



**KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS  
CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS**

**Akvilė Kazlauskaitė**

**TECHNOGENINIŲ DULKIŲ PRIEDO ĮTAKA  
PROTLANDCEMENČIO HIDRATACIJAI IR KIETĖJIMUI**

Baigiamasis magistro projektas

**Vadovas**

prof. Rimvydas Kaminskas

**KAUNAS, 2017**

**KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS**  
**CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS**

**TECHNOGENINIŲ DULKIŲ PRIEDO ĮTAKA**  
**PORTLANDCEMENČIO HIDRATACIJAI IR KIETĖJIMUI**

Baigiamasis magistro projektas

**Chemijos inžinerija (621H81004)**

**Vadovas**

(parašas) prof. Rimvydas Kaminskas

(data)

**Recenzentas**

(parašas) Doc. dr. Irmantas Barauskas

(data)

**Projektą atliko**

(parašas) Akvilė Kazlauskaitė

(data)

**KAUNAS, 2017**

KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS  
CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS

Tvirtinu:

Cheminės technologijos fakulteto  
dekanas Prof. E. Valatka  
Dekano įsakymas Nr. ST18-F-02-1  
2017 m. gegužės mėn. 2 d.

Suderinta:

Silikatų technologijos katedros  
vedėjas prof. Rimvydas Kaminskas  
2017 m. gegužės mėn. 2d.

**Tiriamąjo-taikomojo pobūdžio**

**MAGISTRO BAIGIAMOJO PROJEKTO UŽDUOTIS**

Išduota studentei Akvilei Kazlauskaitei

1. Projekto tema. Technogeninių dulkių priedo įtaka portlandcemenčio hidratacijai ir kietėjimui

2. Darbo tikslas ir uždaviniai.

**Darbo tikslas** – ištirti galimybę naudoti mineralinės vatos gamybos atliekas – dulkes – kaip priedą portlandcemenčiui.

**Uždaviniai:**

1. Nustatyti dulkių sudėtį ir savybes;

2. Ištirti portlandcemenčio su dulkių priedu hidratacijos ir kietėjimo ypatumus bei įtaką sulfatinės korozijos procesui;

3. Ištirti portlandcemenčio su degtu kompozitiniu (molis–dulkės) priedu hidratacijos ypatumus ir stiprumines savybes.

3. Projekto sudėtinės dalys:

1. Literatūros apžvalga

2. Medžiagos ir metodai

3. Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas

4. Kompozitinio priedo gamybos rekomendacijos

5. Darbuotojų sauga ir sveikata

Užduoties išdavimo data 2016 m. vasario mėn. 1 d.

Užbaigto projekto pateikimo terminas 2017 m. birželio 1 d.

Vadovas: prof. Rimvydas Kaminskas

2017-05-22

(vardas, pavardė)

(parašas, data)

Užduotį gavau: Akvilė Kazlauskaitė

2017-05-22

(studento vardas, pavardė)

(parašas, data)



## KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS

Cheminės technologijos fakultetas

(Fakultetas)

Akvilė Kazlauskaitė

(Studento vardas, pavardė)

Chemijos inžinerija (621H81004)

(Studijų programos pavadinimas, kodas)

„Technogeninių dulkių priedo įtaka portlandcemenčio hidratacijai ir kietėjimui“

### AKADEMINIO SAŽININGUMO DEKLARACIJA

20 17 m. gegužės 25 d.  
Kaunas

Patvirtinu, kad mano, **Akvilės Kazlauskaitės**, baigiamasis projektas tema „Technogeninių dulkių priedo įtaka portlandcemenčio hidratacijai ir kietėjimui“ 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)

Kazlauskaitė, Akvilė. Technogeninių dulkių priedo įtaka portlandcemenčio hidratacijai ir kietėjimui. Magistro baigiamasis projektas / vadovas prof. Rimvydas Kaminskas; Kauno technologijos universitetas, Cheminės technologijos fakultetas.

Mokslo kryptis ir sritis: Technologiniai mokslai T000, Chemijos inžinerija 05T

Reikšminiai žodžiai: *Portlandcementis, technogeninės dulkės, Friedelio druska, molis, cemento hidratacija.*

Kaunas, 2017. 55 p.

## **SANTRAUKA**

Šio darbo tikslas buvo iširti galimybę panaudoti mineralinės vatos žaliavų lydymo metu oro filtruose surinktas dulkes kaip priedą portlandcemenčiui. Nustatyta, jog dulkių sudėtyje yra kvarco, periklazo, albito, dolomito bei amorfinės fazės. Pagrindinės priemaišos – halitas ir silvitas. Tiriamasis priedas buvo papildomai sumaltas ir paruoštas naudoti kaip mikroužpildas. Atlikti tyrimai parodė, jog priedas skatina pradinę cemento hidrataciją, tačiau prailgina indukcinį periodą. Nustatyta, jog po 28 parų hidratacijos priedu galima keisti iki 15 % portlandcemenčio nepabloginant cemento stipruminių savybių. Nepaisant to, po 3 mėnesių hidratacijos visų bandinių stipris gniuždant buvo mažesnis nei gryno portlandcemenčio bandinio. Šis reiškinys susijęs su Friedelio druskos formavimusi. Taip pat, buvo tirtas atsparumas sulfatinei korozijai. Gauti rezultatai patvirtino, jog priedas skatina sulfatinės korozijos veikimą. Buvo nuspręsta formuoti kompozitinį (dulkės-molis) priedą, kuris buvo išdegtas 900 °C. Nustatyta, kad kompozitinis priedas leidžia formuoti stabiliai cemento akmens struktūrai. Bandinių su kompozitiniu priedu stipris gniuždant visą tyrimo laikotarpį (iki 3 mėn. hidratacijos) augo tolygiai, kaip ir gryno cemento bandinių, o pakeitus iki 15 % portlandcemenčio kompozitiniu priedu, bandinių stiprumas yra ne mažesnis, nei gryno portlandcemenčio bandinių. Pasiūlyta kompozitinio priedo (70 % molio ir 30 % dulkių) gamybos principinė technologinė schema.

Kazlauskaitė, Akvilė. *Influence of Technogenical Dust on Portland cement Hydration and Hardening*. Master's thesis in Chemical Engineering / supervisor prof. Rimvydas Kaminskas. The Faculty of Chemical Technology, Kaunas University of Technology.

Research area and field: Technology Sciences T000, Chemical Engineering 05T

Key words: *Portlandcement, cupola dust, Friedel's salt, clay, cement hydration*

Kaunas, 2017. 55 p.

## **SUMMARY**

This study aims at investigating the possibility of using dust, collected in air filters during the melting of mineral wool raw materials (mineral wool cupola dust) as an additive for Portland cement. It was found that the investigated dust mainly consists of quartz, periclase, albite, dolomite and amorphous phase. The main impurities are halite and sylvite. Investigated additive was additionally milled and prepared as microfiller. It was found, that the cupola dust additive increases the initial hydration of cement, but prolongs the dormant period. It was estimated that up to 15 wt.% of Portland cement can be replaced with dust additive without impairing the strength properties of samples after 28 days of hardening. However, after 3 months of hydration compressive strength of all samples with investigated additive are less than pure OPC samples. This phenomenon concerned with formation of significant amount of Friedel's salt. Also, resistance on sulfate attack was tested. Results showed that RWCD additive encourages sulfate corrosion. It was decided to make composite (RWCD-clay) additive which was fired in 900°C temperature. It was found that additionally prepared dust-clay additive leads to the formation of a stable structure. Compressive strength of samples with composite additive after 3 month hydration grew gradually, as in OPC samples. When OPC is changed by 15 % with composite additive, samples with additive are as strong as OPC samples. Technological scheme of composite (70 % clay and 30 % dust) additive was suggested.

