3.7 lentelė. ŠŠK priedo įtaka cemento normaliai tirštai tešlai (V/K) ir rišimosi trukmei

Priedo kiekis, %	V/K	Rišimosi pradžia, min	Rišimosi pabaiga, min
0	0,244	68	123
5	0,275	74	128
15	0,330	80	131
25	0,400	84	132

RSDA metodu įvertinus 28 paras kietintų cemento ir cemento bandinių su 5–25 % ŠŠK priedu kokybinę sudėtį pastebėta (3.45 pav., a), kad visų bandinių rentgenogramose identifikuoti nehidratuotam C_3S ir hidratacijos produktams – C-S-H ir CH – būdingi difrakciniai maksimumai. Pažymėtina, kad bandiniuose su 5–25 % pucolano priedu jau nėra fiksuojamos etringitui būdingos smailės. Matomai, bandiniuose su pucolano priedu, esant padidintam aliuminio jonų kiekiui, hidratacijos metu greičiau sunaudojami SO_4^{2-} jonai ir etringitas greičiau persikristalina į AFm. Ilgėjant hidratacijos trukmei iki 3 mėnesių, kreivėse stebimas C_3S mineralui būdingų difrakcinių maksimumų intensyvumų sumažėjimas bei C-S-H charakteringų smailių intensyvumo padidėjimas. Taip pat, kaip ir cemento su ŠS pucolano priedu atveju, įvairią trukmę kietintų cemento bandinių su 5–25 % ŠŠK pucolano priedu rentgenogramose identifikuoti $C_3AS_xH_{6-2x}$ ($d - 0,307; 0,274; 0,224; 0,199$ nm) struktūros hidrogranatui būdingi difrakciniai maksimumai, kurių intensyvumai nežymiai didėja, ilgėjant hidratacijos trukmei iki 3 mėn (3.45 pav., b). Žinoma, kad hidrogranatų susidarymas padidina bendrą cemento akmens stiprumą [157], o tai paaiškina bandinių su 5 ir 15 % ŠŠK pucolano priedu didesnę stiprų gniuždant, nei cemento be priedo bandinių (3.44 pav.). Tikėtina, kad bandinyje su 25 % ŠŠK priedo kiekiu šių junginių susidarymas nekompensuoja bendro rišamosios medžiagos kiekio sumažėjimo. Pažymėtina, kad kaip ir ŠS priedo atveju, CaF_2 būdingų difrakcinių smailių intensyvumas, ilgėjant hidratacijos trukmei iki 3 mėn., išlieka nepakitęs (3.45 pav., a-b, 2-4 kr.).

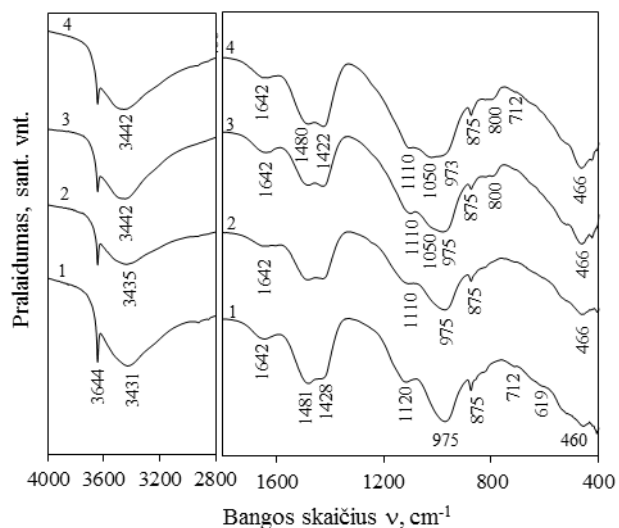


a)

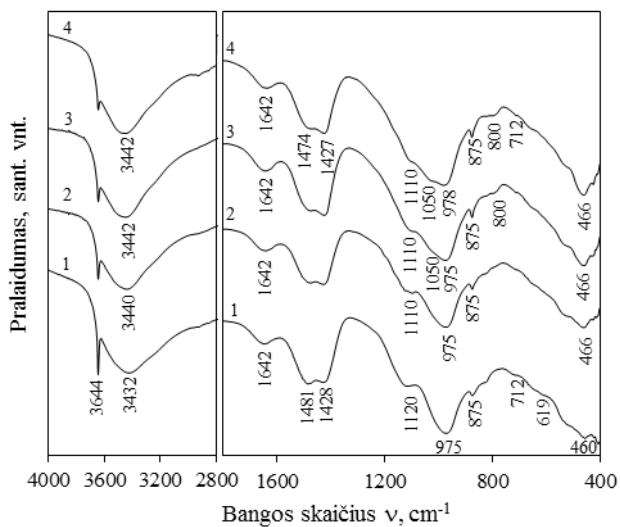


b)

3.45 pav. Cemento bandinių su skirtingu SŠK pucolano priedo kiekiu RSDA analizės kreivės po 28 (a) parų ir 3 (b) mėnesių kietėjimo: 1 – gryno cemento; 2 – su 5 % priedo; 3 – su 15 % priedo; 4 – su 25 % priedo. Žymenys: ◊ – kvarcas; × – braunmileritas; ◊ – kalcio fluoridas; ∅ – trikalčio silikatas; ▽ – portlanditas; + – etringitas; ○ – kalcitas; | – hidrogranatai ($C_3AS_xH_{6-2x}$); ⊕ – kalcio hidrosilikatas



a)



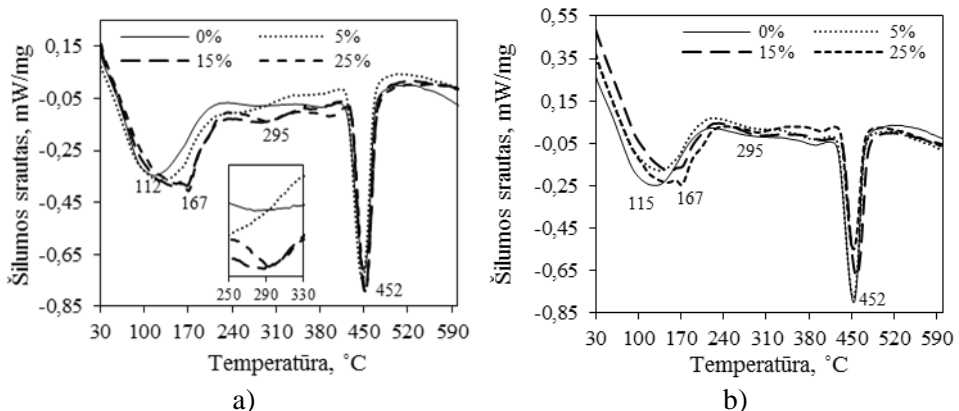
b)

3.46 pav. Cemento bandinių su skirtingu SŠK pucolano priedo kiekiu FT–IR analizės kreivės po 28 (a) parų ir 3 (b) mėnesių kietėjimo: 1 – gryno cemento; 2 – su 5 % priedo; 3 – su 15 % priedo; 4 – su 25 % priedo

Prielaidą, kad susintetintas SŠK priedas sąlygoja greitesnį etringito persikristalinimą į monosulfohidroaluminatą patvirtina bandinių su pucolano priedu FT–IR kreivėse (3.46 pav.) užfiksuota valentiniais S–O jungčių virpesiams monosulfohidroaluminatai charakteringa absorbcijos juosta $\sim 1100 \text{ cm}^{-1}$ bangų ilgio srityje [155]. Ši absorbcijos juosta išlieka visą tirtą hidratacijos proceso laikotarpį, nors minėtos juostos intensyvumas nežymiai mažėja, ilgėjant hidratacijos trukmei nuo 28 parų iki 3 mėnesių. Pastebėta, kad 28 paras kietintų cemento bandinių su 15 ir 25 % SŠK priedu FT–IR kreivėse užfiksuotos valentiniais Si–O jungčių virpesiams

amorfiniame SiO₂ būdingos absorbcijos juostos (~ 800 cm⁻¹) intensyvumas didėja, bandiniuose didėjant priedo kiekiui. Tačiau ilgėjant hidratacijos trukmei iki 3 mėnesių, nežymus pastarųjų juostų intensyvumų sumažėjimas gali būti susijęs su SiO₂ dalyvavimu pucolaninėje reakcijoje. Cemento bandiniuose esant 15 ir 25 % SŠK priedo, po 28 ir 3 mėn. hidratacijos, FT-IR kreivėse 1050 cm⁻¹ bangų ilgio srityje užfiksuota absorbcijos juosta apibūdina Si-O virpesius stratlingito struktūroje [152]. Šiam junginiui charakteringi valentiniai O-H jungčių virpesiai užfiksuoti 3442 cm⁻¹ bangų ilgio srityje. Tuo tarpu visų hidratuotų bandinių FT-IR kreivėse identifikuotos absorbcijos juosta ~975 cm⁻¹ srityje nusako valentinius ν(Si-O) ryšių virpesius ir yra charakteringa C-S-H. Ilgėjant hidratacijos trukmei nuo 28 parų iki 3 mėn., minėtų absorbcijos juostų intensyvumai didėja. Pažymėtina, kad absorbcijos juostos 712, 875 ir 1420–1485 cm⁻¹ dažnių srityse, būdingos CO₃²⁻ valentiniams virpesiams, nusako cemento ir cemento su SŠK priedu bandinių hidratacijos metu vykstančią karbonizaciją (3.46 pav., a, b, 1-4 kr.).

Aptariant 28 paras kietintų cemento bandinių su SŠK priedu DSK analizės kreives galima pastebėti, kad bandinių hidratacijos metu 5–25 % SŠK priedas sąlygoja stratlingito (C₂ASH₈) susidarymą, kurio dehidratacijos procesas apibūdinamas 167 °C temperatūroje užfiksuotu endoterminiu efektu (3.47 pav., a). Šio endoterminio efekto intensyvumas didėja, didėjant priedo kiekiui. Be to, cemento bandiniuose su priedu, 295 °C temperatūroje matomas endoterminis efektas, charakterizuojantis hidrogranatų (C₃AS_xH_{6-2x}) struktūros irimą. Pažymėtina, kad šių junginių susidarymas paaškina cemento bandinių su priedu didesnę stiprų gniuždant, nes tiek hidrogranatų, tiek stratlingito susidarymas kietėjančioje sistemoje didina bandinių stiprumą [158]. Minėtiems junginiams būdingi endoterminiai efektai matomi ir po 3 mėn. bandinių kietėjimo (3.47 pav., b). Pastebėta, kad ilgėjant hidratacijos trukmei iki 3 mėn., cemento bandinių su priedu DSK kreivėse stebimas portlandito dehidratacijos procesą apibūdinančio endoterminio efekto intensyvumo sumažėjimas.



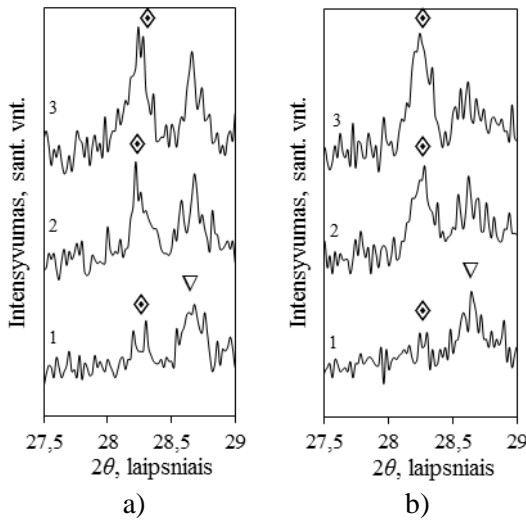
3.47 pav. Cemento bandinių su skirtingu SŠK pucolano priedo kiekiu DSK analizės kreivės po 28 (a) parų ir 3 (b) mėnesių kietėjimo

3.8 lentelė. Skirtingą trukmę kietėjusių bandinių su SŠK pucolano priedu termogravimetrinės analizės duomenys

Hidratacijos trukmė	SŠK pucolano priedo kiekis, %	Masės nuostoliai, %		
		90-140 °C	150-190 °C	435-465 °C
28 paros	0	2,53	–	1,85
	5	2,61	1,63	2,23
	15	2,68	1,67	2,14
	25	2,76	1,93	2,03
3 mėnesiai	0	2,65	–	2,11
	5	2,97	1,93	2,14
	15	3,10	2,27	2,08
	25	3,17	2,40	1,97

TG analizės duomenys pateikti 3.8 lentelėje. Termogravimetrinės analizės rezultatai patvirtina prielaidą, kad SŠK pucolano priedas skatina C_3S hidrataciją. Nustatyta, kad po 28 parų hidratacijos, cemento bandiniuose esant 5–25 % priedui susidaro didesnis C-S-H kiekis, nes kalcio hidrosilikatų dehidratacijos srityje (90–140 °C) užfiksuoti didesni masės nuostoliai cemento su priedu (2,61–2,76 %) nei cemento be priedo (2,53 %) bandiniuose (3.8 lent.). Be to, 435–465 °C temperatūros intervale, visuose bandiniuose su SŠK priedu nustatyti didesni masės nuostoliai, susiję su portlandito skilimu. Ilgėjant hidratacijos trukmei iki 3 mėn., CH masės nuostoliai gryno cemento bandiniuose padidėja nuo 1,85 iki 2,11 %. Tuo tarpu cemento bandiniuose didėjant priedo kiekiui nuo 5 iki 25 %, CH masės nuostoliai mažėja ir yra mažesni nei masės nuostoliai, užfiksuoti po 28 parų kietėjimo. Taigi, šiuo laikotarpiu vyksta intensyvesnė pucolaninė reakcija. Pažymėtina, kad pucolaninės reakcijos vyksmą visu tirtu bandinių kietėjimo laikotarpiu pavirtina didėjantys masės nuostoliai 150–190 °C temperatūroje, apibūdinantys stratlingito skilimą.

Kitame tyrimų etape nustatyta, kad su 5–25 % SŠK priedu į cemento bandinius įmaišyti fluoro junginiai yra mažai tirpūs vandenyje. Tai patvirtina 28 paros ir 3 mėnesius hidratuotų cemento bandinių su 5–25 % priedu RSDA kreivėse matomos vienodo intensyvumo CaF_2 difrakcinės smailės ($d = 0,315$ nm) (3.48 pav., a, b, 1–3 kr.). Pastebėta, kad CaF_2 būdingos smailės intensyvumas didėja, didėjant priedo kiekiui cemento bandiniuose (3.9 lent.). Be to, atlikti F^- jonų koncentracijos hidratacijos terpėje ($V/K=20$) matavimai parodė, kad po 28 parų ir 3 mėn. cemento bandinių su priedu kietėjimo, skystoje terpėje fluoro jonų kiekis svyruoja, atitinkamai, ~ 0,830 ir ~ 0,750 ppm ribose ($< 1,5$ ppm F^-) (3.49 pav.). Taigi, galima pažymėti, kad tirtu cemento bandinių hidratacijos laikotarpiu į cemento akmenį su SŠK priedu imobilizuotas CaF_2 yra patvarus bei nedalyvauja cemento hidratacijos procese.

