



**KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS  
STATYBOS IR ARCHITEKTŪROS FAKULTETAS**

**Jūratė Krulikauskaitė**

**BIOPELENŲ PANAUDOJIMAS CEMENTINĖSE SISTEMOSE**

Baigiamasis magistro projektas

**Vadovas**

Prof. dr. Danutė Vaičiukynienė

**KAUNAS, 2017**

**KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS  
STATYBOS IR ARCHITEKTŪROS FAKULTETAS**

**BIOPELENŲ PANAUDOJIMAS CEMENTINĖSE SISTEMOSE**

Baigiamasis magistro projektas  
Statybos inžinerija (kodas 621H20001)

**Vadovas**

Prof. dr. Danutė Vaičiukynienė

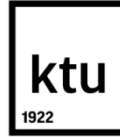
**Recenzentas**

Doc. dr. Gediminas Stelmokaitis

**Projektą atliko**

Jūratė Krulikauskaitė

**KAUNAS, 2017**



**KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS**

Statybos ir architektūros

(Fakultetas)

Jūratė Krulikauskaitė

(Studento vardas, pavardė)

Statybos inžinerija 621H20001

(Studijų programos pavadinimas, kodas)

„Biopelenų panaudojimas cementinėse sistemose“

**AKADEMINIO SAŽININGUMO DEKLARACIJA**

20 \_\_\_\_ m. \_\_\_\_\_ d.  
Kaunas

Patvirtinu, kad mano, **Jūratės Krulikauskaitės**, baigiamasis projektas tema „Biopelenų panaudojimas cementinėse sistemose“ yra parašytas visiškai savarankiškai ir visi pateikti duomenys ar tyrimų rezultatai yra teisingi ir gauti sąžiningai. Šiame darbe nei viena dalis nėra plagijuota nuo jokių spausdintinių ar internetinių šaltinių, visos kitų šaltinių tiesioginės ir netiesioginės citatos nurodytos literatūros nuorodose. Įstatymų nenumatytų piniginių sumų už šį darbą niekam nesu mokėjęs.

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

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

\_\_\_\_\_  
(parašas)

Krulikauskaitės, Jūratės. Biopelenų panaudojimas cementinėse sistemose. Magistro baigiamasis projektas / vadovas prof. dr. Danutė Vvaičiukynienė; Kauno technologijos universitetas, statybos ir architektūros fakultetas.

Mokslo kryptis ir sritis: Inžinerijos kryptis, statybos sritis.

Reikšminiai žodžiai: Biomasės pakuros pelenai, gniuždomasis stipris, lenkiamasis stipris, portlandcementis, betonas.

Kaunas, 2017. 63 p.

## SANTRAUKA

Šiame magistro baigiamajame darbe tiriama galimybė panaudoti biomasės pelenus cementinėse sistemose. Darbe yra trys pagrindinės dalys: literatūros analizė, tyrimų metodika ir rezultatai bei jų analizė.

Pirmoje dalyje yra aprašyta biopelenų kilmė, taip pat ekologinės problemos ir jų panaudojimas cementinėse sistemose. Pateikta informacija apie portlandcemenčio sudėtis, taip pat savybės. Iš analizuota literatūrinė medžiaga apie ceolito kilmę, klasifikavimą, savybes, taip pat jau atliktų tyrimų rezultatai panaudojus cementinėse sistemose.

Antroje dalyje aprašyti metodai atliekant šį darbą. Sudaryta tyrmų atlikimo schema. Aprašyti metodai bei jų nauda darbui, taip pat bandymų eiga bei naudojami įrankiai ir naudojama įranga. Aprašytos formulės naudojamos rezultatams analizuoti ir paliginti.

Trečioje dalyje aptariamos pradinių medžiagų elementinės sudėtys, bei apdirbimo metodai. Išnagrinėtas ceolizuotų biomasės pelenų panaudojimas cementinėse sistemose, susidariusio ceolito mineraloginės sudėtys, atlikta cementinio akmens su priedu gniuždomojo stiprio analizė, taip pat suformuotų betono bandinių gniuždomojo ir lenkiamojo stiprio palyginimas su kontroliniais bandiniais.

Krulikauskaitė, Jūratė. The usage of biomass bottom ash in cement systems: Master's thesis in Civil Engineering / supervisor assoc. prof. Danutė Vaičiukynienė. The Faculty of Civil Engineering and Architecture Kaunas University of Technology.

Research area and field: technology science, civil engineering

Key words: Biomass bottom ash, compressive strength, bending strength, cement, concrete  
Kaunas, 2017. 63 p.

## **SUMMARY**

In this master thesis the possibility to use biomass ash in cement systems is investigated. Thesis consists of three main parts: literature review, study methods and results with their analysis.

In the first part of thesis the origin biomass ash, their usage in cement systems and ecological problems are discussed. Also, the information about portlandcement composition and its properties is presented. Various literature about origin of zeolite, its classification, properties and research of its usage in cement systems is studied.

In the second part of thesis the methods used in this study are presented. The scheme of conducted experiments is illustrated. Experimental methods and their process, as well as, tools and equipment are described. Equations for calculation of results and their comparison are given.

In the final part of thesis the elemental composition of initial materials and their processing methods are discussed. The usage of zeolitised biomass ash usage in cement systems is analysed, as well as, the analysis of mineralogical composition of formed zeolite is performed. Compressive strength of cement stone with supplementary material is studied and the comparison of concrete samples compressive and bending strength with control samples is presented.

# Turinys

Paveikslų sąrašas .....	8
Lentelių sąrašas.....	10
Įvadas .....	11
1. Literatūros duomenų analizė.....	13
1.1. Biomasės pelenai.....	13
1.1.1. Ekologiniai aspektai.....	13
1.1.2. Biomasės pelenų susidarymas .....	13
1.1.3. Biomasės pelenų panaudojimas betone.....	14
1.2. Ceolitas .....	15
1.2.1. Ceolitų sintetinimas.....	17
1.2.2. Sintetinio ceolito savybės .....	17
1.3. Cementinės sistemos .....	19
1.3.1. Portlandcemenčio savybės .....	21
1.3.2. Ceolitinių priedų panaudojimas cementinėse sistemose .....	22
2. Tyrimų metodika .....	26
2.1. Tyrimų objektas. ....	27
2.2. Eksperimentiniai tyrimo metodai.....	29
2.2.1. Rentgenodifrakcinė analizė. ....	29
2.2.2. Ultragarsinis dispergavimas. ....	30
2.2.3. Rentgenofluorascensinė analizė .....	30
2.2.4. Tankio nustatymas .....	31
2.2.5. Gniuždomojo stiprio nustatymas .....	32
2.2.6. Lenkiamojo stiprio nustatymas.....	33
3. Rezultatai ir jų aptarimas .....	36
3.1. BPP1 biopelenų ceolitizavimas ir panaudojimas kaip cemento pakaitalas .....	36
3.1.1. Pradinių medžiagų tyrimas.....	36
3.1.2. Nemodifikuotų BPP1 biopelenų naudojimas cementinėse sistemose .....	37
3.1.3. BPP1 biopelenų ceolitizavimas naudojant hidroterminį apdorijimą .....	38

3.1.4. BPP1 biopelenų ceolitizavimas naudojant hidroterminį ir ultragarsinį apdorojimą	40
3.2. Skirtingų pakuros biopelenų naudojimas cementinėse sistemose .....	43
3.2.1. Pakuros biopelenų analizė .....	43
3.2.2. Pakuros biopelenų ceolitizavimas.....	44
3.2.3. Ceolitizuotų pakuros biopelenų naudojimas cementiniame akmenyje .....	47
3.2.4. Ceolitizuotų pakuros biopelenų naudojimas betoniniuose bandiniuose .....	51
3.3. Rezultatų palyginimas ir apibendrinimas .....	56
3.3.1 Cementinio akmens rezultatų palyginimas .....	56
3.3.2. Betoninių bandinių rezultatų palyginimas .....	57
Išvados .....	61
Literatūros sąrašas.....	62

## Paveikslų sąrašas

<b>1 Pav.</b> Pelenai .....	27
<b>2 Pav.</b> Homogenizuota pradinė medžiaga.....	28
<b>3 Pav.</b> Mišiniai po terminio apdorojimo. ....	28
<b>4 Pav.</b> Perteklinio NaOH šalinimas. ....	28
<b>5 Pav.</b> Persijotas mišinys. ....	29
<b>6 Pav.</b> Rentgenogramos pavyzdys.....	30
<b>7 pav.</b> Cementinio akmens bandiniai.....	32
<b>8 pav.</b> Hidraulinis presas.....	32
<b>9 Pav.</b> Betoniniai bandiniai. ....	33
<b>10 Pav.</b> Hidraulinis presas. ....	34
<b>11 Pav.</b> Lenkiamojo stiprio nustatymas apkrovą perduodant į bandinį per vieną ritinį .....	34
<b>12 Pav.</b> BPP1 medžiagos rentgenografinė analizė. ....	37
<b>13 Pav.</b> Portlandcemenčio su 10% pakuros biopelenų priedo sukietėjęs bandinys. ....	37
<b>14 Pav.</b> bandinių Nr1 ir Nr2 rengenodifrakcinė analizė. ....	39
<b>15 Pav.</b> 3-5 mišinio rentgenodifrakcinė analizė. ....	39
<b>16 pav.</b> Suformuoti bandiniai.....	40
<b>17 pav.</b> Išformuoti bandiniai. ....	41
<b>18 pav.</b> Bandinių tankis po 7 parų kietėjimos.....	41
<b>19 pav.</b> Bandinių gniuždomasis stipris po 7 parų kietėjimo. ....	42
<b>20 pav.</b> Bandinių tankis po 28 parų kietėjimo. ....	43
<b>21 pav.</b> Bandinių gniuždomasis stipris po 28 parų kietėjimo. ....	43
<b>22 pav.</b> Pradinių medžiagų rentgenodifrakcinė analizė. ....	44
<b>23 pav.</b> Mišinio BPP2 elementinė sudėtis. ....	46
<b>24 pav.</b> Mišinio BPP3 elementinė sudėtis. ....	46
<b>25 pav.</b> Mišinio BPP1 elementinė sudėtis. ....	47
<b>26 pav.</b> Bandinių tankis naudojant ceolizuotus BPP1 biopelenus. ....	48
<b>27 Pav.</b> Bandinių gniuždomasis stipris naudojant ceolizuotus pelenai 1 biopelenus.....	48



<b>28 Pav.</b> Bandinių tankis naudojant ceolizuotus BPP3 biopelenus. ....	49
<b>29 Pav.</b> Bandinių gniuždomasis stipris naudojant ceolizuotus BPP3 biopelenus. ....	49
<b>30 Pav.</b> Bandinių tankis naudojant ceolizuotus BPP2 biopelenus. ....	50
<b>31 Pav.</b> Bandinių gniuždomasis stipris naudojant ceolizuotus BPP2 biopelenus. ....	51
<b>32 pav.</b> Bandinių tankis naudojant ceolizuotus BPP1 biopelenus. ....	52
<b>33 Pav.</b> Bandinių gniuždomasis stipris naudojant ceolizuotus BPP1 biopelenus. ....	52
<b>34 Pav.</b> Bandinių lenkiamasis stipris naudojant ceolizuotus BPP1 biopelenus. ....	53
<b>35 Pav.</b> Bandinių tankis naudojant ceolizuotus BPP3 biopelenus. ....	53
<b>36 Pav.</b> Bandinių gniuždomasis stipris naudojant ceolizuotus BPP3 biopelenus. ....	54
<b>37 Pav.</b> Bandinių lenkiamasis stipris naudojant ceolizuotus BPP3 biopelenus. ....	54
<b>38 Pav.</b> Bandinių tankis naudojant ceolizuotus BPP2 biopelenus. ....	55
<b>39 Pav.</b> Bandinių gniuždomasis stipris naudojant ceolizuotus BPP2 biopelenus. ....	55
<b>40 Pav.</b> Bandinių lenkiamasis stipris naudojant ceolizuotus BPP2 biopelenus. ....	56
<b>41 pav.</b> Tankio rezultatų palyginimas. ....	56
<b>42 pav.</b> Gniuždomojo stiprio rezultatų palyginimas. ....	57
<b>43 pav.</b> Tankio rezultatų palyginimas. ....	58
<b>44 Pav.</b> Gniuždomojo stiprio rezultatų palyginimas. ....	59
<b>45 Pav.</b> Lenkiamojo stiprio rezultatų palyginimas. ....	59
<b>46 pav.</b> Ceolitizuotų pelenų rentgenogramos. ....	60

## Lentelių sąrašas

<b>1 lentelė.</b> Klinkerio mineralų žymėjimas.....	19
<b>2 lentelė.</b> Reikalavimai cementų fizikinėms ir mechaninėms savybėms (LST EN 197-1).....	22
<b>3 lentelė.</b> Elementinės sudėties pavyzdys.....	31
<b>4 lentelė.</b> BPP1 pelenų elementinė sudėtis.....	36
<b>5 lentelė.</b> Bandynių sudėtis.....	38
<b>6 lentelė.</b> Mišinio sudėtis.....	40
<b>7 lentelė.</b> Bandinių sudėtis.....	40
<b>8 lentelė.</b> Bandinių tankis ir gniuždomasis stipris po 7 parų kietėjimo.....	41
<b>9 lentelė.</b> Bandinių tankis ir gniuždomasis stipris po 28 parų kietėjimo.....	42
<b>10 Lentelė.</b> Mišinio sudėtis.....	44
<b>11 lentelė.</b> Biopelenų elementinė sudėtis.....	45
<b>12 Lentelė.</b> Mišinio sudėtis naudojant pelenai 1 priemaišą.....	47
<b>13 Lentelė.</b> BPP1 bandinių rezultatai.....	47
<b>14 Lentelė.</b> Mišinio sudėtis naudojant BPP3 priemaišą.....	48
<b>16 Lentelė.</b> Mišinio sudėtis naudojant BPP2 priemaišą.....	50
<b>17 Lentelė.</b> BPP2 bandinių rezultatai.....	50
<b>18 Lentelė.</b> Betono mišinio sudėtis.....	51
<b>19 Lentelė.</b> BPP1 bandinių rezultatai.....	51
<b>20 Lentelė.</b> BPP3 bandinių rezultatai.....	53
<b>21 Lentelė.</b> BPP2 bandinių rezultatai.....	55
<b>22 lentelė.</b> Cementinio akmens tankio rezultatų palyginimas.....	56
<b>23 lentelė.</b> Cementinio akmens gniuždomojo stiprio rezultatų palyginimas.....	57
<b>24 lentelė.</b> Betoninių bandinių tankio rezultatų palyginimas.....	58
<b>25 lentelė.</b> Betoninių bandinių tankio rezultatų palyginimas.....	58
<b>26 lentelė.</b> Betoninių bandinių tankio rezultatų palyginimas.....	59

# Ivadas

## Temos aktualumas

Viena iš daugiausiai energijos sunaudojančių pramonės šakų yra portlandcemenčio gamyba. Išgauti šiai statybinei rišamajai medžiagai yra naudojami du gamybos būdai: šlapiasis ir sausasis. Tonai klinkeriui pagaminti naudojant šlapiąjį būdą išsiskiria apie 1200 kg anglies dvideginio, o naudojant sausąjį – 850 kg anglies dvideginio. Betono gamyboje dalinai keičiant portlandcementį inovatyviais priedais, pvz., ceolitu išsintetintu naudojant biokuro pakuros pelenus galima ne tik sumažinti betono savikainą bet ir CO<sub>2</sub> emisiją cemento gamybos metu.

Paskutiniaisiais statistiniais duomenimis Lietuvos miškai sudaro 33,4% sauso šalies ploto, tai yra 2179,9 tūkst. ha žemės. Valstybinės miškų tarnybos duomenimis per metus medienos yra iškertama apie 7,6 mln. m<sup>3</sup> iš jų apie 4 mln. m<sup>3</sup> yra sunaudojama pirminių energijos šaltinių pramonėje. Šiuo metu Lietuvoje yra daugiau kaip 160 vnt. biokatilinių kurios sunaudoja apie 1,2 mln. m<sup>3</sup> viso medienos kuro. Prognozuojama, kad ateityje Lietuvoje bus galima paruošti 5 mln. m<sup>3</sup> medienos kuro, kurį naudojant susidarys 25-30 tūkst. tonų pelenų. Kadangi šiuo metu pelenų utilizavimas yra apmokestintas, tai jis labai apsunkins pelenų utilizavimo procesą. Siekiant sumažinti pelenų atliekų išmetimą į sąvartynus, taip gerinant ekologiją, ieškoma alternatyvų, kaip juos panaudoti perdirdant, pvz.: naudojant kaip trąšą ar kaip statybinę medžiagą, t. y. betono gamybos pramonėje.

Keičiant cemento dalį pakuros biopelenais mažinamas cemento sunaudojimas, taupoma brangi rišamoji medžiaga, taip pat mažinama CO<sub>2</sub> emisija. Augančios medienos biokuro pramonės problema yra pelenų atlieka. Ateityje prognozuojamas medienos biokuro sunaudojimo didėjimas taip pat sukels didelių problemų vykdant atliekų utilizavimą, todėl yra ieškoma būdų kaip panaudoti besikaupiančias pelenų atliekas. Naudojant biokuro pakuros pelenų atlieką betono gamybos pramonėje yra sprendžiamos minėtos pasaulinio lygio ekologinės problemos.

## Darbo tikslas ir uždaviniai

Darbo tikslas - ištirti galimybę panaudoti biokuro pakuros pelenus, kaip portlandcemenčio pakaitalą betono gamybos technologijoje.

Siekiant šio tikslo keliami tokie darbo uždaviniai:

- Atlikti biomasės pakuros pelenų ceolitizaciją ir analizuoti gautus ceolitizuotus produktus;
- Nustatyti ceolitizuotos biomasės pakuros pelenų įtaką cemento tešlos hidratacijos procesams bei pagrindinėms cementinio akmens ir betono savybėms;
- Modifikuoti ceolitizuotą medžiagą vykdant jonų mainus;
- Nustatyti ceolitizuotos ir modifikuotos ceolitinės medžiagos poveikį cementinėms sistemoms.

### **Mokslinis naujumas**

Šio darbo mokslinis naujumas yra ceolitizuotos ir modifikuotos ceolitinės medžiagos poveikio tyrimas cementinėms sistemoms. Ceolitizavimas buvo atliekamas naudojant papildomą, vietinės reikšmės gamybos atlieką ( $AlF_3$  gamybos atlieka).

### **Darbo aprobavimas ir publikavimas**

Magistrinio darbo tema buvo publikuotas mokslinis straipsnis žurnale „Sustainable Architecture and Civil Engineering“, taip pat atliktų tyrimų rezultatai paskelbti konferencijoje „Advanced construction“

# 1. Literatūros duomenų analizė

## 1.1. Biomasės pelenai

### 1.1.1. Ekologiniai aspektai

Lietuvoje turime daugiau kaip 160 stambesnių ar smulkesnių katilinių, kūrenamų medienos atliekomis. Jų bendras galingumas viršija 500 MW. Tokiam kiekiui energijos pagaminti sunaudojama daugiau nei 1,2 mln. kub. metrų medienos (malkinės medienos, medienos pramonės ir miško kirtimo atliekų). Kiek medienos sunaudojama privačiame sektoriuje, nėra žinoma, nes tokia apskaita neatliekama. Ekspertų vertinimu, Lietuvoje gyventojai kasmet sukūrena po 2,2-2,5 mln. ktm malkų ir medienos pramonės atliekų. Taigi, kasmet Lietuvoje per kaminą „praleidžiama“ apie 3,5-4 mln. m<sup>3</sup> medienos. Prognozuojama, kad Lietuvoje ateityje per metus bus galima paruošti apie 5 mln. m<sup>3</sup> miško kuro. Jį sudeginus, kasmet turėtų susikaupti apie 25-30 tūkst. tonų pelenų. O tai sukurtų jų deponavimo, panaudojimo ir utilizavimo problemas.

Pasaulinėje praktikoje yra žinomos kelios miško kuro pelenų naudojimo sritys. Netradicinis pelenų utilizavimas, taikomas Skandinavijos šalyse (ypač paplitęs Švedijoje), – pelenų įmaišymas į statybinės ir kelio dangos mišinius. Tačiau nuo seno pelenai naudojami kaip Ca, Mg, K, P ir mikroelementų šaltinis žemės ūkio augalams. Tuo buvo pagrįsta lydiminė žemdirbystė. Miško kuro pelenai yra labai šarmiški (pH 11-13), todėl jie naudojami ne vien kaip trąša, bet ir kaip dirvožemio kalkinimo priemonė bei kaip organinių trąšų priedas. Jais pagerinama ir nuotekų dumblo, kuris naudojamas kaip trąša, sudėtis. Be to, papildomai pridėjus šių pelenų, pagerinamas organinių atliekų (net popieriaus) kompostavimas.

### 1.1.2. Biomasės pelenų susidarymas

Gaminant betoną sunaudojami dideli kiekiai žaliavų, tokių kaip užpildai iš vietinių mineralinių medžiagų bei cementas, kuriam gaminti reikalingi dideli energijos ištekliai, nes gamybos procesas vykdomas aukštoje temperatūroje. Todėl Lietuvoje, kaip ir visame pasaulyje, stengiantis tausoti energijos išteklius bei gamtines žaliavas, pamažu pereinama prie atsinaujinančių energijos šaltinių ir pramonės atliekų panaudojimo, nedarant žalingo poveikio aplinkai.

Biokurą sudaro organinės ir mineralinės medžiagos, pastarosios degimo metu nesudega, o nusėda katilo degimo zonoje arba būna sugaudoamos mechaniniais ir elektrosstatiniais filtrais. Pagal surinkimo būdą ir cheminę sudėtį skiriamos dvi pelenų rūšys: dugno ir lakieji pelenai. Nuo katilo tipo ir deginimo temperatūros jose priklauso, kokie skirtingų pelenų kiekiai susidaro.

Pelenai susidaro katilo pseudoverdančiame smėlio sluoksnyje, degant medienos skiedroms, pjuvenoms ir šiaudams. Degant biokurui, vyksta oksidacijos reakcija, kurios metu ir susidaro lakieji pelenai. Pelenai, esantys dūmuose, sugaunami elektriniame filtre, iš jo, naudojant pneumotransporto

systemą, pelenai tiekiami į lakiųjų pelenų talpą, iš kurios transportuojami į sąvartynus arba gali būti panaudojami betonui gaminti.

Kaip rodo akmens anglies pelenų tyrimai, pelenų, kaip rišamosios medžiagos, panaudojimas cementiniame betone gali pagerinti kai kurias jo savybes. Be to, sumažėja betono gamybos sąnaudos, taupomas cementas. Pelenų, kaip pramonės atliekų panaudojimas, mažina portlandcemenčio kiekį betone bei cemento gamybos metu išsiskyrusio CO<sub>2</sub> emisiją į aplinką.

### **1.1.3. Biomasės pelenų panaudojimas betone**

Klaipėdos laisvojoje ekonominėje zonoje įsikūrusi betono mišinių gamybos įmonė UAB „HeidelbergCement Klaipėda“ kartu su VGTU Statybinių medžiagų katedros mokslininkais ištyrė biokuro deginimo pelenų panaudojimo galimybes gaminant betono mišinius.