## Santrumpos

RSDA – rentgeno spinduliuotės difrakcinė analizė

FT-IR – infraraudonojo spektro molekulinė absorbcinė spektrinė analizė

VTA – vienalaikė terminė analizė

DSK – diferencinė skenuojamoji kalorimetrija

TGA – termogravimetrinė analizė

V/K – vandens ir kietų medžiagų santykis

$S_{pav}$  – savitasis paviršiaus plotas

Cemento chemijoje priimti žymėjimai:

C – CaO; S – SiO<sub>2</sub>; A – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; H – H<sub>2</sub>O; F – Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; M – MgO; N – Na<sub>2</sub>O; K – K<sub>2</sub>O;  $\bar{S}$  – SO<sub>3</sub>

C<sub>3</sub>S (Ca<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub>) – trikalcio silikatas

C<sub>2</sub>S (Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>) – dikalcio silikatas

C<sub>3</sub>A (Ca<sub>3</sub>AlO<sub>6</sub>) – trikalcio aluminatas

C<sub>4</sub>AF (Ca<sub>4</sub>AlFeO<sub>5</sub>) – tetrakalcio aliumoferitas (braunmilleritas)

CH (Ca(OH)<sub>2</sub>) – portlanditas

C-S-H – įvairios sudėties kalcio hidrosilikatai

C-A-H – įvairios sudėties kalcio aliumohidratai

AFm - monosulfohidroaluminatas (C<sub>4</sub>A $\bar{S}$ H<sub>12</sub>)

AFt – trisulfohidroaluminatas (C<sub>6</sub>A $\bar{S}$ <sub>3</sub>H<sub>32</sub>) etringitas

# Turinys

Santrumpos .....	7
Įvadas .....	9
1. Literatūros apžvalga.....	10
1.1 Portlandcementis.....	10
1.2 Portlandcemenčio hidratacija.....	10
1.3 Aktyvūs mineraliniai priedai .....	12
1.4 Pucolaninio cemento hidratacija ir kietėjimas .....	12
1.5 Mikroužpildai.....	13
1.6 Cemento su mikroužpildais hidratacija ir kietėjimas.....	14
1.7 SiO <sub>2</sub> gausių technogeninių atliekų panaudojimas cementinėse sistemose .....	15
1.8 Cemento korozija.....	16
1.9 Chloridų poveikis cemento hidratacijai .....	18
1.9 Cemento su pucolanų ir mikroužpildų priedu atsparumas sulfatinei korozijai .....	18
2. Tyrimų metodai ir naudotos medžiagos.....	20
2.1 Naudotos medžiagos .....	20
2.2 Tyrimų metodai.....	20
3. Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas .....	24
3.1 Mineralinės akmens vatos gamybos atlieka – dulkės .....	24
3.2 Dulkių įtaka portlandcemenčio hidratacijai ir kietėjimui .....	28
3.2 Maltų dulkių priedo įtaka portlandcemenčio kietėjimui 5 % Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> tirpale.....	37
3.3 Molio ir dulkių priedo įtaka cemento hidratacijai ir kietėjimui.....	41
4. Rekomendacijos (inžinerinė dalis).....	47
5. Darbuotojų sauga ir sveikata.....	48
Išvados .....	50
Literatūros sąrašas.....	51



## Įvadas

Ekologija bei darnus vystymasis yra neatsiejamoms šių dienų aktualijoms. Kintantis požiūris į mus supančią aplinką yra glaudžiai susijęs su naujų technologinių sprendimų ieškojimu. Ne išimtis ir cemento pramonė.

Pastaruosiu metu ypač daug dėmesio yra skiriama technogeninių atliekų tvarkymui ir jų galimam panaudojimui cementinėse sistemose. Atliekos dažniausiai naudojamos kaip priedai portlandcemenčiui, siekiant pagerinti cemento akmens stiprumą ir ilgaamžiškumą. Cemento priedai yra klasifikuojami į aktyvius bei inertinius. Aktyvūs priedai reaguoja su portlandcemenčio hidratais (pucolaninė reakcija), o inertiniai užpildo ertmes tarp didesnių dalelių taip pagerindami cemento stiprumines savybes. Priedai taip pat gali būti aktyvinami juos malant ir paverčiant mikroužpildais, kurių dalelės užpildo ertmes taip, kad cemento akmens struktūroje vyrautų tankiausios sanglaudos principas. Mikroužpildai gali veikti dvejopai: ne tik užpildyti ertmes, bet ir dalyvauti cheminėse reakcijose su portlandcemenčio hidratais.

Viena iš technogeninių atliekų – mineralinės vatos gamybos metu oro filtruose surenkamos dulkės. Mineralinė vata yra viena plačiausiai naudojamų pastatų apšiltinimo priemonių statybų pramonėje. Ji gaminama lydant vulkaninės kilmės uolienas (bazaltą, gabrą, oliviną). Šalia žaliavų padavimo į lydkrosnę angos įrengtuose oro filtruose surinktų dulkių sudėtyje dominuoja  $\text{SiO}_2$ , todėl jomis bandoma keisti dalį portlandcemenčio. Nustačius, jog dulkių priedas daro teigiamą įtaką cemento bandinių stiprumui bei hidratacijai, būtų kuriami nauji produktai, gerinama statybinių medžiagų kokybė. Negana to, naudingas atliekos utilizavimas leistų sumažinti sąvartynuose kaupiamų dulkių kiekį ir taip prisidėtų prie šios ekologinės problemos sprendimo.

**Darbo tikslas:** ištirti galimybę naudoti mineralinės vatos gamybos atliekas – dulkes – kaip priedą portlandcemenčiui.

### Uždaviniai:

1. Nustatyti dulkių sudėtį ir savybes;
2. Ištirti portlandcemenčio su dulkių priedu hidratacijos ir kietėjimo ypatumus bei įtaką sulfatinės korozijos procesui;
3. Ištirti portlandcemenčio su degtu kompozitiniu (molis–dulkės) priedu hidratacijos ypatumus ir stiprumines savybes.

# 1. Literatūros apžvalga

## 1.1 Portlandcementis

Portlandcementis (CEM I) – tai hidraulinė rišamoji medžiaga, kurios didžiąją dalį, mažiausiai du trečdalius, sudaro kalcio silikatai ( $3 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2$  ir  $2 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ), likusi dalis – aliuminatai ir aliumoferitai. Portlandcemenčio klinkeris gaunamas iki sukepimo išdegus smulkiai sumaltą homogenišką žaliavų mišinį, sudarytą iš klinties, molio bei koreguojančiųjų priedų [1]. Koreguojantieji priedai padidina kurio nors trūkstamo oksido kiekį. Malimo metu pridedamas gipsas reguliuoja rišimosi trukmę. Nepridėjus gipso, klinkerio milteliai, užmaišyti vandeniu, greitai susiriša.

Klinkerio mineralus sudaro silicio, aliuminio, kalcio bei geležies oksidai, kurių klinkerio sudėtyje būna: 63 – 66 % CaO, 21 – 24 % SiO<sub>2</sub>, 4 – 8 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2 – 4 % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Klinkerio susidarymo reakcijoms bei portlandcemenčio savybėms taip pat įtakos turi ir kitų oksidų, tokių kaip MgO, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, SO<sub>3</sub>, R<sub>2</sub>O, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ir kt., priemaišos [2].