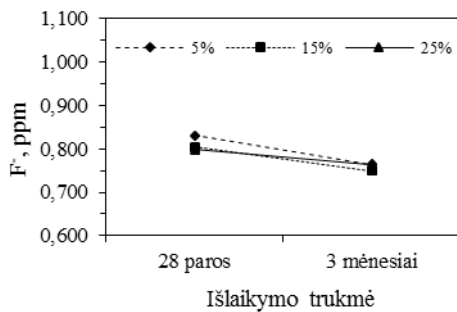


3.48 pav. Cemento bandinių su skirtingu SŠK pucolano priedo kiekiu RSDA analizės kreivės po 28 (a) parų ir 3 (b) mėnesių kietėjimo: 1 – 5 % SŠK; 2 – 15 % SŠK; 3 – 25 % SŠK. Žymenys: \diamond – kalcio fluoridas; ∇ – portlanditas

3.9 lentelė. CaF_2 būdingos difrakcinės smailės ($d = 0,315 \text{ nm}$) intensyvumo kitimas esant skirtingai cemento su 5–25 % SŠK bandinių hidratacijos trukmei

SŠK priedo kiekis, %	Intensyvumas, sąl. vnt.	
	28 paros	3 mėnesiai
5	54	51
15	152	150
25	244	250
*SŠK	1028	

*SŠK mišinys degtas 1 h 700 °C (3.22 pav., 2 kr.)



3.49 pav. F^- jonų koncentracijos kitimas skystojoje terpėje, kietėjant cemento su SŠK pucolano priedu bandiniams 28 paros ir 3 mėnesius

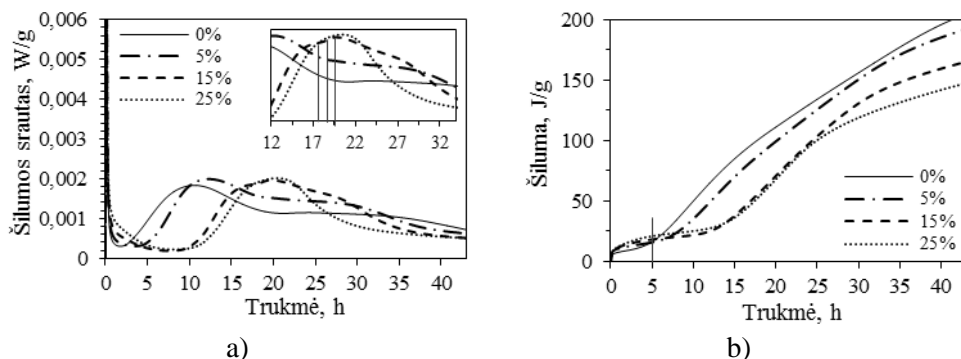
Apibendrinant šių tyrimų duomenis galima teigti, kad SŠK pucolano pailgina trikalčio silikato hidratacijos indukcinį periodą, tačiau skatina greitą etringito susiformavimą, o vėlesnėje hidratacijos stadijoje spartina etringito persikristalinimą į AFm ir kalcio silikatų hidrataciją. Šis susintetintas priedas dalyvauja pucolaninėje reakcijoje, kurios metu hidratuotoje cementinėje sistemoje susiformuoja papildomas C-S-H kiekis, stratlingitas ir hidrogranatai. Dėl to, cemento bandiniai su 5 ir 15 % pucolano priedu pasižymi didesniu stipriu gniuždant, nei gryno cemento bandiniai visą

tirtą kietėjimo trukmę. Bandiniai su SŠK priedu taip pat yra stipresni, nei bandiniai su ŠS priedu.

3.7.3. Cemento bandinių hidratacija su SDK priedu

Norint iširti cemento bandinių su SDK pucolano priedu hidratacijos procesą bei skirtingą trukmę kietintų bandinių stiprį gniuždant, atlikti analogiški 3.7.1 ir 3.7.2 skyriuose pateikti eksperimentiniai tyrimai.

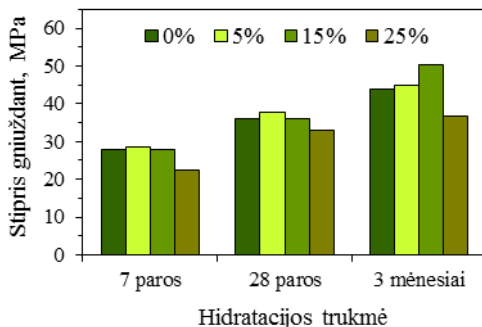
Atlikus cemento bandinių su SDK pucolano priedu hidratacijos metu išsiskyrusio šilumos srauto matavimų tyrimus pastebėta (3.50 pav., a), kad bandiniuose didėjant SDK priedo kiekiui nuo 5 iki 25 %, indukcinis periodas tęsiasi nuo 1 iki 5 h 30 min ilgiau, nei cemento be priedo sistemoje (indukcinio periodo trukmė 1 h 46 min). Nustatyta, kad cemento bandiniuose esant SDK priedui, kaip ir SŠK, fiksuojamas vėlyvesnis antrasis šilumos srauto išsiskyrimo maksimumas. Bandinyje su 5 % SDK priedo C₃S hidratacijos metu išsiskyrusio šilumos srauto maksimumas užfiksuotas po 12 h 47 min nuo hidratacijos pradžios, o cemento be priedo bandinyje – po ~ 11 h. Cemento bandiniuose su 15 ir 25 % pucolano, minėtasis šilumos srauto maksimumas užfiksuotas, atitinkamai, po ~ 17,5 h ir ~ 21 h. Galima pastebėti, kad ir šioje sistemoje, greta kalcio silikatų hidratacijos proceso, vyksta spartesnė aluminatinių fazių sąveika su gipsu. Bandinio su 15 % priedo mikrokolorimetrinės analizės kreivėje yra matomas nežymus kreivės petys, ir po 19,5 h yra užfiksuotas išsiskyrusios šilumos srauto intensyvumo padidėjimas. Esant 25 % SDK pucolano priedo, dėl didesnio aliuminio jonų kiekio įmaišytų į sistemą, išsiskyrę šilumos srautai dengia vienas kitą. Bandinyje su 5 % SDK priedo šilumos srauto išsiskyrimas, susijęs su aluminatinių fazių sąveika su gipsu, užfiksuotas po ~ 25 h nuo hidratacijos pradžios. Taigi, galima teigti, kad, kuo didesnis SDK priedo kiekis yra kietėjančioje sistemoje, tuo lėčiau vyksta pradinis C₃S hidratacijos procesas, tačiau lygiagrečiai yra paspartinama aluminatinių fazių sąveika su gipsu. Bandiniuose su 15 ir 25 % SDK priedu išsiskyręs bendras šilumos kiekis (3.50 pav., b) iki 5 h hidratacijos yra nežymiai didesnis už cemento ar cemento bandinio su 5 % priedo, kai po 43 h nuo hidratacijos pradžios, daugiausiai šilumos išskiria bandinys su 5 % SDK priedu.



3.50 pav. Cemento su SDK priedu bandinių hidratacijos metu išsiskyrusios šilumos srauto (a) ir šilumos kiekio (b) kreivės

Atlikti standartinių cemento ir cemento su priedu, kuriuose 5, 15 ir 25 % cemento pakeista susintetintu SDK pucolanu, bandinių stiprio gniuždant tyrimai

leidžia teigti (3.51 pav.), kad minėtasis priedas pasižymi panašiu poveikiu mechaninėms cemento bandinių savybėms, kaip ir SŠK pucolanas. Nustatyta, kad po 7 ir 28 parų kietėjimo cemento bandiniai su 5 % pucolano priedu pasižymi šiek tiek didesniu stipriu gniuždant (29 ir 38 MPa) nei cemento bandinys (28 ir 36 MPa), o esant 15 % priedo nustatytos stiprio gniuždant vertės yra labai artimos cemento akmens be priedo stiprumui. Ilgėjant hidratacijos trukmei iki 3 mėn., bandiniai su 15 % SDK priedo pasižymi didžiausiu stipriu gniuždant (50 MPa), o bandinių su 25 % pakeistu rišamosios medžiagos kiekiu stipris gniuždant (37 MPa) yra mažesnis nei cemento be priedo bandinio (44 MPa). Pastebėta, kad cemento bandiniai su SDK pucolano priedu, kurio pucolaninis aktyvumas yra mažesnis nei SŠK (atitinkamai, 240 ir 260 mg CaO/g), yra nežymiai silpnesni, nei tą pačią trukmę kietinti bandiniai su analogišku SŠK pucolano priedo kiekiu (3.44 pav.).



3.51 pav. Cemento su skirtingu SDK pucolano priedo kiekiu (0–25 %) standartinių bandinių stipris gniuždant po 7, 28 parų ir 3 mėnesių hidratacijos

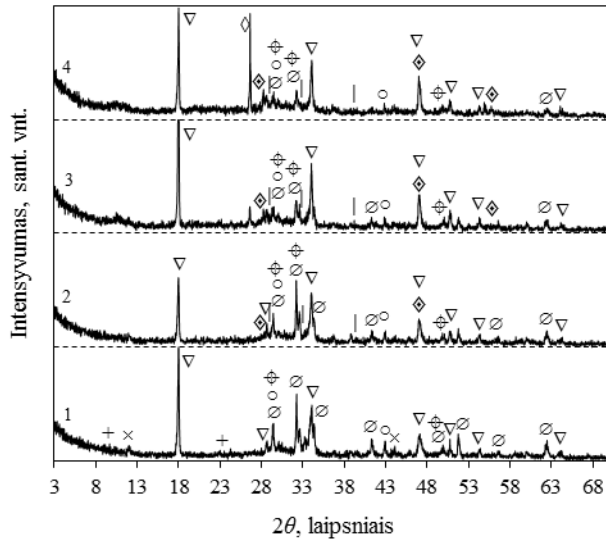
Ištirta, kad 5–25 % SDK pucolano priedas, kaip ir SŠK, padidina vandens sąnaudas cemento normaliai tirštai tešlai gauti ir prailgina cemento rišimosi trukmę (3.10 lent.), tačiau SDK priedas sąlygoja kiek ilgesnę cemento tešlos rišimosi trukmę, nei SŠK.

3.10 lentelė. SDK priedo įtaka cemento normaliai tirštai tešlai (V/K) ir rišimosi trukmei

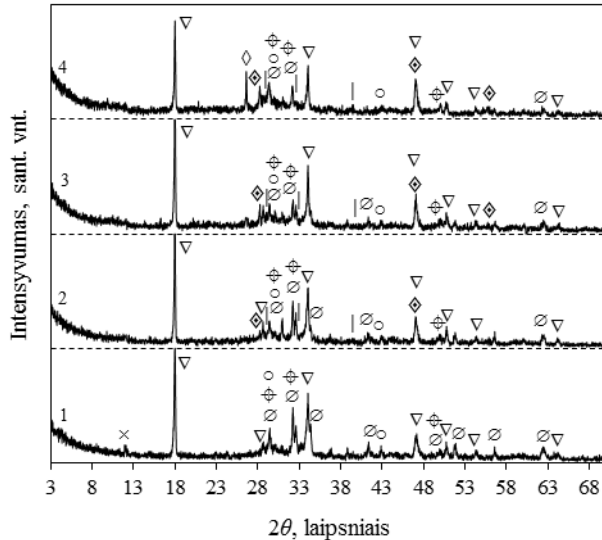
Priedo kiekis, %	V/K	Rišimosi pradžia, min	Rišimosi pabaiga, min
0	0,244	68	123
5	0,272	80	160
15	0,322	88	172
25	0,386	93	173

RSDA analizės metodu ištyrus hidratuotų cemento su 5–25 % SDK priedu bandinių kokybinę sudėtį pastebėta (3.52 pav., a, 2-4 kr.), kad šio priedo įtaka cemento bandinių hidratacijos produktų mineralinei sudėčiai yra panaši į SŠK: po 28 parų kietėjimo identifikuotos mažo intensyvumo $C_3AS_xH_{6-2x}$ būdingos smailės, tačiau nėra identifikuoti pagrindiniai etringitui būdingi difrakciniai maksimumai, kaip hidratuoto cemento bandinyje (3.52 pav, a, 1 kr.). Be to, cemento bandinių su 5–25 % SDK priedu RSDA kreivėse identifikuoti intensyvesni C-S-H bei mažesnio intensyvumo C_3S būdingi difrakciniai maksimumai nei cemento be priedo bandinyje (3.52 pav., a). Pastebėta, kad po 3 mėnesių bandinių su 5 % pucolano priedu kietėjimo, RSDA

kreivėse CH smailių intensyvumas išauga, o esant 15 ir 25 % priedo, fiksuojamas nežymus sumažėjimas (3.52 pav., b). Kaip ir kitų cemento bandinių su ŠS ar SŠK priedu atveju (3.37, 3.45 pav., a, b, 2-4 kr.), CaF_2 būdingų difrakcinių atspindžių intensyvumas išlieka nepakitęs visu tirtu hidratacijos laikotarpiu.

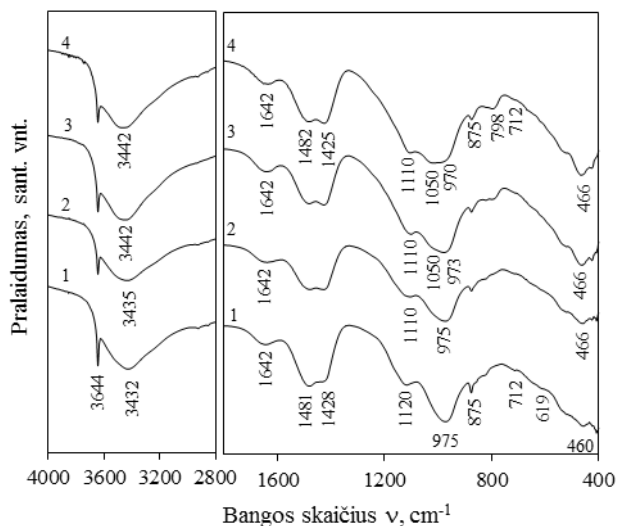


a)

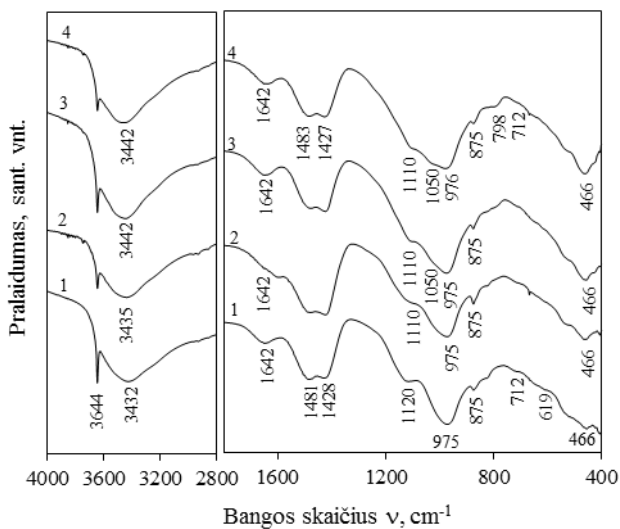


b)

3.52 pav. Cemento bandinių su skirtingu SDK pucolano priedo kiekiu RSDA analizės kreivės po 28 (a) parų ir 3 (b) mėnesių kietėjimo: 1 – gryno cemento; 2 – su 5 % priedo; 3 – su 15 % priedo; 4 – su 25 % priedo. Žymenys: ◇ – kvarcas; × – braunmileritas; ◊ – kalcio fluoridas; ∅ – trikalčio silikatas; ▽ – portlanditas; + – etringitas; ○ – kalcitas; ⊕ – kalcio hidrosilikatas; | – hidrogranatai ($\text{C}_3\text{AS}_x\text{H}_{6-2x}$)



a)