Eksperimentiniam betonui gaminti buvo naudojama įprastinė rišamoji medžiaga – portlandcementis, kurio kiekis buvo keičiamas biokuro deginimo pelenais. Išbandyti betono mišiniai keičiant 0%, 5%, 10%, 15%, 20%, 25% cemento biokuro deginimo pelenais. Betono su biokuro deginimo lakiisiais pelenais paviršius vizualiai nesiskiria, tačiau aiškiai galima matyti jų spalvinės gamos pokyčius. Didėjant lakiųjų pelenų kiekiui, betono spalva tamsėja.

Tyrimų rezultatai rodo, kad pagrindiniai biokuro deginimo pelenus sudarantys cheminiai komponentai: SiO<sub>2</sub>, CaO, MgO, K<sub>2</sub>O ir kt. Dėl didelio silicio dioksido kiekio biokuro deginimo pelenai gali būti laikomi hidrauliniu priedu cementui. Lakiuosiuose biokuro deginimo pelenuose yra amorfinio silicio dioksido keliasdešimt mikrometrų dydžio sferinės formos dalelių.

Naudojant lakiuosius pelenus, betono mišiniuose padidėja vandens sąnaudos, todėl, norint paruošti tokių pačių technologinių savybių betono mišinį kaip ir be pelenų, naudojama plastifikuojamoji įmaiša. Plastifikuojamosios įmaišos kiekis buvo didinamas tiek, kad būtų išlaikytas vienodas betono mišinio slankumas.

Buvo nustatyta, kad Sukietėjusio betono tankis nežymiai didėja, betono mišinyje didėjant biokuro deginimo pelenų kiekiui. Sukietėjusio betono gniuždymo stipris po 7 ir po 28 parų kietėjimo didėja, didinant biokuro deginimo pelenų kiekį iki 25 %, esant tam pačiam vandens kiekiui betono mišinyje. Didžiausias betono gniuždymo stipris gaunamas pakeitus 20 % cemento biokuro deginimo pelenais. Šiuo atveju betono gniuždymo stipris po 28 parų kietėjimo, panaudojus plastifikuojamąją įmaišą, padidėja daugiau negu 20 MPa.

Taip pat buvo nustatytas betono vandens įgėris. Vandens įgėris mažėja keičiant cementą biokuro deginimo pelenais iki 20 %, o pakeitus daugiau kaip 20 % pelenų, vandens įgėris pradeda didėti. Mažiausias vandens įgėris gaunamas betono su 20 % biokuro deginimo pelenų ir siekia 3,15 %. Tai rodo didelį tokio betono patvarumą.

Atliktų tyrimų rezultatai rodo, kad galima gaminti geresnių stiprumo charakteristikų ir ilgesnio patvarumo betoną su plastifikuojamąja įmaiša, jame pakeitus iki 20 % cemento biokuro deginimo pelenais. Tokiu būdu galima utilizuoti biokuro deginimo pelenus gaminant betoną.

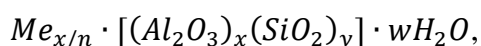
## 1.2. Ceolitas

Minerologas Alex Fredrik Cronstedt pirmą kartą paminėjo ceolitą 1756 m. Ceolitas išvertus iš graiku kalbos reiškia „verdantis akmuo“ („zeo“ – virinti, „lithos“ – akmuo). Pirmą kartą buvo bandoma išgauti sintetinį ceolitą 1862 m. mokslininko Saint Claire de Ville. Tačiau galutinai pirmą kartą išsintetinti ceolitą pavyko tik 1948 m., kad tai atliko pranešė mokslininkas M. R. Barrer. 1950 m. kompanijoje „Union carbide“ buvo atliktas ceolito sintetinimas žemoje iki 100°C temperatūroje, naudojant šarminių metalų aliumosilikatų gelius.

Kiekvienais metais susintetintų ceolitų skaičius vis didėja. Asociacijos „International Zeolite Association“ duomenimis 1970 m. jų buvo 27, o dabar žinoma ne mažiau, kaip 197 (Earl *et al.* 2006; Georgiev *et al.* 2009).

Atsižvelgiant į šių laikų aktualias labai svarbi tema yra gamybos atliekų utelizavimas, būtent dėl šios priežasties verta paminėti, kad ceolitai yra išgaunami iš gamtinių atliekų. Dažniausiai yra naudojami sintetiniai ceolitai, kadangi jie yra švaresni ir jų dalelės yra vienodesnės. Galima pabrėžti ir tai, kad ne visų sintetinių ceolitų analogus galima atrasti gamtoje, taip pat, kaip ne visus gamtinius ceolitus galima susintetinti.

Sintetinio ceolito struktūrinė formulė:



Čia:

$Me$  – katijonas, kurio valentingumas  $n$ ;

$x/n$  – santykis kurį sudaro skaičiai nuo 1 iki 5 priklausomai nuo ceolito struktūros;

$w$  – vandens molekulių kiekis;

Identifikuoti ceolito struktūrą, galima tik pagal aliumosilikatinio karkaso topologija.

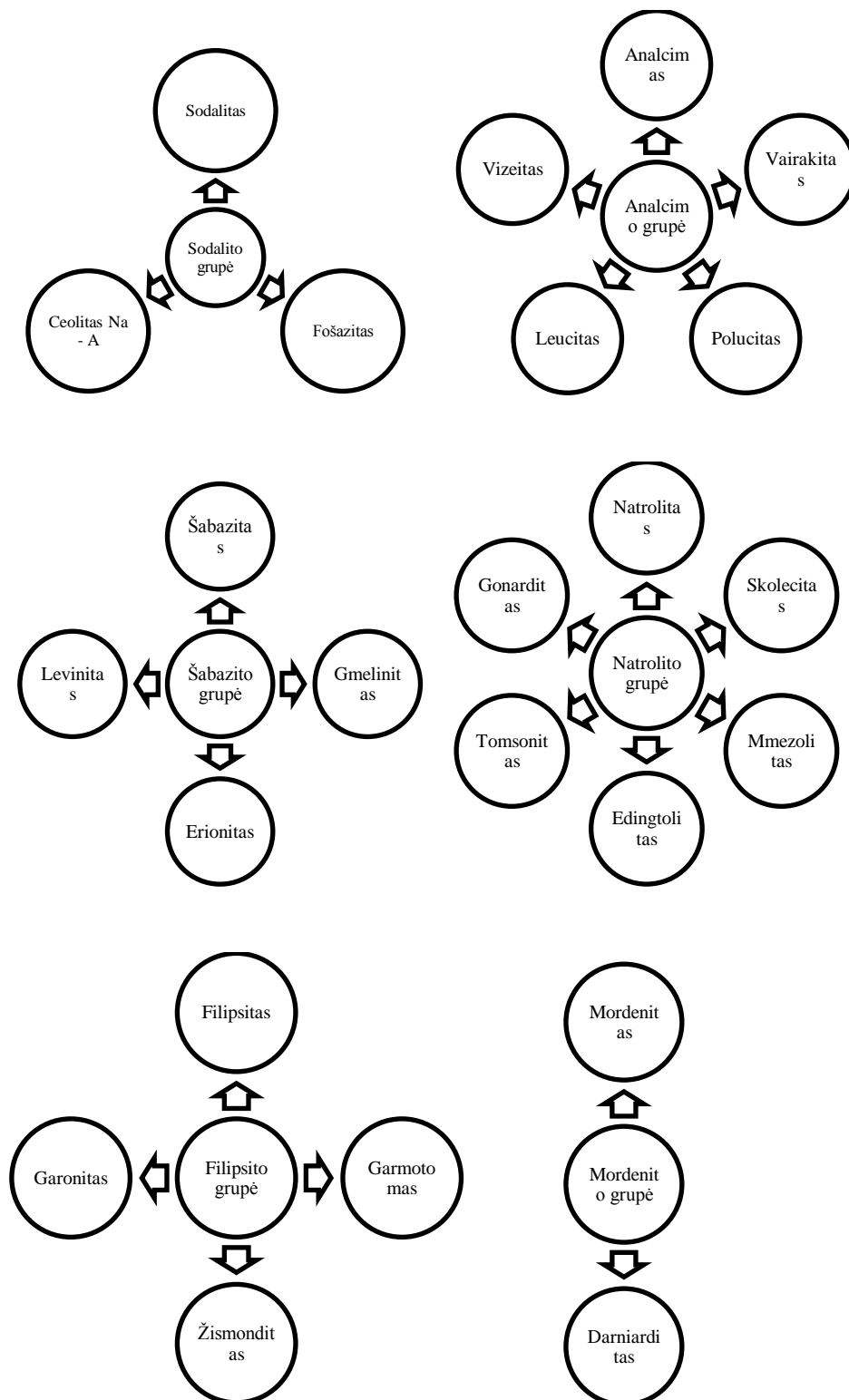
Remiantis ceolitų struktūra, galima paaiškinti tokias jų savybes kaip:

- Kristalinės struktūros stabilumas;
- Garų ir dujų absorbcija;
- Jonų mainų savybės;
- Fizikinės savybės, tokios kaip elektros laidumas;
- Aukštas hidratacijos laipsni.

Pagal kristalų morfologiją ceolitai priklauso trims grupėms:

- Trimatės karkasinės struktūros;
- Pluoštinės struktūros, sudarytos iš tetraedrų, su silpnai sujungtomis tarpusavyje išilginėmis grandinėmis;
- Plokštelinės struktūros, sudarytos iš tetraedrų, stipriai sujungtų vienoje plokštumoje ir silpnai – statmena kryptimi.

Remdamasis struktūriniais elementais J. V. Smith ceolitus suskirstė į 6 grupes:





### 1.2.1. Ceolitų sintetinimas

Kad ceolitas sintetintusi yra būtinas vanduo, nes tik jam dalyvaujant vyksta pradinis struktūros formavimas. Ceolitas susidaro kaitinant mišinius sudarytus iš  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , šarmo ir vandens.

Ceolitų sintezei yra būtinos šios pagrindinės sąlygos:

- Reaktyvios pradinės medžiagos: geliai ir kietos amorfinės medžiagos;
- Palyginti didelis pH;
- Hidroterminės sąlygos;

Tobulinant ceolitų sintetinimą buvo atlikta daug eksperimentų, keletas iš jų kurie padėjo vystyti sintetinių ceolitų gamybą:

- E. Baur atlikęs eksperimentą nustatė kad keičiant temperatūrą rezultatų labai neįtakosi, tačiau pastebėjo, kad geriausia sintezė būna šarminėje aplinkoje. Bandymus atliko naudojant 350 – 550 °C temperatūrą su  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  ir  $\text{Al}(\text{OH})$  mišiniu (Брек 1976).
- J. Fang su bendraautoriais nustatė, kad ceolitai susidaro, kai pH yra didesnis nei 11. Sintezei naudojo stiklą kurio dalelių dydis buvo nuo 1,2 – 2,0 ir 2,7 – 4,0 mm ir buvo vykdoma 150 ir 210 °C (Inagaki *et al.* 2006).
- W. Yanxin su kolegomis nustatė, kad lakiesiams pelenams reaguojant su NaOH tirpalu susidaro trijų tipų ceolitai: NaPl, analcimas ir šabazitas. Jie buvo gauti hidroterminės sintezės metu, esant 110 – 160 °C temperatūrai vykdant apdorojimą 48 h (Yanxin *et al.* 2003).
- M. V. Sandoval su bendraminčiais atliko tyrimą naudojant gamtinį klinkerį. Jie nustatė, kad rezultatams didelę įtaką daro  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  santykis. Eksperimentas buvo atliekamas hidroterminio apdoravimo metu 150 °C temperatūroje 24 valandas (Sandoval *et al.* 2009).
- Dar vienas tyrimas buvo atliktas su lakiesiais pelenais. Šį kartą mokslininkas Pattaranun su bendraautoriumi išgavo Na – X ceolitą. Šiuo atveju medžiaga buvo maišoma su kaustine soda ir vandeniu, gauta masė buvo maišoma 3 valandas kambario temperatūroje, tada 24 valandas laikoma 70 °C temperatūroje, plaunama ir džiovinama 120 °C temperatūroje 12 valandų.

### 1.2.2. Sintetinio ceolito savybės

Pramonėje labiau tinkami yra sintetiniai ceolitai, nei gamtiniai vien dėl savo grynumo ir homogeniškumo ir grynumo.

Ceolitų naudingos savybės:

- Absorcinės – efektyviai absorbuoja įvairias medžiagas iš dujų mišinių ir tirpalų;
- Molekulinis sietas – praleidžia tik atitinkamo dydžio molekules;
- Katijoninės – silpnai prijungti katjonai vidiniuose porų ir atvirų kanalų paviršiuose gali būti pakeisti kitais katijonais;
- Katalizinės – kristalinės gardelės porose esančių molekulių aktyvacijos energija kažikuriuose reakcijose sumažėja;

Ceolitai – ekologiškai švari, inertinė ir netoksinė medžiaga, tinkama naudoti daugelyje pramonės, žemės ūkio, buities, gamtosaugos sričių, šalinant ekologinių katastrofų pasekmes ir kitur (Bappep 1985; Martuccia *et al.* 2012).

Matulio teigimu svarbiausios ceolitų savybės:

- Patvari dehidratuotų ceolitų struktūra;
- Katalizatorių savybės;
- Geba absorbuoti dujas;
- Intensyvi hidratacija ir ceolitinis vanduo;
- Jonų pakaitų reakcijų savybė;
- Laidumo elektrai savybė;
- Mažas hidratuoto produkto tankis ( $2,0 - 2,3 \text{ g/cm}^3$ ) ir struktūroje daug tuštumų;
- Vienodo dydžio kanalų buvimas dehidratuotoje struktūroje (Matulis *et al.* 2011).

R. Barreris teigia, kad absorbuotos medžiagos su ceolito sienelėmis sudaro įterptinius tirpalus, kai molekulės išsidėsto dihidratuotų ceolitų kanaluose ir porose ir išlaiko savo judrumą. Skysčių arba dujų molekulės gali adsorbuoti įgautomis ceolitų adsorbcinėmis tuštumomis. Jie gali adsorbuoti ne tik vandenį, bet ir skystą alkoholi, benzina, chloroformą, anglies disulfina (Matulis *et al.* 2011).

Ceolituose ceolitinis vanduo pašalinama palaiptam ir grįžtamai, nekeisdamas struktūros. Ceolitai turi gerai sutvarkytą vidinių porų struktūrą. Adsorbciniai procesai ant jų vyksta pagal grįžtamas izotermas. Porų užpildymas medžiagomis susijęs su jų ir ceolitų kristalų sąveika. Medžiagų adsorbcijos ir desorbcijos izotermos sutampa. Ceolitų struktūros poros, kanalai, tuštumos suteikia jiems išskirtines savybes, stiprią adsorbcinę gebą. Ceolitų struktūros kanaluose išsidėsto ceolitinio vandens molekulės ir katijonai. Ceolitai negali adsorbuoti didesnių ( $0,3-1,0 \text{ nm}$ ) molekulių negu jų poros ir kanalai. Gerus molekulinis sietas sudaro dehidratuoti ceolitai. Ceolitų kanalai ir tuštumos, kurie eina per ceolitų struktūrą, turi vidinį paviršių, geba selektyviai adsorbuoti molekules. Difunduojančios molekulės atitinka kanalų skersmenį. Vienos molekulės gali, o kitos negali praeiti pro kanalus. Adsorbcijos ir difuzijos selektyvumą lemia: ceolitai adsorbuoja tik tokias molekules, kurios savo dydžiu atitinka karkaso kanalų dydžius ir konfigūraciją; selektyvumą skatina

kai kurios molekulių savybės, pvz., jų pastovus dipolio momentas (Bruce *et al.* 2011; Matulis *et al.* 2011; Maurice *et al.* 2007; Martuccia *et al.* 2012).

Be adsorbicinių savybių ceolitai būna geri cheminių reakcijų katalizatoriai. Ceolituose esantys tetraedriniai  $[\text{SiO}_4]_4$  ir  $[\text{AlO}_4]_5$  anijonai sudaro kristalinį jų pagrindą. Jų struktūroje tetraedrai būna sujungti viršūnėmis siloksaniniais Si-OSi arba aliumosiloksaniniais Al-O-Si ryšiais (Matulis *et al.* 2011).

### 1.3.Cementinės sistemos

Cemento klinkerio gamybai naudojamos dvi pagrindinės žaliavos – klintys ir molis. Klintyse yra du svabiausi oksidai – CaO (kalcio oksidas) ir  $\text{CO}_2$  (anglies dioksidas), molyje – trys oksidai –  $\text{SiO}_2$  (silicio oksidas),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (aluminio oksidas) ir  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (geležies trivalentis oksidas). Degant klinkerį,  $\text{CO}_2$  pasišalina, o kiti oksidai – CaO,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ir  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  sudaro klinkerio mineralus.

Oksidų kiekiai cemente:

CaO – 62-68%

$\text{SiO}_2$  – 4-8%

$\text{Al}_2\text{O}_3$  – 2-5%

$\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 2-5%

Be pagrindinių oksidų cemento klinkeryje gali būti MgO (magnio oksidas) ir šarminių metalų oksidų -  $\text{K}_2\text{O}$  (kalio oksidas) ir  $\text{Na}_2\text{O}$  (natrio oksidas), kurie blogina cemento kokybę. MgO, paveiktas vandeniu, labai lėtai hidratuoja ir sąlygoja plyšių susidarymą jau sukietėjusiame skiedinyje arba betone. Todėl MgO kiekis klinkeryje turi būti ne didesnis nei 5%. Šarminiai oksidai  $\text{K}_2\text{O}$  ir  $\text{Mg}_2\text{O}$  gali sukelti šarminę betono koroziją, todėl jų kiekis klinkeryje ribojamas iki 1%.

Minėtieji oksidai klinkeryje egzistuoja mineralų pavidalo. Cemento klinkeryje yra keturi pagrindiniai mineralai:

Trikalcio silikatas (alitas);

Dikalci silikatas (belitas);

Trikalcio aluminatas;

Tetrakalcio aliumoferitas.

**1 lentelė.** Klinkerio mineralų žymėjimas

Mineralo pavadinimas	Cheminė formulė	Sutrumpintas žymėjimas
Trikalcio silikatas (alitas)	$3\text{CaO}*\text{SiO}_2$	$\text{C}_3\text{S}$
Dikalci silikautas (belitas)	$2\text{CaO}*\text{SiO}_2$	$\text{C}_2\text{S}$
Trikalcio aluminatas	$3\text{CaO}*\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{C}_3\text{A}$
Tetrakalcio aliumoferitas	$4\text{CaO}*\text{Al}_2\text{O}_3*\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{C}_4\text{AF}$

Didžiausias kiekis cemente būna alito ir belito mineralų, mažiausias – trikalčio aluminato. Be keturių pagrindinių mineralų klinkeryje dar yra nedideli kiekiai kitų mineralų ir tam tikras stiklo fazės kiekis. Nuo klinkerio mineralinės sudėties priklauso cemento savybės, nes kiekvienas mineralas tam tikrų savybių.

Alitas ( $C_3S$ ) greitai hidratuoja ir kietėja. Nuo jo priklauso ir cemento kietėjimo greitis. Alitas suteikia cemento kietėjimo greitį. Alitas suteikia cemento akmeniui didelį pradinį stiprumą. Alitas kietėjimo metu išskiria didelį šilumos kiekį – jam būdingas didelis egzotermiškumas.

Belitas ( $C_2S$ ) lėtai reaguoja su vandeniu ir lėtai kietėja, tačiau pasižymi dideliu galutiniu stiprumu (po ilgo kietėjimo laiko). Belitui būdingas mažas egzotermiškumas.

Trikalčio aluminatas ( $C_3A$ ) labai greitai hidratuoja ir kietėja, tačiau jo hidratacijos produktai poringos struktūros ir mažo stiprumo. Be to, trikalčio aluminatas neatsparus sulfatinėje aplinkoje ir sukelia sulfatinę cemento akmens koroziją. Todėl jo kiekis sulfatams atspariame cemente ribojamas iki 5%. Trikalčio aluminatas išskiria labai didelį kiekį šilumos kietėjimo metu, jam būdingas labai didelis egzotermiškumas.

Tetrakalčio aliumoferitas ( $C_4AF$ ) pagal kietėjimo greitį užima tarpinę padėtį tarp alito ir belito ir neturi didelės įtakos cemento kietėjimo greičiui, šilumos išsiskyrimui ir cemento akmens stiprumui. Tetrakalčio aliumoferitas taip pat atlieka fluso funkciją degant klinkerį.

Stiklo fazė cemento klinkeryje sudaro 5 – 15% masės. Ją sudaro  $CaO$ ,  $Al_2O_3$ ,  $MgO$ ,  $K_2O$  ir  $Na_2O$ . Laisvojo  $CaO$  klinkeryje neturi būti, nes perkaitintos kalkės (apie 1500 °C temperatūroje), kaip ir  $MgO$  labai lėtai gesinasi, didina savo tūrį jau sukietėjusiam betone arba skiedinyje ir sukelia betono arba skiedinio pleišėjimą.

Mineralinė klinkerio sudėtis turi įtakos ir deformacinėms cemento savybėms (plastiškumui, atsparumui smūgiams). Aliumoferitiniai cementai ( $C_4AF$  iki 20% masės) pasižymi žymiai didesniu deformatyvumu nei aluminatiniai cementai. Aliumoferitinio cemento ribinės tempimo deformacijos beveik du kartus didesnės nei aluminatinio cemento.  $C_3A$  žymiai sumažina cemento deformatyvumą ir padidina pleišėjimo galimybę.  $C_3A$  pasižymi didžiausiu trapumu iš klinkerio mineralų, o  $C_4AF$  – mažiausiu. Tarpinės reikšmės pagal trapumą turi  $C_3S$  ir  $C_2S$ . Analogiškai pasiskirsto klinkerio mineralai ir pagal kietumą.

Cemento tūrio pokyčiai kietėjimo metu taip pat priklauso nuo mineralinės klinkerio sudėties. Didžiausiu susitraukimu pasižymi  $C_3A$ , po to  $C_3S$ .  $C_3A$  ir  $C_4AF$  turi mažiausiai įtakos tūriniam betono susitraukimui.

Šilumos išsiskyrimas cemento kietėjimo metu (cemento egzotermija) priklauso nuo mineralinės sudėties. Daugiausiai šilumos išskiria  $C_3A$  ir  $C_3S$ . Šie mineralai išskiria 835 – 920 J/g šilumos,  $C_4AF$  – 420 J/g, o  $C_2S$  – tik 210 – 250 J/g (po trijų kietėjimo mėnesių). Todėl žiemą geriau

naudoti cementus, kuriuose yra didesnis kiekis  $C_3A$  ir  $C_3S$ , o masyvioms konstrukcijoms betonuoti – cementus su mažesne egzotermija, pvz., belitinius.

Cemento akmens atsparumas sulfatams priklauso nuo  $C_3A$  kiekio klinkeryje. Sulfatams atspariuose cementuose  $C_3A$  kiekis turi būti mažesnis nei 5%. Tačiau rūgštims neatsparūs tiek silikatai, tiek ir aluminatiniai – rūgštyse jie ištirpsta. Rūgštims atsparūs cementai gaminami su visiškai kitais rišikliais, pvz., skystojo stiklo.

Cemento akmens atsparumas šalčiui tuo mažesnis, kuo daugiau klinkeryje  $C_3A$ . (Skripkiūnas 2007)

### **1.3.1. Portlandcemenčio savybės**

Cemento stipruminės savybės apibūdinamos jo stiprumu gniuždant ir lenkiant. Cemento aktyvumas nustatomas pagal stiprį gniuždant puselių gautų lekiant  $4 \times 4 \times 16$  cm prizmeles, pagamintas iš standartinės sudėties skiedinio 1:3 (pagal masę) su standartiniu smėliu ir V/C santykiu, lygiu 0,5, kietėjusio 28 paras  $20 \pm 2$  °C temperatūros vandenyje. Prizmelių puselėms gniuždyti naudojamos  $40 \times 40$  mm dydžio metalinės plokštelės. Pagal stiprumą gniuždant cementai būna skirtingų stiprumo klasių.