Klinkerio mineralinė sudėtis kartais vadinama fazine sudėtimi, nes klinkerio mineralai yra kintamos sudėties kietieji tirpalai. Tokių klinkerio mineralų kristalų struktūros pagrindą sudaro junginių kristalų matricos, kuriose dalis pagrindinių jonų yra izomorfiškai pakeisti kitais jonais. Klinkeryje būna: 37 – 60 % trikalčio silikato (C<sub>3</sub>S kietasis tirpalas), kitaip vadinamo alitu, 15 – 37 % dikalcio silikato (C<sub>2</sub>S kietasis tirpalas) arba belito, 6 – 15 % trikalčio aluminato  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  (C<sub>3</sub>A) bei 10 – 18 % braunmillerito  $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  (C<sub>4</sub>AF).

## 1.2 Portlandcemenčio hidratacija

Portlandcemenčio hidratacija ir kietėjimas yra sudėtingas procesas. Vandeniui reaguojant su klinkerio mineralais ir kalcio sulfatu, cemento tešla kietėja ir stiprėja. Portlandcemenčių sudaro skirtingo dydžio dalelės, o jų hidratacijos greitis skiriasi, todėl susidarę hidratacijos produktai sąveikauja vieni su kitais [3].

Cemento hidratacijai įtakos turi šie veiksniai [4]:

- Klinkerio mineralinė sudėtis, į mineralus įsiterpę jonai, kurie daro įtaką sistemos kristališkumui;
- Dalelių granulimetrinė sudėtis;
- Vandens – cemento santykis (V/C);
- Aplinkos temperatūra;
- Priedai, skirti klinkerio malimui gerinti ir cemento tešlos savybėms koreguoti;
- Priedai, skirti daliai klinkerio pakeisti.

Pagrindiniai portlandcemenčio hidratacijos produktai – amorfinės struktūros kalcio hidrosilikatai (C-S-H), kurių baziškumas (C/S) hidratacijos metu nuolat kinta. Hidratuojantis  $C_3S$  ir  $C_2S$ , susidaro submikroskopiniai gelio pavidalo kalcio hidrosilikatai ir kalcio hidroksidas – portlanditas (CH). Prie šių kalcio hidrosilikatų priskiriami pusiau kristaliniai tobermorito grupės mineralai C-S-H (I) ir C-S-H (II). Kietėjančiame cemento jė sudaro Teiloro tobermoritinį gelį (T). Nuo T gelio priklauso cemento tešlos savybės bei akmens stiprumo didėjimas [5].

Cemento hidratacija yra skirstoma į periodus [2,5,6]:

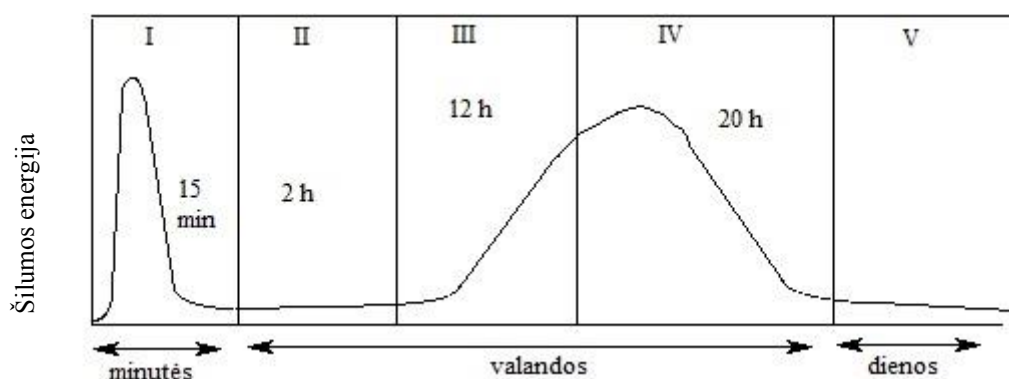
I. Pradinės reakcijos periodas. Šio periodo metu vyksta paviršiaus sudrėkinimas, cemento mineralų tirpimas, etringito ir heksagoninės kristalinės struktūros  $Ca(OH)_2$  užuomazgų susidarymas.

II. Indukcinis periodas. Vyksta intensyvus adatinių etringito kristalų augimas. C-S-H gelis nusėda ant kalcio silikatų sluoksnio.

III. Pagreitėjimo periodas. Suardomas apsauginis hidratinis sluoksnis, vyksta greitas C-S-H ir CH augimas.

IV. Sulėtėjimo periodas. Procesu metu etringitas (AFt) virsta monosulfohidroaluminatu (AFm), apie kalcio silikatus susidaro antrinis C-S-H sluoksnis.

V. Besitęsiantis lėtai vykstančių reakcijų periodas. Šis periodas trunka visą cemento kietėjimo trukmę. Jo metu vyksta tolimesnė hidratacija ir kietėjimas.



1 pav. Cemento hidratacijos mikrokolorimetrinės analizės kreivė

Hidratacijos proceso pradžioje, vandeniui sudrėkinus cemento daleles, gaunama plastiška tešla. Šiame pradiniam hidratacijos periode tirpalas prisotina  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $SiO_4^{4-}$ ,  $OH^-$ ,  $SO_4^{2-}$  ir kt. jonais, kurių hidratai padengia cemento daleles. Iš persotinto tirpalo pradeda kristalizuotis portlanditas ir prasideda  $SO_4^{2-}$  jonų sąveika su  $C_3A$  bei etringito adatinių sluoksnio susidarymas.  $C_3A$  sąveika su  $SO_4^{2-}$  jonais vyksta cikliška susidarant ir yrant etringito plėvelei [7]. Antrajame etape etringito kristalai sudaro susirišusios cemento tešlos karkasą, prasideda pusiau kristalinių kalcio hidrosilikatų susidarymas ir baigiasi indukcinis periodas, aiškinamas masės mainais per

pusiau pralaidžią plėvelę alito vidinių sluoksnių link. Etringito ir kalcio hidrosilikatų kristalai auga nuo cemento dalelių paviršiaus porų link, taip sumažinamas cemento akmens poringumas. Visi  $\text{SO}_4^{2-}$  jonai surišami po 24 h hidratacijos ir kietėjimo, etringitas persikristalيزuoja į monosulfohidroaliuminatą. Lėtėjant difuzijai link nehidratuotų cemento dalelių branduolių, lėtėja ir hidratacijos bei kietėjimo procesai [8]. Po 28 parų kietėjimo įsivyravusi cemento akmens sudėtis yra vadinama Jungo mikrobetonu, kuriame yra trumpapluoščiai kalcio hidrosilikatai, monosulfohidroaliuminatas,  $\text{C}_4(\text{AF})\text{H}_{13}$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ir nehidratuoto cemento dalelių branduoliai. Dėl hidratų persikristalizavimo procesų ir cemento dalelių branduolių hidratacijos cemento akmens stiprumas toliau didėja, o po 1 metų jis būna 1,5 karto didesnis už stiprumą po 28 parų.

### 1.3 Aktyvūs mineraliniai priedai

Aktyvūs mineraliniai (pucolaniniai) priedai – tai natūralios arba dirbtinės medžiagos, savo sudėtyje turinčios didelį kiekį aliuminio ir silicio bei kambario temperatūroje gebančios reaguoti su portlanditu ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) [9]. Šių priedų aktyvumą apibūdina sąveikos su  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  greitis ir sugebėjimas surišti  $\text{Ca}^{2+}$  jonus iš  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  vandeninio tirpalo, išreiškiant  $\text{CaO}$  kiekį, surištą 1 g priedo. Aktyvūs mineraliniai priedai patys nepasižymi cementui būdingomis savybėmis, tačiau veikia dvigubai: užpildo tuščias ertmes tarp didesnių dalelių ir chemiškai reaguoja sudarydami cementuojančių savybių turinčius junginius, taip sumažindami matricos poringumą [10].