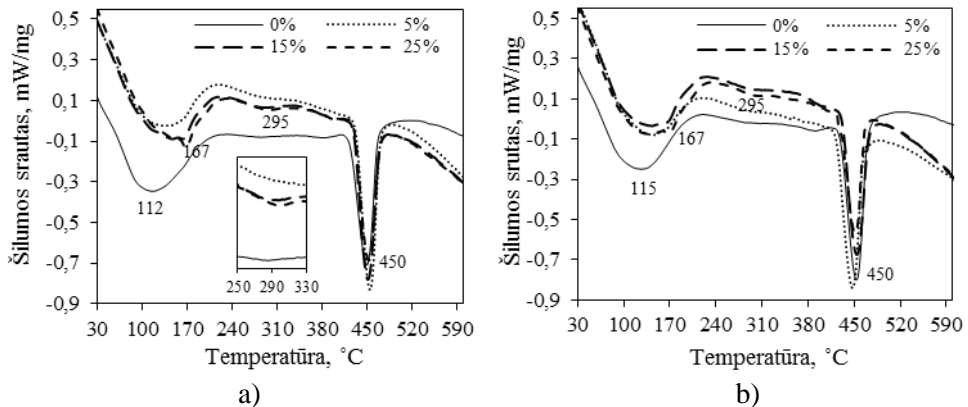
b)

3.53 pav. Cemento bandinų su skirtingu SDK pucolano priedo kiekiu FT–IR analizės kreivės po 28 (a) parų ir 3 (b) mėnesių kietėjimo: 1 – gryno cemento; 2 – su 5 % priedo; 3 – su 15 % priedo; 4 – su 25 % priedo

Aptariant cemento su SDK pucolano FT–IR analizės rezultatus galima pastebėti, kad 28 parų ir 3 mėn. bandinų hidratacijos metu vyksta karbonizacija, nes ~ 712 , 875 ir 1420 – 1485 cm^{-1} spektro srityse matomos valentiniam CO_3^{2-} virpesiams būdingos absorbcijos juostos (3.53 pav., a, b). Kreivėse taip pat užfiksuota absorbcijos juosta 3644 cm^{-1} bangų ilgio srityje būdinga portlanditui, kalcio hidrosilikatams charakteringos juostos ~ 975 cm^{-1} ir ~ 466 cm^{-1} bangų ilgio srityse bei valtinis Si–O jungčių virpesius amorfiniame SiO_2 apibūdinanti absorbcijos juosta 800 cm^{-1}

spekto srityje. Minėtų juostų intensyvumo ir pobūdžio kitimas yra analogiškas hidratuotų cemento su ŠS ar SŠK pucolano priedu bandinių FT–IR spektruose užfiksuotų juostų intensyvumų kitimui, o etringitui būdingos absorbcijos juostos ~ 1120 ir 3431 cm^{-1} dažnių srityje taip pat matomos tik gryno cemento bandinyje. Pažymėtina, kad 28 paras ir 3 mėnesius kietintuose cemento bandiniuose su 15–25 % priedu taip pat susidaro stratlingitas, nes FT–IR kreivėse užfiksuotos Si-O ir O-H jungčių virpesiams stratlingito struktūroje būdingos absorbcijos juostos, atitinkamai, 1050 ir 3442 cm^{-1} bangų ilgio srityje [152].

Atlikus įvairią trukmę hidratuotų bandinių su SDK pucolano priedu vienalaikę terminę analizę, DSK kreivėse (3.54 pav., a, b) užfiksuoti analogiški endoterminiai efektai kaip ir bandinių su SŠK pucolano priedu (3.47 pav., a, b), tačiau po 28 parų hidratacijos stratlingito endoterminis efektas 167 °C temperatūroje užfiksuotas bandiniuose su 15 ir 25 % priedu, o bandinyje su 5 % priedo – tik po 3 mėnesių kietėjimo. DSK kreivėje 295 °C hidrogranatams priskiriamas endoterminis efektas bandiniuose su priedu matomas visą tirtą hidratacijos trukmę, ir yra ryškesnis, didėjant pucolano kiekiui bandinyje.



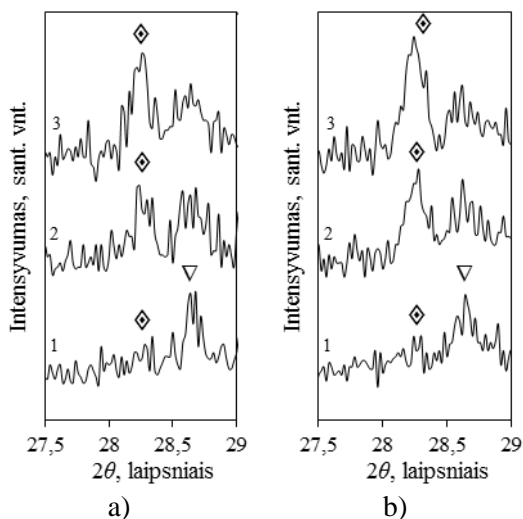
3.54 pav. Cemento bandinių su skirtingu SDK pucolano priedo kiekiu DSK analizės kreivės po 28 (a) parų ir 3 (b) mėnesių kietėjimo

TG analizės rezultatai parodė (3.11 lent.), kad po 28 parų cemento bandinių su 5–25 % SDK priedu kietėjimo, masės nuostoliai portlandito skilimo metu (435–465 °C) yra didesni nei gryno cemento bandinyje (1,85 %), tačiau ilgėjant hidratacijos trukmei iki 3 mėnesių, CH masės nuostoliai sumažėja. Pastebėta, kad intensyviausiai pucolaninė reakcija vyksta bandinyje su 15 % SDK pucolano priedu, nes šioje sistemoje stebimas didžiausias portlandito kiekio sumažėjimas. Nustatyta, kad masės nuostoliai kalcio hidrosilikatų dehidratacijos srityje (90–140 °C) po 28 parų ir 3 mėnesių hidratacijos visuose bandiniuose su priedu yra didesni nei gryno cemento bandinyje. Be to, visu hidratacijos laikotarpiu užfiksuoti didėjantys masės nuostoliai 150–190 °C temperatūrų intervale rodo stratlingito kiekio didėjimą hidratuotoje cemento sistemoje su SDK priedu.

3.11 lentelė. Skirtingą trukmę kietėjusių bandinių su SDK pucolano priedu termogravimetrinės analizės duomenys

Hidratacijos trukmė	SDK pucolano priedo kiekis, %	TGA kreivės masės nuostoliai, %		
		90-140 °C	150-190 °C	435-465 °C
28 paros	0	2,53	–	1,85
	5	2,55	1,63	2,16
	15	2,58	1,8	2,4
	25	2,8	2,13	2,12
3 mėnesiai	0	2,65	–	2,11
	5	2,70	1,84	2,11
	15	2,74	1,98	2,04
	25	2,84	2,17	1,89

Remiantis fluoro junginių, įmaišytų į cemento bandinį su 5–25 % SDK priedu ir išlaikytų 28 paros ir 3 mėnesius vandeninėje terpėje ($V/K=20$), stabilumo tyrimo rezultatais galima teigti, kad SDK mišinio terminio apdorojimo metu (1 h, 700 °C) susidaręs CaF_2 , kaip ir ŠS ar ŠŠK atveju, yra mažai tirpus bei nedalyvauja cemento hidratacijos procese. Tai patvirtina skirtingą trukmę kietintų cemento bandinių su SDK priedu RSDA kreivėse užfiksuoti CaF_2 būdingi difrakciniai maksimumai, kurių intensyvumas nekinta, ilginant hidratacijos trukmę nuo 28 parų iki 3 mėn. (3.55 pav., a, b). Pastebėta, kad nustatytos minėtų smailių intensyvumo vertės hidratuotų cemento bandinių su SDK priedu ir cemento bandinių su ŠŠK priedu yra panašios bei jų intensyvumas didėja, didėjant priedo kiekiui cemento bandinyje (3.9, 3.12 lent.). Be to, cemento bandinių su 5–25 % SDK priedu hidratacijos terpėje po 28 parų bandinių išlaikymo, fluoro jonų koncentracija kinta 0,790–0,844 ppm ribose ($< 1,5 \text{ ppm } F^-$) (3.56 pav.). Kaip ir kitais tirtais atvejais, po 3 mėnesių hidratacijos fluoro jonų kiekis skystoje terpėje nežymiai sumažėja ir svyruoja 0,695–0,728 ppm intervale.

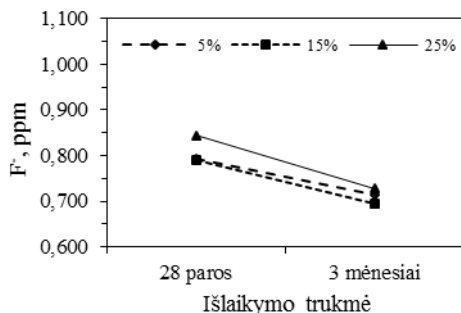


3.55 pav. Cemento bandinių su skirtingu SDK pucolano priedo kiekiu RSDA analizės kreivės po 28 (a) parų ir 3 (b) mėnesių kietėjimo: 1 – 5 % SDK; 2 – 15 % SDK; 3 – 25 % SDK. Žymenys: ◆ – kalcio fluoridas; ▽ – portlanditas

3.12 lentelė. CaF₂ būdingos difrakcinės smailės ($d = 0,315$ nm) intensyvumo kitimas esant skirtingai cemento su 5–25 % SDK bandinių hidratacijos trukmei

SDK priedo kiekis, %	Intensyvumas, sąl. vnt.	
	28 paros	3 mėnesiai
5	52	54
15	149	152
25	240	245
*SDK	1022	

*SDK mišinys degtas 1 h 700 °C (3.25 pav., 2 kr.)



3.56 pav. Fluoro koncentracijos kitimas skystojoje terpėje, kietėjant cemento su SDK pucolano priedu bandiniams 28 paros ir 3 mėnesius

Apibendrinant visus hidratacijos tyrimų rezultatus galima pastebėti, kad ŠS pucolano įtaka cemento ankstyvosios hidratacijos periodui skiriasi nuo SŠK ir SDK priedų. Nors visi minėti priedai prailgina hidratacijos indukcinį periodą, tačiau su ŠS priedu indukcinis periodas tęsiasi trumpiau, nei su SDK ar SŠK pucolanu, o antrasis egzoterminės reakcijos maksimumas pasireiškia anksčiau, nei gryno cemento bandinyje. Skiriasi ir šių priedų įtaka bandinių rišimosi trukmei: SŠK ir SDK priedai prailgina cemento rišimosi trukmes, o ŠS priedas jas sutrumpina. Šiame priede esantis santykinai didelis molio kiekis, dėl apdegto molio dalelių brinkimo, įtakoja greitą cemento tešlos standėjimą ir bandinys su 25 % ŠS priedo jau netenkina standarto LST 196–3 reikalavimo rišimosi trukmei – rišimosi pradžia yra anksčiau, nei 60 min.

Kita vertus, visi tirti priedai panašiai įtakoja hidratacijos eigą ir susidariusių hidratų fazinę sudėtį: šie priedai lemia greitą etringito susiformavimą, o vėlesnėje hidratacijos stadijoje skatina etringito persikristalinimą į AFm ir spartina kalcio silikatų hidrataciją. Susintetinti pucolanai dalyvauja pucolaninėje reakcijoje, kurios metu hidratuotoje cementinėje sistemoje susiformuoja papildomas C-S-H kiekis, stratlingitas ir hidrogranatai. Šių junginių susidarymas kietėjančioje sistemoje didina bandinių stiprumą. Dėl to visi tirti priedai panašiai veikia cemento akmens stiprumines savybes, t.y. po 3 mėnesių kietėjimo didžiausiu stipriu gniuždant pasižymi bandiniai su 15 % pucolano priedu, tačiau mažiausią stiprio gniuždant prieaugį suteikia ŠS pucolano priedas, o stipriausi bandiniai yra su SŠK priedu. Tokių cemento bandinių stipruminių savybių pasiskirstymą lėmė priedų pucolaninis aktyvumas, nes ŠS pucolanas pasižymi mažiausiu, o SŠK kompozitas – didžiausiu pucolaniniu aktyvumu.

Taigi, tyrimų rezultatai parodė, kad susintetintos pucolaninės medžiagos yra tinkami priedai cementui.

3.8. Pucolaninio priedo portlandcemenčiui iš molio, silikagelio ir klinties gamybos technologinės rekomendacijos

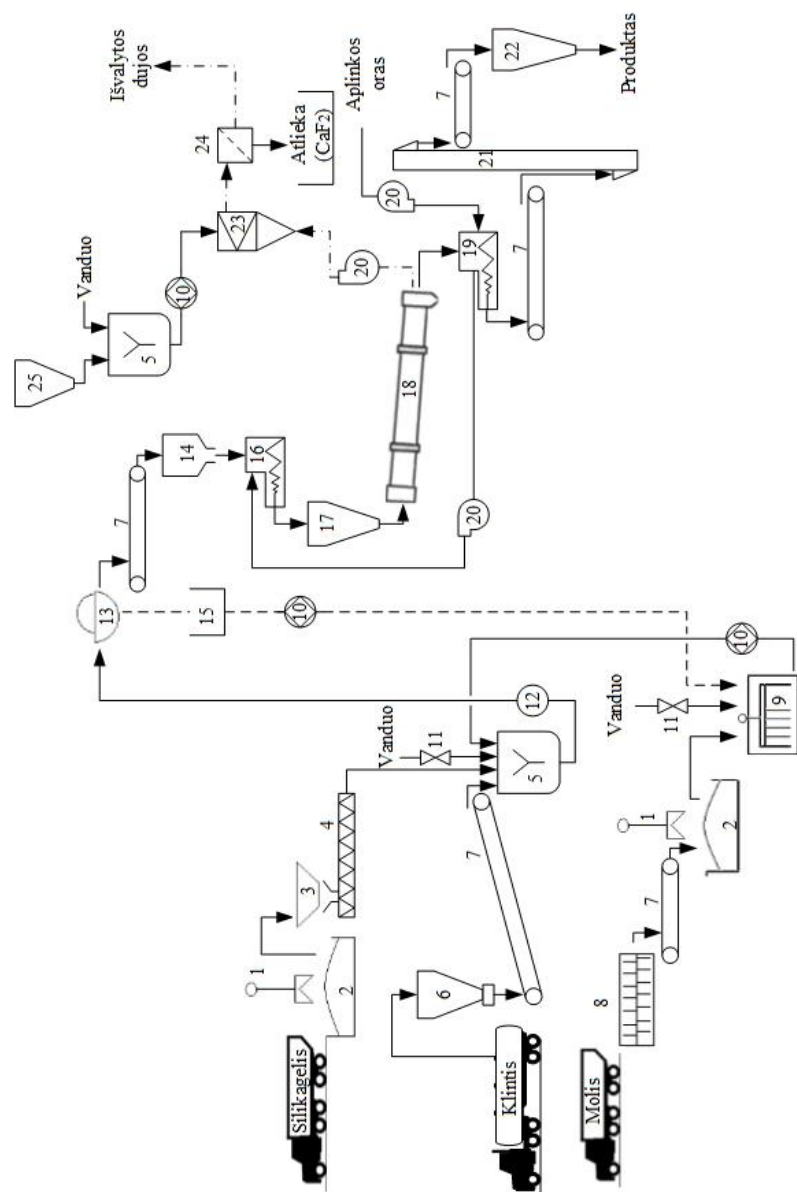
Pucolaninio priedo sintezės parametrai parinkti pagal sąlygas, kurioms esant darbe gauti kompozitai pasižymintys geromis pucolaninėmis savybėmis: granulės formuojamos iš silikagelio (67,05 – 69,10 %), molio (16,76 – 17,28 %) ir klinties (13,62 – 16,19 %) mišinio, kai V/K santykis, priklausomai nuo naudojamo molio rūšies ir mišinio komponentų procentinės dalies, lygus 0,81–0,86; granuliu džiovinimo temperatūra – 100 °C; degimo temperatūra – 700 °C.

Pucolaninio priedo portlandcemenčiui gamybos procesas susideda iš šių etapų: žaliavų sandėliavimo ir jų paruošimo, pradinių komponentų homogenizavimo, granuliu formavimo, jų džiovinimo ir degimo, susintetintų priedų sandėliavimo ir iš sukamosios krosnies išmetamųjų dujų valymo. Visos stadijos sudaro nuolatinio veikimo technologinį procesą. Rekomenduojama pucolaninio priedo gamybos principinė technologinė schema pateikta 3.57 paveiksle.