Cemento stiprumas gali būti nustatomas ne tik po standartinės kietėjimo trukmės – 28 parų, bet ir po trupesnės kietėjimo trukmės – 2 arba 7 parų, kuris vadinamas ankstyvuojų cemento stiprumu. Didesni reikalavimai ankstyvajam cemento stiprumui keliami didelio ankstyvojo stiprumo cementams arba greitai kietėjantiems cementams (žymimi raide R) nei įprastinio ankstyvojo stiprumo cementams (žymimi raide N).

Cemento sumalimo smulkumas nustatomas sijojant per sietą, kurio akutės 0,09 mm. Per šį sietą turi prasisijoti ne mažiau kaip 85% cemento (pagal masę). Kitas cemento smulkumą apibūdinantis rodiklis – savitasis paviršius, matuojamas  $m^2/kg$ . Jis rodo 1 kg cemento dalelių suminį paviršiaus plotą ( $m^2$ ).

Vidutinis cemento dalelių dydis – 15-20  $\mu m$ , o jo savitasis paviršius – 300-450  $m^2/kg$ . Norint padidinti cemento aktyvumą ir jo kietėjimo intensyvumą, cementas malamas smulkiau. Padidėjus cemento savitajam paviršiui 100  $m^2/kg$ , jo aktyvumas padidėja 20-25 %. Cemento savitasis paviršius nustatomas Bleino prietaisu, veikiančiu oro pralaidumo metodu.

Cemento dalelių tankis (portlandcemenčio) lygus  $3100 kg/m^2$ , o piltinis tankis – apie  $1300 kg/m^3$ . Cementų su mineraliniais priedais tankis mažesnis.

Cemento rišimosi pradžia (portlandcemenčio) turi būti ne anksčiau kaip: 45 min. 52,5 stiprumo klasės cementui, 60 min. 42,5 stiprumo klasės cementui ir 75 min. 32,5 stiprumo klasės cementui, o rišimosi pabaiga nenormuojama, tačiau paprastai būna ne vėliau kaip 10h po cemento užmaišymo vandeniui. Cemento rišimosi trukmės nustatomos Viko prietaisu su adata.

Vandens kiekis normalaus tirštumo cemento tešlai – tai vandens kiekis pagal masę (%), reikalingas standartinės konsistencijos cemento tešlai gauti. Portlandcemenčio vandens kiekis normalaus tirštumo tešlai kinta nuo 22 iki 28%, o cementui su aktyviaisiais mineraliniais priedais – nuo 30 iki 35%. Vandens kiekis normalaus tirštumo cemento tešlai nustatomas Viko prietaisu su strypeliu.

Cemento tūrio pastovumas yra svarbi technologinė charakteristika. Jis gali būti nustatomas vizualiai apžiūrint bandinius – paplotėlius, pagamintus iš normalaus tirštumo cemento tešlos, po 24h kietėjimo ore arba po 4 h virintus vandenyje. Bandiniai turi nesideformuoti ir neturėti radialinių plyšių. Šias deformacijas gali sukelti laisvosios kalkės CaO arba MgO, esantys cemente.

Cemento tūrio pastovumas gali būti nustatomas ir matuojant plėtrą Le Šateljė prietaisu. Cemento (portlandcemenčio) plėtra neturi viršyti 10mm. (Skripkiūnas 2007)

**2 lentelė.** Reikalavimai cementų fizikinėms ir mechaninėms savybėms (LST EN 197-1)

Stiprumo klasė	Stipris gniuždant, MPa				Rišimosi pradžia, min.
	Ankstyvasis		Standartinis		
	2 paros	7 paros	28 paros		
32,5 N	-	≥ 16	≥ 32,5	≤ 52,5	≥ 75
32,5 R	≥ 10,0	-	≥ 42,5	≤ 62,5	≥ 60
42,5 N	≥ 10,0	-			
42,5 R	≥ 20,0	-	≥ 52,5	-	≥ 45
52,5 N	≥ 20,0	-			
52,5 R	≥ 30,0	-			

### 1.3.2. Ceolitinių priedų panaudojimas cementinėse sistemose

Plačiausiai yra taikomi trys sintetinių ceolitų tipai (Караханов *et al.* 1986; Ахметов 2006):

- A tipas –  $\text{Na} [\text{AlSiO}_4] \cdot 23\text{H}_2\text{O}$ ;
- X tipas –  $\text{Na} [\text{AlSi}_{1-1,5}\text{O}_{4-5}] \cdot 34\text{H}_2\text{O}$ ;
- Y tipas –  $\text{Na} [\text{AlSi}_{1,5-3}\text{O}_{5-8}] \cdot 34\text{H}_2\text{O}$ .

Pagrindinės statybinių medžiagų kryptis su ceolitu:

- Rišamosios medžiagos;
- Betonai;
- Neautoklaviniai silikatiniai gaminiai (Nan *et al.* 2000).

Sintetiniai ceolitu gali būti naudojami kaip:

- Adsorbentai;
- Vandens minkštinimo agentai;
- Plovikliai (Rege *et al.* 1997; Eken-Saracoglu *et al.* 1999).

Ceolitu turi didelį kiekį aktyvaus  $\text{SiO}_2$  ir  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Silicio dioksidas ir pelenai, panašūs į kitas pucolanines medžiagas, gali pagerinti betono stiprumą, reaguojant  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  su pucolanais. Ceolitu

suteikia didesnę stiprumą betonui, negu cementas. Ceolitas taip pat skatina šarmų ir kitų kompleksinių junginių atsiradimą. Mokslininkai teigia, kad įvairių modifikacijų ceolitas betonuose veikia kaip pucolaninis priedas (Mravec *et al.* 2005).

Kuriant naujas statybines medžiagas vienas perspektyviausių priedų yra ceolitas. Naudojant šį komponentą galima sukurti tokias medžiagas kaip:

- Labai stiprūs betonai;
- Specialūs betonai;
- Turintys savybę sugerti sunkius metalus arba slopinti radiacinį spinduliavimą.

Naudojant ceolitus galima palengvinti pastatų konstrukcinių elementų svorį, nesulipinant stiprumo rodiklių. Ceolitas plačiai naudojamas apdailai, gaunami lygesni paviršiai, skiedinys greičiau stingsta. Ceolitiniai priedai keičia ir leidžia pagreitinti portlandcemenčio hidratacijos procesą, keičia jo fizikines ir mechanines savybes (Di Sabatino *et al.* 2011).

Yun-Sheng S., Chen-Lin H., tyrėjų teigimu įdėjus į cemento masę iki 15 % ceolito, padidėja ankstyvasis gniuždymo stipris. Naudojant ceolitus sutrumpėja hidratacijos trukmė (Yun-Sheng *et al.* 2005).

F. Canpolat su kolegomis tyrinėjo betono kuriame buvo naudojamas aktyvus mineralinis priedas – ceolitas. Cementas buvo keičiamas ceolitu nuo 5 iki 35 %. Taip pat buvo nustatinėjama modifikuoto betono su ceolito priedu ir lakiisiais pelenais stipruminės savybės. Lakiųjų pelenų buvo dedama 5 % nuo cemento masės. Gniuždymo stipris buvo nustatinėjamas po 2, 7, 28 ir 90 parų. Tyrimų rezultatai rodo, kad didžiausias gniuždymo stipris po 28 parų kietinimo yra pasiekiamas kai naudojama 20 % ceolito. Naudojant lakiuosius pelenus kartu su ceolitu optimali riba būtų naudoti nuo 10 iki 25 % ceolito ir 5 % lakiųjų pelenų (Canpolat *et al.* 2004).

Graikijos mokslininkė Perraki su kolegomis nustatė, kad tirtame ceolite daugiausia yra heulandito (II) ir jis turi didelį pucolaninį aktyvumą. Ceolito naudojimas cementinėje tešloje sumažina  $\text{Ca(OH)}_2$  kiekį ir dėka jo susiformuoja hidratacijos produktai panašūs į cemento hidratacijos produktus (Perraki *et al.* 2010).

Tyrėjai E. A. Ortega, C. Cheeseman, J. Knight ir M. Loizidou atliko šarmiškai aktyvuoto su  $\text{Ca(OH)}_2$  ceolito savybių tyrimą. Nustatė, kad bandinių gniuždymo stipris priklauso nuo:

- $\text{Ca(OH)}_2$  kiekio ceolite;
- Ceolito dalelių dydžio;
- Kietėjimo sąlygų (Ortega *et al.* 2000).

Atlikti tyrimai parodė, kad didėjant ceolitinio priedo kiekiui nuo 0; 3; 5 ir 7 %, cementinio akmens mineralinėje sudėtyje mažėja  $\text{Ca(OH)}_2$  kiekis: po 28 parų su  $\text{Ca(OH)}_2$  susiję svorio nuostoliai buvo nuo 4,40 iki 3,5 ir 3,24 % atitinkamai imat priedo 5 ir 7 % po 28 parų hidratacijos.

tus pigesne medžiaga. Geriausi rezultatai buvo gauti 5 % portlandcemenčio pakeitus ceolitu. Gniuždymo stipris šiuo atveju išaugo apie 10 % (nuo 40 iki 44 MPa) (Vaičiukynienė *et al.* 2014).

Yra atlikti tyrimai naudojant iš naftos gautą katalizatoriu kuris susideda iš silicio dioksido ir aliuminio oksido. R. Stonys su kolegomis nustatė, betono gniuždymo stipris padidėja 25 % jei naudojama iki 5 % katalizatoriaus (Stonys *et al.* 2008).

Bandinių stipris gerokai padidėjo, kai smulkaus užpildo dalis buvo pakeista ceolitine katalizatoriaus atlieka (Pacewska *et al.* 2008; Sasnauskas *et al.* 2013).

Yun-Sheng Tseng ir kolegų atlikti tyrimai rodo, kas betono su 10 % katalizatoriaus priedu, gniuždymo stipris padidėja 7–11 %, kai buvo kietinta 3–28 paras. Skiediniuose naudojant 10 % katalizatoriaus jų gniuždymo stipris padidėja 8–18 % (Yun-Sheng *et al.* 2005).

Lietuvoje buvo tyrinėtas sintetinio ceolito (hidrosodalito) poveikis cementbetonio gniuždymo stipriui. Buvo suformuoti bandiniai su 2 %, 5 %, 10 % ir 15 % ceolitiniu priedu. Atlikus bandymą iš rezultatų buvo galima matyti, kad didžiausias gniuždymo stipris pasiektas naudojant 10 % ceolitinio priedo (Vaičiukynienė *et al.* 2011).

G. Skirpkiūnas, V. Sasnauskas ir bendraautoriai nustatinėjo cementinio akmens su skirtingais kiekiais (5 %, 10 %, 15 %, 20 %) ceolitinio priedo (hidrosodalito) gniuždymo stiprį po 3, 7 ir 28 parų kietinimo. Naudojant 5 % ceolitinio priedo buvo pastebimas cementinio akmens gniuždymo stiprio sumažėjimas. Gniuždymo stiprio augimas buvo pastebimas kai buvo naudojama 5–20 % ceolitinio priedo, ypatingai tai buvo pastebima po 3 ir 7 parų kietinimo (Skirpkiūnas *et al.* 2009).

Cahit Bilim trinėjo cementinius skiedinius. Mišiniai buvo maišomi 1 : 3 : 0,5 (cementas, smėlis, vanduo) santykiu. Cementas buvo keičiamas 5 %, 10 %, 15 %, 20 %, 30 % ceolitu. Kietinimas vyko 2, 7, 28, 56 ir 90 paras. Po 28 parų kietinimo naudojant 15 % ceolito, buvo pasiektas didžiausias gniuždymo stipris lyginant su kontroliniu gniuždymo stipriu, su ceolito priemaiša bandinys buvo stipresnis 19,63 %.

Kolegos B. Ahmadi ir M. Shekarchi lygino ceolito kaip priedo įtaką betono mechaninėms savybėms ir ilgaamžiškumui su kitais cemento priedais. Eksperimentais buvo įrodyta, kad jis turi gerą pucolaninį aktyvumą.

Nustatyta, kad betono, kurio sudėtyje yra skirtingas ceolito kiekis pagerėjo šios savybės:

- Gniuždymo stipris;
- Vandens absorbcija;
- Deguonies pralaidumas;
- Chloridų skvarba;
- Elektrinė varža (Ahmadi *et al.* 2009).

D. Vaičiukynienės, G. Skirpkiūno ir kiti bendraautoriai teigia, kad dėl hidrosodalito puculaninio aktyvumo ir hidroaluminatinių fazių susidarymo cementiniame akmenyje jis turi



teigiamą efektą cementinio akmens gniuždymo stipriui, ypač cemento hidratacijos pradžioje. Atlikus bandymus nustatyta, kad didžiausią gniuždymo stiprį turėjo bandiniai su 15 % modifikuoto hidrosodalito (Vaičiukynienė et al. 2012).

V. Sasnauskas, Š. Liuizas ir D. Vaičiukynienė atliko cementinių bandinių su ceolito priedu tyrimus. Nustatyta, kad didžiausią gniuždymo stiprį turėjo bandiniai su 10 % gamtinio ceolito priedu po 28 hidratacijos parų. Buvo padaryta prielaida, kad gamtinio ceolito savybės išriškėja tik po 28 parų. Taip pat nustatyta, kad betonuose iki 5 % cemento gali būti pakeista ceolitu, nepakeičiant betono gaminių mechaninių savybių (Sasnauskas et al. 2013).

V. Tydlitaitė tyrinėjo betone vykstančius hidratacijos procesus. Jo manymu efektyviausiai yra naudoti 10 % ceolito priedo (Tydlitaitė et al. 2014).

C. Karakurt su bendraminčiais, atliko tyrimus su cemento skiediniais, kuriuose naudojo 10 %, 20 %, 30 %, 40 % ir 45 % ceolito. Nustatinėjo gniuždymo stiprį po 2, 7, 28 ir 180 parų. Po 2 ir 7 parų kietėjimo bandinių stipris buvo mažesnis už kontrolinius stiprius. Po 28 parų bandiniai su 10–20 % ceolito buvo stipresni 3,76–6,64 %. Praėjus 180 parų buvo nustatyta, kad naudojant 10 % ceolitinio priedo cemento mišinio gniuždymo stipris padidėja iki 12,6 %. Naudojant didesnę kiekį nei 30 % gniuždymo stipris yra mažesnis už kontrolinius (Karakurt et al. 2011).

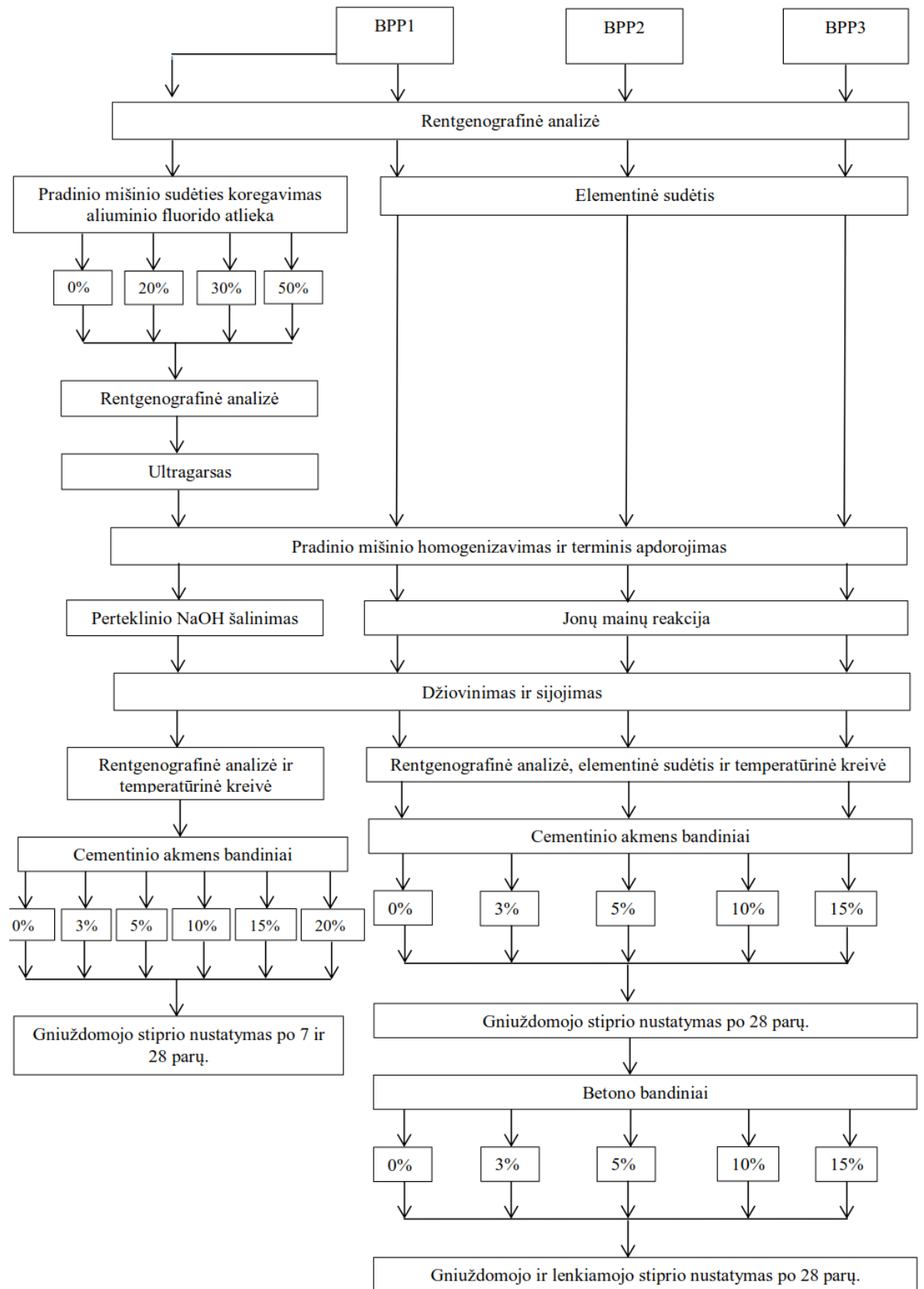
Tiriant A modifikacijos sintetinio ceolitinio priedo įtaką cementinėms sistemoms buvo nustatyta, kad ceolitinis priedas sumažina  $\text{Ca(OH)}_2$  kiekį cementiniame akmenyje (Dabic et al. 2008).

Kinijos mokslininkai Gai-Fei Peng, Qiang Ma su bendraminčiais ištyrė lakiųjų pelenų ir silicio mikrodulkių įtaką betono poringumui ir atsparumą šalčiui. Buvo gautas atsparesnis šalčiui betonas, nes padidėjo porų tūrio kiekis ir vidutinis porų dydis kai buvo į betono sudėti įmaišyta pucolaninių priedų. Po atliktų bandymų autoriai teigė, kad betono ilgaamžiškumui įtaką daro šie veiksniai: vandens ir rišančiosios medžiagos santykis turi būti kuo mažesnis, naudoti orą įtraukiančius bei pucolaninius priedus tokius kaip silicio mikrodulkes ar lakiuosius pelenus (Gai-Fei et al. 2007).

Vystantis statybos pramonėje ir atsižvelgiant į aplinkosauga atliekama vis daugiau tyrimų kuriuose nagrinėjami ceolitai cementinėse sistemose, kaip aktyvus mineralinis priedas hidratacijos procesams. Didžioji dalis atliktų tyrimų buvo atlikti, naudojant ceolitą (gamtinį ir sintetinį), kaip portlandcemenčio pakaitalą.

## 2. Tyrimų metodika

Darbe atliktų tyrimų eiga parodyta schemoje.



Viso darbo metu buvo naudojami eksperimentiniai tyrimai, kurių pagalba buvo nustatinėjamas biopelenų panaudojimas cementinėse sistemose. Pasiiekti darbo tikslui buvo naudojami šie tyrimų metodai:

- *Rentgenodifrakcinė analizė.* Šis tyrimas yra naudojamas nustatyti pirminės medžiagos bei apdirtos medžiagos mineraloginę sudėtį.
- *Ultragarsinis dispergavimas.* Šis metodas buvo naudojamas tiriant vienos rūšies pelenus (Pelenai X). Tyrimas buvo naudojamas norint pagreitinti vykstančias chemines reakcijas susidarančiame mišinyje.
- *Rentgenofluorescencinė analizė.* Tyrimas skirtas išnagrinėti pradinės medžiagos bei susintetinto ceolito elementinę sudėtį, kurios pagalba yra matomas pokytis tarp pradinės medžiagos ir apdirbtos.
- *Gniuždomojo stiprio nustatymas.* Naudojamas įvertinti portlandcemenčio mechanines savybes ir nustatyti ceolitinio priedo pagaminto iš biopelenų įtaką joms.
- *Lenkiamojo stiprio nustatymas.* Naudojamas įvertinti betono lenkiamąjį stiprį bei įvertinti priedo įtaką jam.

## 2.1. Tyrimų objektas.

Atliekant baigiamąjį magistro darbą buvo naudojami 3 skirtingų rūšių biopelenai, iš skirtingų biokatilinių (1 pav.).



1 Pav. Pelėnai

Kadangi darbe buvo siekiama nustatyti biopelenų įtaką cementinėse sistemose, buvo naudojama ne tik skirtingų elementinių sudėčių biopelenai bet ir jų skirtingas kiekis mišiniuose.

Atliekant tyrimus visi pelenai buvo apdirbami naudojant hidroterminį apdirbimo būdą. Norint išbandyti kelis apdirbimo variantus, pelenai BPP1 buvo apdirbami papildomai kitu metodu naudojant ultragarsinį dispergavimą. Tiriamos medžiagos buvo homogenizuotos su priedais tokiais kaip: natrio šarmas, aliuminio chloridas, amorfinė  $\text{SiO}_2$  atlieka ir maišomos kartu su vandeniu.



**2 Pav.** Homogenizuota pradinė medžiaga.

Mišnisi buvo termiškai apdorotos 100°C temperatūroje 1h. BPP1 buvo papildomai apdoroti ultragarsiniu dispergavimu.



**3 Pav.** Mišiniai po terminio apdoravimo.

Toliau iš gautų medžiagų buvo šalinamas perteklinis natrio šarmas. Pradžioje iš medžiagos BPP1 natrio šarmas buvo plaunamas tik vandeniu. Apdirbus BPP1, BPP2 ir BPP3 medžiagas tik terminiu būdu perteklinis natrio šarmas buvo plaunamas ne tik vandeniu bet ir atliekant jonų mainų reakcijas naudojant CaCl.



**4 Pav.** Perteklinio NaOH šalinimas.

Pašalinus perteklinį natrio šarmą mišiniai buvo džiovinami ir persijoti per 0,1mm smulkumo sietą, kad būtų tinkami atlikti eksperimentus, bet medžiagų analizės.



5 Pav. Persijotas mišinys.

## 2.2. Eksperimentiniai tyrimo metodai

Šiame skyriuje detaliai aprašomi magistrinio darbo metu atliekamų eksperimentinių tyrimų metodika. Aprašymuose charakterizuojami naudojami prietaisai ir bandymų priemonės, pateikiama bandymų atlikimo eiga, pateikiamos formulės, kuriomis vadovaujantis skaičiuojami bandymų rezultatai.