Aktyvūs mineraliniai priedai skirstomi į tris grupes [11]:

1. Priedai, kurių pagrindinė sudedamoji dalis yra amorfinis  $\text{SiO}_2$  (diatomitai, trepeliai, opoka,  $\text{SiO}_2$  mikrodulkės);
2. Priedai, kurių pagrindinė sudedamoji dalis yra dehidratuotas molis, pelenai, šlakai;
3. Priedai, sudaryti iš stikliškosios būsenos silikatų ir aliumosilikatų (vulkaniniai pelenai, tufai, pempzos).

Kai kuriose šalyse yra gausu natūraliai susiformavusių pucolanų, kitose šalyse gaminami dirbtiniai mineraliniai priedai, trečiose yra pritaikomos kitų pramonės šakų gamybos atliekos, nes bet koks priedų, kaip pigios žaliavos cemento gamyboje panaudojimas yra naudingas ne tik ekonominiu, bet ir ekologiniu požiūriu. Kai kurie pucolaniniai priedai gali būti perdirbti į medžiagas su panašiomis charakteristikomis kaip ir portlandcementis, todėl gali pakeisti nemažą dalį cemento [12]

### 1.4 Pucolaninio cemento hidratacija ir kietėjimas

Pucolaninio cemento hidratacija nuo portlandcemenčio hidratacijos skiriasi tuo, kad hidratuojantis pucolaniniam cementui vyksta lėta cheminė reakcija tarp pucolaninio priedo ir kalcio hidroksido, vadinama pucolanine reakcija. Ši reakcija iš esmės nekeičia cemento klinkerio

mineralų hidratacijos, ji tiesiog papildo ir sujungia hidratacijos procesus. Pucolaninė reakcija baigiasi sumažėjus portlandito ir didėjant kalcio hidrosilikatų kiekiui sistemoje. Priklausomai nuo pucolano / klinkerio santykio, cemento savybės gali įvairiai kisti [13]. Pucolaninių medžiagų sąveika su cementu gali būti reiškiamas cheminėmis reakcijomis:

- $\text{Cementas} + \text{H} \rightarrow \text{C-S-H} + \text{CH}$ ;
- $\text{Pucolanas} + \text{H} \rightarrow \text{suspensija}$ ;
- $\text{Pucolanas} + \text{CH} + \text{H} \rightarrow \text{C-S-H} + \text{C-A-H}$  (cementuojančių savybių turintys produktai).

Dėl vykstančios pucolaninės reakcijos tarp  $\text{Ca}^{2+}$  ir aktyvių pucolano komponentų bei mažesnio cemento kiekio sistemoje, kalcio jonų koncentracija tokiuose cementuose yra mažesnė nei gryno cemento [14]. Pucolanų įtaka cemento hidratacijai ir kietėjimui apibūdinama šiomis jų savybėmis [15, 16]:

1. Pucolanai sumažina vandens pralaidumą, tokiu būdu užkertą kelią vandens patekimui ir šarminių metalų bei hidroksilo jonų pernešimui;
2. Pucolanai padidina stiprumą, todėl cemento akmuo yra atsparesnis pleišėjimui ir mažiau plečiasi kietėdamas;
3. Pakeičiant dalį cemento pucolanine medžiaga, turinčia mažiau šarminių metalų jonų, mažėja bendras šarmų kiekis sistemoje;
4. Pucolanams reaguojant su  $\text{Ca(OH)}_2$  susidaro kalcio hidrosilikatai su mažesniu  $\text{CaO/SiO}_2$  santykiu.

## 1.5 Mikroužpildai

Mikroužpildai – tai smulkiadisversės medžiagos, kurių dalelių smulkumas artimas rišamosios medžiagos dalelių smulkumui. Užpildai, kurių dalelių skersmuo yra mažesnis už  $63 \mu\text{m}$ , gali būti priskiriami mikroužpildams. Mikroužpildai dedami į mišinius tam, kad būtų padidintas betono stiprumas, tankis, sumažintos cemento sąnaudos. Smulkiadisversės dalelės cemento struktūroje išsidėsto tankiausios sanglaudos principu. Todėl mikroužpildai efektyviai sumažina cemento poringumą, o tai lemia ir padidėjusį gaminio stiprumą [17]. Mikroužpildų poveikį daugiausia lemia dalelių forma, dalelių pasiskirstymas pagal dydį ir savitojo paviršiaus plotas.

Mikroužpildus pagal stambumą ir jų įtaką betono mišinių savybėms galima skirstyti į kelias grupes:

1. Stambūs mikroužpildai – tai mikroužpildai, kurių dalelės stambesnės nei cemento, tačiau dalelių skersmuo neviršija  $63 \mu\text{m}$ .

2. Vidutinio stambumo mikroužpildų dalelių skersmuo yra artimas cemento dalelių skersmeniui. Šio stambumo mikroužpildai dažniausiai yra naudojami žemų ir vidutinių klasių betonuose, norint padidinti cemento tešlos kiekį ir pagerinti cemento granulimetrinę sudėtį.

3. Smulkūs mikroužpildai, tai tokie, kurių dalelės yra mažesnės nei cemento ir lengvai įsiterpia tarp cemento grūdelių.

Pagal aktyvumą mikroužpildai gali būti chemiškai aktyvūs, inertiniai ir latentiniai. Šiuo metu daugiausia dėmesio skiriama aktyvių mikroužpildų panaudojimui cementinėse sistemose.

## 1.6 Cemento su mikroužpildais hidratacija ir kietėjimas

Skirtingo aktyvumo mikroužpildai skirtingai veikia cemento hidrataciją bei kietėjimą. Bendru atveju, mikroužpildai daugiausia įtakos daro cemento granulimetrinės sudėties gerinimui, t.y., įsiterpdami tarp didesnių cemento dalelių užpildo ertmes, į kurias nebegali prasiskverbti vanduo. Tokiu atveju yra užkertamas kelias cemento akmens stiprumo mažėjimui hidratacijos metu.

Aktyvių mikroužpildų įtaka hidratacijai bei kietėjimui priklauso nuo priedo dispersiškumo. Kuo didesnis šių priedų dispersiškumas, tuo jie reakcingesni, t. y., tuo aktyviau sąveikauja su cemento akmenyje susidariusiu  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Kadangi chemiškai reaguoja tik paviršinė aktyviųjų priedų dalis, sumalus ir padidinus priedo savitąjį paviršiaus plotą, žymiai pagerėja cemento mikrostruktūra [18]. Aktyvių mikroužpildų privalumas toks, kad jie ne tik užpildo ertmes tarp cemento dalelių, bet bėgant laikui chemiškai reaguoja pasigaminant papildomiems cemento hidratams, o vandeniui jungiantis su jų reakcijų produktais sumažėja matricos poringumas [17].

Inertiniai mikroužpildai, kuriems priskiriami dolomitas, granitas, maltas smėlis, pigmentai ir įvairios dispersinės medžiagos, dažniausiai visai nereaguoja su cementu arba jų sąveika yra minimali ir nepastebima.

Latentiniai mikroužpildai turi paslėptų reikalingų sužadinimo, rišimosi savybių.