Dengtomis konteinerinio tipo savivartėmis atvežta atlieka (drėgmės kiekis 65 %) sandėliuojama sandėlyje (2). Greiferiniu kranu (1) silikagelis tiekiamas į priėmimo bunkerį (3) ir sraigtinu dozatoriumi (4) paduodamas į maišytuvą (5). Klintis į maišytuvą (5) patenka per juostinį transporterį (7) iš siloso su svoriniu dozatoriumi (6). Silosas užpildomas klinties autotransporto cisternoje įmontuotu vakuuminio siurbliu. Iš molio telkinio savivarte atvežtas molis išverčiamas į molio purentuvą (8) ir juostiniu transporteriu (7) transportuojamas į sandėlį (2). Greiferiniu kranu (1) molis tiekiamas į molio plaktuvą (9), kuriame, sklende (11) reguliuojant vandens kiekį, ruošiamas 50–55 % drėgmės molio šlamas. Paruoštas molio šlamas dozuojančiu siurbliu (10) tiekiamas į maišyklę (5), kurioje homogenizuojami sudozuoti visi pradiniai komponentai. Geresniam komponentų sumaišymui pasiekti, į maišyklę papildomai dozuojamas vanduo, kad bendra mišinio šlamo drėgmė būtų 81–86 %. Nuolatinio veikimo proceso užtikrinimui, technologinėje linijoje naudojami trys maišytuvai. Viename vyksta mišinio šlamo maišymas, o iš kito maišytuvo jau paruoštas šlamas tuo pačiu metu siurbliu (12) transportuojamas į būgninį vakuuminį filtrą (13), kuriame mišinio drėgmė sumažinama iki 45 %. Trečias maišytuvas yra atsarginis, sutrikus kurio nors iš dviejų maišytuvų darbui. Iš būgninio vakuuminio filtro 45 % drėgmės įkrova juostiniu transporteriu (7) tiekiamas į rotorinį granuliatorių (14). Būgniniame vakuuminiam filtre nufiltruotas vandens perteklius nukreipiamas į tarpinį rezervuarą (15), iš kurio dozuojančiu siurbliu (10) – atgal į molio plaktuvą (9), pakeičiant dalį tiekiamo vandens. Granuliatoriuje suformuotos ir džiovykloje (16) 100 °C temperatūroje išdžiovintos 12±2 mm dydžio granulės talpinamos tarpiniame bunkeryje (17), iš kurio patenka į sukamąją krosnį (18). Sukamojoje krosnyje (posvyrio kampas 5°, krosnies vidus išklotas šamotu) granulės degamos 700 °C temperatūroje. Išdegtos 400–450 °C temperatūros granulės vėsinašamos sluoksniame aušintuve (19) iš aplinkos ventiliatoriumi (20) tiekiamu oru iki 40±5 °C. Atidirbusio ir įkaitusio oro srautas ventiliatoriumi (20) nukreipiamas į džiovyklą (16). Atvėsintos granulės juostiniu transporteriu (7) ir elevatoriumi (21) tiekiamos ant tarpinio juostinio transporterio (7), kuriuo tikslinis produktas transportuojamas sandėliavimui į silosą (22). Išdegtos pucolaninio priedo granulės tiekiamos cemento gamyklai, kurioje bus kartu malamos su cemento klinkeriu ir gipso priedu.

Siekiant užtikrinti, kad, sutrikus technologiniam procesui, kompozito granulių degimo sukamojoje krosnyje metu su išmetimo dujomis į aplinką nepatektų lakūs fluoro junginiai, išmetimo dujos ventiliatoriumi (20) nukreipiamos į pusiau sausojo veikimo skruberį (23) [159]. Skruberyje išpurškiant kalkių pieną į išmetamųjų dujų srautą, yra sudaromas didelis kontakto paviršiaus plotas, ko pasėkoje vyksta dujinių komponentų adsorbcija kalkių pieno lašelių paviršiuje. Dėl aukštos išmetamųjų dujų temperatūros, vanduo yra išgarinamas, o šalutinis produktas (CaF_2) susiformuoja kaip kieta medžiaga, kuri iš skruberio (23) išeina kartu su dujomis ir yra nusodinama dujų filtravimo sistemoje (rankoviniuose filtruose) (24), o išvalytos degimo dujos patenka į aplinką. Kalkių pienas ruošiamas maišytuve (5), į kurį iš bunkerio (25) tiekiamos kalkės (CaO) ir paduodamas vanduo.

Ši technologinė schema gali būti pritaikoma veikiančiose keramzito gamybos linijose, atlikus tam tikrų įrengimų modernizaciją ir įdiegus naują dujų valymo sistemą.



3.57 pav. Pucolainio priedo portlandcemenčiui iš molio, silikagelio ir klinties gamybos technologinė schema. 1 – greiferinis kranas; 2 – sandėlys; 3 – priėmimo bunkeris; 4 – maišytuvas; 5 – silosas su dozatoriumi; 6 – juostinis transporteris; 7 – juostinis transporteris; 8 – priėmimo bunkeris; 9 – juostinis transporteris; 10 – dozujantis siurblys; 11 – sklendė; 12 – silosas su dozatoriumi; 13 – būgninis vakuumfiltras; 14 – rotorinis granuliatorius; 15 – tarpinis rezervuaras; 16 – džiovykla; 17 – tarpinis tiekimo bunkeris; 18 – sukamoji krosnis; 19 – aušintuvas; 20 – ventiliatorius; 21 – silosas; 22 – silosas (rankoviniai filtrai); 23 – skruberis; 24 – išvalytos dujos; 25 – kalkių bunkeris

IŠVADOS

1. Nustatyta, kad didinant molio iš Šaltiškių ir Dukstynos telkinių degimo temperatūrą nuo 600 iki 860 °C, bandinių gebėjimas sujungti CaO mažėja. Geriausiomis pucolaninėmis savybėmis pasižymi molio bandiniai, degti 1 h 600 °C temperatūroje: degto Dukstynos molio pucolaninis aktyvumas (157 mgCaO/g) yra 1,5 karto didesnis, nei degto Šaltiškių molio (104 mgCaO/g).
2. Silikagelio priedas žymiai padidina degtų mišinių pucolaninį aktyvumą. 10 % silikagelio priedas molio–silikagelio mišinių pucolaninį aktyvumą padidina 5–7 %, o pridėjus 80 % silikagelio, mišinio pucolaninis aktyvumas išauga beveik dvigubai ir siekia 257 ir 229 mgCaO/g, atitinkamai, su moliu iš Šaltiškių ir Dukstynos telkinio. Bandinių pucolaninis aktyvumas mažėja, degant bandinius aukštesnėje nei 600 °C temperatūroje.
3. Termodinamiškai apskaičiuota, kad modelinės sistemos karbonatai–silikagelis ruošimo, džiovavimo (100 °C) bei degimo 700 °C metu su silikageliu patekę fluoridai yra sujungiami į CaF₂ ir MgF₂. Sistemoje nesant karbonatų ar pakankamam jų kiekiui, į aplinką skiriasi HF ir SiF₄ dujos.
4. Iš apskaičiuotos sudėties (69,10 % silikagelio – 17,28 % molio iš Šaltiškių telkinio – 13,62 % klinties ir 67,05 % silikagelio – 16,76 % molio iš Dukstynos telkinio – 16,19 % klinties) mišinių laboratorinėmis sąlygomis 700 °C temperatūroje susintetintos didelio aktyvumo (260 ir 240 mgCaO/g) pucolaninės medžiagos. Susintetintuose pucolanuose lieka visas fluoro jonų kiekis (6,910 ir 6,908 %), į mišinius patekęs su silikageliu, t.y. mišinių degimo metu HF ir SiF₄ nepatenka į aplinką.
5. ŠS, SŠK ir SDK pucolaninės medžiagos portlandcemenčio hidratacijos metu lemia greitą etringito susiformavimą, o vėlesnėje hidratacijos stadijoje skatina etringito persikristalinimą į AFm ir spartina kalcio silikatų hidrataciją, todėl sistemoje susidaro daugiau kalcio hidrosilikatų, stratlingitas ir hidrogranatai.
6. Susintetinto priedo pucolaninis aktyvumas ir kiekis turi ženklų įtaką bandinių mechaninėms savybėms. Nustatyta, kad optimalus priedo kiekis yra 15 %, nes po 3 mėn. kietėjimo visi bandiniai pasižymi didžiausiu stipriu gniuždant (45–51 MPa), tuo tarpu priedo pucolaninis aktyvumas lemia stiprio gniuždant pokytį: mažiausią prieaugį suteikia ŠS priedas (9 MPa, esant hidratacijos trukmei nuo 28 parų iki 3 mėn.), o didžiausią – SŠK (11 MPa, esant hidratacijos trukmei nuo 28 parų iki 3 mėn.).

LITERATŪROS SARAŠAS

1. Lietuvos standartas LST EN 197-1:2001. Cementas. 1 dalis. Įprastinių cementų sudėtis, techniniai reikalavimai ir atitikties kriterijai. Lietuvos standartizacijos departamentas. Vilnius, 2001.
2. Martusevičius, M.; Kaminskas, R.; Mituzas, J. Rišamųjų medžiagų cheminė technologija: vadovėlis. ISBN 9955092556. Kaunas: Technologija. 2002. p. 180.
3. Winter, N.B. Understanding Cement: The Fast Star User-friendly Insight into Cement Production, Cement Hydration and Cement and Concrete Chemistry. ISBN-13 978-0-9571045-2-5. WHD Microanalysis Consultants Ltd, United Kingdom. 2012. p. 206.
4. Lin, K.L.; Wang, K.S.; Lee, T.Y.; Tzeng, B.Y. The hydration characteristics of MSWI fly ash slag present in C₃S. Cement and Concrete Research. ISSN 0008-8846. 2003, vol. 33, no. 7. p. 957–964.
5. Mathur, S. Understanding the Benefits of High Reactivity Metakaolin. Extraordinary Performance in Concrete, Mortar and Grout. [interaktyvus] [žiūrėta 2011-06-05]. Prieiga per internetą: <http://static.monolithic.com/pdfs/metamax/benefits-hrm.pdf>.
6. Østnor, T. “Alternative pozzolans” as Supplementary Cementitious Materials in Concrete. Advanced Cementing Materials. ISBN 978-82-536-0993-5. 2007. [interaktyvus] [žiūrėta 2011-10-05] Prieiga per internetą: <http://ebookbrowse.net/star-1-in-1-4-f-%E2%80%9Calternative-pozzolans%E2%80%9D-as-supplementary-cementitious-materials-in-concrete-pdf-d76103964>.
7. Barauskas, I. Cemento su opoka ir klintimi atsparumas sulfatų ir chloridų poveikiui. Daktaro disertacija. Kauno technologijos universitetas. 2010. p. 123.
8. Vektaris, B.; Vilkas, V. Betono tvarumas. Betono sulfatinė ir šarminė korozija, atsparumas šalčiui ir karbonizacijai. Tyrimai ir prevencinės priemonės: monografija. ISBN 9955-25-158-1. Technologija, Kaunas. 2006. p. 163.
9. Shvarzman, A.; Kovler, K.; Grader, G.S; Shter, G.E. The Effect of Dehydroxylation/Amorphization Degree on Pozzolanic Activity of Kaolinite. Cement and Concrete Research. ISSN 0008-8846. 2003, vol. 33, no. 3. p. 405–416.
10. Chakchouk, A.; Trifi, L.; Samet, B.; Bouaziz, S. Formulation of Blended Cement: Effect of Process Variables on Clay Pozzolanic Activity. Construction and Building Materials. ISSN 0950-0618. 2009, vol. 23, no. 3. p. 1365–1373.
11. Habert, G.; Choupay, N.; Escadeillas, G.; Guillaume, D.; Montel, J.M. Clay Content of Argillites: Influence on Cement Based Mortars. Applied Clay Science. ISSN 0169-1317. 2009, vol. 43, no. 3-4. p. 322–330.
12. Shvarzman, A.; Kovler, K.; Schamban, I.; Grader, G.S.; Shter, G.E. Influence of Chemical and Phase Composition of Mineral Admixtures on Their Pozzolanic Activity. Advances in Cement Research. ISSN 0951-7197. 2002, vol. 14, no. 1. p. 35–41.
13. Pacewska, B.; Wilińska, I.; Bukowska, M.; Nocuń-Wczelik, W. Effect of Waste Aluminosilicate Material on Cement Hydration and Properties of Cement Mortars. Cement and Concrete Research. ISSN 0008-8846. 2002, vol. 32, no. 11. p. 1823–1830.
14. Donatello, S.; Freeman-Pask, A.; Tyrer, M.; Cheeseman, C.R. Effect of Milling and Acid Washing on the Pozzolanic Activity of Incinerator Sewage Sludge Ash. Cement & Concrete Composites. ISSN 0958-9465. 2010, vol. 32, no. 1. p. 54–61.
15. Alp, İ.; Deveci, H.; Süngün, Y.H.; Yilmaz, A.O.; Kesimal, A.; Yilmaz, E. Pozzolanic Characteristics of a Natural Raw Material for Use In Blended Cements. Iranian Journal of Science & Technology. ISSN 1028-6276. 2009, vol. 33, no. B4. p. 291–300.
16. Chakchouk, A.; Samet, B.; Bouaziz, S. Difference in Pozzolanic Behaviour of Tunisian Clays with Lime and Cement. Advances in Cement Research. ISSN 0951-7197. 2012, vol. 24, no. 1. p. 11–22.