### 2.2.1. Rentgenodifrakcinė analizė.

Atliekant rentgenodifrakcinę analizę medžiaga tyrimui turi būti visiškai susmulkinta, taigi mišinio rentgenodifrakcinei analizei naudojami mėginiai buvo naudojami tik po sijojimo.

Rentgeno spinduliai yra skersinės elektromagnetinės bangos, kurių ilgis yra  $10^{-12}$ - $10^{-8}$ m arba  $10^{-2} - 10^2$  A<sup>0</sup>. V. Rentgeno buvo nustatyta, kad šie spinduliai turi difrakcijos savybę, kada spinduliai medžiagose (kristalinės medžiagos, skysčiai, dujos ir amorfinės medžiagos) užlinksta. Pagrindinė šio metodo esmė yra ta, kad galima nustatyti medžiagų struktūrines charakteristikas iš atspindėjusių spindulių difrakcinio vaizdo.

Metodas remiasi Vulfo ir Brego lygtim:

$$n\lambda = 2 \cdot d \cdot \sin\theta$$

$\lambda$  – rentgeno spindulių bangos ilgis;

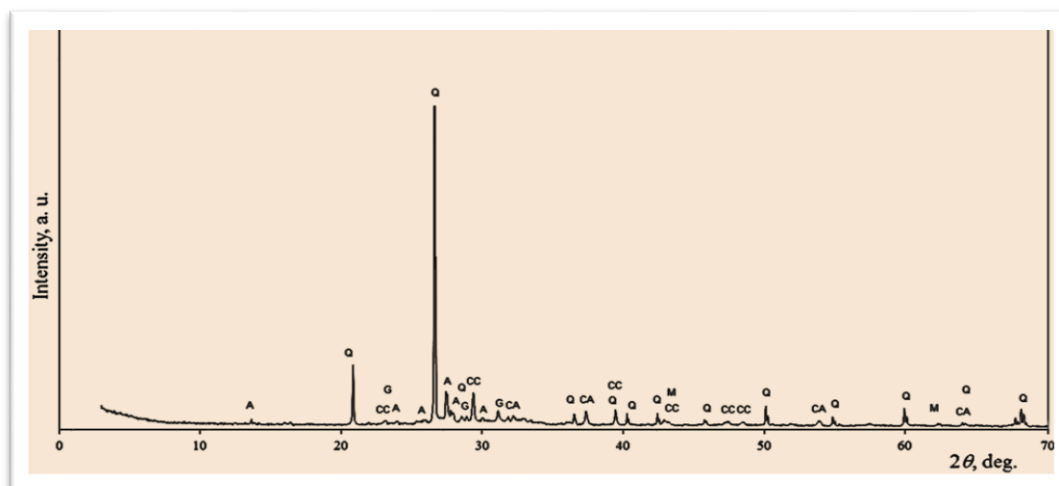
$n$  – sveikas skaičius, vadinamas spektro arba atspindžio eilė.

Tik tada jei ši lygtis bus tenkinama atspindėję rentgeno spinduliai nuoskirtingų atominių plokštumų stiprins vienas kitą. Priešingu atveju vienas kita gesins.

Rentgeno spindulius sukuria rentgeno lempa. Ją sudaro stiklinis balionas, kuriame įtaisytas kaitinamasis katodas ir anodas. Anodo paviršius padengtas plokštele – antikatodu.

Pagal Vulfo ir Brego lygtį apskaičiuojami tarp plokštiniai atstumai laikant, kad atspindžio eilės  $n$  reikšmė lygi 1. Būtent tokia rentgenogramų šifravimo metodika dažniausiai taikoma statybinių medžiagų tyrimams.

Rentgenodifrakcinė analizė atlikta difraktometru „Bruker D8 Advance“. Naudota:  $\text{CuK}_\alpha$  spinduliuotė, Ni filtras, detektoriaus judėjimo žingsnis –  $0,02^\circ$ , intensyvumo matavimo trukmė žingsnyje –  $0,5$  s, anodinė įtampa  $U_a = 40$  kV, srovės stiprumas  $I = 40$  mA. Difrakcinės kreivės buvo užrašytos  $2-60^\circ$   $2\theta$  kampų intervale.



6 Pav. Rentgenogramos pavyzdys.

### 2.2.2. Ultragarsinis dispergavimas.

Ultragarsinis dispergavimas – tai kietųjų medžiagų ir skysčių dalelių smulkinimas stiprių ultragarso lauku. Didelės galios ultragarsinio dažnio generatorius ir magnetrostrikcinis arba pjezoelektrinis keitiklis, skleidžia ultragarso bangas inde, kuriame yra medžiagos.

Dispergavimo metu skystyje vyksta kavitacija. Skystyje sklindant ultragarsinei bangai, kas pusperiodį slėgio padidėjimas keičiasi su slėgio sumažėjimu. Slėgio pulsacijų amplitudė pasidaro gana didelė. Slėgio sumažėjimo srityse, skystyje pradeda formuotis greitai didėjantys užpildyti dujų - garų mišinių, burbuliukai. Slėgio padidėjimo fazėje, šių burbuliukų tūris labai greitai mažėja. Susidaro daugybė smulkių, tačiau viską ardančių mikro smūgių – vyksta vadinamoji kavitacija. Akustiniai srautai smarkiai maišo skystį. (Godvišaitė 2013)

Ultragarsinis dispergavimas buvo atliktas BANDELIN electronic UW3400 prietaisu. Ultragarsinio maišymo trukmė 5 minutės. Galingumas – 207 W.

### 2.2.3. Rentgenofluorascensinė analizė.

Rentgeno spindulių fluorescencija (RSF) yra charakteringųjų „antrinių“ (arba fluorescencinių) rentgeno spindulių emisija iš medžiagų, kurios buvo sužadintos švitinant jas aukštų energijų rentgeno arba gama spinduliais. Šis reiškinys yra plačiai naudojamas elementinės sudėties cheminei analizei tokiose srityse kaip metalų, stiklo, keramikos ir statybinių medžiagų tyrimai.

Pradinių medžiagų cheminė sudėtis buvo tirta naudojant rentgeno fluorescencinį spektrometra BRUKER X-ray S8 Tiger WD. Naudojant rodžio vamzdelį, kai ando įtampa buvo Ua iki 60 kW. Eeektros srovė iki 130 mA. Bandiniai tirti helio atmosferoje. Matvaimai buvo atlikti naudojant SPECTRA Plus QUANR EXPRESS metodas.

**3 lentelė.** Elementinės sudėties pavyzdys.

Cheminiai elementai %	Portlancementis	Pakuros biopelenai	AlF <sub>3</sub> gamybos atlieka
SiO <sub>2</sub>	20.61	22.39	71.64
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.45	2.51	11.26
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.36	2.18	1.31
CaO	63.42	48.97	0.42
SO <sub>3</sub>	0.80	0.58	-
MgO	3.84	8.29	-
K <sub>2</sub> O	1.31	8.69	-
Na <sub>2</sub> O	0.94	0.28	-
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-	5.05	-
MnO	-	0.35	-
TiO <sub>2</sub>	-	0.33	-
BaO	-	0.16	-
SrO	-	0.06	-
Rb <sub>2</sub> O	-	0.02	-
ZrO <sub>2</sub>	-	0.04	-
ZnO	-	0.04	-
CuO	-	0.02	-
Cl	-	0.04	-
F	-	-	20.84

#### 2.2.4. Tankio nustatymas

Medžiagos tankio nustatymui buvo naudojama:

- Slankmatis;
- Svarstyklės (0,01g tikslumas)

Viena svarbiausių medžiagos fizinių savybių yra medžiagos tankis.

Tankis – fizikinis dydis, rodantis medžiagos masę tūrio vienetu. Taigi, kuo didesnis tankis, tuo daugiau masės tenka tūrio vienetui. Vidutinis objekto tankis – visa masė padalinta iš viso užimamo tūrio. SI sistemoje bazinis tankio matavimo vienetas – kilogramas kubiniam metrui.

Tankio skaičiavimo formulė:

$$\rho = \frac{m}{V};$$

Čia:

$\rho$  – Medžiagos tankis, kg/m<sup>3</sup>;

m – masė, kg;

V – tūris m<sup>3</sup>.

Mišinio tankis įtakoja medžiagos atsparumą šalčiui. Mažėjant medžiagos tankiui, atsparumas šalčiui didėja ir atvirkščiai.

### 2.2.5. Gniuždomojo stiprio nustatymas

Nustatyti medžiagos gniuždomajam stipriui buvo naudojami cementinio akmens bandiniai 20x20x20 mm ir betoniniai bandiniai 40x40x40mm.



7 pav. Cementinio akmens bandiniai.

Atliekant bandymą buvo naudojama:

- Slankmatis;
- Svarstyklės;
- Gniuždomasis presas.



8 pav. Hidraulinis presas



Kiekvieno bandinio gniuždomosios plokštumos yra išmatuojamos slankmačiu 0,01 cm tikslumu. Bandinio gniuždomoji plokštuma atidžiai parenkama tokia, kad būtų be deformacijų. Kiekvienas bandinys yra pasveriamas 0,01 g. tikslumu.

Bandymui sugniuždyti yra naudojamas gniuždymo presas. Kiekvienas bandinys yra gniuždomas jį tiksliai padėjus presu centre. Bandinys yra veikiamas gniuždymo jėga kN, tol kol pasiekia savo stiprumo ribą. Gniuždomasis stipris MPa apskaičiuojamas pagal formulę:

$$f = \frac{F}{A}$$

f = gniuždomasis stipris MPa;

F = didžiausia ardomoji jėga N;

A = gniuždomasis plotas mm<sup>2</sup>.

Betoninių bandinių gniuždymo bandymas atliktas pirmiausia suformavus bandinius 160x40x40 mm, juos pirma perlenkus (nustatyti lenkiamąjį stiprį) ir tada panaudojus 40 mm pločio metalines plokšteles, sudaryti gniuždymo plokštumai kurios matmenys 40x40mm.

#### 2.2.6. Lenkiamojo stiprio nustatymas

Atliekant lenkiamojo stiprio bandymas buvo suformuoti betoniniai bandiniai su BPP1, BPP2 ir BPP3 biopelenų susintetintu ceolitu, keičian cemento dalį 0%, 3%, 5%, 10%, 15%.



9 Pav. Betoniniai bandiniai.

Atliekant bandymą buvo naudojama:

- Liniuotė;
- Slankmatis;
- Svarstyklės;
- Hidraulinis presas.

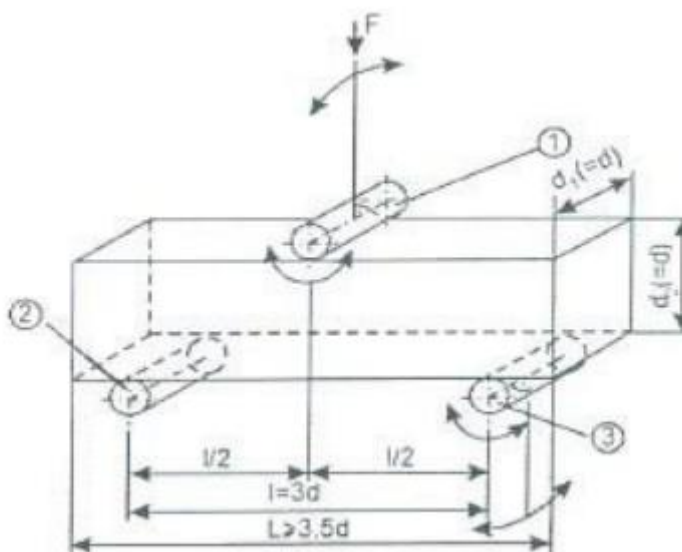


**10 Pav.** Hidraulinis presas.

Bandymo metu yra fiksuojama didžiausia ardomoji jėga kN.

Bandymas yra atliekamas lenkimo apkrovą perduodant į bandinį vienu ritiniu LST EN 12390-5.

Hidraulinio presu atliekamo lenkiamojo stiprio nustatymą apkrovą perduodant į bandinį vienu ritiniu schema:



**11 Pav.** Lenkiamojo stiprio nustatymas apkrovą perduodant į bandinį per vieną ritinį. 1 – apkrovos perdavimo ritinys (pasukamas ir pakreipiamas); 2 – atraminis ritinys; 3 – atraminis ritinys (pasukamas ir pakreipiamas).

Lenkiamasis stipris apskaičiuojamas pagal formulę:

$$f = \frac{3 \cdot F \cdot l}{2 \cdot d_1 \cdot d_2^2};$$

$f$  – lenkiamasis stipris, MPa;

$F$  – didžiausia ardomoji, jėga kN;

$l$  – atstumas tarp atraminių ritinių, mm;

$d_1$  – bandinio plotis, mm;

$d_2$  – bandinio aukštis, mm.

Perlenktų bandinių pusės panaudotos nustatyti betono gniuždomąjį stiprį.

### 3. Rezultatai ir jų aptarimas

#### 3.1.BPP1 biopelenų ceolitizavimas ir panaudojimas kaip cemento pakaitalas

##### 3.1.1. Pradinių medžiagų tyrimas

Naudojant rentgeno fluorescencinį būdą buvo nustatyta tiksli pradinių medžiagų cheminė sudėtis.

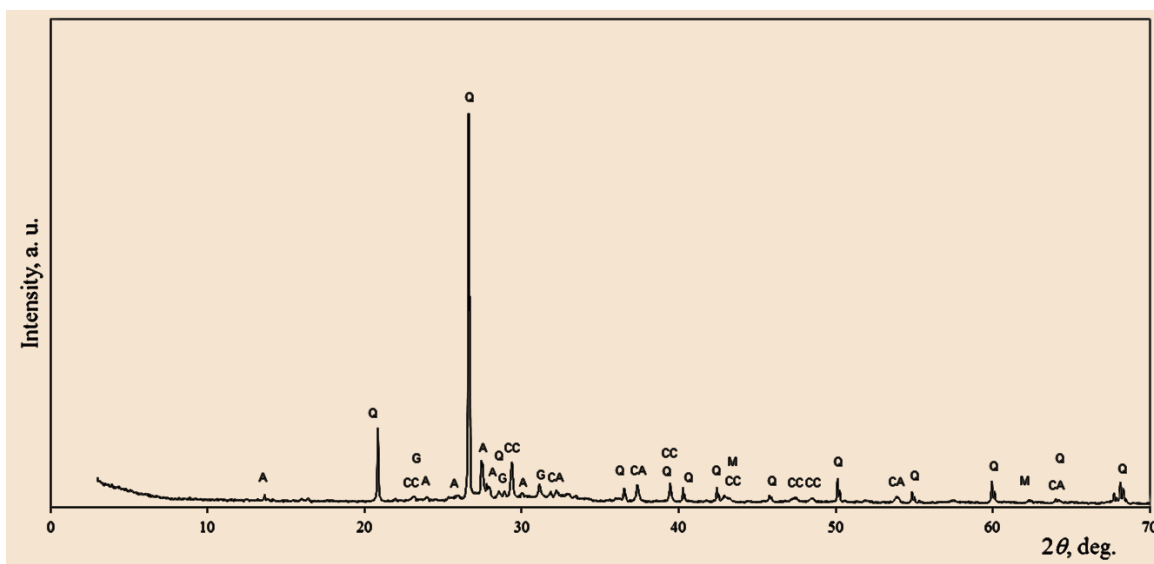
Iš cheminės medžiagų analizės matome, kad pagrindinis silicio oksido šaltinis yra naudojama  $AlF_3$  gamybos atlieka silikagelis kurio pagrindinis komponentas yra  $SiO_2$ . Tirtroje medžiagoje  $SiO_2$  yra 71,64 % (4 lentelė).

Bandymams yra naudojamas CEM I 52,5R klasės portlandcementis. Atlikus analizę nustatyta, kad didžiausias oksidų kiekis yra  $CaO$  63,42 % (4 lentelė). Taip pat po XRF analizės buvo rasta, kad  $CaO$  48,97 %,  $SiO_2$  22,39 %,  $MgO$  8,29 % ir  $K_2O$  8,69 % yra didžiausia koncentracija turintys oksidai pakuros biopelenuose (4 lentelė).

4 lentelė. BPP1 pelenų elementinė sudėtis.

Cheminiai elementai, %	Portlandcementis	Biomasės pelenai	$SiO_2$ atlieka
$SiO_2$	20.61	22.39	71.64
$Al_2O_3$	5.45	2.51	11.26
$Fe_2O_3$	3.36	2.18	1.31
$CaO$	63.42	48.97	0.42
$SO_3$	0.80	0.58	-
$MgO$	3.84	8.29	-
$K_2O$	1.31	8.69	-
$Na_2O$	0.94	0.28	-
$P_2O_5$	-	5.05	-
$MnO$	-	0.35	-
$TiO_2$	-	0.33	-
$BaO$	-	0.16	-
$SrO$	-	0.06	-
$Rb_2O$	-	0.02	-
$ZrO_2$	-	0.04	-
$ZnO$	-	0.04	-
$CuO$	-	0.02	-
$Cl$	-	0.04	-
F	-	-	20.84

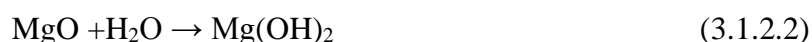
Atlikus rentgenodifrakcinę analizę buvo nustatyta, kad naudojamuose pakuros biopelenuose vyraujančios medžiagos yra Silicio dioksidas ir kalcio karbonatas, taip pat užfiksuota kalcio ir magnio oksidų (12 pav.). Po medžiagos apdirbimo kaitinant kalcio ir magnio oksidai pasišalino iš medžiagos. Apdirbant medžiagą buvo sulėtinta hidratacijos reakcija ir pagreitinta karbonizacija.



**12 Pav.** BPP1 medžiagos rentgenografinė analizė. Q – silicio dioksidas SiO<sub>2</sub>, CA – kalcio oksidas CaO, M – magnio oksidas MgO, CC – kalcio karbonatas CaCO<sub>3</sub>, A – anortoklazas (Na,K)(Si<sub>3</sub>Al)O<sub>8</sub>, G – gelenitas Ca<sub>2</sub>Al(AlSiO<sub>7</sub>).

### 3.1.2. Nemodifikuotų BPP1 biopelenų naudojimas cementinėse sistemose

Pakeitus iki 10 % dalį portlandcemenčio pakuros biopelenais ir iš šių mišinių suformavus cementinės tešlos 4×4×16 cm bandinius, buvo nustatyta, kad jiems kietėjant atsiranda mikro ir makro įtrūkimų (13 pav.). Šių defektų priežastis turėtų būti pavėluota kalcio ir magnio oksidų hidratacijos reakcija (3.1.2.1 ir 3.1.2.2), kas iššaukia jau sukietėjusiame bandinyje tūrio padidėjimą, vidinių įtempimų, o tuo pačių ir įtrūkimų atsiradimą. Taigi, pakuros biopelenai be papildomo apdirbimo negalima naudoti cementinėse sistemose portlandcemenčio pakaitalu.



**13 Pav.** Portlandcemenčio su 10% pakuros biopelenų priedo sukietėjęs bandinys.

### 3.1.3. BPP1 biopelenų ceolitizavimas naudojant hidroterminį apdorijimą

Kad susidarytu ceolitas iš pakuros biopelenų, papildomai yra dedama  $AlF_3$  gamybos atlieka – silikagelis kuriame yra labai didelis kiekis  $SiO_2$  kuris yra būtinas, kad susidarytų ceolitas. Taip pat yra dedamas trūkstamas  $Al(OH)_3$  ir natrio šarmas  $NaOH$ . Atlikus hidroterminį kietinimą susidaro ceolitas.

**Pakuros biopelenai (CaO, MgO) + amorfinė  $SiO_2$  atlieka +  $Al(OH)_3$  +  $H_2O$  +  $NaOH$**



**Hidroterminis kietinimas  $t \approx 100$  °C, 1 h**



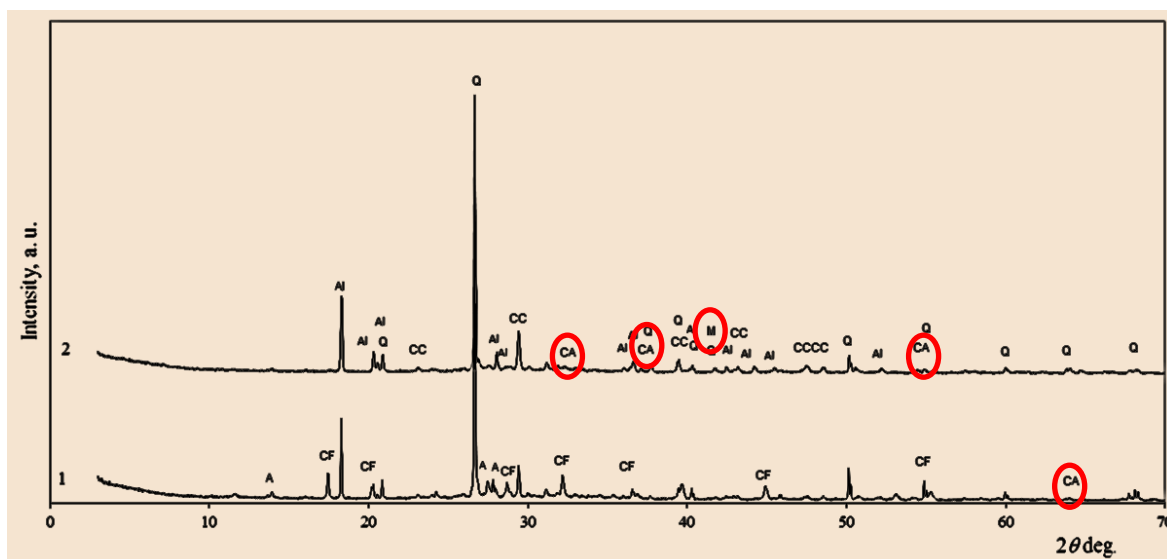
**Pakuros biopelenai + ceolitas + kalcio silikato hidratas**

Buvo sudaryti 5 skirtingi mišiniai išgauti ceolitui. 1-2 nebuvo naudojama amorfinės  $SiO_2$  atliekos, 3-5 procentaliai nuo pelenų masės buvo dedama 50%, 30% ir 20% masės atliekos (5 lentelė).