Įvairių tyrimų rezultatai [19] patvirtina, kad cemento su mikroužpildais mišinys gali būti interpretuojamas kaip mažesnio aktyvumo portlandcementis. Jo aktyvumas mažėja proporcingai mikroužpildų kiekiui. Atsižvelgiant į kitus mokslinius tyrimus [20], mikroužpildų priedas žemų ir vidutinių markių betonuose pagerina užpildų granulimetrinę sudėtį.

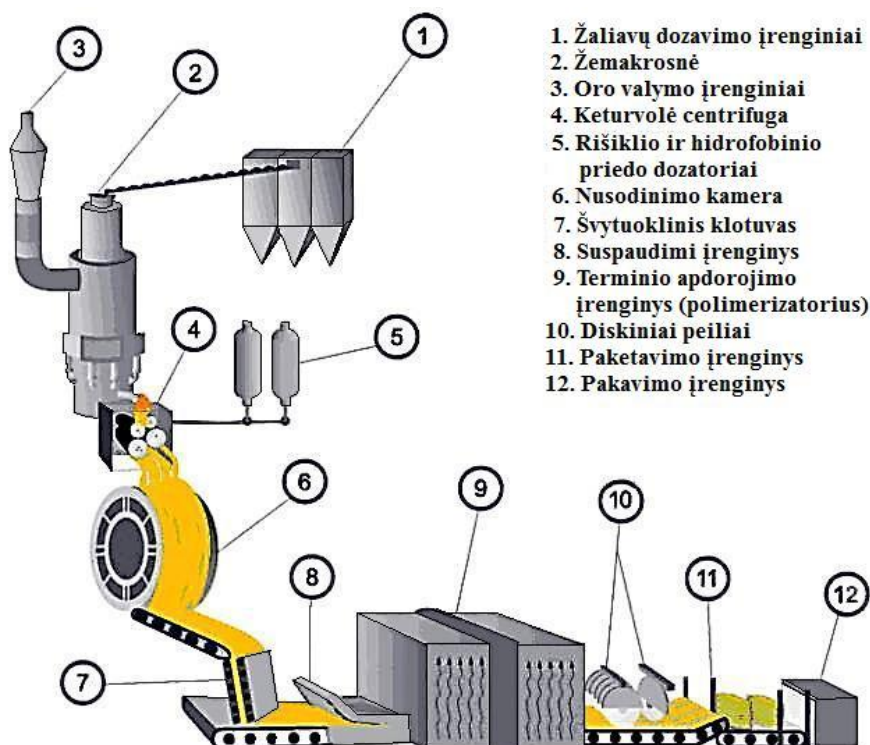
Cemento pakeitimas įvairiais mikroužpildais sumažina hidratacijos šilumos išsiskyrimą [21]. Tai lemia mažesnis cemento kiekis, dalyvaujantis hidratacijos reakcijose. Tačiau dėl tuo pačiu metu vykstančių pucolaninių ir hidratacijos reakcijų didesnis hidratacijos šilumos kiekis išsiskiria cemento su mikroužpildais tešloje, negu tešloje be mikroužpildų [22].

## 1.7 SiO<sub>2</sub> gausių technogeninių atliekų panaudojimas cementinėse sistemose

Viena pagrindinių ir plačiausiai naudojamų technogeninių atliekų yra silicio mikrodulkės. Silicio mikrodulkės daugiausia sudarytos iš amorfinio SiO<sub>2</sub> sferinių dalelių, kurios yra mažesnės nei 10<sup>-6</sup> m. Ši medžiaga yra pramoninio silicio ir ferosilicio lydymo šalutinis produktas. Silicio mikrodulkės pasižymi itin dideliu pucolaniniu aktyvumu. Mikrosilika dažniausiai naudojama kartu su plastikliais arba superplastikliais [23].

Taip pat gausiai naudojamos atliekos yra įvairių žaliavų (anglies, biokuro ir kt.) degimo metu susidarantys pelenai. Pelenai išmetamųjų dujų yra pernešami iš degimo zonos į šilumokaitį ir surenkami mechaniniais arba elektrostatiniais separatoriais [24]. Hidratuojantis cementui su lakiųjų pelenų priedu, išsiskiria mažesnis šilumos kiekis. Tokių bandinių stiprumas yra didesnis nei bandinių be priedo. Tačiau šlakai ir pelenai yra blogesni mineraliniai priedai, nes juose yra likę nesudegusio kuro.

Kita iš SiO<sub>2</sub> gausių technogeninių atliekų yra mineralinės akmens vatos gamybos atlieka – dulkės. Ši atlieka susidaro viename iš pradinių mineralinės vatos gamybos etapų – žaliavų įkrovos lydymo metu [25]. Įkrovą dažniausiai sudaro du komponentai: rūgštinis (bazaltas), kurio pagrindinę dalį sudaro SiO<sub>2</sub> bei Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ir bazinis (dolomitas), turintis daug MgO ir CaO.



2 pav. Akmens vatos gamybos technologinė schema

Gabalinė žaliava paduodama per angą į lydžiosios (žr. 2 pav. 2), kurios apatinėje dalyje įrengtas degiklis. Besilydanti įkrova slenka žemyn ir vis labiau kaista, o susiformavęs lydidas

kaupiamas žaizdre. Viršutinėje lydkrosnės dalyje įmontuotas dūmtraukis, iš jo dūmai nukreipiami į oro valymo įrenginius (žr. 2 pav. 3), kuriuose yra surenkamos mineralinės vatos lydkrosnės dulkės [26].

Ši atlieka dar yra labai mažai tirta. Buvo nustatyta [27], kad dulkių priedo cheminė sudėtis bei smulkumas (~50 % dalelių 0,1 μm – 10 μm dydžio bei nano dydžio dalelės) turi įtakos cemento tešlos konsistencijai bei portlandcemenčio hidratacijos procesui. Šis priedas taip pat padidina pradinį cemento stiprumą [27].

## 1.8 Cemento korozija

Cemento akmens irimas veikiant cheminiams ir fizikiniams veiksniams dažnai vadinamas cemento akmens korozija.

Cheminę koroziją sukelia cheminės reakcijos tarp hidratuoto portlandcemenčio junginių ir vandenyje ar ore esančių cheminių junginių. Cheminė korozija gali būti:

- 1) korozija, kai iš cemento akmens išplaunamos tirpiosios medžiagos;
- 2) karbonatinė korozija;
- 3) rūgštinė korozija;
- 4) sulfatinė korozija;
- 5) magnezinė korozija;
- 6) silikatinė korozija.

Dažnai cemento korozija vyksta kompleksiskai – vienu metu kelių rūšių.

Korozija, kai išplaunamos tirpiosios medžiagos atsiranda todėl, kad vandenyje tirpsta CH, kuris yra sukietėjusiam cemente kaip kalcio silikatų hidrolizės produktas bei susidariusių hidratų hidrolizės produktas.  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  tirpsta vandenyje ir yra išplaunamas. Hidrolizė vyksta toliau, nes hidratai gali egzistuoti nesuirę tik tada, kai terpėje yra tam tikra CH koncentracija.

Vandenyje ištirpęs  $\text{CO}_2$  gali būti karbonatinės korozijos priežastis. Tai priklauso nuo vandenyje ištirpusios anglirūgštės kiekio [28].

Rūgštinė korozija vyksta dėl neorganinių ir organinių rūgščių reakcijos su kalcio hidroksidu arba kitais cemento akmens hidratais. Reakcijų metu susidaro tirpios kalcio druskos ir nerišlios  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  masės. Šio tipo koroziją sukelia ne tik rūgštys, bet ir tos druskos, pavyzdžiui,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $(\text{NH}_4)\text{SO}_4$ ,  $\text{FeCl}_3$ , kurioms hidrolizuojantis susidaro stiprios rūgštys [28].