17. Ghorbel, H.; Samet, B. Effect of Iron on Pozzolanic Activity of Kaolin. *Construction and Building Materials*. ISSN 0950-0618. 2013, vol. 44, no. 1. p. 185–191.
18. Pourkhorshidi, A.R.; Najimi, M.; Parhizkar, T.; Jafarpour, F.; Hillemeier, B. Applicability of the Standard Specifications of ASTM C618 for Evaluation of Natural Pozzolans. *Cement & Concrete Composites*. ISSN 0958-9465. 2010, vol. 32, no. 10. p. 794–800.
19. Cassagnabère, F.; Mouret, M.; Escadeillas, G.; Broilliard, P.; Bertrand, A. Metakaolin, a Solution for the Precast Industry to Limit the Clinker Content In Concrete: Mechanical Aspects. *Construction and Building Materials*. ISSN 0950-0618. 2010, vol. 24, no. 7. p. 1109–1118.
20. Kayali, O.; Haque, M. N.; Khatib, J.M. Sustainability and Emerging Concrete Materials and Their Relevance to the Middle East. *The Open Construction and Building Technology Journal*. ISSN 1874-8368. 2008, vol. 2, no. 1. p. 103–110.
21. Wang, X.Y.; Lee, H.S.; Park, K.B.; Kim, J.J.; Goldenet, J.S. A Multi-phase Kinetic Model to Simulate Hydration of Slag–Cement Blends. *Cement & Concrete Composites*. ISSN 0958-9465. 2010, vol. 32, no. 6. p. 468–477.
22. Li, Z.; Ding, Z. Property Improvement of Portland Cement by Incorporating with Metakaolin and Slag. *Cement and Concrete Research*. ISSN 0008-8846. 2003, vol. 33, no. 4. p. 579–584.
23. Garas, V.; Lagier, F.; Kurtis, K.E. Evaluation of Thiele Metakaolin for Applications in Concrete. Phase II Final Report. Georgia: Georgia Institute of Technology. 2006. p. 62.
24. Yılmaz, B.; Olgun, A. Studies on Cement and Mortar Containing Low-Calcium Fly Ash, Limestone, and Dolomitic Limestone. *Cement & Concrete Composites*. ISSN 0958-9465. 2008, vol. 30, no. 3. p. 194–201.
25. Trindade, M.J.; Dias, M.I.; Coroado, J.; Rocha, F. Mineralogical Transformations of Calcareous Rich Clays with Firing: a Comparative Study Between Calcite and Dolomite Rich Clays from Algarve, Portugal. *Applied Clay Science*. ISSN 0169-1317. 2009, vol. 42, no. 3-4. p. 345–355.
26. Fernandez, R.; Martirena, F.; Scrivener, K.L. The Origin of the Pozzolanic Activity of Calcined Clay Minerals: a Comparison Between Kaolinite, Illite and Montmorillonite. *Cement and Concrete Research*. ISSN 0008-8846. 2011, vol. 41, no. 1. p. 113–122.
27. Aras, A.; Albayrak, M.; Arikan, M.; Sobolev, K. Evaluation of Selected Kaolin Clays as a Raw Material for the Turkish Cement and Concrete Industry. *Clay minerals*. ISSN 0009-8558. 2007, vol. 42, no. 2. p. 233–244.
28. Ptáček, P.; Kubatovab, D.; Havlica, J.; Brandštetr, J.; Šoukal, F.; Opravil, T. Isothermal Kinetic Analysis of the Thermal Decomposition of Kaolinite: the Thermogravimetric Study. *Thermochimica Acta*. ISSN 0040-6031. 2010, vol. 501, no. 1-2. p. 24–29.
29. Saikia, N.J.; Bharali, D.J.; Sengupta, P.; Bordoloi, D.; Goswamee, R.L.; Saikia, P.C.; Borthakur, P.C. Characterization, Beneficiation and Utilization of a Kaolinite Clay from Assam, India. *Applied Clay Science*. ISSN 0169-1317. 2003, vol. 24, no. 1-2. p. 93–103.
30. Ríos, C.A.; Williams, C.D.; Fullen, M.A. Hydrothermal Synthesis of Hydrogarnet and Tobermorite at 175 °C from Kaolinite and Metakaolinite in the CaO–Al₂O₃–SiO₂–H₂O System: a Comparative Study. *Applied Clay Science*. ISSN 0169-1317. 2009, vol. 43, no. 2. p. 228–237.
31. Müller, C.M. Pozzolanic activity of natural clay minerals with respect to environmental geotechnics. Dissertation, no. 16299. Zurich, Germany. 2005. p. 159.
32. Chakchouk, A.; Samet, B.; Mnif, T. Study on the Potential Use of Tunisian Clays as Pozzolanic Material. *Applied Clay Science*. ISSN: 0169-1317. 2006, vol. 33, no. 2. p. 79–88.

33. Mechti, W.; Mnif, T.; Samet, B.; Rouis, M.J. Effects of the Secondary Minerals on the Pozzolanic Activity of Calcined Clay: Case of Quartz. *International Journal of Research and Reviews in Applied Sciences*. ISSN 2076-734X. 2012, vol. 12, no. 1. p. 61–71.
34. Go, S.S.; Chung, C.W.; Struble, L.J.; Lee, H.C. Pozzolanic Activity of Hwangtoh Clay. *Construction and Building Materials*. ISSN 0950-0618. 2010, vol. 24, no. 12. p. 2638–2645.
35. Kurugöl, S. Correlation of Ultrasound Pulse Velocity with Pozzolanic Activity and Mechanical Properties in Lime-Calcined Clay Mortars. *Gazi University Journal of Science*. ISSN 1303-9709. 2012, vol. 25, no. 1. p. 219–233.
36. Vejmelková, E.; Kulovaná, T.; Keppert, M.; Konvalinka, P.; Ondráček, M.; Sedlmajer, M.; Černý, R. Application of Waste Ceramics as Active Pozzolana in Concrete Production. *International Proceedings of Computer Science and Information Technology*. ISSN: 2010–460X. 2012, vol. 28, no. 1. p. 132–136.
37. Habert, G.; Choupay, N.; Montel, J.M.; Guillaume, D.; Escadeillas, G. Effects of the Secondary Minerals of the Natural Pozzolans on Their Pozzolanic Activity. *Cement and Concrete Research*. ISSN 0008-8846. 2008, vol. 38, no. 7. p. 963–975.
38. Sabir, B.B.; Wild, S.; Bai, J. Metakaolin and Calcined Clays as Pozzolans for Concrete: a Review. *Cement and Concrete Research*. ISSN 0008-8846. 2001, vol. 23, no. 6. p. 441–454.
39. Arikan, M.; Sobolev, K.; Ertu, T.; Yeğınobalı, A.; Turker, P. Properties of Blended Cements with Thermally Activated Kaolin. *Construction and Building Materials*. ISSN 0950-0618. 2009, vol. 23, no. 1. p. 62–70.
40. Palomo, A.; Blanco-Varela, M.T.; Granizo, M.L.; Puertas, F.; Vazquez, T.; Grutzeck, M.W. Chemical Stability of Cementitious Materials Based on Metakaolin. *Cement and Concrete Research*. ISSN 0008-8846. 1999, vol. 29, no. 7. p. 997–1004.
41. Poon, C.S.; Lama, L.; Koua, S.C. Wong, Y.L.; Wong, R. Rate of Pozzolanic Reaction of Metakaolin in High-Performance Cement Pastes. *Cement and Concrete Research*. ISSN 0008-8846. 2001, vol. 31, no. 9. p. 1301–1306.
42. Parande, A.K.; Babu, B.R.; Karthik, M.A.; Deepak-Kumaar, K.K.; Palaniswamy, N. Study on Strength and Corrosion Performance for Steel Embedded in Metakaolin Blended Concrete/Mortar. *Construction and Building Materials*. ISSN 0950-0618. 2008, vol. 22, no. 3. p. 127–134.
43. Li, C.; Sun, H.; Li, L. A Review: The Comparison Between Alkali-Activated Slag (Si+Ca) and Metakaolin (Si+Al) Cements. *Cement and Concrete Research*. ISSN 0008-8846. 2010, vol. 40, no. 12. p. 1341–1349.
44. Singh, M.; Garg, M. Reactive Pozzolana from Indian Clays—Their Use in Cement Mortars. *Cement and Concrete Research*. ISSN 0008-8846. 2006, vol. 36, no. 10. p. 1903-1907.
45. Morsy, M.S.; Alsayed, S.H.; Aqel, M. Hybrid Effect of Carbon Nanotube and Nano-Clay on Physico-Mechanical Properties of Cement Mortar. *Construction and Building Materials*. ISSN 0950-0618. 2011, vol. 25, no. 1. p. 145-149.
46. Morsy, M.S.; Shebl, S.S. Effect of Silica Fume and Metakaoline Pozzolana on the Performance of Blended Cement Pastes Against Fire. *Ceramics–Silikáty*. 2007, vol. 51, no. 1. p. 40-44.
47. Ptáček, P.; Šoukal, F.; Opravil, T.; Havlica, J.; Brandštetr J. The Kinetic Analysis of the Thermal Decomposition of Kaolinite by DTG Technique. *Powder Technology*. ISSN 0032-5910. 2011, vol. 208, no. 1. p. 20-25.
48. Vizcayno, C.; Gutiérrez, R.M.; Castello, R.; Rodriguez, E.; Guerrero, C.E. Pozzolan Obtained by Mechanochemical and Thermal Treatments of Kaolin. *Applied Clay Science*. ISSN 0169-1317. 2010, vol. 49, no. 4. p. 405-413.

49. Fluoride Action Network. Australia: Legend International Holdings announces signing MOU with Alcoa of Australia. [interaktyvus] [žiūrėta 2012-03-15]. Prieiga per internetą: <http://fluoridealert.org/news/australia-legend-international-holdings-announces-signing-mou-with-alcoa-of-australia/>.
50. Aldaco, R.; Garea, A.; Fernández, I.; Irabien, Á. Fluoride Reuse in Aluminum Trifluoride Manufacture: Sustainability Criteria. ISBN 0-8169-0996-2. 2005 Annual meeting. Conference Proceedings. American Institute of Chemical Engineers. [interaktyvus] [žiūrėta 2012-03-15]. Prieiga per internetą: <http://www3.aiche.org/Proceedings/Abstract.aspx?PaperID=25675>.
51. Taršos integruotos prevencijos ir kontrolės leidimas. AB „Lifosa“. Kėdainiai, Lietuva. 2009.
52. Lagerström, G.B.; Berglund, L.H.A. Method for Producing Silica. United States Patent. Patent Number: 4557918. Sweden. 1985.
53. Berglund, L.H.A. Method for Recovering Useful Products from Waste Products Obtained when Manufacturing Aluminium Fluoride. United States Patent. Patent Number: 4436629. Sweden. 1984.
54. Denzinger, H.F.J.; König, H.J.; Kruger, G.E.W. Fluorine Recovery in the Fertilizer Industry – a Review. Phosphorous & Potassium. ISSN 0031-8426. 1979, vol. 103, no. 1. p. 33-39.
55. Krysztafkiewicz, A.; Rager, B.; Maik, M. Silica Recovery from Waste Obtained in Hydrofluoric Acid and Aluminum Fluoride Production from Fluosilicic Acid. Journal of Hazardous Materials. ISSN 0304-3894. 1996, vol. 48, no. 1-3. p. 31-49.
56. Sarkar, R.; Ghosh, S.; Das, S.K. Waste Silica from Aluminum Fluoride Industries Used for Ceramic Whitewares. American Ceramic Society Bulletin. ISSN 0002-7812. 2007, vol. 86, no. 10. p. 9201-9205.
57. Krysztafkiewicz, A.; Świt, Z.; Jesionowski, T. Evaluation Of Waste Silica Precipitated in the Process of Hydrofluoric Acid Production from Fluosilicic Acid. Physicochemical Problems of Mineral Processing. ISSN 1643-1049. 2005, vol. 39, no. 1. p. 165-176.
58. Vaičiukynienė, D.; Kantautas, A.; Vaitkevičius, V.; Sasnauskas, V. Using of Modified AlF₃ Production Waste in Cement-Based Materials. Materials Science (Medžiagotyra). ISSN 1392-1320. 2009, vol. 15, no. 3. p. 255-261.
59. Mahmoud, B.; Abbas, T. Investigation of Different Stages of Aluminium Fluoride Crystal Growth. Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering. ISSN 1021-9986. 2005, vol. 24, no. 1. p. 27-32.
60. Dreveton, A. Manufacture of Aluminium Fluoride of High Density and Anhydrous Hydrofluoric Acid from Fluosilicic Acid. Procedia Engineering. ISSN 1877-7058. 2012, vol. 46, no. 1. p. 255-265.
61. Sarawade, P.B.; Kim, J.K.; Hilonga, A.; Kim, H.T. Recovery of High Surface Area Mesoporous Silica from Waste Hexafluorosilicic Acid (H₂SiF₆) of Fertilizer Industry. Journal of Hazardous Materials. ISSN 0304-3894. 2010, vol. 173, no. 1-3. p. 576-580.
62. Chen, N.; Zhang, Z.; Feng, C.; Li, M.; Zhu, D.; Sugiura, N. Studies on Fluoride Adsorption of Iron-Impregnated Granular Ceramics from Aqueous Solution. Materials Chemistry and Physics. ISSN 0254-0584. 2011, vol. 125, no. 1-2. p. 293-298.
63. Tang, Y.; Guan, X.; Su, T.; Gao, N.; Wang, J. Fluoride Adsorption onto Activated Alumina: Modeling the Effects of pH and Some Competing Ions. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. ISSN 0927-7757. 2009, vol. 337, no. 1-3. p. 33-38.
64. Mourabet, M.; Rhilassi, A.; Boujaady, H.; Bennani-Ziatni, M.; El Hamri, R.; Taitai, A. Removal of Fluoride from Aqueous Solution by Adsorption on Apatitic Tricalcium

- Phosphate Using Box–Behnken Design and Desirability Function. *Applied Surface Science*. ISSN 0169-4332. 2012, vol. 258, no. 10. p. 4402-4410.
65. Kagne, S.; Jagtap, S.; Dhawade, P.; Kamble, S.P.; Devotta, S.; Rayalu, S.S. Hydrated Cement: A Promising Adsorbent for the Removal of Fluoride from Aqueous Solution. *Journal of Hazardous Materials*. ISSN 0304-3894. 2008, vol. 154, no. 1-3. p. 88-95.
 66. Ndiaye, P.I.; Moulin, P.; Dominguez, L.; Millet, J.C.; Charbit, F. Removal of Fluoride from Electronic Industrial Effluent by RO Membrane Separation. *Desalination*. ISSN 0011-9164. 2005, vol. 173, no. 1. p. 25-32.
 67. Thakre, D.; Jagtap, S.; Bansiwala, A.; Labhsetwar, N.; Rayalu, S. Synthesis of La-incorporated Chitosan Beads for Fluoride Removal from Water. *Journal of Fluorine Chemistry*. ISSN 0022-1139. 2010, vol. 131, no. 3. p. 373-377.
 68. Karthikeyan, M.; Satheesh-Kumar, K.K.; Elango, K.P. Conducting Polymer/Alumina Composites as Viable Adsorbents for the Removal of Fluoride Ions from Aqueous Solution. *Journal of Fluorine Chemistry*. ISSN 0022-1139. 2009, vol. 130, no. 10. p. 894-901.
 69. Davila-Rodriguez, J.L.; Escobar-Barrios, V.A.; Shirai, K.; Rangel-Mendez, J.R. Synthesis of a Chitin-Based Biocomposite for Water Treatment: Optimization for Fluoride Removal. *Journal of Fluorine Chemistry*. ISSN 0022-1139. 2009, vol. 130, no. 8. p. 718-726.
 70. Bhatnagar, A.; Kumar, E.; Sillanpää, M. Fluoride Removal from Water by Adsorption – a Review. *Chemical Engineering Journal*. ISSN 1385-8947. 2011, vol. 171, no. 3. p. 811– 840.
 71. Mohanty, A. Development of a Hybrid Material for the Removal of Fluoride from Water. *Disertation. National Institute of Technology, Rourkela*. 2009.
 72. Meenakshi, S.; Sundaram, C.S.; Sukumar, R. Enhanced Fluoride Sorption by Mechanochemically Activated Kaolinites. *Journal of Hazardous Materials*. ISSN 0304-3894. 2008, vol. 153, no. 1-2. p. 164–172.
 73. Karthikeyan, G.; Shunmuga-Sundarraaj, A.; Meenakshi, S.; Elango, K.P. Adsorption Dynamics and the Effect of Temperature of Fluoride at Alumina-Solution Interface. *Journal of the Indian Chemical Society*. ISSN 0019-4522. 2004, vol. 81, no. 6. p. 461–466.
 74. Kang, W.; Kim, E.; Park, J. Fluoride Removal Capacity of Cement Paste. *Desalination*. ISSN 0011-9164. 2007, vol. 202, no. 1-3. p. 38-44.
 75. Oguz, E. Adsorption of Fluoride on Gas Concrete Materials. *Journal of Hazardous Materials*. ISSN 0304-3894. 2005, vol. 117, no. 2-3. p. 227-233.
 76. Park, J.Y.; Byun, H.J.; Choi, W.H.; Kang, W.H. Cement Paste Column for Simultaneous Removal of Fluoride, Phosphate, and Nitrate in Acidic Wastewater. *Chemosphere*. ISSN: 0045-6535. 2008, vol. 70, no. 8. p. 1429-1437.
 77. Nath, S.K.; Bordoloi, S.; Dutta, R.K. Effect of Acid on Morphology of Calcite During Acid Enhanced Defluoridation. *Journal of Fluorine Chemistry*. ISSN 0022-1139. 2011, vol. 132, no. 1. p. 19-26.
 78. World Health Organization (WHO). *Guideline for Drinking–Water Quality*. Third edition, Geneva. ISBN 92-4-154638-7. 2008, vol. 1. p. 375-377.
 79. European Union: Council Directive 98/83/EC on the Quality of Water Intended for Human Consumption. *CELEX-EUR Official Journal L*. 1998, vol. 330, no. 53. p. 32-54.
 80. Saha, S. Treatment of Aqueous Effluent for Fluoride Removal. *Water Research*. ISSN 0043-1354. 1993, vol. 27, no. 8. p. 1347–1350.
 81. Taylor, H. F.W. *Cement Chemistry*. ISBN 0727725920. Second edition, London. 1997. p. 459.