**5 lentelė.** Bandylių sudėtis.

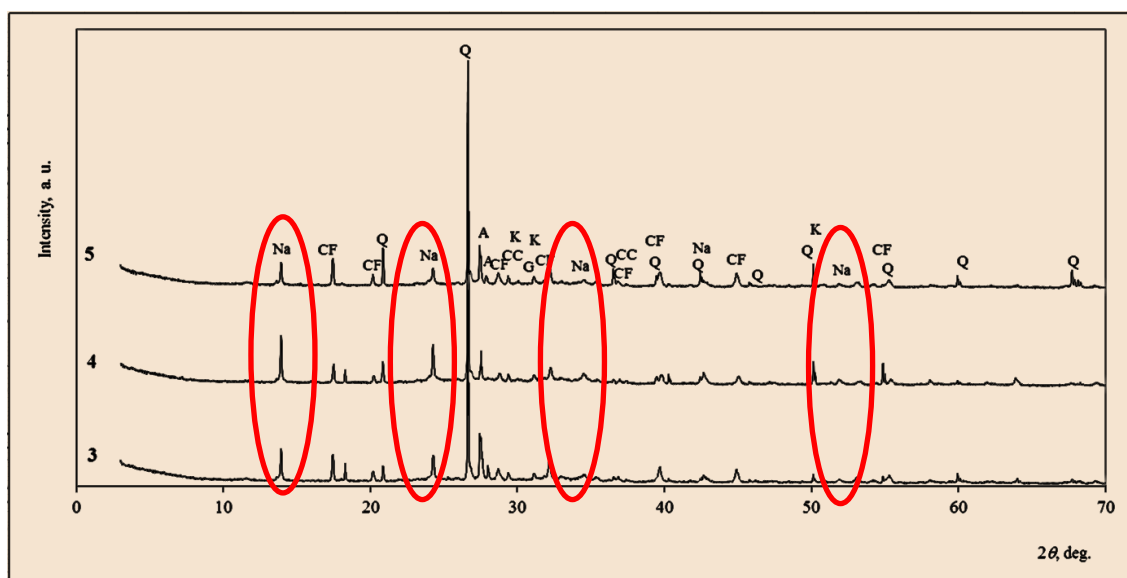
Nr.	$SiO_2$ , mol	$Al_2O_3$ , mol	$Na_2O$ , mol	$H_2O$ , mol	$SiO_2$ ir $Al_2O_3$ šaltinis	
					Pakuros biopelenai, %	Amorfinė $SiO_2$ atlieka, %
1	2	1	2	15	100	-
2	2	1	1	15	100	-
3	2	1	2	15	50	50
4	2	1	2	15	70	30
5	2	1	2	15	80	20

Po apdirbimo proceso mineraliniai komponentai kurie buvo aptikti parodyti 14 pav.. Rentgenodifrakcinė analizė parodė, kad vyraujantis elementai yra silicio dioksidas, aliuminio hidroksidas ir kalcio karbonatas. Tačiau bandiniuose Nr. 1 ir 2 vis dar yra randama kalcio oksido.



**14 Pav.** bandinių Nr1 ir Nr2 rentgenodifrakcinė analizė. Q – silicio dioksidas SiO<sub>2</sub>, Al – aliuminio hidroksidas Al(OH)<sub>3</sub>, CC – kalcio karbonatas CaCO<sub>3</sub>, CA – kalcio oksidas CaO, CF – kalcio aliuminio geležies silikato hidroksidas Ca<sub>3</sub>AlFe(SiO<sub>4</sub>)(OH)<sub>8</sub>, A – anortoklazas (Na,K)(Si<sub>3</sub>Al)O<sub>8</sub>.

Taigi, dalis pelenų buvo sumaišyta su amorfine SiO<sub>2</sub> atlieka tam, kad suintensyvinti žalingų kalcio ir magnio oksidų reakciją. Po ceolitizuotų mišinių tyrimų buvo nustatyta, kad visuose trijuose mišiniuose susidarė ceolitas ir kalcio silikato hidratatai. Svarbu yra tai, kad šiuo atveju žalingi kalcio ir magnio oksidai buvo pilnai surišti junginiuose, kurie yra nepavojingi cemento hidratacijai. Tikėtina, kad naudojant ceolitizuotus 3-5 mišinių produktus kaip portlandcemenčio pakaitalą, cemento sistemoms nekils jokių problemų hidratacijos metu.



**15 Pav.** 3-5 mišinio rentgenodifrakcinė analizė. Q – silicio dioksidas SiO<sub>2</sub>, CC – kalcio karbonatas CaCO<sub>3</sub>, Na – ceolitas 1.08Na<sub>2</sub>OAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>1.68SiO<sub>2</sub>·1.8H<sub>2</sub>O, CF – kalcio aliuminio geležies silikato hidroksidas Ca<sub>3</sub>AlFe(SiO<sub>4</sub>)(OH)<sub>8</sub>, G – gelenitas Ca<sub>2</sub>Al(AlSiO<sub>7</sub>), K – kalcio silikato hidratas Ca<sub>1.5</sub>SiO<sub>3.5</sub>·xH<sub>2</sub>O.

### 3.1.4. BPP1 biopelenų ceolitizavimas naudojant hidroterminį ir ultragarsinį apdorojimą

Atlikus medžiagų tyrimus, buvo pasirinktas 4 mišinys kurio sudėtis parodyta 6 lentelėje.

**6 lentelė.** Mišinio sudėtis.

Nr.	SiO <sub>2</sub> , mol	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , mol	Na <sub>2</sub> O, mol	H <sub>2</sub> O, mol	SiO <sub>2</sub> ir Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> šaltinis	
					Pakuros biopelenai, %	Amorfinė SiO <sub>2</sub> atlieka, %
4	2	1	2	15	70	30

Pritaikius pirmini ceolitizavimo procesą kartu su ultragarsinio dispergavimo metu buvo sudarytas ceolitas.

Pakuros biopelenai (CaO, MgO) + amorfinė SiO<sub>2</sub> atlieka + Al(OH)<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O + NaOH



Ultragarsinis dispergavimas + Hidroterminis kietinimas t ≈ 100 °C, 1 h



Pakuros biopelenai + ceolitas + kalcio silikato hidratas

Naudojant šio mišinio išsintetintą ceolitą buvo suformuoti 6 skirtingų sudėčių portlandcemento kubelių bandiniai 2x2x2 cm (7 lentelė).

**7 lentelė.** Bandinių sudėtis.

Nr.	Portlandcemenčio kiekis, g	Ceolitinio priedo kiekis, g	Vandens kiekis, g
1	100	0	35
2	97	3	35
3	95	5	35
4	90	10	35
5	85	15	35
6	80	20	35

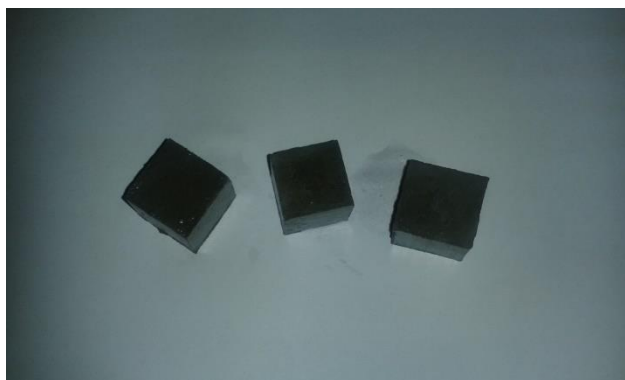
Iš viso buvo suformuoti po 6 kiekvieno mišinio bandinius (16 pav.).



**16 pav.** suformuoti bandiniai.



Formose bandiniai kietėjo 1 parą. Toliau buvo išformuoti ir tolimesnis kietėjimo procesas vyko vandenyje (17 pav.).

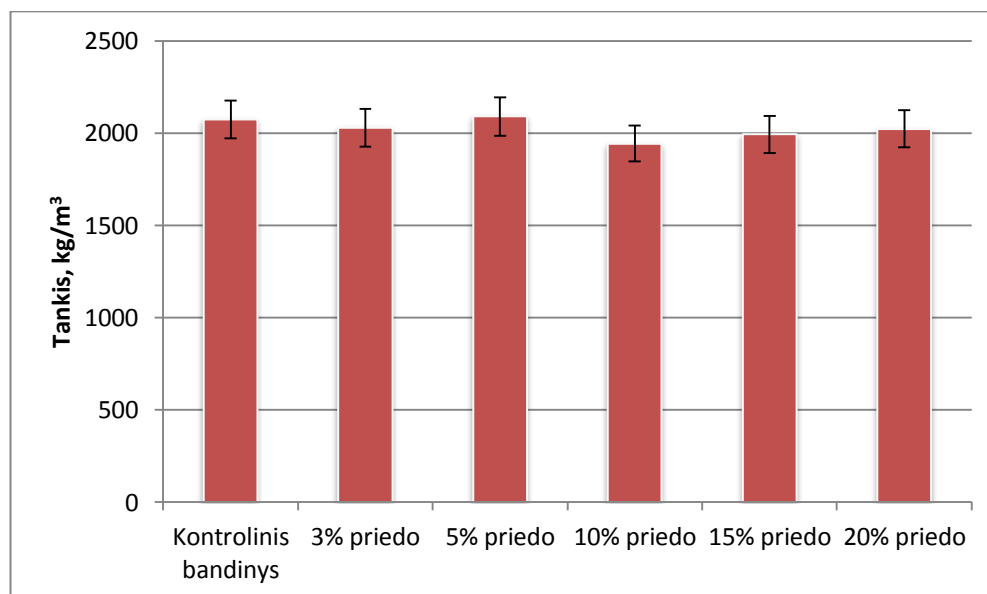


17 pav. Išformuoti bandiniai.

Buvo tirtas šių bandinių gniuždomasis stipris ir tankis po 7 ir 28 parų. Rezultatai po 7 ir po 28 parų kietėjimo yra pateikti 8 ir 9 lentelėse, taip pat 18 – 3.1.5.6. paveikslėliuose.

8 lentelė. Bandinių tankis ir gniuždomasis stipris po 7 parų kietėjimo.

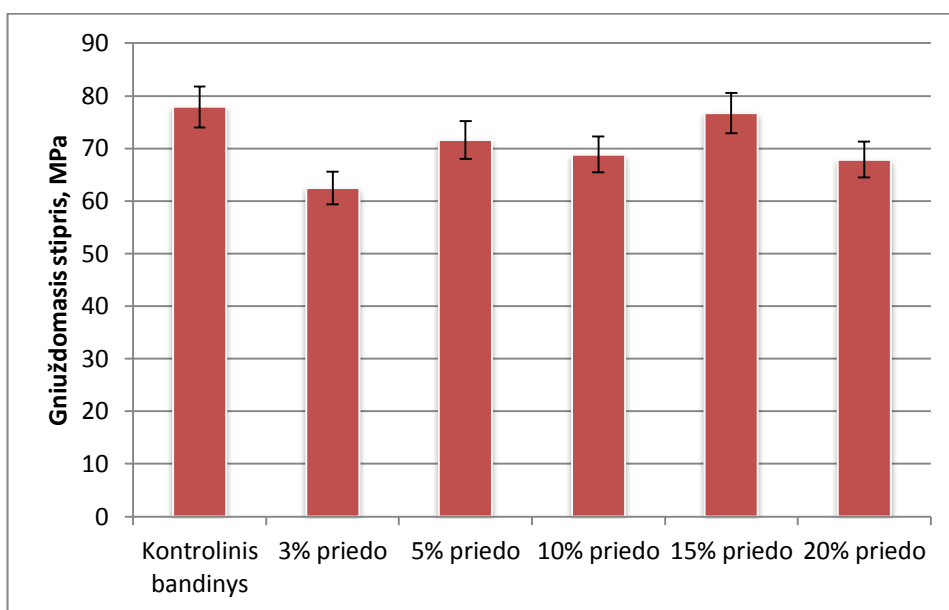
Mišinio nr.	Priedo kiekis, %	Tankis, kg/m <sup>3</sup>	Gniuždomasis stipris, MPa
1	0	2074	77,9
2	3	2030	62,5
3	5	2091	71,6
4	10	1944	68,9
5	15	1993	76,7
6	20	2023	67,9



18 pav. Bandinių tankis po 7 parų kietėjimos

Po atliktų matavimų ir skaičiavimų iš paveikslėlio 18 matome, kad yra pastebimas tankio mažėjimas esant 3%, 10%, 15% ir 20% ceolituotų biomasės pelenų priedo. Esant 5% priemaišos, matomas nežymus tankio didėjimas 2091 kg/m<sup>3</sup>. Keičiant portlandcemenčio dalį ceolituotais

biomasės pelenais susidaro struktūrizuotos vidinės poros kurios turi geras absorbcines savybes. Nustatyta, kad naudojant 10% priedo pasiektas mažiausias tankis  $1944 \text{ kg/m}^3$  po 7 parų kietėjimo.

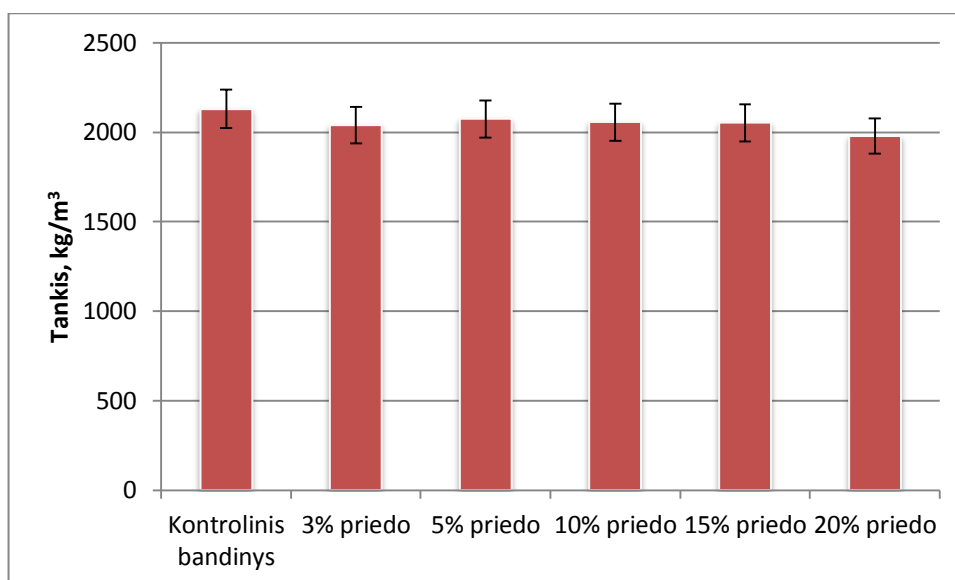


**19 pav.** Bandinių gniuždomasis stipris po 7 parų kietėjimo.

Atlikus gniuždomojo stiprio nustatymą po 7 parų kietėjimo matoma, kad didžiausi gniuždomąjį stiprį turi kontrolinis bandinys 77,9 MPa. Mažiausias stipris pasiektas su 3% 62,5 MPa priedo. Naudojant 15% priedo pasiektas stipris yra artimas kontroliniam bandiniui 76,7 MPa. Naudojant daugiau nei 15% priemaišų pastebimas gniuždomojo stiprio mažėjimas 67,9 MPa.

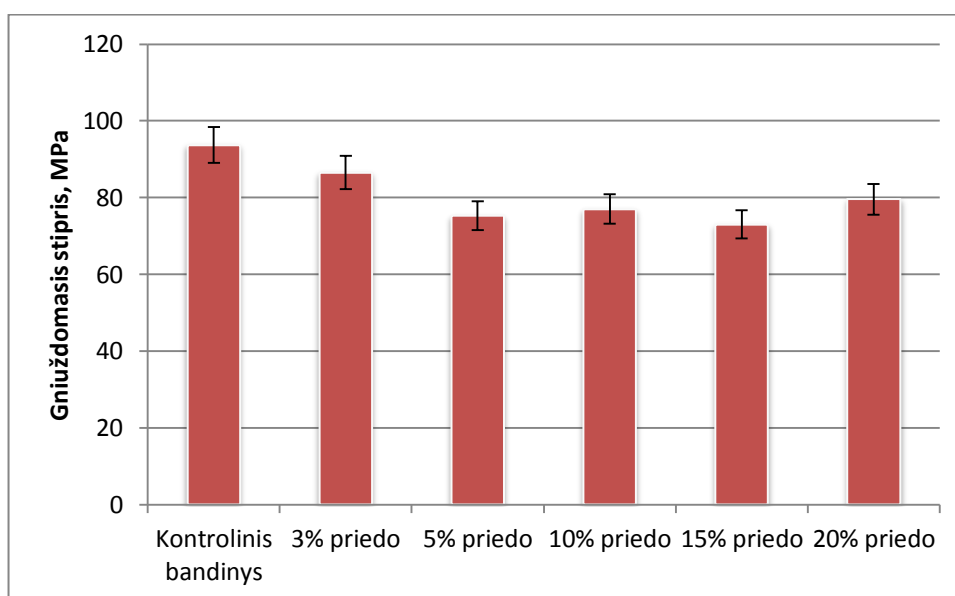
**9 lentelė.** Bandinių tankis ir gniuždomasis stipris po 28 parų kietėjimo.

Mišinio nr.	Priedo kiekis, %	Tankis, $\text{kg/m}^3$	Gniuždomasis stipris, MPa
1	0	2131	93,7
2	3	2040	86,5
3	5	2075	75,3
4	10	2057	77,0
5	15	2053	73,0
6	20	1980	79,6



**20 pav.** Bandinių tankis po 28 parų kietėjimo.

Atlikus tankio skaičiavimus po 28 parų kietėjimo nustatyta, kad mažiausias tankis pasiektas naudojant 20% 1980 kg/m<sup>3</sup> ceolitizuotų biopelenų priedo. Lyginant su kontroliniu bandiniu, pastebimas tankio mažėjimas naudojant 3%, 5%, 10% ir 15% priedo.



**21 pav.** Bandinių gniuždomasis stipris po 28 parų kietėjimo.

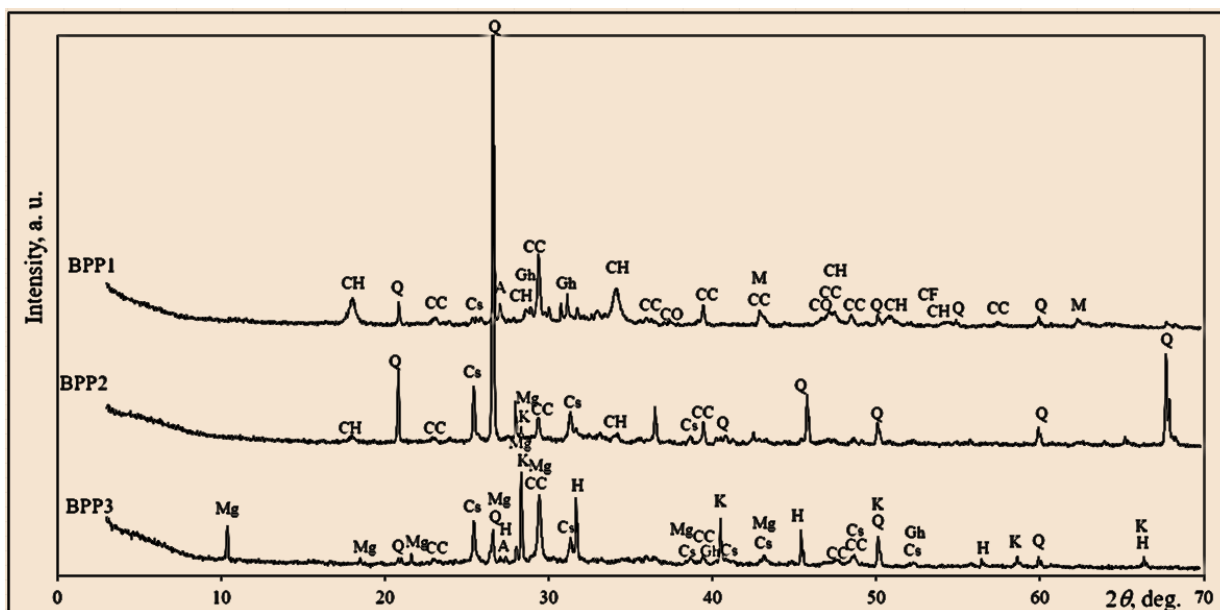
20 pav. pateiktame grafike matome, kad kontrolinio bandinio stipris yra didžiausias 93,7 MPa, mažiausias stipris gautas naudojant 15% priedo 73,0 MPa. Keičiant cemento dalį ceolitu didžiausias stipris pasiektas su 3% priedo 86,5 MPa.

### **3.2. Skirtingų pakuros biopelenų naudojimas cementinėse sistemose**

#### **3.2.1. Pakuros biopelenų analizė**

Atlikus rentgenodrifrakcinę analizę buvo nustatyta, kad daugiausiai Silicio dioksido yra BPP2 biopelenuose, kalcio karbonato daugiausia užfiksuota BPP1 pakuros pelenuose. Medžiagose taip pat užfiksuota kalcio ir magnio oksidų (22 pav.) kurių hidratacijos reakcijos vyksta jau sukietėjusiame

betone. Po apdirbimo iš medžiagų pasišalino kalcio ir magnio oksidai, buvo sulėtinta hidratacijos reakcija ir pagreitinta karbonizacija.



22 pav. Pradinių medžiagų rentgenodifrakcinė analizė. Q – silicio dioksidas SiO<sub>2</sub>, CH – kalcio hidroksidas Ca(OH)<sub>2</sub>, M – magnio oksidas MgO, CC – kalcio karbonatas CaCO<sub>3</sub>, A – alophanitas Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>·2H<sub>2</sub>O, G – gelenitas Ca<sub>2</sub>Al(AlSiO<sub>7</sub>), Cs – kalcio sulfatas CaSO<sub>4</sub>, CO – kalcio oksidas CaO, H – natrio chloridas NaCl (75-306), K – kalio chloridas KCl, Mg – kordieritas Mg<sub>2</sub>Al<sub>4</sub>Si<sub>5</sub>O<sub>18</sub>.

### 3.2.2. Pakuros biopelenų ceolitizavimas

Norint, kad susidarytų ceolitas iš pakuros biopelenų, papildomai yra dedama AlF<sub>3</sub> gamybos atlieka – silikagelis kuriame yra labai didelis kiekis SiO<sub>2</sub> kuris yra būtinas, kad susidarytų ceolitas. Taip pat yra dedamas trūkstamas Al(OH)<sub>3</sub> ir natrio šarmas NaOH 10 lentelė. Atlikus hidroterminį kietinimą susidaro ceolitas.

10 Lentelė. Mišinio sudėtis.

Nr.	Medžiaga	Kiekis, g
1	Biomasės pelenai	375,00
2	Amorfinė SiO <sub>2</sub> atlieka	71,70
3	NaOH	132,60
4	Al(OH) <sub>3</sub>	116,90
5	H <sub>2</sub> O	270,00

Sumaišius sudedamąsias dalis mišinys apdirbamas terminiu apdorojimu 100°C temperatūroje.

**Pakuros biopelenai (CaO, MgO) + amorfinė SiO<sub>2</sub> atlieka + Al(OH)<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O + NaOH**



**Hidroterminis kietinimas  $t \approx 100$  °C, 1 h**



**Pakuros biopelenai + ceolitas + kalcio silikato hidratas**

Po biomasės pelenų ceolitizavimo iū medžiagos pašalinamas perteklinis natrio šarmas naudojant 70g CaCl<sub>2</sub>.

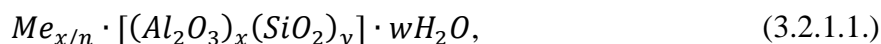
Darbe naudojami trijų skirtingų biokatilinių pakūros pelenai: BPP1, BPP2 ir BPP3.

Rentgenofluorescensiniu metodu buvo nustatyta kiekvieno mišinio elementinė sudėtis 11. lentelė.

11 lentelė. Biopelenų elementinė sudėtis.