Magnezinę koroziją sukelia vandenyje esantys magnio jonai, kai jų koncentracija didesnė kaip 500 mg/l. Ji gali būti dvejopa: grynai magnezinė, kai cemento akmenį veikia tik magnio jonai, ir sulfatinė – magnezinė, kai kartu veikia  $\text{Mg}^{2+}$  ir  $\text{SO}_4^{2-}$  jonai. Pirmuoju atveju magnio druskoms reaguojant su CH susidaro tirpios druskos ir nerišlus  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ :





Antruoju atveju, susidaro ne tik nerišlus  $Mg(OH)_2$ , bet ir gipsas:



Gipsas gali sudaryti etringitą arba sukelti gipsinę koroziją.

Silikatinės korozijos priežastis yra padidintas šarmų kiekis portlandcemente ir opalinio  $SiO_2$  gabaliukai betono užpilduose. Tokia betono korozija išryškėja gaminių paviršiuje, kuriame esantys opalinių užpildų gabaliukai yra išstumiami iš paviršiaus sluoksniu. Valstybių standartai riboja šarminių metalų oksidų kiekį (išreikštą  $Na_2O$  ekvivalentu) portlandcemente iki 0,6 – 0,8 % [2].

Sulfatinę koroziją sukelia vandenyje esantys  $SO_4^{2-}$  jonai, jeigu jų yra daugiau kaip 250 mg/l. Sulfatinė korozija būna trejopa:

- sulfoaluminatinė;
- sulfoaluminatinė-gipsinė;
- gipsinė.

Sulfoaluminatinė korozija vyksta, kai vandenyje  $SO_4^{2-}$  yra 250 – 1000 mg/l, nes tada sulfatai reaguoja su sukietėjusiu cimente esančiu kalcio hidroaluminatu ir sudaro etringitą [2]:



Gipsas, prisijungdamas prie kietosios būsenos  $C_3AH_6$ , padidina jo tūrį 7,5 kartų ir sudaro milžinišką slėgį cemento akmenų viduje ir cemento akmuo pradeda irti. Sulfoaluminatinė-gipsinė korozija vyksta, kai sulfatų jonų koncentracija siekia 1000 mg/l. Tada akmenis porose, be etringito, išsikristalina dar ir gipsas ( $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ) [2]:



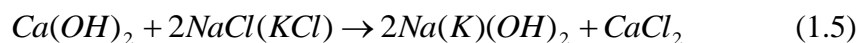
Sulfatinė korozija veikia dvejopu mechanizmu. Pirmu atveju, kai sulfato jonai jau yra cemento akmenyje, tada pagrindinis cemento akmenį ardantis junginys yra antrinis etringitas, o pats procesas vadinamas uždelstojo etringito susidarymu [29]. Kitu atveju, sulfato jonai patenka iš aplinkos ir reaguoja su sukietėjusio cemento akmenų produktais. Priklausomai nuo sąlygų susidaro gipsas, etringitas, taumasitas. Šis procesas vadinamas išorine sulfatine korozija [11].

Tiek sulfatinės korozijos paveiktuose, tiek vandenyje hidratuotų portlandcemenčio gaminiuose yra randamas etringitas. Tai įprastinis cemento hidratacijos produktas, randamas neribotą laiką daugelio cementų akmenyje [30]. Maži, adatėlių formos, etringito kristalai yra linę kristalizuotis visuose galimuose plyšiuose ir tuštumose. Žalingas etringito poveikis pasireiškia tuomet, kai šis junginys susidaro jau sukietėjusiu cimente [11].

## 1.9 Chloridų poveikis cemento hidratacijai

Cemento akmenis mineralai yra stabilūs esant didelėms  $\text{Ca}^{2+}$  ir  $\text{OH}^-$  jonų koncentracijoms, o tirpalas porose yra persotintas cemento mineralų hidratų. Chloridų jonams įsiskverbus į cemento struktūrą, mažėja pH, dėl to didėja hidratų tirpumas, jie skyla ir atpalaiduoja  $\text{OH}^-$  jonus.

Chloridų įtaka cemento hidratacijai gali būti paaiškinama Friedelio druskos ( $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) susidarymu. Ši druska susiformuoja reaguojant  $\text{Cl}^-$  jonams su kalcio aliuminatu. Reakcijos mechanizmas gali būti aprašomas dviem etapais:



Friedelio druskos formavimosi metu yra sunaudojama dalis portlandito [31-33], o sumažėjęs rišamosios medžiagos (portlandito) kiekis turi įtakos bandinių stiprumui.

Chloridai yra vieni agresyviausių, koroziją sukeliančių medžiagų. Tai lemia mažas chloridų tirpalų pH. Jų įtaka cemento akmeniui korozijai yra aprašoma trimis mechanizmais [34]:

1) rūgštinės korozijos mechanizmas – tirpsta  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ir vyksta dekalifikacija (skyla kalcio hidrosilikatai);

2) besiplečiančių naujų junginių susidarymas – susidaro  $\text{CaCl}_2$  ir  $\text{MgCl}_2$ ;

3) osmosinio slėgio didėjimas kietėjančioje sistemoje.

Didėjant chloridų jonų koncentracijai, didėja ir sulfatinės korozijos greitis bei susidarančio etringito kiekis. Literatūroje [35] yra pateikiami keli galimi mechanizmai:

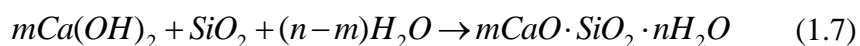
— esant mažai  $\text{Cl}^-$  jonų koncentracijai, C-S-H adsorbuoti  $\text{SO}_4^{2-}$  jonai sudaro etringitą ir monosulfatą.  $\text{Cl}^-$  jonai, reaguodami su monosulfatu, atpalaiduoja  $\text{SO}_4^{2-}$  jonus, kurie kartu  $\text{SO}_4^{2-}$  jonais iš C-S-H, sudaro antrinį etringitą.

— esant didelei  $\text{Cl}^-$  jonų koncentracijai,  $\text{Cl}^-$  jonai reaguoja ne tik su monosulfatu, bet ir su etringitu, sudarydami Friedelio druską ir gipsą.

Vykstant antrajam mechanizmui, bandiniai nesiplečia.

## 1.9 Cemento su pucolanų ir mikroužpildų priedu atsparumas sulfatinei korozijai

Norint apsaugoti cemento gaminius nuo sulfatinės korozijos, reikia naudoti sulfatams atsparų cementą bei didesnio tankio cementą, nes pro tankų cemento akmenį sunkiau prasiskverbiam vanduo bei jame esantys jonai [36]. Cementai su pucolanų priedu yra atsparesni sulfatinei korozijai, juose CH yra surišamas į mažiau tirpius junginius [37]. Kietėjant pucolaniniam cementui, cemento akmenyje vietoj tirpesnio  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  susidaro mažiau tirpūs kalcio hidrosilikatai:



Tankesni cemento gaminiai gaunami tankinant betono mišinį mechaninėmis priemonėmis (vibruojant) arba į cementą pridedant pucolaninių mikroužpildų [38]. Jie, cemento akmenyje užpildydami ertmes tarp didesnių dalelių, neleidžia prasiskverbti vandeniui ir sutankina gaminį.