82. Deschner, F.; Winnefeld, F.; Lothenbach, B.; Seufert, S.; Schwesig, P.; Dittrich, S.; Goetz-Neunhoeffler, F.; Neubauer, J. Hydration of Portland Cement with High Replacement by Siliceous Fly Ash. *Cement and Concrete Research*. ISSN 0008-8846. 2012, vol. 42, no. 10. p. 1389–1400.
83. Jansen, D.; Goetz-Neunhoeffler, F.; Lothenbach, B.; Neubauer, J. The Early Hydration of Ordinary Portland Cement (OPC): an Approach Comparing Measured Heat Flow with Calculated Heat Flow from QXRD. *Cement and Concrete Research*. ISSN 0008-8846. 2012, vol. 42, no. 1. p. 134–138.
84. Juilland, P.; Kumar, A.; Gallucci, E.; Flatt, R. J.; Scrivener, K. L. Effect of Mixing on the Early Hydration of Alite and OPC Systems. *Cement and Concrete Research*. ISSN 0008-8846. 2012, vol. 42, no. 9. p. 1175–1188.
85. Chen, Q.Y.; Tyrer, M.; Hills, C.D.; Yang, X.M.; Carey, P. Immobilisation of Heavy Metal in Cement-Based Solidification/Stabilisation: A Review. *Waste Management*. ISSN 0956-053X. 2009, vol. 29, no. 1. p. 390–403.
86. Lin, F.; Meyer, C. Hydration Kinetics Modeling of Portland Cement Considering the Effects of Curing Temperature and Applied Pressure. *Cement and Concrete Research*. ISSN 0008-8846. 2009, vol. 39, no. 4. p. 255–265.
87. Meinhard, K.; Lackner, R. Multi-phase Hydration Model for Prediction of Hydration-heat Release of Blended Cements. *Cement and Concrete Research*. ISSN 0008-8846. 2008, vol. 38, no. 6. p. 794–802.
88. Stephan, D.; Dikoundouc, S.N.; Raudaschl-Sieber, G. Hydration Characteristics and Hydration Products of Tricalcium Silicate Doped with a Combination of MgO, Al₂O₃ and Fe₂O₃. *Thermochimica Acta*. ISSN 0040-6031. 2008, vol. 472, no. 1-2. p. 64–73.
89. Mollah, M.Y.A.; Yu, W.; Schennach, R.; Cocke, D.L. A Fourier Transform Infrared Spectroscopic Investigation of the Early Hydration of Portland Cement and the Influence of Sodium Lignosulfonate. *Cement and Concrete Research*. ISSN 0008-8846. 2000, vol. 30, no. 2. p. 267–273.
90. Bullard, J.W.; Jennings, H.M.; Livingston, R.A.; Nonat, A.; Scherer, G.W.; Schweitzer, J.S.; Scrivener, K.L.; Thomas, J.J. Mechanisms of Cement Hydration. *Cement and Concrete Research*. ISSN 0008-8846. 2011, vol. 41, no. 12. p. 1208–1223.
91. Juilland, P.; Gallucci, E.; Flatt, R.; Scrivener, K. Dissolution Theory Applied to the Induction Period in Alite Hydration. *Cement and Concrete Research*. ISSN 0008-8846. 2010, vol. 40, no. 6. p. 831–844.
92. Mostafa, N.Y.; Brown, P.W. Heat of Hydration of High Reactive Pozzolans in Blended Cements: Isothermal Conduction Calorimetry. *Thermochimica Acta*. ISSN 0040-6031. 2005, vol. 435, no. 2. p. 162–167.
93. Ylmén, R.; Jäglid, U.; Steenari, B.M.; Panas, I. Early Hydration and Setting of Portland Cement Monitored by IR, SEM and Vicat Techniques. *Cement and Concrete Research*. ISSN 0008-8846. 2009, vol. 39, no. 5. p. 433–439.
94. Pelletier, L.; Winnefeld, F.; Lothenbach, B. The Ternary System Portland Cement–Calcium Sulphoaluminate Clinker–Anhydrite: Hydration Mechanism and Mortar Properties. *Cement and Concrete Composites*. ISSN 0958-9465. 2010, vol. 32, no. 7. p. 497–507.
95. Matschei, T.; Lothenbach, B.; Glasser, F.P. The AFm Phase in Portland Cement. *Cement and Concrete Research*. ISSN 0008-8846. 2007, vol. 37, no. 2. p. 118–130.
96. Massazza, F. Pozzolan cement. *Cement and concrete composites*. ISSN 0958-9465. 1993, vol. 15, no. 4. p. 185–214.
97. Askarnejad, A.; Pourkhorshidi, A.R.; Parhizkar, T. Evaluation the Pozzolan Reactivity of Sonochemically Fabricated Nano Natural Pozzolan. *Ultrasonics Sonochemistry*. ISSN 1350-4177. 2012., vol. 19, no. 1. p. 119–124.

98. Saikia, N.J.; Sengupta, P.; Gogoi, P.K.; Borthakur, P.C. Cementitious Properties of Metakaolin–Normal Portland Cement Mixture in the Presence of Petroleum Effluent Treatment Plant Sludge. *Cement and Concrete Research*. ISSN 0008-8846. 2002, vol. 32, no. 11. p. 1717-1724.
99. Baltakys, K.; Jauberthie, R.; Siauciunas, R.; Kaminskas, R. Influence of Modification of SiO₂ on the Formation of Calcium Silicate Hydrate. *Materials Science-Poland*. ISSN 2083-1331. 2007, vol. 25, no. 3. p. 663-670.
100. Banfill, P.F.G.; Rodríguez, O.; Sánchez de Rojas, M.I.; Frías, M. Effect of Activation Conditions of a Kaolinite Based Waste on Rheology of Blended Cement Pastes. *Cement and Concrete Research*. ISSN 0008-8846. 2009, vol. 39, no. 10. p. 843-848.
101. Colak, A. Characteristics of Pastes from a Portland Cement Containing Different Amounts of Natural Pozzolan. *Cement and Concrete Research*. ISSN 0008-8846. 2003, vol. 33, no. 4. p. 585-593.
102. Badogiannis, E.; Kakali, G.; Dimopoulou, G.; Chaniotakis, E.; Tsivilis, S. Metakaolin as a Main Cement Constituent. Exploitation of Poor Greek Kaolins. *Cement and Concrete Composites*. ISSN 0958-9465. 2005, vol. 27, no. 2. p. 197-203.
103. Turanlı, L.; Uzal, B.; Bektas, F. Effect of Material Characteristics on the properties of Blended Cements Containing High Volumes of Natural Pozzolans. *Cement and Concrete Research*. ISSN 0008-8846. 2004, vol. 34, no. 12. p. 2277-2282.
104. Amin, N. Use of Clay as a Pozzolona in high Strength Portland Cement and Its Thermal Activation. *Chinese Journal of Geochemistry*. ISSN 1000-9426. 2010, vol. 29, no. 2. p. 143-145.
105. Rahhal, V.; Talero, R. Fast Physics-Chemical and Calorimetric Characterization of Natural Pozzolans and Other Aspects. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. ISSN 1388-6150. 2010, vol. 99, no. 2. p. 479-486.
106. Talero, R.; Trusilewicz, L.; Delgado, A.; Pedrajas, C.; Lannegrand, R.; Rahhal, V.; Mejía, R.; Delvasto, S.; Ramírez, F.A. Comparative and Semi-Quantitative XRD Analysis of Friedel's Salt Originating from Pozzolan and Portland Cement. *Construction and Building Materials*. ISSN: 0950-0618. 2011, vol. 25, no. 5. p. 2370-2380.
107. Justice, J.M.; Kennison, L.H.; Mohr, B.J.; Beckwith, S.L.; McCormick, L.E.; Wiggins, B.; Zhang, Z.Z.; Kurtis, K.E. Comparison of Two Metakaolins and a Silica Fume Used as Supplementary Cementitious Materials. *Proceedings of the 7th International Symposium on Utilization of High-Strength/HighPerformance Concrete*, Washington. SP228. ISBN 0870311808. 2005, vol. 228, no. 1. p. 213-236.
108. Frías, M.; Vigil, R.; García, R.; Rodríguez, O.; Goñi, S.; Vegas, I. Evolution of Mineralogical Phases Produced During the Pozzolanic Reaction of Different Metakaolinite By-products: Influence of the Activation Process. *Applied Clay Science*. ISSN 0169-1317. 2012, vol. 56, no. 1. p. 48-52.
109. Frías, M.; Cabrera, J. Influence of MK on the Reaction Kinetics in MK/Lime and MK-blended Cement Systems at 20 °C. *Cement and Concrete Research*. ISSN 0008-8846. 2001, vol. 31, no. 4. p. 519-527.
110. Nita, C.; John, V.M.; Dias, C.M.R.; Savastano Jr., H.; Takeashi, M.S. Effect of Metakaolin on the Performance of PVA and Cellulose Fibers Reinforced Cement. *Proceedings of 17th ASCE Engineering Mechanics Conference*, University of Delaware: Newark, DE, 2004. p. 11. [interaktyvus] [žiūrėta 2011-06-05]. Prieiga per internetą: http://www.usp.br/constrambi/producao_arquivos/effect_of_metakaolin.pdf.
111. Donchev, I.; Ninov, J.; Doykov, I.; Petrova, N.; Dimova, L. On The Formation Of Cement Phases In The Course Of Interaction Of Kaolinite With Portlandite. *Journal of*

- the University of Chemical Technology and Metallurgy. ISSN 1311-7629. 2010, vol. 45, no. 4. p. 391-396.
112. Sinthaworn, S.; Nimityongskul, P. Effects Of Temperature and Alkaline Solution on Electrical Conductivity Measurements of Pozzolanic Activity. *Cement and Concrete Composites*. ISSN 0958-9465. 2011, vol. 33, no. 5. p. 622-627.
 113. Snelson, D.G.; Wild, S.; O'Farrell, M. Heat of Hydration of Portland Cement–Metakaolin–Fly Ash (PC–MK–PFA) Blends. *Cement and Concrete Research*. ISSN 0008-8846. 2008, vol. 38, no. 6. p. 832-840.
 114. Frías, M.; Rodríguez, O. Properties of Calcined Clay Waste and its Influence on Blended Cement Behavior. *Journal of the American Ceramic Society*. ISSN: 0002-7820. 2008, vol. 91, no. 4. p. 1226-1230.
 115. Janotka, I.; Puertas, F.; Palacios, M.; Kuliffayová, M.; Varga, C. Metakaolin Sand–Blended Cement Pastes: Rheology, Hydrationbprocess and Mechanical Properties. *Construction and Building Materials*. ISSN 0950-0618. 2010, vol. 24, no. 5. p. 791–802.
 116. Farzadnia, N.; Ali, A.A.A.; Demirboga, R. Incorporation of Mineral Admixtures in Sustainable High Performance Concrete. *International Journal of Sustainable Construction Engineering and Technology*. ISSN 2180-3242. 2011, vol. 2, no. 1. p. 44–56.
 117. Gleize, J.P.P, Cyr, M.; Escadeillas, G. Effects of Metakaolin on Autogenous Shrinkage of Cement Pastes. *Cement and Concrete Composites*. ISSN 0958-9465. 2007, vol. 29, no. 2. p. 80–87.
 118. Jain, N. Effect of Nonpozzolanic and Pozzolanic Mineral Admixtures on the Hydration Behavior of Ordinary Portland Cement. *Construction and Building Materials*. ISSN 0950-0618. 2012, vol. 27, no. 1. p. 39–44.
 119. Targana, S.; Olgunb, A.; Erdogan, Y.; Sevinc, V. Influence of Natural Pozzolan, Colemanite Ore Waste, Bottom Ash, and Fly Ash on the Properties of Portland Cement. *Cement and Concrete Research*. ISSN 0008-8846. 2003, vol. 33, no. 8. p. 1175–1182.
 120. Tironi, A.; Trezza, M.A.; Scian, A.N.; Irassar, E.F. Kaolinitic Calcined Clays: Factors Affecting Its Performance as Pozzolans. *Construction and Building Materials*. ISSN 0950-0618. 2012, vol. 28, no. 1. p. 276–281.
 121. Courard, L.; Darimont, A.; Schouterden, M.; Ferauche, F.; Willem, X.; Degeimbre, R. Durability of Mortars Modified with Metakaolin. *Cement and Concrete Research*. ISSN 0008-8846. 2003, vol. 33, no. 9. p. 1473–1479.
 122. Ramezaniapour, A.A.; Bahrami-Jovein, H. Influence of Metakaolin as Supplementary Cementing Material on Strength and Durability of Concretes. *Construction and Building Materials*. ISSN 0950-0618. 2012, vol. 30, no. 1. p. 470–479.
 123. Mac Kenzie, K.J.D.; Brew, D.R.M.; Fletcher, R.A.; Vagana, R. Formation of Aluminosilicate Geopolymers from 1:1 Layer-lattice Minerals pre-Treated by Various Methods: a Comparative Study. *Journal of Materials Science*. ISSN 0022-2461. 2007, vol. 42, no. 12. p. 4667–4674.
 124. Understanding Cement. Alkali-silica Reaction in Concrete. [interaktyvus] [žiūrėta 2013-09-26]. Prieiga per internetą: <http://www.understanding-cement.com/alkali-silica.html>.
 125. Rabehi, B.; Boumchedda, K.; Ghernouti, Y. Study of Calcined Halloysite Clay as Pozzolanic Material and Its Potential Use in Mortars. *International Journal of the Physical Sciences*. ISSN 1992-1950. 2012., vol. 7, no. 31. p. 5179–5192.
 126. Said-Mansour, M.; Kadri, E.H.; Kenai, S.; Ghrici, M.; Bennaceur, R. Influence of Calcined Kaolin on Mortar Properties. *Construction and Building Materials*. ISSN:0950-0618. 2011, vol. 25, no. 5. p. 2275–2282.