Cheminiai elementai, %	Biopelenai BPP2	Biopelenai BPP3	Biopelenai BPP1
CaO	24,84	41,84	39,89
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24,30	23,70	21,21
SiO <sub>2</sub>	23,62	14,90	19,24
Na <sub>2</sub> O	11,57	4,10	7,59
SO <sub>3</sub>	3,42	3,43	1,01
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,00	3,28	1,60
ZnO	1,14	2,52	0,11
Cl	2,55	1,92	2,22
MgO	0,95	0,99	2,51
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,99	0,84	2,60
K <sub>2</sub> O	1,15	0,83	1,39
TiO <sub>2</sub>	0,92	0,64	0,16
PbO	0,11	0,45	0,00
CuO	0,05	0,15	0,04
BaO	0,15	0,15	0,11
MnO	0,11	0,08	0,22
SrO	0,06	0,07	0,05
SnO <sub>2</sub>	0,00	0,05	0,00
ZrO <sub>2</sub>	0,03	0,03	0,04
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,05	0,03	0,00

Remiantis bendrąja sintetinio ceolito formule (3.2.1.1.), kad norint išgauti ceolitą reikalingos medžiagos kuriuose yra Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ir SiO<sub>2</sub>.

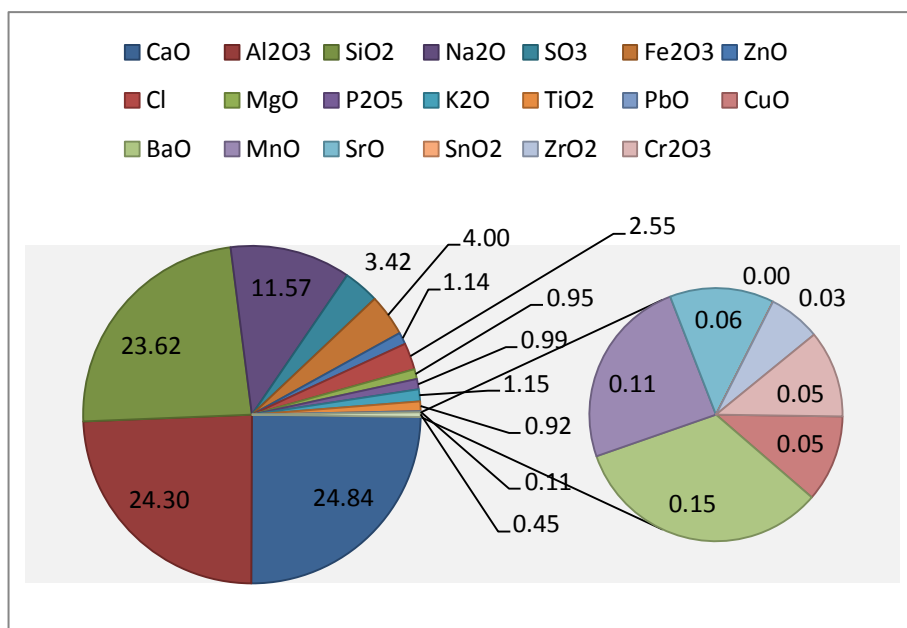


Ištirus kiekvienos rūšies pelenus nustatyta, kad BPP1 daugiausiai yra CaO 39,89%, taip pat yra ceolitui susidaryti reikiamų elementų Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 21,21% ir SiO<sub>2</sub> 19,24%. Šiuose pelenuose buvo rasta 7,59% natrio oksido.

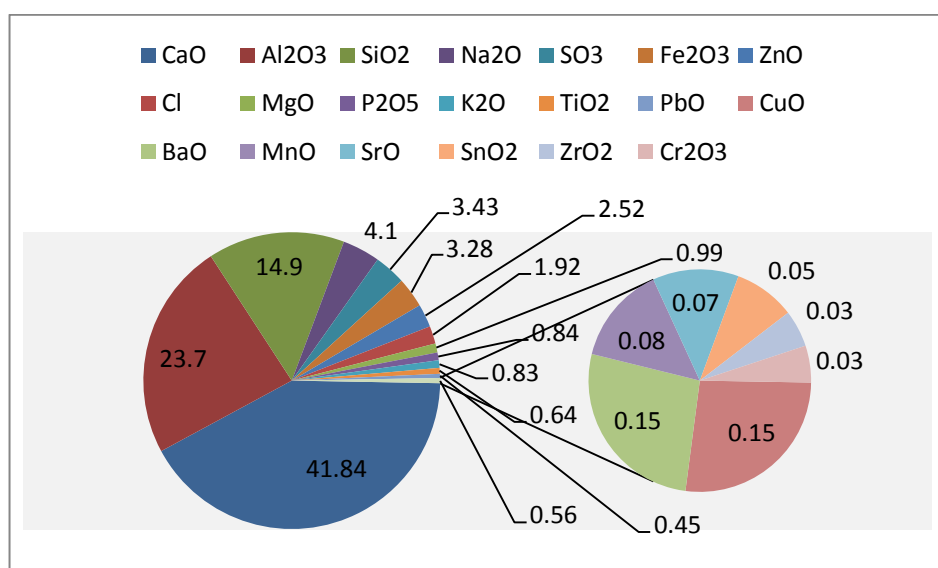
Mišinio BPP3 elementinė analizė parodė, kad lyginant su kitais pelenais yra daugiausiai CaO 41,84%, taip pat aptikta 4,10% Na<sub>2</sub>O. Tarp vyraujančių elementų yra Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 23,70% ir SiO<sub>2</sub> 14,90%.

Ištirus BPP2 mišinį pastebimas tolygus kiekis vyraujančių elementų CaO 24,84%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 24,30% ir SiO<sub>2</sub> 23,62%. Šie pelenai iš kitų išsiskiria ne tik tuo, bet ir didžiausiu kiekiu natrio oksido 11,57%. Šie elementinės sudėties išskirtinimai gali lemti gerus bandymų rezultatus.

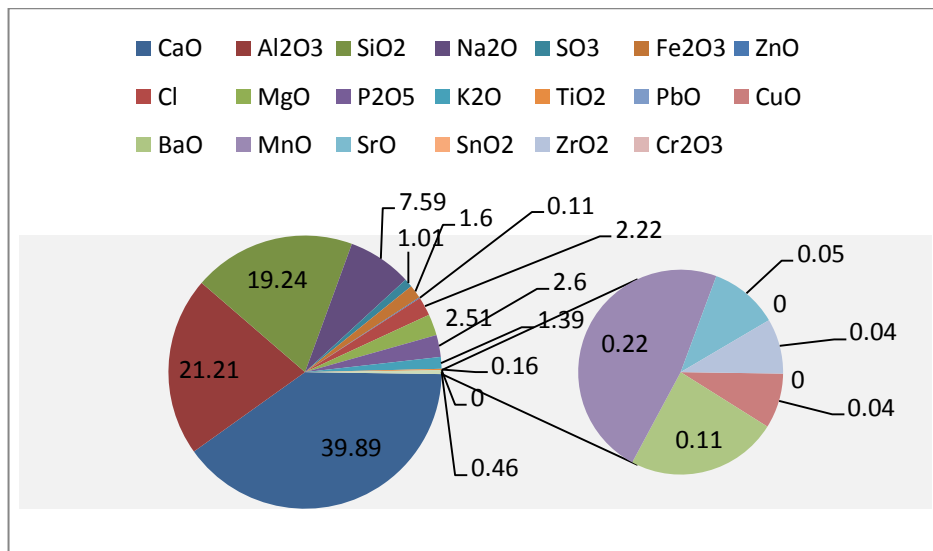
Elementinės sudėtys yra pavaizduotos grafiškai 23 – 25 paveikslėliuose.



23 pav. Mišinio BPP2 elementinė sudėtis.



24 pav. Mišinio BPP3 elementinė sudėtis.



25 pav. Mišinio BPP1 elementinė sudėtis.

### 3.2.3. Ceolitizuotų pakuros biopelenų naudojimas cementiniame akmenyje

Atlikti cementinio akmens bandymams buvo naudojami 20x20x20 mm dydžio kubeliai, kurių sudėtis buvo keičiama atitinkamai 3%, 5%, 10% ir 15% cemento masės ceolitizuotais biomasės pelenais. Naudojant skirtingų rūšių pelenus, buvo keičiamas vandens kiekis, pagal cementinės tešlos struktūrą (12 lentelė; 14 lentelė; 16 lentelė.). Visi rezultatai pateikiami po 28 parų kietėjimo.

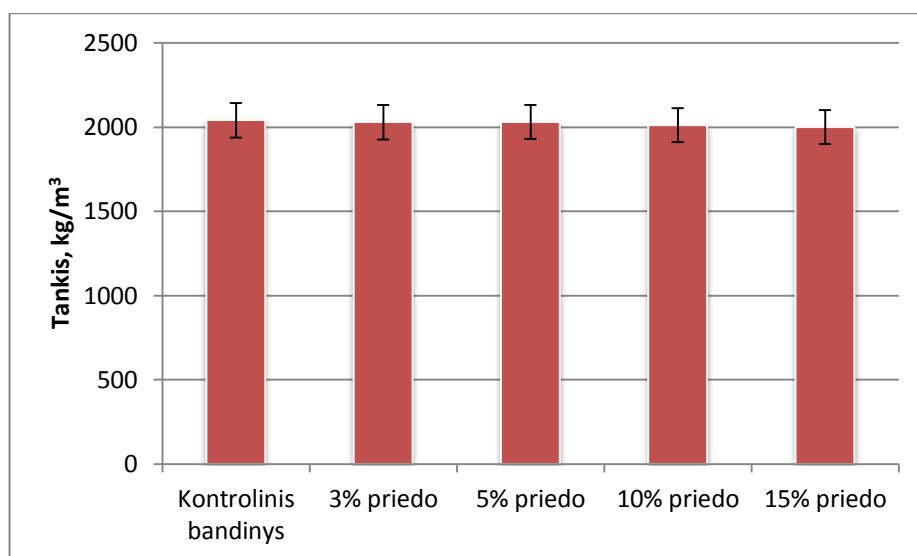
12 Lentelė. Mišinio sudėtis naudojant pelenai 1 priemaišą.

Nr.	Portlandcemenčio kiekis, g	Ceolitinio priedo kiekis, g	Vandens kiekis, g
1	100	0	35,94
2	97	3	35,94
3	95	5	35,94
4	90	10	35,94
5	85	15	35,94

Atliekant bandymą buvo naudojamas hidraulinis presas, kiekvieno bandinio numerio buvo suformuota po 6 kubelius. Bandymų rezultatai naudojant ceolizuotą pelenai 1 biomasės pelenų priedą pateikti 13 lentelėje ir 26 – 27 paveikslėliuose.

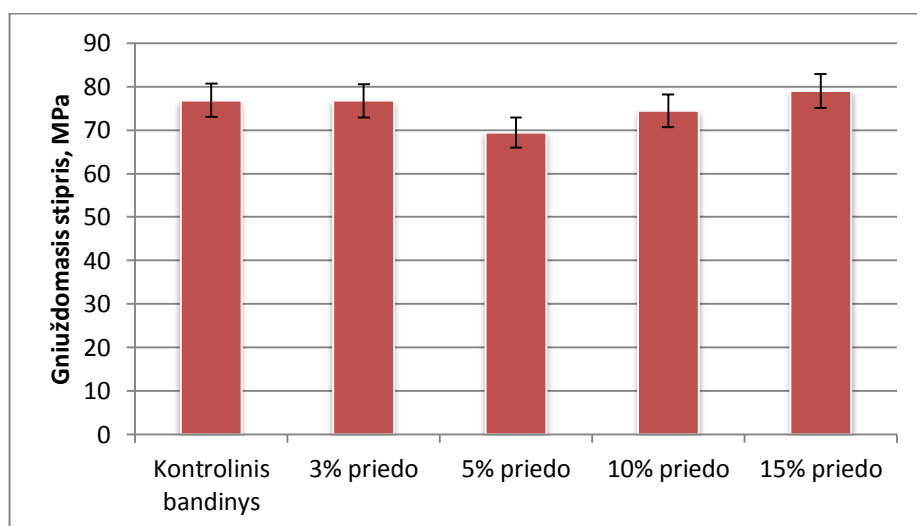
13 Lentelė. BPP1 bandinių rezultatai.

Mišinio nr.	Priedo kiekis, %	Tankis, kg/m <sup>3</sup>	Gniuždomasis stipris, MPa
1	0	2041	76,8
2	3	2029	76,7
3	5	2031	69,4
4	10	2013	74,4
5	15	2000	79,0



**26 pav.** Bandinių tankis naudojant ceolizuotus BPP1 biopelenus.

Atlikus skaičiavimus pastebėta, kad naudojant priedą, visų bandinių tankis mažėja. Kontrolinio bandinio tankis 2041 kg/m<sup>3</sup>, o bandinių su priedu 2031 – 2000 kg/m<sup>3</sup>. Mažiausias tankis gautas naudojant 15% priedo 2000 kg/m<sup>3</sup>.



**27 Pav.** Bandinių gniuždomasis stipris naudojant ceolizuotus pelena 1 biopelenus.

Po atliktų bandymų buvo nustatyta, kad didžiausias tankis pasiektas naudojant 15% priedo 79,0 MPa, kontrolinio bandinio gniuždomasis stipris gautas 76,8 MPa. Naudojant 3%, 5% ir 10% rezultatai svyravo nuo 69,4 MPa iki 76,7 MPa.

**14 Lentelė.** Mišinio sudėtis naudojant BPP3 priemaišą.

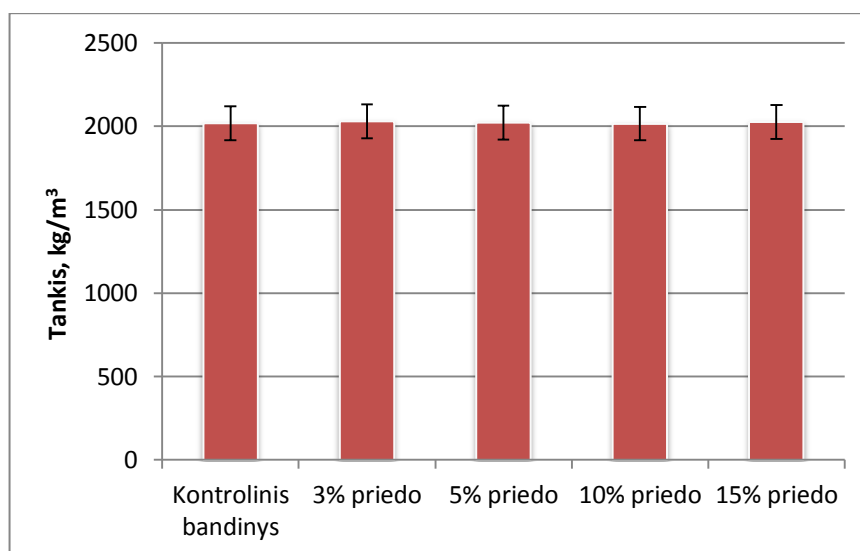
Nr.	Portlandcemenčio kiekis, g	Ceolitinio priedo kiekis, g	Vandens kiekis, g
1	100	0	37,14
2	97	3	37,14
3	95	5	37,14
4	90	10	37,14
5	85	15	37,14

Bandymų rezultatai naudojant ceolizuotą pelena 2 biomasės pelenų priedą pateikti 15 lentelėje ir 28 – 29 paveikslėliuose.



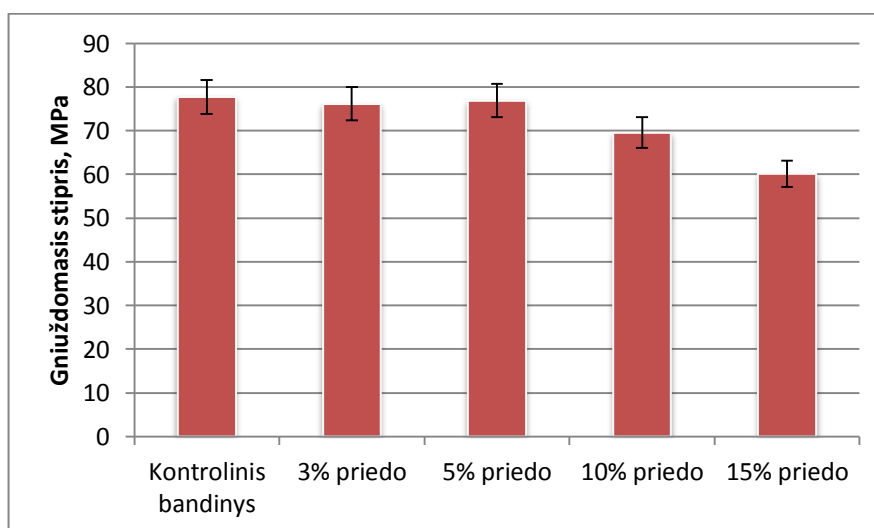
15 Lentelė. BPP3 bandinių rezultatai.

Mišinio nr.	Priedo kiekis, %	Tankis, kg/m <sup>3</sup>	Gniuždomasis stipris, MPa
1	0	2017	77,7
2	3	2031	76,2
3	5	2022	76,9
4	10	2016	69,6
5	15	2025	60,1



28 Pav. Bandinių tankis naudojant ceolizuotus BPP3 biopelenus.

Atlikus skaičiavimus nustatyta, kad naudojant šios rūšies pelenus mažiausias tankis gautas naudojant 10% priedo 2016 kg/m<sup>3</sup>, kontrolinio bandymo tankis buvo gautas 2017 kg/m<sup>3</sup>. Naudojant 3%, 5% ir 15% priemaišos pastebėtas tankio didėjimas 2022 – 2031 kg/m<sup>3</sup>. Didžiausias tankio augimas pastebėtas naudojant 3% priedo.



29 Pav. Bandinių gniuždomasis stipris naudojant ceolizuotus BPP3 biopelenus.

Po gniuždomojo stiprio bandymų nustatyta, kad stipriausias yra kontrolinis bandinys kurio stipris 77,7 MPa, naudojant ceolitizuotą priedą pastebėtas gniuždomojo stiprio mažėjimas 76,9 – 60,1 MPa. Mažiausias stipris buvo gautas naudojant 15% priedo 60,1 MPa.

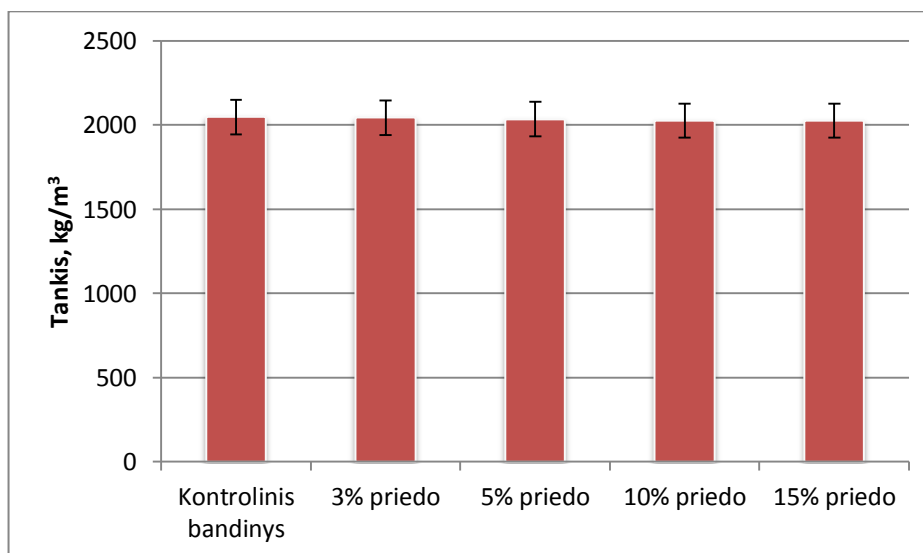
**16 Lentelė.** Mišinio sudėtis naudojant BPP2 priemaišą.

Nr.	Portlandcemenčio kiekis, g	Ceolitinio priedo kiekis, g	Vandens kiekis, g
1	100	0	34,72
2	97	3	34,72
3	95	5	34,72
4	90	10	34,72
5	85	15	34,72

Bandymų rezultatai naudojant ceolizuotą BPP2 biomasės pelenų priedą pateikti 17 lentelėje ir 30 – 31 paveikslėliuose.

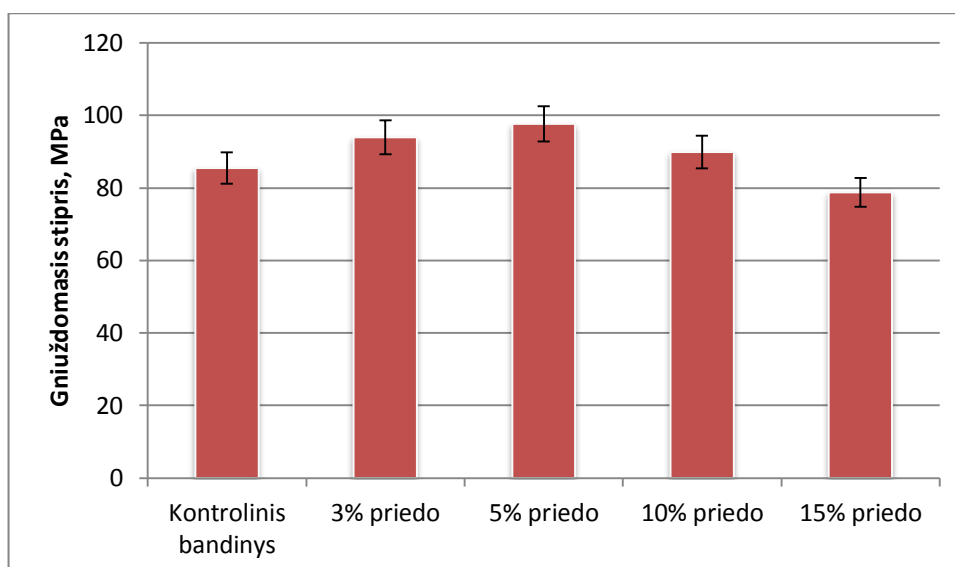
**17 Lentelė.** BPP2 bandinių rezultatai.

Mišinio nr.	Priedo kiekis, %	Tankis, kg/m <sup>3</sup>	Gniuždomasis stipris, MPa
1	0	2048	85,5
2	3	2045	94,0
3	5	2036	97,6
4	10	2026	90,0
5	15	2026	78,7



**30 Pav.** Bandinių tankis naudojant ceolizuotus BPP2 biopelenus.

Buvo nustatinėjamas medžiagos tankis naudojant ceolizuotus BPP2 biomasės pelenus ir pastebėta, kad didinant priedo kiekį cementinio akmens bandiniuose mažėja tankis. Kontrolinio bandinio tankis 2048 kg/m<sup>3</sup>, o naudojant 3%, 5%, 10% ir 15% bandinių tankis 2045 – 2026 kg/m<sup>3</sup>. Mažiausias tankis pasiektas naudojant 10% ir 15% priedo 2026 kg/m<sup>3</sup>.



**31 Pav.** Bandinių gniuždomasis stipris naudojant ceolizuotus BPP2 biopelenus.

Po atliktų bandymų nustatytas gniuždomojo stiprio augimas naudojant 3%, 5% ir 10% priedo. Kontrolinio bandinio stipris yra 85,5 MPa, o didžiausias stipris pasiektas naudojant 5% priedo 97,6 MPa, taip pat naudojant 3% ir 10% priemaišų nuo cemento masės buvo pasiektas 94,0 MPa ir 90,0 MPa stipris. Mažiausi rezultatai gauti naudojant 15% priedo 78,7 MPa.

### 3.2.4. Ceolitizuotų pakuros biopelenų naudojimas betoniniuose bandiniuose

Betoninių bandinių lenkiamasis stipris naudojant trijų skirtingų rūšių modifikuotus pelenus lenkiamasis stipris nustatomas naudojant 160x40x40 mm bandinius. Visuose mišiniuose naudojama to paties kiekio sudedamosios dalys 18 lentelė. Visi bandymai atliekami po 28 parų kietėjimo.