Atlikta literatūrinė analizė parodė, jog cemento hidratacijos procesai priklauso nuo daugelio veiksnių. Norint medžiagą panaudoti kaip priedą cementui, reikia įvertinti jo įtaką cemento hidratacijai, kietėjimui ir ilgaamžiškumui. Siekiant panaudoti pramonines atliekas kaip priedą cementui, būtina iširti jų cheminę sudėtį, granulometriją ir įvertinus rezultatus parinkti tinkamą apdorojimo būdą.

## 2. Tyrimų metodai ir naudotos medžiagos

### 2.1 Naudotos medžiagos

1. Mineralinės vatos gamybos atlieka – dulkės, gautos žaliavų įkrovos lydymo metu (nusodinamos oro valymo įrenginių filtruose). Dulkių cheminė sudėtis, pateikta 2.1 lentelėje.

**2.1 lentelė.** Mineralinės vatos gamybos dulkių cheminė sudėtis

Komponentas	Kiekis, masės %
SiO <sub>2</sub>	27,04
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,31
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,03
CaO	9,57
MgO	5,85
K <sub>2</sub> O	5,45
Na <sub>2</sub> O	3,43
SO <sub>3</sub>	5,05
Cl	4,95
Kaitmenys	24,17

2. Portlandcementis CEM I 42,5 R (AB „Akmenės cementas“);  $S_{pav}=350 \text{ m}^2/\text{kg}$ . Mineralinė sudėtis: 52,97 %  $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ; 19,61 %  $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ; 9,16 %  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 9,74 %  $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; 5,37 %  $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Naudoto portlandcemenčio cheminė sudėtis pateikiama 2.2 lentelėje.

**2.2 lentelė.** Portlandcemenčio CEM I 42,5 R cheminė sudėtis

Komponentas	Kiekis, masės %
SiO <sub>2</sub>	19,52
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,03
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,05
CaO	61,39
MgO	3,93
K <sub>2</sub> O	1,06
Na <sub>2</sub> O	0,12
SO <sub>3</sub>	2,5
Cl	≤0,1

3. 5 % Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tirpalas, AgNO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>, NaCl, NaHCO<sub>3</sub>, HCl, CaCO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Trilonas B.

### 2.2 Tyrimų metodai

Bandiniai (30x30x30 mm) buvo suformuoti iš gryno portlandcemenčio bei dalį jo pakeitus skirtingu maltų dulkių arba kompleksinio priedo kiekiu (5, 15, 20 %). Visi suformuoti bandiniai buvo kietinti 100 % sant. oro drėgmėje 20 °C temperatūroje 24 h. Išimti iš formų bandiniai palikti

hidratuotis 7, 28, 90 parų. Dalis bandinių po 28 parų buvo perkelti į 5 % Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tirpalą ir laikyti jame 9 mėnesius 20 °C temperatūroje.

### **2.2.1 Maltų dulkių paruošimas**

Dulkės buvo malamos vibraciniu diskiniu malūnu 800 rpm greičiu 12,5 min. iki savitojo paviršiaus  $S = 400 \text{ m}^2/\text{kg}$ .

### **2.2.2 Rentgeno spinduliuotės difrakcinė ir fluorescencinė analizė**

Mineralinė sudėtis buvo nustatyta naudojantis difraktometru *D8 Advance* (Bruker'io AXS, Karlsruhe, Vokietija), CuK<sub>α</sub> spinduliuotė, grafito monochromatorius, detektoriaus judėjimo žingsnis – 0,02°, intensyvumo matavimo trukmė žingsnyje – 0,5 s, anodinė įtampa  $U_a = 40 \text{ kV}$ , srovės stiprumas  $I = 40 \text{ mA}$ . Žaliavų cheminei sudėčiai nustatyti rentgeno fluorescencinės analizės metodu buvo naudotas spektrometras *S4 Explorer*, CuK<sub>α</sub> spinduliuotė, anodinė įtampa  $U_a = 20 \text{ kV}$ , srovės stiprumas  $I = 5 \text{ mA}$ . Matavimo paklaida ne mažiau 0,01 % (su standartais).

### **2.2.3 Sietinė analizė**

Sietinė analizė atlikta naudojant Haver EML Digital Plus sietų kratytuvą su 5, 2, 1.6, 1, 0.5, 0.315, 0.2, 0.16, 0.08 mm dydžio sietų rinkiniu. Bandinio masė 300 g, sijojimo trukmė 15 min, virpesių dažnio amplitudė – 1,5.

### **2.2.4 Dalelių dydis ir jų pasiskirstymas**

Maltų dulkių dalelių dydis ir pasiskirstymas nustatytas lazeriniu granulometru *CILAS 1090 LD* 0,1–500 μm intervale. Dalelės disperguotos 5000 mb suspausto oro srautu, o kietos medžiagos kiekis oro sraute 12–15 %. Matavimo trukmė 15 s.

### **2.2.5 Pucolaninio aktyvumo nustatymas**

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

### 2.2.6 Hidraulinio aktyvumo nustatymas

Į polietileninį indą su 100 ml  $40 \pm 0,5$  °C temperatūros distiliuotu vandeniu suberiama  $20 \pm 0,01$  g tiriamo cemento. Sandariai uždarytame inde cementas  $\sim 20$  s maišomas sukamais judesiais ir statomas į  $40 \pm 0,5$  °C temperatūros termostatą. Po 8 parų suspensija nufiltruojama per Biuchnerio piltuvą, o filtratas sandariai uždaromas ir leidžiama atvėsti iki kambario temperatūros. Hidroksilo jonų kiekiui nustatyti 50 ml filtrato supilama į 250 ml talpos kūginę kolbutę, pridedama 5 lašai metiloranžo indikatorius ir titruojama 0,1 mol/l HCl. Titravimas baigiamas, kai geltona tirpalo spalva pasikeičia į oranžinę. Kalcio oksido koncentracijai nustatyti į hidroksilo jonų nustatymui naudotą tirpalą pridedama 5 ml NaOH tirpalo (filtrato pH $\approx$ 12,5), 0,1 g mureksido indikatorius ir titruojama 0,03 mol/l tritonu B, kol raudona tirpalo spalva pasikeičia į violetinę. Perkėlus OH<sup>-</sup> ir CaO koncentracijų reikšmes į grafiką, gaunamas taškas. Cementas atitinka hidrauliškumo reikalavimą, kai grafike taškas yra žemiau kreivės, vaizduojančios CaO prisotinimo koncentraciją.

### 2.2.7 Vienalaikė terminė analizė

Vienalaikė terminė analizė (VTA) atlikta *Linseis STA PT1000* terminiu analizatoriumi. DSK parametrai: temperatūros didinimo greitis – 15 °C/min, temperatūros intervalas – 37-750 °C, etalonas – tuščias Pt tiglis, atmosfera krosnyje – oras.

### 2.2.9 Mikrokolorimetrinė analizė

Hidratacijos metu iš bandinių išsiskyręs šilumos srautas (W/g) ir kiekis (J/g) išmatuotas TAM AIR III aparatu. Eksperimentai vykdyti stiklinėse ampulėse (20 ml), kurios kartu su 3 g sausų medžiagų buvo patalpintos į TAM AIR III aparatą. Nusistovėjus izoterminėms sąlygoms  $25 \pm 0,1$  °C temperatūroje, į ampulę buvo supilta 1,5 g distiliuoto vandens ir gauta suspensija intensyviai maišoma 20 s (maišymo dažnis 2–3 s<sup>-1</sup>). Matavimas vykdytas 72 h, matavimų paklaida < 0,03 W/g.