127. Vaičiukynienė, D.; Vaitkevičius, V.; Kantautas, A.; Sasnauskas, V. Utilization of By-Product Waste Silica in Concrete-Based Materials. *Materials Research*. ISSN 1516-1439. 2012, vol. 15, no. 4. p. 561–567.
128. Concrete Construction Article. High Strength Concrete. [interaktyvus] [žiūrėta 2011-06-05]. Prieiga per internetą: <http://l2build.com/concrete%20articles/high%20strength%20concrete%281%29.html>.
129. Thomas, J.J.; Jennings, H.M.; Chen, J.J. Influence of Nucleation Seeding on the Hydration Mechanisms of Tricalcium Silicate and Cement. *The Journal of Physical Chemistry C*. ISSN 1932-7447. 2009, vol. 113, no. 11. p. 4327–4334.
130. Land, G.; Stephan, D. The Influence of Nano-Silica on the Hydration of Ordinary Portland Cement. *Journal of Material Science*. ISSN 0022-2461. 2012, vol. 47, no. 2. p. 1011–1017.
131. Madani, H.; Bagheri, A.; Parhizkar, T. The Pozzolanic Reactivity of Monodispersed Nanosilica Hydrosols and Their Influence on the Hydration Characteristics of Portland Cement. *Cement and Concrete Research*. ISSN 0008-8846. 2012, vol. 42, no. 12. p. 1563–1570.
132. Rashad, A.M. Effects of ZnO₂, ZrO₂, Cu₂O₃, CuO, CaCO₃, SF, FA, Cement and Geothermal Silica Waste Nanoparticles on Properties of Cementitious Materials – A Short Guide for Civil Engineer. *Construction and Building Materials*. ISSN 0950-0618. 2013, vol. 48, no. 1. p. 1120–1133.
133. Iljina, A.; Baltakys, K.; Baltakys, M.; Siauciunas, R. Neutralization and Removal of Compounds Containing Fluoride Ions from Waste Silica Gel. *Romanian Journal of Materials*. ISSN: 1583-3186. 2014, vol. 44, no. 3. p. 265–271.
134. Mandeikytė, N.; Šiaučiūnas, R. Keraminės technologijos laboratoriniai darbai: mokomoji knyga. ISBN 9986-13-440-4. Kaunas: Technologija. 1997. p. 98.
135. Sager, M. Rapid Determination of Fluorine in Solid Samples. *Monatshefte für Chemie/Chemical Monthly*. ISSN 0026-9247. 1987, vol. 118, no. 1. p. 25-29.
136. Saikia, B. J.; Parthasarathy, G. Fourier Transform Infrared Spectroscopic Characterization of Kaolinite from Assam and Meghalaya, Northeastern India. *Journal of Modern Physics*. ISSN 2153-1196. 2010, vol. 1, no. 4. p. 206-210.
137. Benedetto, G.E.; Laviano, R.; Sabbatini, L.; Zambonin, P.G. Infrared Spectroscopy in the Mineralogical Characterization of Ancient Pottery. *Journal of Cultural Heritage*. ISSN 1296-2074. 2002, vol. 3, no. 3 p. 177-186.
138. Ojima, J. Determining of Crystalline Silica in Respirable Dust Samples by Infrared Spectrophotometry in the Presence of Interferences. *Journal of Occupational Health*. ISSN 1348-9585. 2003, vol. 45, no. 2. p 94-103.
139. Bich, C.; Ambroise, J.; Pera, J. Influence of Degree of Dehydroxylation on the Pozzolanic Activity of Metakaolin. *Applied Clay Science*. ISSN 0169-1317. 2009, vol. 44. no. 3-4. p. 194-200.
140. Johari, I.; Said, S.; Hisham, B.; Bakar, A.; Ahmad, Z. A. Effect of the Change of Firing Temperature on Microstructure and Physical Properties of Clay Bricks from Beruas (Malaysia). *Science of Sintering*. ISSN 0350-820X. 2010, vol. 42, no. 2. p. 245-254.
141. Simendić, B.; Radonjić, Lj. Formation of Sol-Gel Nanostructured Mullite by Additions of Fluoride Ion. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. ISSN 1588-2926. 2005, vol. 79, no. 3. p. 487-492.
142. Gross, U.; Rüdiger, S.; Kemnitz, E.; Brzezinka, K.W.; Mukhopadhyay, S.; Bailey, C.; Wander, A.; Harrison, N. Vibrational Analysis Study of Aluminum Trifluoride Phases. *The Journal of Physical Chemistry A*. ISSN 1089-5639. 2007, vol. 111, no. 26. p. 5813-5822.

143. Gören, R.; Özgür, C. Rapid Synthesis of Mullite Powders. *Journal of Ceramic Processing Research*. ISSN 1229-9162. 2012, vol. 13, no. 3. p. 262-266.
144. David R. Lide. *Standard Thermodynamic Properties Of Chemical Substances*. CRC Handbook of Chemistry and Physics. 85th edition. ISBN 0849304857. 2005. p. 2712. [interaktyvus] [žiūrėta 2014-02-10]. Prieiga per internetą: <http://www.hbcnpnetbase.com/>.
145. Барон, Н. М.; Равдель, А. А.; Тимофеева, З. Н.; Пономарева, А. М. *Краткий Справочник Физико-Химических Величин*. Издание десятое. Санкт-Петербург. ISBN 5-8194-0071-2. 2003. с. 240.
146. Samrane, K.; Al-hjouj, M. Fluorsilicic Acid: Recovery System and Aluminum Fluoride Production. *Arab Fertilizers Association Publications* – October, 2011. p. 20.
147. Rashidi, F.; Ranjbar, R. Removal of Fluoride from Industrial Wastewater (Phosphate Production Plants) and its Conversion to Valuable Products. 8th Asia-Pacific International Symposium on Combustion and Energy Utilization. ISBN 5–89238-086-6. October 10-12, 2006. [interaktyvus] [žiūrėta 2013-02-26]. Prieiga per internetą: <http://apisceu.narod.ru/PDF/ec-103.pdf>.
148. Yang, Y. G.; Shi, Ch. Y.; Liu, X. D.; Mujumdar, A. S. TG-DTG Analysis of Chemically Bound Moisture Removal of $AlF_3 \cdot 3H_2O$. *Drying Technology*. ISSN 1532-2300. 2007, vol. 25, no. 4. p. 675-680.
149. Langan, B. W.; Weng, K.; Ward, M. A. Effect of Silica Fume and Fly Ash on Heat of Hydration of Portland Cement. *Cement and Concrete Research*. ISSN 0008-8846. 2002, vol. 32, no. 7. p. 1045-1051.
150. Antoni, M.; Rossen, J.; Martirena, F.; Scrinever, K. Cement Substitution by a Combination of Metakaolin and Limestone. *Cement and Concrete Research*. ISSN 0008-8846. 2012, vol. 42, no. 12. p. 1579-1589.
151. Ukrainczyk, N.; Matusinovic, T.; Kurajica, S.; Zimmermann, B.; Sipusic, J. Dehydration of a Layered Double Hydroxide - C_2AH_8 . *Thermochemica Acta*. ISSN 0040-6031. 2007, vol. 464, no. 1-2. p. 7-15.
152. Brebbia, C. A.; Klemm, A. *Materials Characterisation VI– Computational Methods and Experiments*. ISBN 978-1-84564-720-9. UK: Wit Press. 2013. p. 364.
153. Stepkowska, E. T. Simultaneous IR/TG Study of Calcium Carbonate in T Aged Cement Pastes. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. ISSN 1388-6150. 2006, vol. 84, no. 1. p. 175-180.
154. Fernández-Carrasco, L.; Torrens-Martín, D.; Morales, L.M.; Martínez-Ramírez, S. Infrared Spectroscopy in the Analysis of Building and Construction Materials. *Infrared Spectroscopy – Materials Science, Engineering and Technology*. ISBN 978-953-51-0537-4. 2012. [interaktyvus] [žiūrėta 2014-01-28] Prieiga per internetą: <http://www.intechopen.com/books/infrared-spectroscopy-materials-scienceengineering-and-technology/infrared-spectroscopy-of-cementitious-materials>.
155. Kaminskas, R. The Effect of Pozzolana on the Properties of the Finest Fraction of Separated Portland Cement. *Ceramics – Silikáty*. ISSN 0862-5468. 2008, vol. 52, no. 3. p. 183-189.
156. Radwan, M. M.; Heikal, M. Hydration Characteristics of Tricalcium Aluminate Phase in Mixes Containing [beta]-Hemihydrate and Phosphogypsum. *Cement and Concrete Research*. ISSN 0008-8846. 2005, vol. 35, no. 8. p. 1601-1608.
157. Morsy, M.S. Effect of Temperature on Hydration Kinetics and Stability of Hydration Phases of Metakaolin–Lime Sludge–Silica Fume System. *Ceramics–Silikáty*. ISSN 0862-5468. 2005, vol. 49, no. 4. p. 237-241.
158. Heikal, M.; Radwan, M. M.; Morsy, M. S. Influence of Curing Temperature on the Physicomechanical, Characteristics of Calcium Aluminate Cement with Air-Cooled

- Slag or Water-Cooled Slag. *Ceramics – Silikáty*. ISSN 0862-5468. 2004, vol. 48, no. 4. p. 185-196.
159. Emis. Semi-dry lime injection. [interaktyvus] [žiūrėta 2014-03-04]. Prieiga per internetą: <http://emis.vito.be/technikfiche/semi-dry-lime-injection?language=en>.

MOKSLINIŲ PUBLIKACIJŲ DISERTACIJOS TEMA SĄRAŠAS

STRAIPSNIAI

Mokslinės informacijos instituto (ISI) duomenų bazėse referuojamuose leidiniuose

1. Kubiliūtė, Raimonda; Kaminskas, Rimvydas. The Pozzolan Activity of Calcined Clay - Silica Gel Composites // *Materials Science = Medžiagotyra / Kaunas University of Technology, Academy of Sciences of Lithuania. Kaunas: KTU. ISSN 1392-1320. 2013, Vol. 19, no. 4, p. 453-460.*
2. Kaminskas, Rimvydas; Kubiliūtė, Raimonda. Artificial Pozzolana from Silica Gel Waste–Clay–Limestone Composite // *Advances in Cement Research. London : ICE Publishing. ISSN 0951-7197. 2014, Vol. 26, no. 3, p. 155-168. DOI: 10.1680/adcr.13.00027.*

Pranešimų mokslinėse konferencijose medžiaga

1. Kubiliūtė, Raimonda; Kaminskas, Rimvydas. The influence of artificial additive from clay with 40 wt.% of silica gel waste on cement hydration // *Proceedings of the BaltSilica 2014, 1-3 June, Poznan, Poland. ISBN 978-83-62783-01-4. 2014, p. 15.*
2. Kubiliūtė, Raimonda; Kaminskas, Rimvydas. The Influence of the New Artificial Pozzolana on Cement Properties // *Advanced materials and technologies : book of abstracts of the 15-th international conference-school, 27-31 August 2013, Palanga, Lithuania. Kaunas : Technologija. ISSN 1822-7759. 2013, p. 127.*
3. Kubiliūtė, Raimonda; Kaminskas, Rimvydas. The Pozzolan Activity of Calcined Clay - Silica Gel Samples // *Advanced materials and technologies: book of abstracts of the 14-th international conference-school, 27-31 August 2012, Palanga, Lithuania. Kaunas : Technologija. ISSN 1822-7759. 2012, p. 106.*
4. Kaminskas, Rimvydas; Kubiliūtė, Raimonda. Pozzolan Activity of Encaustic Lithuanian Industry Clays // *BaltSilica 2011 : book of abstracts of the 5th Baltic Conference on Silicate Materials, 23-25 May 2011, Riga, Latvia. Riga : RTU Publishing House. ISSN 2243-6057. 2011, p. 63-65.*

PADEKA

Ypatingus padėkos žodžius tariau darbo vadovui **prof. dr. Rimvydui Kaminskui** už suteiktas žinias, vertingus patarimus, pasitikėjimą, kantrybę bei visokeriopą pagalbą atliekant tyrimus ir ruošiant disertaciją.

Prof. dr. K. Baltakiui už profesionalius komentarus, pastabas ir pagalbą.

Nuoširdžiai dėkoju Silikatų technologijos katedros draugiškiausiajam kolektyvui už vertingus patarimus, pasiūlymus, karštas diskusijas bei palaikymą.

Šiltus padėkos žodžius tariau **savo artimiesiems bei draugams** už jų meilę, kantrybę, visapusišką paramą, tikėjimą mano darbo sėkme ir didelį palaikymą.

PRIEDAI

1 priedas

Įprastinių cementų tipai

1 lentelė. Įprastinių cementų tipai

Pagrindiniai tipai	Įprastinių cementų tipai		Sudėtis (masės procentais)									Papildomi komponentai	
			Klinkeris (K)	Aukštakrosnių šlakai (S)	Silicinės mikroduklės (Db)	Pucolanai		Lakieji pelenai		Degtas skalūnas (T)	Klintis		
						Gamtiniai (P)	Degti gamtiniai (Q)	Siliciniai (V)	Kalciniai (W)		L		LL
CEM I	Portland-cementis	CEM I	95-100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
		Šlakinis cementas	CEM II/A-S	80-94	6-20	-	-	-	-	-	-	-	-
			CEM II/B-S	65-79	21-35	-	-	-	-	-	-	-	0-5
CEM II	Mikrodukčių portlandcementis	CEM II/A-D	90-94	-	6-10	-	-	-	-	-	-	-	0-5
		Pucolaninis portlandcementis	CEM II/A-P	80-94	-	-	6-20	-	-	-	-	-	-
	CEM II/B-P		65-79	-	-	21-35	-	-	-	-	-	-	0-5
	CEM II/A-Q		80-94	-	-	-	6-20	-	-	-	-	-	0-5
	CEM II/B-Q		65-79	-	-	-	21-35	-	-	-	-	-	0-5
	Pelenų portlandcementis	CEM II/A-V	80-94	-	-	-	-	6-20	-	-	-	-	0-5
		CEM II/B-V	65-79	-	-	-	-	21-35	-	-	-	-	0-5
		CEM II/A-W	80-94	-	-	-	-	-	6-20	-	-	-	0-5
		CEM II/B-W	65-79	-	-	-	-	-	21-35	-	-	-	0-5
	Skalūnų portlandcementis	CEM II/A-T	80-94	-	-	-	-	-	-	6-20	-	-	0-5
		CEM II/B-T	65-79	-	-	-	-	-	-	21-35	-	-	0-5

	Klinteris portlandcementis	CEM II/A-L	80-94	-	-	-	-	-	-	-	6-20	-	0-5
		CEM II/B-L	65-79	-	-	-	-	-	-	-	21-35	-	0-5
		CEM I/A-LL	80-94	-	-	-	-	-	-	-	-	6-20	0-5
		CEM I/B-LL	65-79	-	-	-	-	-	-	-	-	21-35	0-5
	Sudėtinis portlandcementis ^c	CEM II/A-M	80-94	⇐ ----- 6 - 20 ----- ⇒									0-5
		CEM II/B-M	65-79	⇐ ----- 21 - 35 ----- ⇒									0-5
CEM III	Šlakinis cementas	CEM III/A	35-64	36-65	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
		CEM III/B	20-34	66-80	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
		CEM III/C	5-19	81-95	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
CEM IV	Pucolaminis cementas ^c	CEM IV/A	65-89	-	⇐ ----- 11 - 35 ----- ⇒					-	-	-	0-5
		CEM IV/B	45-64	-	⇐ ----- 36 - 55 ----- ⇒					-	-	-	0-5
CEM V	Sudėtinis cementas	CEM V/A	40-64	18-30	-	⇐ -- 18-30 -- ⇒			-	-	-	0-5	
		CEM V/B	20-38	31-50	-	⇐ -- 31-50 -- ⇒			-	-	-	0-5	

^a lentelėje pateiktos vertės nurodo pagrindinės cementodalis sudėtį (pagrindinių ir papildomųjų komponentų sumą).

^b silicinių mikrodulkių kiekis ribojamas iki 10 %.

^c Sudėtinio portlandcemenčio CEM II/A-M ir CEM II/B-M, pucolaminio CEM IV/A ir CEM IV/B bei sudėtinio cemento CEM V/A ir CEM V/B pagrindiniai komponentai, išskyrus klinkerį, turi būti deklaruojami cemento žymenyje.