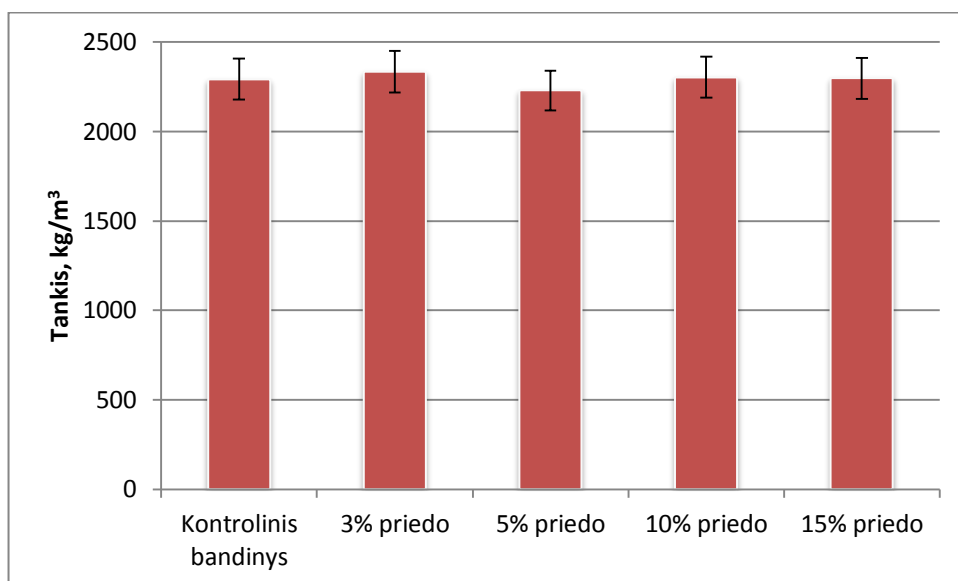
**18 Lentelė.** Betono mišinio sudėtis

Nr.	Ceolitinio priedo kiekis, %	Portlandcemenčio kiekis, g	Smulkus užpildas smėlis, g	Ceolitinio priedo kiekis, g	Vandens kiekis, g
1	0	450,0	1350,0	0	225,0
2	3	436,5	1350,0	13,5	225,0
3	5	427,5	1350,0	22,5	225,0
4	10	405,0	1350,0	45,0	225,0
5	15	382,5	1350,0	67,5	225,0

Betoninių bandinių rezultatai naudojant ceolizuotą BPP1 biomasės pelenų priedą pateikti 19 lentelėje ir 32–34 paveikslėliuose.

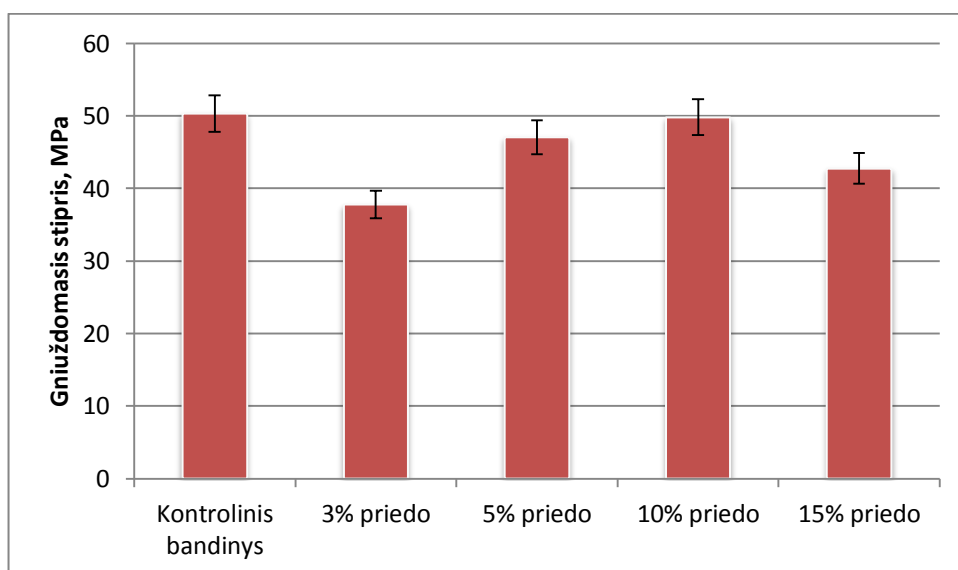
**19 Lentelė.** BPP1 bandinių rezultatai.

Mišinio nr.	Priedo kiekis, %	Tankis, kg/m <sup>3</sup>	Gniuždomasis stipris, MPa	Lenkiamasis stipris, MPa
1	0	2292	50,3	11,9
2	3	2335	37,8	12,1
3	5	2229	47,1	11,1
4	10	2304	49,8	10,7
5	15	2298	42,8	10,2



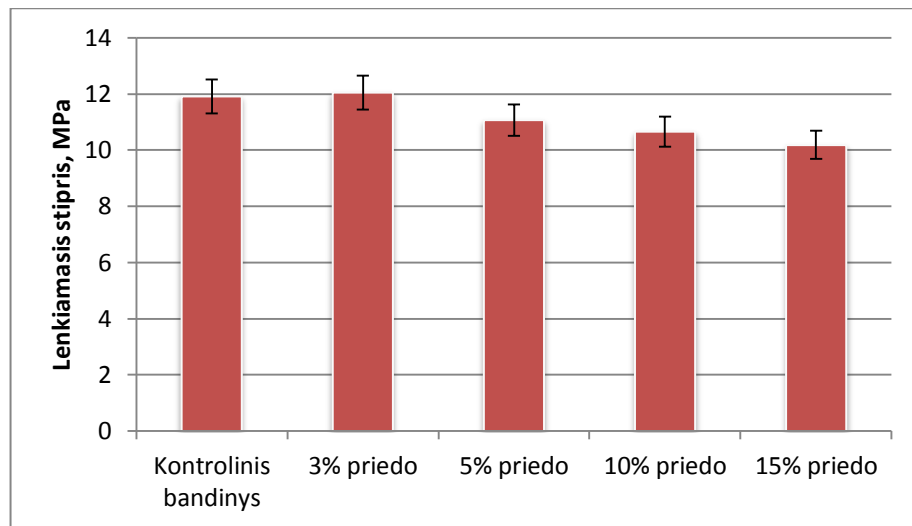
**32 pav.** Bandinių tankis naudojant ceolizuotus BPP1 biopelenus.

Atlikus skaičiavimus buvo nustatyta, kad mažiausias tankis gaunamas naudojant 5% priedo 2229 kg/m<sup>3</sup>. Kitų bandinių tankis naudojant priemaišas 3%, 10% ir 15% didėja 2304 – 2335 kg/m<sup>3</sup> palyginus su kontroliniu bandiniu kurio tankis yra 2292 kg/m<sup>3</sup>.



**33 Pav.** Bandinių gniuždomasis stipris naudojant ceolizuotus BPP1 biopelenus.

Atlikus gniuždomojo stiprio nustatymo bandymus naudojant modifikuotus BPP1 biopelenus, nustatyta, kad kontrolinis bandinys yra stipriausias 50,3 MPa, o mažiausias stipris pasiektas naudojant 3% priedo 37,8 MPa. Naudojant kitus kiekius priedo rezultatai svyravo nuo 42,8MPa iki 49,8 MPa.



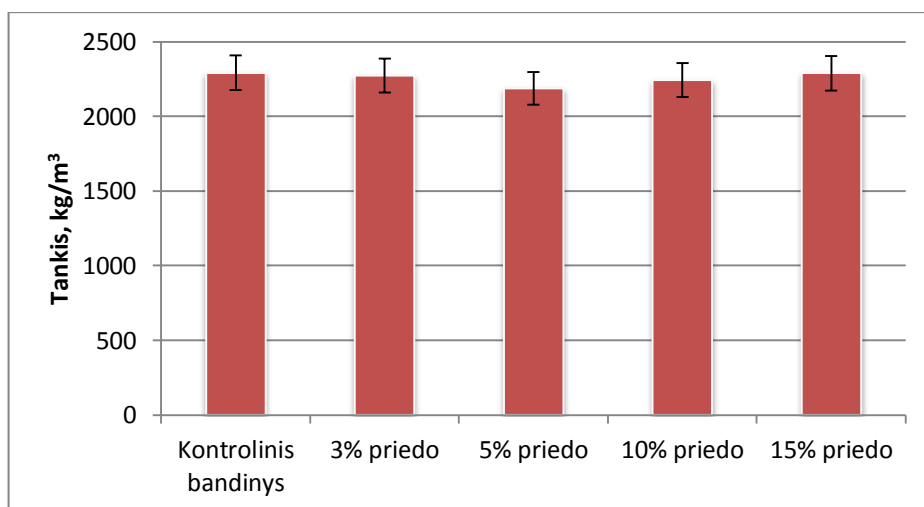
**34 Pav.** Bandinių lenkiamasis stipris naudojant ceolizuotus BPP1 biopelenus.

Atlikus lenkimo bandymą nustatyta, kad didžiausią lenkiamąjį stiprį turi bandinys su 3% priedo 12,1 MPa, o kontrolinio bandinio stipris 11,9 MPa. Mažiausias lenkiamasis stipris nustatytas bandiniams su 15% priedo 10,2 MPa. Pastebėta, kad didinant šio priedo kiekį betone mažėja lenkiamasis stipris.

Betoninių bandinių rezultatai naudojant ceolizuotą BPP3 biomasės pelenų priedą pateikti 20 lentelėje ir 35 – 37 paveikslėliuose.

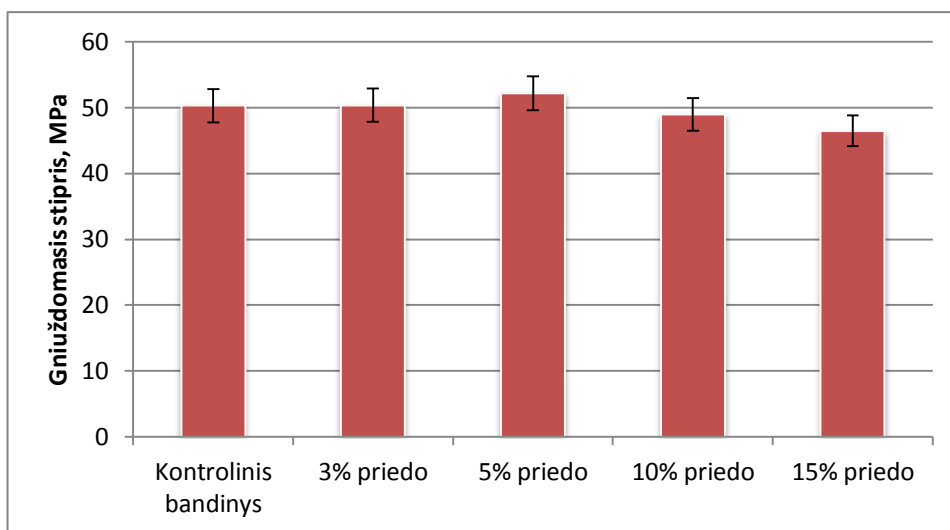
**20 Lentelė.** BPP3 bandinių rezultatai.

Mišinio nr.	Priedo kiekis, %	Tankis, kg/m <sup>3</sup>	Gniuždomasis stipris, MPa	Lenkiamasis stipris, MPa
1	0	2292	50,3	11,9
2	3	2275	50,4	11,8
3	5	2188	52,2	10,6
4	10	2243	49,0	10,5
5	15	2289	46,5	11,7



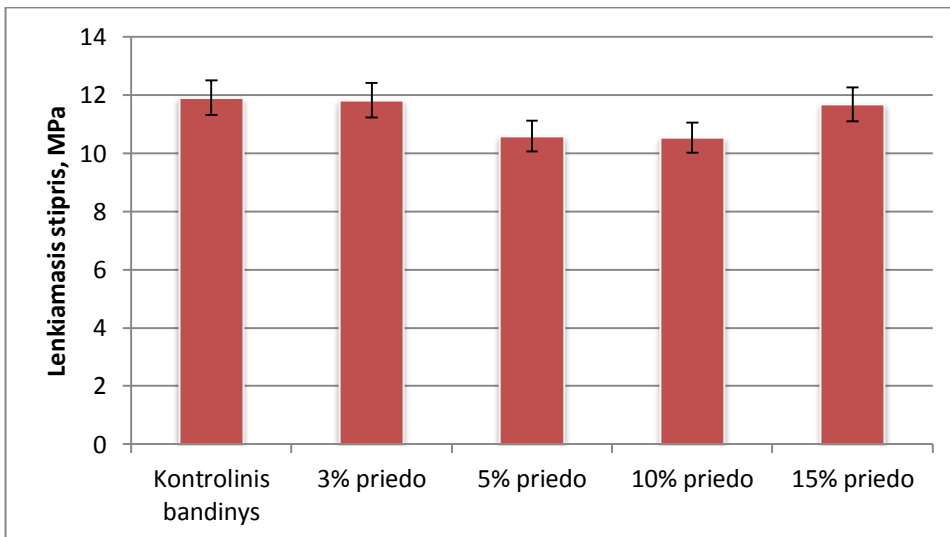
**35 Pav.** Bandinių tankis naudojant ceolizuotus BPP3 biopelenus.

Apskaičiavus tankį naudojant BPP3 pradinės medžiagos priedą didžiausias tankio sumažėjimas nustatytas naudojant 5% priedo  $2188 \text{ kg/m}^3$  lyginant su kontroliniu bandiniu  $2292 \text{ kg/m}^3$ . Visuose bandiniuose su ceolizuota priemaiša tankis buvo mažesnis nei kontroliniame bandinyje  $2188 - 2289 \text{ kg/m}^3$ .



**36 Pav.** Bandinių gniuždomasis stipris naudojant ceolizuotus BPP3 biopelenus.

Atlikus gniuždomojo stiprio nustatymo bandymą nustatyta, kad lyginant su kontroliniu bandiniu  $50,3 \text{ MPa}$ , didžiausią stiprį pasiekė bandinys kuriame yra 5% priedo  $52,2 \text{ MPa}$ . Mažiausią gniuždomąjį stiprį pasiekė bandiniai su 15% priedo  $46,5 \text{ MPa}$ .



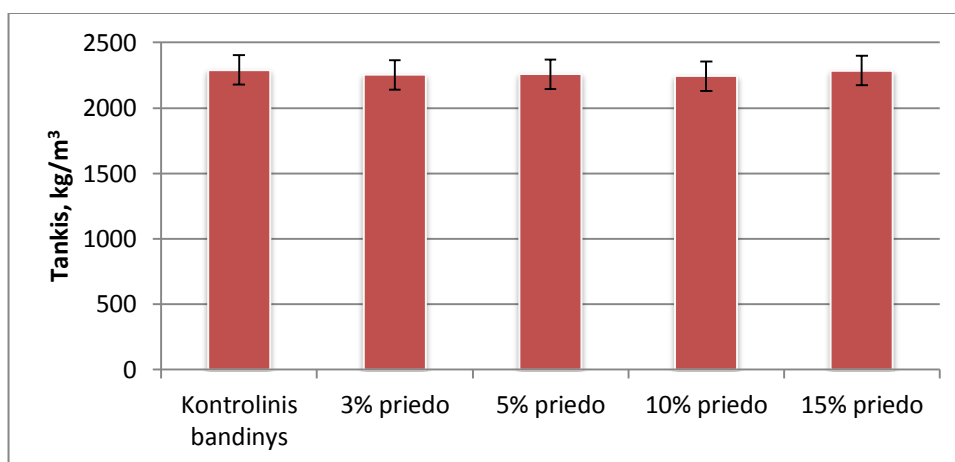
**37 Pav.** Bandinių lenkiamasis stipris naudojant ceolizuotus BPP3 biopelenus.

Nustačius bandinių lenkiamąjį stiprį pastebėta, kad arčiausiai prie kontrolinio bandinio  $11,9 \text{ MPa}$  priartėjo bandiniai naudojant 3% priedo  $11,8 \text{ MPa}$  ir su 15% priedo  $11,7 \text{ MPa}$ . Mažiausias stipris pasiektas naudojant 10% priedo  $10,5 \text{ MPa}$ .

Betoninių bandinių rezultatai naudojant ceolizuotą BPP2 biomasės pelenų priedą pateikti 21 lentelėje ir 38 – 40 paveikslėliuose.

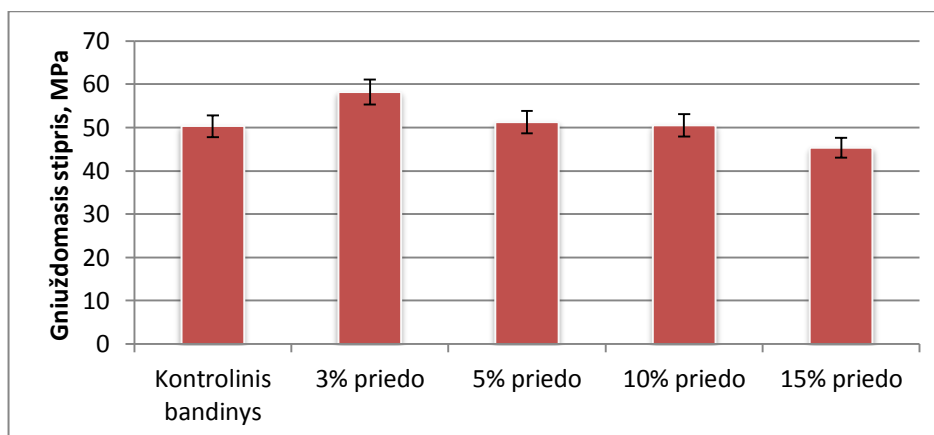
**21 Lentelė.** BPP2 bandinių rezultatai.

Mišinio nr.	Priedo kiekis, %	Tankis, g/cm <sup>3</sup>	Gniuždomasis stipris, MPa	Lenkiamasis stipris, MPa
1	0	2292	50,3	11,9
2	3	2254	58,2	11,4
3	5	2259	51,2	12,0
4	10	2245	50,5	10,5
5	15	2287	45,3	10,7



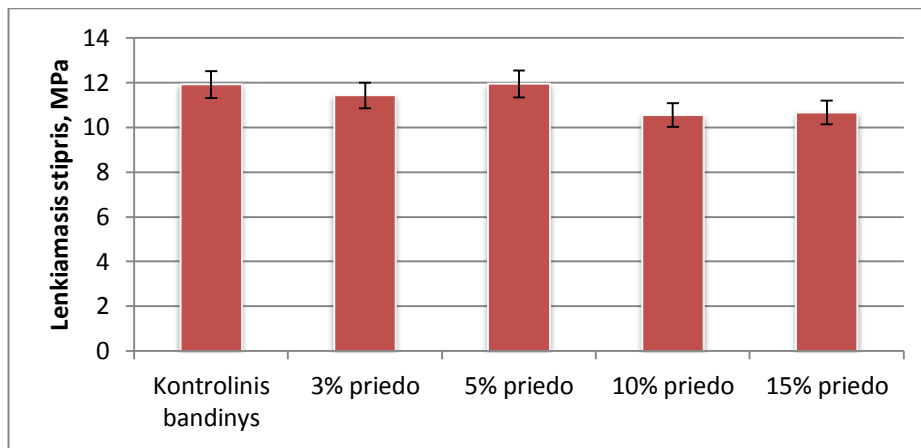
**38 Pav.** Bandinių tankis naudojant ceolizuotus BPP2 biopelenus.

Po tankio tyrimų nustatyta, kad didžiausias tankis išlieka kontrolinio bandinio 2292 kg/m<sup>3</sup>, o mažiausias tankis gautas naudojant 10% priedo 2245 kg/m<sup>3</sup>. Pastebėta, kad dedant šio priedo bandinių tankis mažėja palyginti su bandiniu be priedo 2254 – 2287 kg/m<sup>3</sup>.



**39 Pav.** Bandinių gniuždomasis stipris naudojant ceolizuotus BPP2 biopelenus.

Po atliktų bandymų nustatyta, kad didžiausias stipris pasiektas naudojant 3% priedo 58,2MPa, o kontrolinio bandinio stipris yra 50,3 MPa. Mažiausi rezultatai gauti naudojant 15% priedo 45,3 MPa. Didinant priedo kiekį mišinyje gniuždomasis stipris mažėja, tačiau išlieka didesnis už kontrolinį bandinį pasiekus 10% priedo ribą 58,2– 50,5 MPa.



**40 Pav.** Bandinių lenkiamasis stipris naudojant ceolizuotus BPP2 biopelenus.

Atlikus lenkiamojo stiprio nustatymo bandymą nustatyta, kad lyginant su kontroliniu bandiniu 11,9 MPa, didžiausią stiprį pasiekė bandinys kuriame yra 5% priedo 12,0 MPa. Mažiausią lenkiamąjį stiprį pasiekė bandiniai su 10% priedo 10,5 MPa.

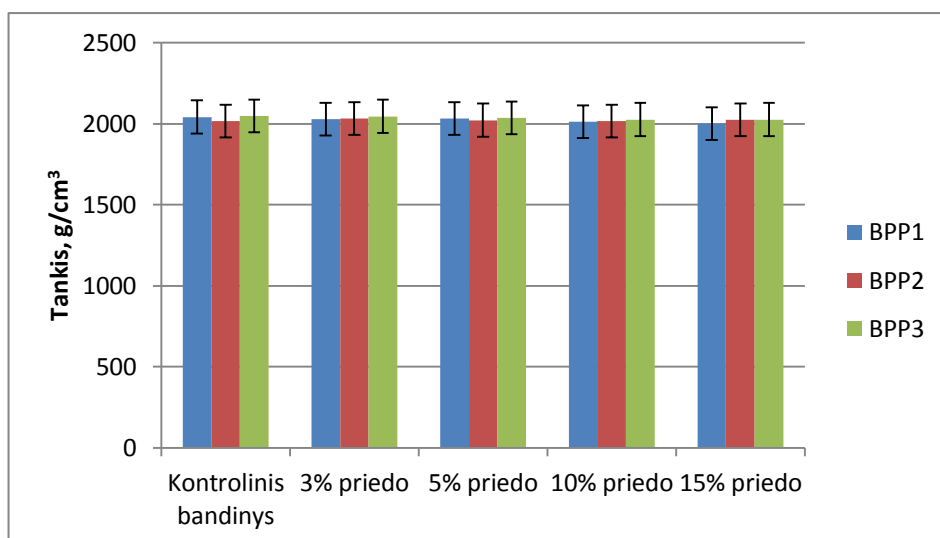
### 3.3. Rezultatų palyginimas ir apibendrinimas

#### 3.3.1 Cementinio akmens rezultatų palyginimas

Cementinio akmens tankio rezultatų palyginimas keičiant cemento dalį ceolizuotu BPP1, BPP2 arba BPP3 biomasės pelenų priedu parodyti 22 lentelėje ir 41 paveikslėlyje.