2 priedas

Fluoro jonų kiekio molio iš Dukstynos telkinio ir silikagelio degtuose mišiniuose patikimumo įvertinimas

1 lentelė. Fluoro jonų kiekis (%) molio iš Dukstynos telkinio ir silikagelio mišiniuose, juos išdegus skirtingose tempratūrose

Bandinių kiekis	Fluoro jonų kiekis, %			
	C_{S10}^{25}	C_{S20}^{25}	C_{S50}^{25}	C_{S80}^{25}
1	0,864	1,728	4,320	6,912
	C_{S10}^{600}	C_{S20}^{600}	C_{S50}^{600}	C_{S80}^{600}
1	0,822	1,702	4,269	6,906
2	0,820	1,700	4,271	6,909
3	0,819	1,701	4,271	6,908
Vidutinė vertė, %	0,820	1,701	4,270	6,908
ΔC_{Sy}^z , %	0,044	0,027	0,050	0,004
S_a^2	0,0000023	0,0000023	0,0000023	0,0000023
w_a	0,184	0,089	0,036	0,022
ϵ_a	0,002	0,002	0,002	0,002
Patikimo intervalo žemutinė (χ_z) ir viršutinė (χ_v) ribos	$\chi_z=0,820-0,002$	$\chi_z=1,701-0,002$	$\chi_z=4,270-0,002$	$\chi_z=6,908-0,002$
	$\chi_v=0,820+0,002$	$\chi_v=1,701+0,002$	$\chi_v=4,270+0,002$	$\chi_v=6,908+0,002$
	C_{S10}^{860}	C_{S20}^{860}	C_{S50}^{860}	C_{S80}^{860}
1	0,420	0,297	0,642	0,761
2	0,419	0,299	0,640	0,760
3	0,421	0,299	0,641	0,759
Vidutinė vertė, %	0,420	0,298	0,641	0,760
ΔC_{Sy}^z , %	0,444	1,430	3,679	6,152
S_a^2	0,0000010	0,0000013	0,0000010	0,0000010
w_a	0,238	0,387	0,156	0,132
ϵ_a	0,001	0,002	0,001	0,001
Patikimo intervalo žemutinė (χ_z) ir viršutinė (χ_v) ribos	$\chi_z=0,420-0,0021$	$\chi_z=0,298-0,002$	$\chi_z=0,641-0,001$	$\chi_z=0,760-0,001$
	$\chi_v=0,420+0,001$	$\chi_v=0,298+0,002$	$\chi_v=0,641+0,0021$	$\chi_v=0,760+0,001$

3 priedas

Galimų reakcijų spontaniškumo įvertinimas

1 lentelė. Temperatūros įtaka 3.20-3.24 reakcijų termodinaminių parametų pokyčiui

Reakcija	T, °C	25	50	75	100
3.17	$\Delta_r H_T^0$, kJ	-88,18	-85,99	-83,79	-81,60
	$\Delta_r S_T^0$, J·K ⁻¹	492,99	500,06	506,60	512,69
	$\Delta_r G_T^0$, kJ	-235,09	-247,51	-260,09	-272,83
3.18	$\Delta_r H_T^0$, kJ	-106,90	-104,71	-102,53	-100,34
	$\Delta_r S_T^0$, J·K ⁻¹	493,30	500,35	506,87	512,94
	$\Delta_r G_T^0$, kJ	-253,90	-266,33	-278,92	-291,67
3.19	$\Delta_r H_T^0$, kJ	-148,37	-143,81	-139,25	-134,68
	$\Delta_r S_T^0$, J·K ⁻¹	1036,95	1051,65	1065,26	1077,92
	$\Delta_r G_T^0$, kJ	-457,38	-483,49	-509,95	-536,75
3.20	$\Delta_r H_T^0$, kJ	-124,75	-120,18	-115,61	-111,04
	$\Delta_r S_T^0$, J·K ⁻¹	1038,58	1053,31	1066,94	1079,63
	$\Delta_r G_T^0$, kJ	-434,25	-460,40	-486,90	-513,74

2 lentelė. Temperatūros įtaka 3.21–3.30 reakcijų termodinaminių parametų pokyčiui

Reakcija	T, °C	100	200	300	400	500	600	700	800	900
3.21	$\Delta_r H_T^0$, kJ	70,96	83,50	96,04	108,59	121,13	133,67	-	-	-
	$\Delta_r S_T^0$, J·K ⁻¹	451,60	481,39	505,45	525,62	543,00	558,26	-	-	-
	$\Delta_r G_T^0$, kJ	-97,49	-144,20	-193,58	-245,16	-298,61	-353,69	-	-	-

3.25	$\Delta_r H_T^0$, kJ	-	-	-100,19	-102,20	-104,21	-106,22	-108,23	-110,24	-
	$\Delta_r S_T^0$, J·K ⁻¹	-	-	-90,02	-93,25	-96,04	-98,48	-100,66	-102,63	-
	$\Delta_r G_T^0$, kJ	-	-	-48,61	-39,44	-29,97	-20,24	-10,28	-0,11	-
3.26	$\Delta_r H_T^0$, kJ	1356,5	1346,5	1336,4	1326,4	1316,3	1306,3	1296,2	1286,2	1276,1
	$\Delta_r S_T^0$, J·K ⁻¹	204,74	180,88	161,61	145,45	131,54	119,32	108,42	98,59	89,64
	$\Delta_r G_T^0$, kJ	1280,1	1260,9	1243,8	1228,5	1214,6	1202,1	1190,7	1180,4	1171,0
3.27	$\Delta_r H_T^0$, kJ	-	-	761,92	756,00	750,08	744,16	738,24	732,32	726,40
	$\Delta_r S_T^0$, J·K ⁻¹	-	-	259,37	249,84	241,64	234,44	228,02	222,23	216,95
	$\Delta_r G_T^0$, kJ	-	-	613,30	587,86	563,29	539,49	516,38	493,87	471,91
3.28	$\Delta_r H_T^0$, kJ	-	-	1249,1	1247,9	1246,8	1245,7	1244,5	1243,4	1242,2
	$\Delta_r S_T^0$, J·K ⁻¹	-	-	343,85	342,01	340,43	339,05	337,81	336,70	335,68
	$\Delta_r G_T^0$, kJ	-	-	1052,0	1017,8	983,63	949,66	915,82	882,09	848,47
3.29	$\Delta_r H_T^0$, kJ	546,96	547,44	547,93	548,41	548,89	549,37	549,85	550,34	550,82
	$\Delta_r S_T^0$, J·K ⁻¹	-13,07	-11,92	-11,00	-10,22	-9,56	-8,97	-8,45	-7,98	-7,55
	$\Delta_r G_T^0$, kJ	551,84	553,08	554,23	555,29	556,28	557,20	558,07	558,89	559,67
3.30	$\Delta_r H_T^0$, kJ	-	-	1015	1011	1007	1003	998,56	994,33	990,09
	$\Delta_r S_T^0$, J·K ⁻¹	-	-	149,41	142,60	136,73	131,58	126,99	122,85	119,07
	$\Delta_r G_T^0$, kJ	-	-	929,89	915,29	901,33	887,92	875,00	862,51	850,42

3 lentelė. Temperatūros įtaka 3.31-3.42 reakcijų termodinaminių parametrų pokyčiui

Reakcija	T, K	100	200	300	400	500	600	700	800	900
3.31	$\Delta_r H_T^0$, kJ	276,63	292,90	309,16	325,43	341,70	357,97	-	-	-
	$\Delta_r S_T^0$, J·K ⁻¹	1381,44	1420,07	1451,27	1477,44	1499,97	1519,76	-	-	-
	$\Delta_r G_T^0$, kJ	-238,65	-378,80	-522,41	-668,89	-817,78	-968,79	-	-	-

3.32	$\Delta_r H_T^0$, kJ	418,54	459,90	501,25	542,60	583,96	625,31	-	-	-
	$\Delta_r S_T^0$, J·K ⁻¹	2284,63	2382,85	2462,16	2528,68	2585,97	2636,28	-	-	-
	$\Delta_r G_T^0$, kJ	-433,62	-667,19	-909,57	-1159,20	-1415,00	-1676,16	-	-	-
3.33	$\Delta_r H_T^0$, kJ	581,78	615,01	648,25	681,49	714,72	747,96	-	-	-
	$\Delta_r S_T^0$, J·K ⁻¹	2815,42	2894,36	2958,10	3011,57	3057,61	3098,04	-	-	-
	$\Delta_r G_T^0$, kJ	-468,37	-754,02	-1046,74	-1345,30	-1648,81	-1956,64	-	-	-
3.34	$\Delta_r H_T^0$, kJ	572,27	605,27	638,28	671,28	704,28	737,28	-	-	-
	$\Delta_r S_T^0$, J·K ⁻¹	2797,90	2876,29	2939,58	2992,67	3038,39	3078,54	-	-	-
	$\Delta_r G_T^0$, kJ	-471,35	-755,21	-1046,11	-1342,79	-1644,40	-1950,28	-	-	-
3.35	$\Delta_r H_T^0$, kJ	-	-	117,08	108,26	99,44	90,62	81,80	72,98	64,16
	$\Delta_r S_T^0$, J·K ⁻¹	-	-	440,38	426,20	413,98	403,25	393,69	385,06	377,20
	$\Delta_r G_T^0$, kJ	-	-	-135,26	-178,57	-220,57	-261,42	-301,25	-340,18	-378,29
3.36	$\Delta_r H_T^0$, kJ	-	-	242,76	225,81	208,86	191,91	174,96	158,01	141,06
	$\Delta_r S_T^0$, J·K ⁻¹	-	-	937,22	909,95	886,47	865,84	847,46	830,88	815,77
	$\Delta_r G_T^0$, kJ	-	-	-294,26	-386,58	-476,38	-563,97	-649,62	-733,52	-815,84
3.37	$\Delta_r H_T^0$, kJ	-	-	-103,88	-104,28	-104,68	-105,08	-105,48	-105,88	-106,28
	$\Delta_r S_T^0$, J·K ⁻¹	-	-	29,16	28,52	27,97	27,48	27,05	26,66	26,30
	$\Delta_r G_T^0$, kJ	-	-	-120,59	-123,47	-126,30	-129,07	-131,80	-134,48	-137,13
3.38	$\Delta_r H_T^0$, kJ	-	-	-197,79	-198,35	-198,92	-199,48	-200,05	-200,62	-201,18
	$\Delta_r S_T^0$, J·K ⁻¹	-	-	76,85	75,94	75,15	74,47	73,85	73,30	72,79
	$\Delta_r G_T^0$, kJ	-	-	-241,82	-249,46	-257,01	-264,49	-271,91	-279,27	-286,57
3.39	$\Delta_r H_T^0$, kJ	-	-	-223,25	-190,83	-158,41	-125,99	-93,57	-61,15	-28,73
	$\Delta_r S_T^0$, J·K ⁻¹	-	-	324,28	376,43	421,34	460,78	495,94	527,66	556,55
	$\Delta_r G_T^0$, kJ	-	-	-409,06	-444,16	-484,10	-528,25	-576,12	-627,32	-681,56

3.40	$\Delta_r H_T^0$, kJ	-	-	-107,80	-106,59	-105,38	-104,17	-102,95	-101,74	-100,53
	$\Delta_r S_T^0$, J·K ⁻¹	-	-	148,19	150,14	151,82	153,30	154,61	155,80	156,88
	$\Delta_r G_T^0$, kJ	-	-	-192,72	-207,64	-222,74	-237,99	-253,39	-268,91	-284,55
3.41	$\Delta_r H_T^0$, kJ	-	-	-97,83	-96,38	-94,94	-93,49	-92,04	-90,60	-89,15
	$\Delta_r S_T^0$, J·K ⁻¹	-	-	166,71	169,04	171,04	172,80	174,37	175,79	177,08
	$\Delta_r G_T^0$, kJ	-	-	-193,36	-210,15	-227,15	-244,35	-261,71	-279,22	-296,86
3.42	$\Delta_r H_T^0$, kJ	-	-	-303,47	-299,36	-295,25	-291,14	-287,04	-282,93	-278,82
	$\Delta_r S_T^0$, J·K ⁻¹	-	-	481,61	488,22	493,91	498,90	503,36	507,38	511,04
	$\Delta_r G_T^0$, kJ	-	-	-579,43	-627,93	-677,04	-726,69	-776,80	-827,34	-878,27

4 lentelė. Temperatūros įtaka 3.43-3.51 reakcijų termodinaminių parametrų pokyčiui

Reakcija	T, °C	600	700	800	900
3.43	$\Delta_r H_T^0$, kJ	-254,61	-248,75	-242,89	-237,03
	$\Delta_r S_T^0$, J·K ⁻¹	-65,41	-59,06	-53,33	-48,10
	$\Delta_r G_T^0$, kJ	-197,50	-191,28	-185,67	-180,60
3.44	$\Delta_r H_T^0$, kJ	-458,54	-466,06	-473,58	-481,10
	$\Delta_r S_T^0$, J·K ⁻¹	-62,83	-70,98	-78,34	-85,04
	$\Delta_r G_T^0$, kJ	-403,69	-396,99	-389,52	-381,35
3.45	$\Delta_r H_T^0$, kJ	-455,67	-453,59	-451,52	-449,44
	$\Delta_r S_T^0$, J·K ⁻¹	-157,48	-155,23	-153,20	-151,35
	$\Delta_r G_T^0$, kJ	-318,19	-302,56	-287,14	-271,91
3.46	$\Delta_r H_T^0$, kJ	-184,45	-178,65	-172,85	-167,05
	$\Delta_r S_T^0$, J·K ⁻¹	-66,26	-59,97	-54,30	-49,13
	$\Delta_r G_T^0$, kJ	-126,61	-120,30	-114,59	-109,42

3.47	$\Delta_r H_T^0$, kJ	-248,08	-255,78	-263,48	-271,18
	$\Delta_r S_T^0$, J·K ⁻¹	-65,36	-73,71	-81,25	-88,11
	$\Delta_r G_T^0$, kJ	-191,01	-184,05	-176,30	-167,82
3.48	$\Delta_r H_T^0$, kJ	-330,16	-328,20	-326,24	-324,28
	$\Delta_r S_T^0$, J·K ⁻¹	-159,22	-157,10	-155,18	-153,44
	$\Delta_r G_T^0$, kJ	-191,15	-175,34	-159,73	-144,30
3.49	$\Delta_r H_T^0$, kJ	-439,06	-427,40	-415,74	-404,08
	$\Delta_r S_T^0$, J·K ⁻¹	-131,67	-119,03	-107,62	-97,23
	$\Delta_r G_T^0$, kJ	-324,10	-311,58	-300,26	-290,02
3.50	$\Delta_r H_T^0$, kJ	-388,39	-395,97	-403,55	-411,13
	$\Delta_r S_T^0$, J·K ⁻¹	-63,67	-71,89	-79,31	-86,06
	$\Delta_r G_T^0$, kJ	-332,80	-326,01	-318,45	-310,17
3.51	$\Delta_r H_T^0$, kJ	-964,35	-959,83	-955,32	-950,80
	$\Delta_r S_T^0$, J·K ⁻¹	-101,12	-96,22	-91,81	-87,78
	$\Delta_r G_T^0$, kJ	-876,07	-866,21	-856,81	-847,83

5 lentelė. Temperatūros įtaka 3.52-3.53 reakcijų termodinaminių parametų pokyčiui

Reakcija	T, K	25	100	200	300	400	500	600	700	800	900
3.52	$\Delta_r H_T^0$, kJ	585,80	585,17	584,34	583,50	582,66	581,83	580,99	580,15	579,32	578,48
	$\Delta_r S_T^0$, J·K ⁻¹	69,77	67,89	65,91	64,30	62,96	61,80	60,78	59,87	59,05	58,31
	$\Delta_r G_T^0$, kJ	565,01	559,85	553,16	546,66	540,29	534,06	527,93	521,90	515,95	510,09
3.53	$\Delta_r H_T^0$, kJ	522,71	522,13	521,35	520,57	519,79	519,01	518,23	517,46	516,68	515,90
	$\Delta_r S_T^0$, J·K ⁻¹	70,02	68,27	66,42	64,93	63,68	62,60	61,65	60,81	60,05	59,35
	$\Delta_r G_T^0$, kJ	501,84	496,66	489,93	483,36	476,94	470,62	464,41	458,29	452,25	446,28