**22 lentelė.** Cementinio akmens tankio rezultatų palyginimas

Priedo kiekis, %	BPP1, kg/m <sup>3</sup>	BPP2, kg/m <sup>3</sup>	BPP3, kg/m <sup>3</sup>
Kontrolinis bandinys	2041	2048	2017
3% priedo	2029	2045	2031
5% priedo	2031	2036	2022
10% priedo	2013	2026	2016
15% priedo	2000	2026	2025



**41 pav.** Tankio rezultatų palyginimas.

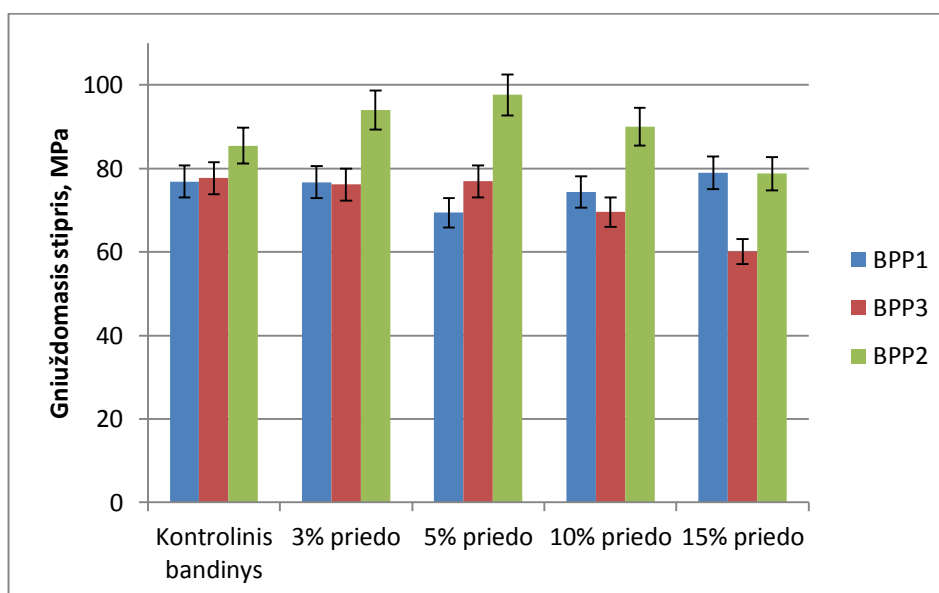


Lyginant visų trijų priedų įtaką cementiniam akmeniui galima pastebėti, kad tolygiausiai kinta tankis su BPP2 priedu: didinant priedo kiekį mažėja bandinių tankis 2045 – 2026 kg/m<sup>3</sup>. Mažiausias tankis pasiektas naudojant BPP1 priedą 2000 kg/m<sup>3</sup>, o didžiausias kontrolinio bandinio kurio mišinyje buvo 34,72 g vandens V/C santykis 0,3472.

Cementinio akmens gniuždomojo stiprio rezultatų palyginimas keičiant cemento dalį ceolizuotu BPP1, BPP2 ir BPP3 biomasės pelenų priedu parodyti 23 lentelėje ir 42 paveikslėlyje.

**23 lentelė.** Cementinio akmens gniuždomojo stiprio rezultatų palyginimas

Priedo kiekis, %	BPP1, MPa	BPP3, MPa	BPP2, MPa
Kontrolinis bandinys	76.8	77.7	85.5
3% priedo	76.7	76.2	94.0
5% priedo	69.4	76.9	97.6
10% priedo	74.4	69.6	90.0
15% priedo	79.0	60.1	78.7



**42 pav.** Gniuždomojo stiprio rezultatų palyginimas.

Išanalizavus visų trijų priedų gniuždomuosius stiprius didžiausias stipris pasiektas naudojant 5% BPP2 modifikuotų pakuros pelenų 97,6 MPa. Kontrolinio bandinio stipris 85,5 MPa. V/C santykis 0,3472. Dedant iki 10% BPP2 priedo jo gniuždomasis stipris išlieka didžiausias iš visų bandinių 90,0 – 97,6 MPa. Mažiausias stipris pasiektas naudojant 15% BPP3 priedo 60,1 MPa.

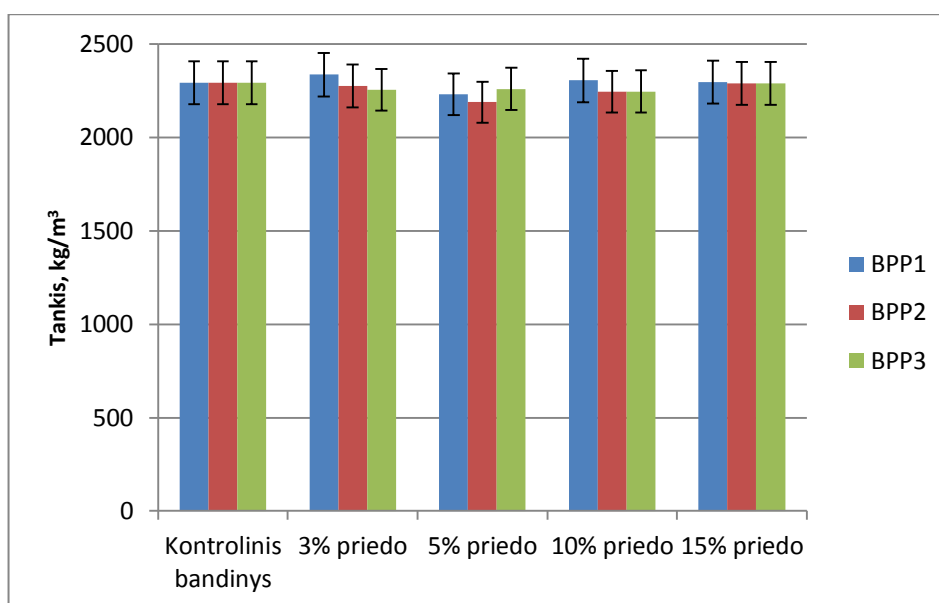
### 3.3.2. Betoninių bandinių rezultatų palyginimas

Betoninių bandinių tankio rezultatų palyginimas keičiant cemento dalį ceolizuotu BPP1, BPP2 ir BPP3 biomasės pelenų priedu parodyti 24 lentelėje ir 42 paveikslėlyje.

**24 lentelė.** Betoninių bandinių tankio rezultatų palyginimas

Priedo kiekis, %	BPP1, kg/m <sup>3</sup>	BPP2, kg/m <sup>3</sup>	BPP3, kg/m <sup>3</sup>
Kontrolinis bandinys	2292	2292	2292
3% priedo	2335	2254	2275
5% priedo	2229	2259	2188
10% priedo	2304	2245	2243
15% priedo	2295	2287	2289

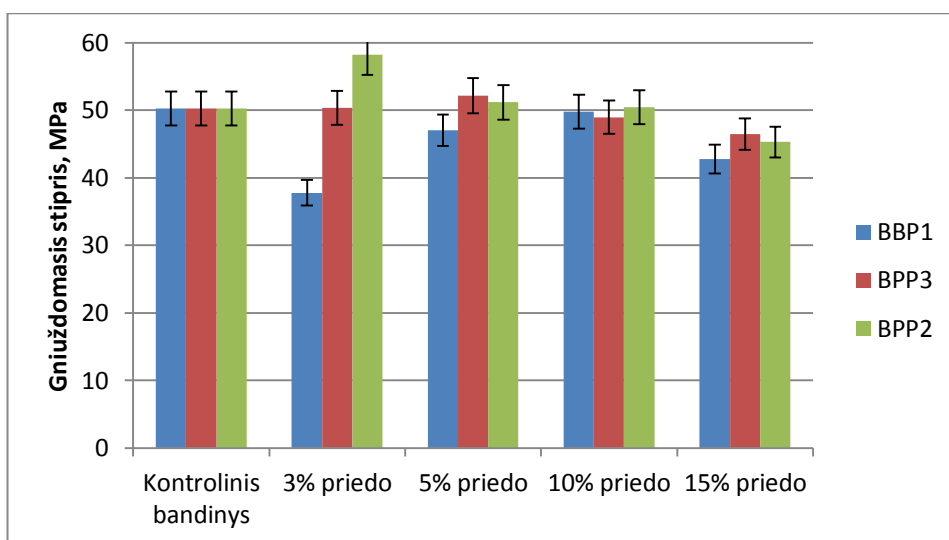
Apibendrinant betoninių bandinių tankio rezultatus matome, kad visų kontrolinių bandinių tankis yra 2292 kg/m<sup>3</sup>. Mažiausias tankis yra naudojant BPP3 priedą 2188 kg/m<sup>3</sup>, o didžiausias tankis naudojant 3% BPP1 priedo 2335 kg/m<sup>3</sup>. Naudojant BPP2 ir BPP3 ceolizuotą priedą pastebimas visuose bandiniuose tankio mažėjimas. Grafinis vaizdavimas 43 paveiksle.

**43 pav.** Tankio rezultatų palyginimas.

Betoninių bandinių gniuždomojo stiprio rezultatų palyginimas keičiant cemento dalį ceolizuotu BPP1, BPP2 ir BPP3 biomasės pelenų priedu parodyti 25 lentelėje ir 44 paveikslėlyje.

**25 lentelė.** Betoninių bandinių tankio rezultatų palyginimas

Priedo kiekis, %	BPP1, MPa	BPP3, MPa	BPP2, MPa
Kontrolinis bandinys	50.3	50.3	50.3
3% priedo	37.8	50.4	58.2
5% priedo	47.1	52.2	51.2
10% priedo	49.8	49.0	50.5
15% priedo	42.8	46.5	45.3



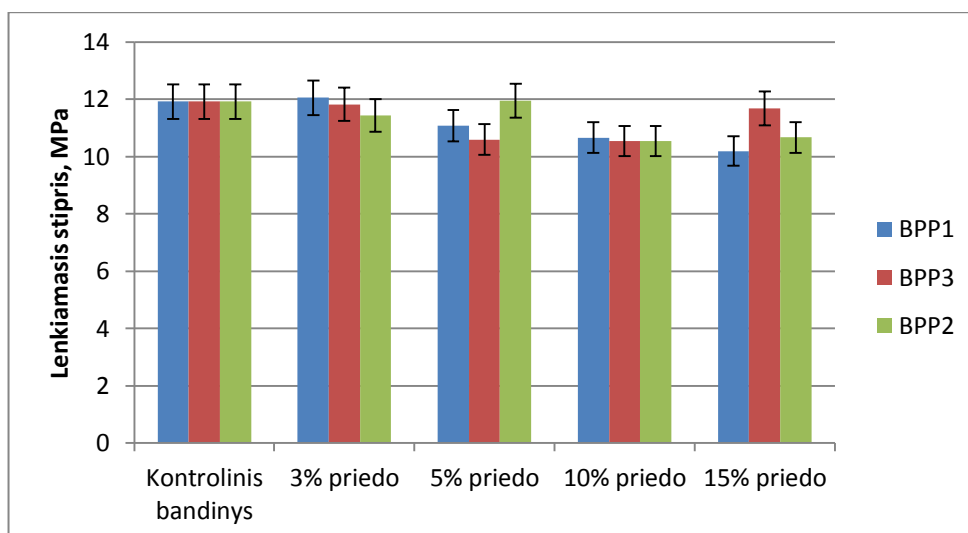
**44 Pav.** Gniuždomojo stiprio rezultatų palyginimas.

Atlikus skaičiavimus visų kontrolinių bandinių gniuždomasis stipris yra vienosdas 50,3 MPa. Didžiausias gniuždomasis stipris gautas naudojant 3% BPP2 priedo 58,2 MPa, mažiausias stipris gaunamas naudojant 3% BPP1 priedo 37,8 MPa. Naudojant iki 10% priedo BPP2 bandinių stipris yra didesnis už kontrolinių bandinių stiprį 50,5 – 58,2MPa.

Betoninių bandinių lenkiamojo stiprio rezultatų palyginimas keičiant cemento dalį ceolitizuotu BPP1, BPP2 ir BPP3 biomasės pelenu priedu parodyti 26 lentelėje ir 45 paveikslėlyje.

**26 lentelė.** Betoninių bandinių tankio rezultatų palyginimas

Priedo kiekis, %	BPP1, MPa	BPP3, MPa	BPP2, MPa
Kontrolinis bandinys	11.9	11.9	11.9
3% priedo	12.1	11.8	11.4
5% priedo	11.1	10.6	12.0
10% priedo	10.7	10.5	10.5
15% priedo	10.2	11.7	10.7

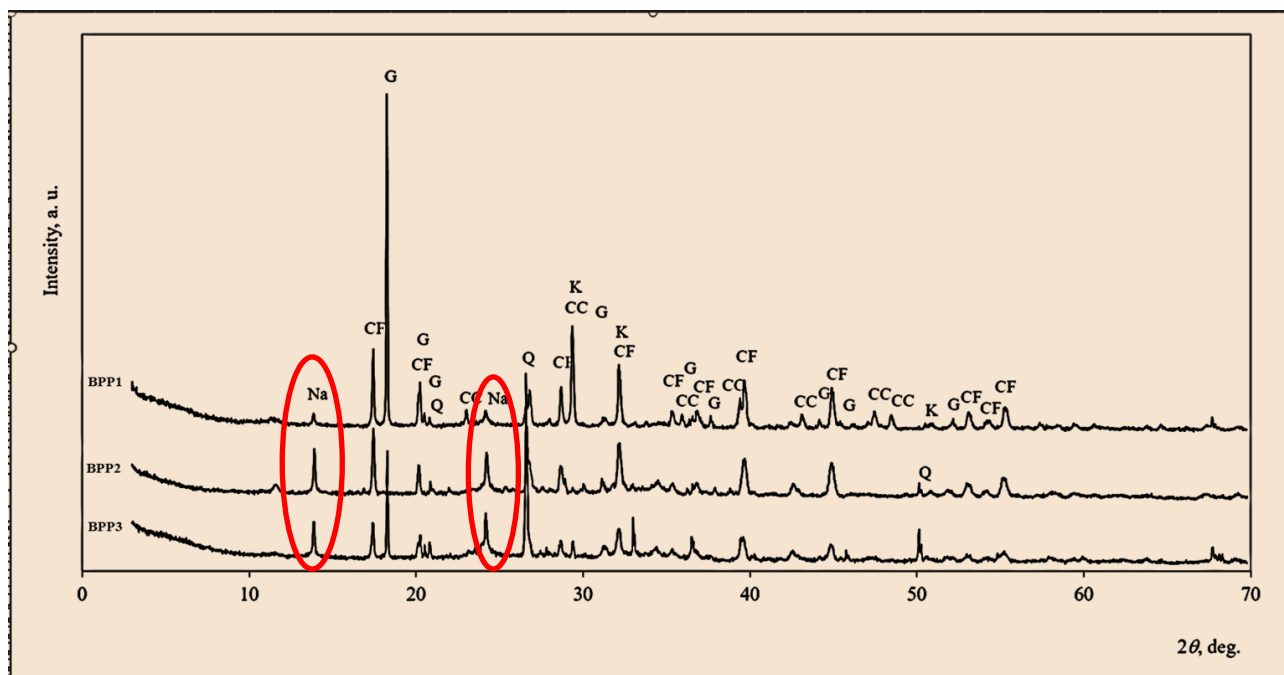


**45 Pav.** Lenkiamojo stiprio rezultatų palyginimas.

Palyginus rezultatus nustatyta, kad didžiausias lenkiamasis stipris gautas naudojant 3% BPP1 priedo 12,1 MPa, taip pat naudojant 15% BPP1 priedo gautas mažiausias stipris 10,2 MPa. Verta paminėti, kad didesis stipris buvo pasiektas nei kontrolinio bandinio 11,9 ir naudojant 5% BPP2 priedo 12,0 MPa.

Palyginus esamus rezultatus didžiausią teigiamą įtaką cementiniam akmeniui turi BPP2 ceolizuotas biomasės pelenų priedas, kuris ne tik mažina tankį bet ir didina gniuždomąjį stiprį naudojant iki 10% medžiagos. Šis priedas taip pat pagerina ir betono mechanines savybes bei tankį.

Taip atsitiko dėl to nes šiame mišinyje susidarė didžiausias kiekis ceolito 46 paveikslas. Medžiagos elementinė sudėtis turi tolygų kiekį vyraujančių elementų CaO 24,84%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 24,30% ir SiO<sub>2</sub> 23,62%, taip pat ir didžiausią kiekį natrio oksido 11,57%, kas leido susidaryti ceolitui.



**46 pav.** Ceolitizuotų pelenų rentgenogramos. Žymenys: Q – kvarcas SiO<sub>2</sub>, CC – kalcitas Ca(CO)<sub>3</sub>, Na – ceolitas 1.08Na<sub>2</sub>OAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>1.68SiO<sub>2</sub>·1.8H<sub>2</sub>O, CF – kalcio aliuminio geležies hidroksidas Ca<sub>3</sub>AlFe(SiO<sub>4</sub>)(OH)<sub>8</sub>, G – gelenitas Ca<sub>2</sub>Al(AlSiO<sub>7</sub>), K – kalcio silikato hidratas Ca<sub>1.5</sub>SiO<sub>3.5</sub>·xH<sub>2</sub>O, G – gibsitas Al(OH)<sub>3</sub>.

## Išvados

1. Buvo nustatyta, kad pakuros biopelenų negalima naudoti kaip tiesioginio portlandcemenčio pakaitalo dėl magnio ir kalcio oksidų hidratacijos reakcijų jau sukietėjusiame cementiniame akmenyje arba betone.
2. Remiantis rentgenodifrakcine analize, atlikus ceolitizacijos procesą kalcio ir magnio oksidai esantys pakuros pelenuose buvo surišti kompleksiniuose ceolito ir kalcio silikato hidrato junginiuose.
3. Darbe buvo tirti trijų rūšių biokuro pakuros pelenai (BPP). Pagal rentgenodifrakcines kreives po ceolitizacijos visų rūšių ceolituotuose pelenuose buvo indentifikuoti tie patys junginiai, tačiau skyrėsi jų smailių intensyvumai, o tuo pačiu ir kiekiai. Po ceolitizacijos susidarė: natrio ceolitas  $1.08\text{Na}_2\text{OAl}_2\text{O}_3 \cdot 1.68\text{SiO}_2 \cdot 1.8\text{H}_2\text{O}$ , kalcio aliuminio geležies silikato hidroksidas  $\text{Ca}_3\text{AlFe}(\text{SiO}_4)(\text{OH})_8$  ir kalcio silikato hidratas  $\text{Ca}_{1.5}\text{SiO}_{3.5} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . Didžiausias kiekis ceolito susidarė BPP2 pelenuose.
4. Cementinio akmens bandinių, kur dalis portlandcemenčio buvo pakeista ceolitizuotais pelenais stipris gniuždant po 28 parų kietėjimo vyravo nuo 60,1 iki 97,6 MPa. Didžiausias stiprumas gniuždant buvo nustatytas cementinių bandinių su BPP2 – 97,6 MPa. Jis atitinkamai buvo apie 21 % didesnis už cementinio akmens bandinius su BPP1 ir apie 19 % su BPP3 ceolitizuotais pelenais.
  - a. Panašūs rezultatai buvo su betono bandiniais, kur dalis portlandcemenčio buvo keista ceolitizuotais pelenais. Nustatyta, kad didžiausias gniuždomasis stipris 58,2 MPa buvo bandinių su BPP2 ceolitizuotais pelenais, naudojant 3% BPP2, o lenkiamasis stipris didžiausias esant 5% priedo 12,0 MPa.

## Literatūros sąrašas

1. Барпер, Р. 1985. *Гидротермальная химия силикатов*. Москва. 424 с.
2. Martuccia, A.; Pastib, L.; Marchettib, N.; Cavazzinib, A.; Dondib, F.; Albertia, A. 2012.
3. Adsorption of pharmaceuticals from aqueous solutions on synthetic zeolites, *Microporous and Mesoporous Materials* (148)1: 174–183.
4. Earl, D. J.; Deem, M. W. 2006. Toward a database of hypothetical zeolite structures, *Industrial and Engendering Chemistry Researches* (45): 5449–5454.
5. Georgiev, D.; Bogdanov, B.; Angelova, K.; Markovska, I.;Yancho, H. 2009. Synthetic zeolites – structure, classification, current trends in zeolite synthesis review, *Stara Zagora, Bulgaria. International Science conference. Economics and Society development on the Base of Knowledge*: 1–5.
6. Брек, Д. 1976. *Цеолитные молекулярные сита*, Мир : Москва. 781 с.
7. Inagaki, Y.; Shinkai, A.; Idemistu, K.; Arima, T.; Yoshikawa, H.; Yui, M. 2006. Aqueous alteration of Japanese simulated waste glass P0798: Effects of alteration-phase formation on alteration rate and cesium retention, *Journal of Nuclear materials*, (354)1–3: 171–184.
8. Nan, S.; Hung-Yan, F.; Zong, H. C.; Fu-Shung, L. 2000. Reuse of wasre catalyst from petrochemical industries for cement substitution, *Cement and Concrete Research* (30): 1773–1783.
9. Yun-Sheng, T.; Chen-Lin, H.; Kung-Chung. H. 2005. The pozzolanic activity of a calcined waste FCC catalyst and its effect on the compressive strength of cementitious materials, *Cement and Concrete Research* 35: 782–787.
10. Ortega, E. A.; Cheeseman, C.; Knight, J.; Loizidou, M. 2000. Properties of alkali-activated clinoptilolite, *Cement and Concrete Research* (30): 1641–1646.
11. Vaičiukynienė, D.; Vaičiukynas, V.; Vaitkevičius, V.; Dirsė, L. 2011. The Use Of Hydrosodalite In Hydraulics Cement Structures, *Rural Development 2011 : The Fifth International Scientific Conference 24-25th November 2011* (5)2: 352–357.
12. Skripkiūnas, G., Sasnauskas, V., Vaičiukynienė, D., Daukšys, M. 2009. Portland cement compositions with modified zeolite, *11th International Conference of Advanced Materials, Rio de Janeiro, Brazil*, September 20–25.
13. Ernestas Ivanauskas, Algirdas Augonis, Ramūnas Gečys, Vitoldas Vaitkevičius „Statybinių medžiagų laboratoriniai darbai“ 2011 m. Vilniaus pedagoginio universiteto leidykla.
14. Gintautas Sripkiūnas „Statybinių konglomeratų struktūra ir savybės“ 2007 m. Vitae litera leidykla.
15. Internetinė nuoroda: <http://www.amvmt.lt>.

16. Poon, C. S.; Lam, L.; Kou, S. C.; Lin, Z. S. 1999. A study on the hydration rate of natural zeolite blended cement pastes, *Construction and Building Materials* (13): 427–432.
17. Sasnauskas V.; Liuiza, Š.; Vaičiukynienė, D. 2013. Klinoptilolito įtaka portlandcemenčio hidratacijai ir kietėjimui, *Cheminė technologija* (2)64: 51–57.
18. Sasnauskas, K.; Sasnauskas, V.; Palubinskaitė, D. 1998 07 27. *Ceolitų gavimo būdas*, LT 4357 B. C01 B 33/26 Lietuvos Respublikos valstybinis patentų biuras.
19. Snellings, R.; Mertens, G.; Cizer, Ö.; Elsen, J. 2010. Early age hydration and pozzolanic reaction in natural zeolite blended cements: Reaction kinetics and products by in situ synchrotron X-ray powder diffraction, *Cement and Concrete Research* (40)12: 1704–1713.
20. Snelson, D.; Gailius, A. 2009. Sustainable Medium-Strength Concrete (CS–Concrete) from Coliery Spoil in South Wales UK, *Journal of Civil Engineering and Management* 15(2): 149–157.
21. Powers, T. C.; Helmuth, R. A. 1953. Theory of volume changes in hardened Portlandcement paste during freezing, *Proc. Highway Res. Board* (32): 285–297.
22. Godvišaitė, V. (2013). *Ultragarso poveikio įtakos cementinėms sistemoms su ceolito užpildu tyrimas*. Kaunas: Kauno technologijos universitetas.