### 2.2.9 Infraraudonojo spektro molekulinė absorbcinė analizė (FT-IR)

FR-IR spektrinė analizė atlikta spektrometru *Perkin Elmer FT-IR System*. Analizei naudota vakuuminė presformoje supresuota tabletė iš 1 mg tiriamos medžiagos, sumaišytos su 200 mg KBr. Tirta infraraudonojo spektro pagrindiniame diapazone nuo 4000 iki 400 cm<sup>-1</sup>. Matavimo tikslumas  $\pm 0,01$  cm<sup>-1</sup>.

### 2.3 Stiprio gniuždant nustatymas

Po atitinkamos hidratacijos ir kietėjimo trukmės nustatytas bandinių stipris gniuždant (gniuždymo greitis – 1,5 kN/s), po to bandiniai sutrupinti žiauniniu trupintuvu ir sumalti vibraciniame diskiniame malūne (4 min, 800 rpm). Sustabdžius hidratacijos procesą acetonu, bandiniai džiovinti 24 h  $65 \pm 5$  °C temperatūroje.

### 2.3.1 Cl<sup>-</sup> jonų nustatymas Mohr`o metodu

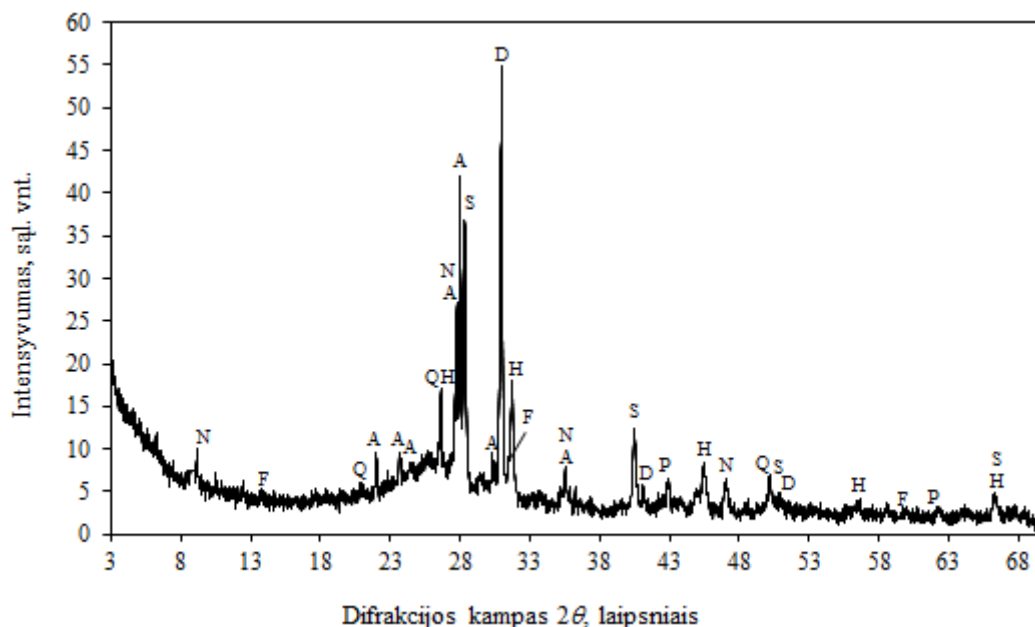
0,2500±0,0001 g tiriamo bandinio užpilama 100 ml distiliuoto vandens ir pridedama NaHCO<sub>3</sub> iki burbuliukų išsiskyrimo pabaigos. Indikatoriumi naudotas 5 % K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> tirpalas (2 ml). Chloro jonai nutitruojami 0,1 mol/l AgNO<sub>3</sub> tirpalu iki atsiranda nekintanti raudona spalva (Ag<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), o jonų koncentracija apskaičiuojama pagal metodikoje pateiktas formules.

### 3. Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas

#### 3.1 Mineralinės akmens vatos gamybos atlieka – dulkės

Akmens vata yra gaminama iš bazalto uolienos. Kad pluoštas būtų lankstesnis ir netrupėtų, pridedama dolomito, taip pat gali būti pridedama ir kitų priedų. Gamybos metu be pagrindinio produkto, gaunamos kelių rūšių atliekos. Vienos iš jų – dulkės – yra surenkamos oro filtruose, esančiuose ties žaliavų įkrovos padavimo anga.

Atlikus dulkių rentgeno spinduliuotės difrakcinę analizę (RSDA) (žr. 3.1 pav.), buvo nustatytos didelio intensyvumo smailės, kurių tarpplokštuminiai atstumai  $d = 0,288; 0,219; 0,201; 0,180; 0,178$  nm. Jos priskiriamos vienai iš pagrindinių mineralinės vatos gamybos žaliavų – dolomitui. Taip pat RSDA kreivėje identifikuotos smailės, priklausančios albitui ( $d = 0,403; 0,321; 0,320; 0,317$  nm), paragonitui ( $d = 0,963; 0,320; 0,302; 0,252$  nm), kvarcui ( $d = 0,425; 0,344; 0,181$  nm), periklazui ( $d = 0,210; 0,148$  nm). Difrakcinio kampo srityje nuo  $18^\circ$  iki  $29^\circ$  pastebimas linkis, būdingas amorfinėms medžiagoms. Šioje srityje esančios intensyvios albito bei paragonito smailės dengia pagrindines geležies sulfitą charakterizuojančias smailes ( $d = 0,319; 0,318$  nm). RSDA kreivėje identifikuotos geležies sulfitui būdingos kreivės, kurių tarpplokštuminiai atstumai  $d = 0,636; 0,285; 0,240; 0,212; 0,154$  nm. Dulkių sudėtyje taip pat aptikta chloro junginių, tokių kaip halitas ( $d = 0,326; 0,282; 0,199; 0,163$  nm) ir silvitas ( $d = 0,314; 0,222; 0,181$  nm).

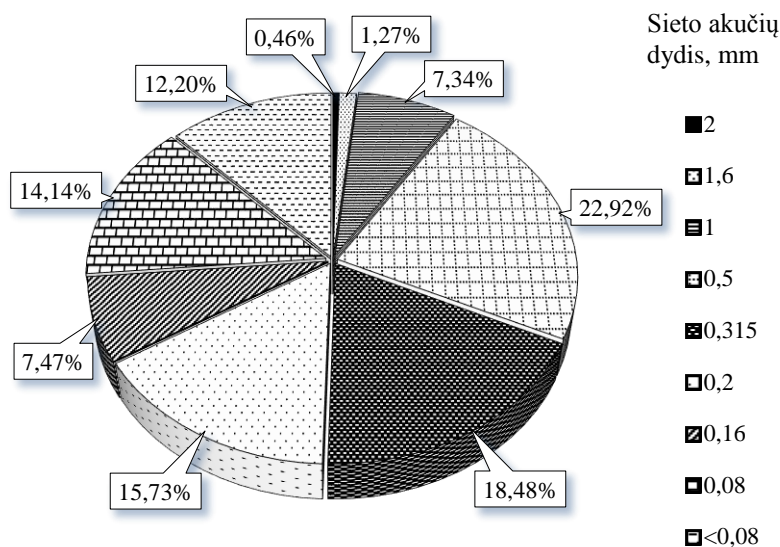


**3.1 pav.** Dulkių rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės kreivė. Žymenys: A – albitas; D – dolomitas; F – geležies sulfitas; H – halitas; N – paragonitas; P – periklazas; Q – kvarcas; S – silvitas.



Norint šią atlieką panaudoti kaip priedą cementui, reikia ištirti ne tik mineralinę jų sudėtį, bet ir žinoti dulkių granulometriją.

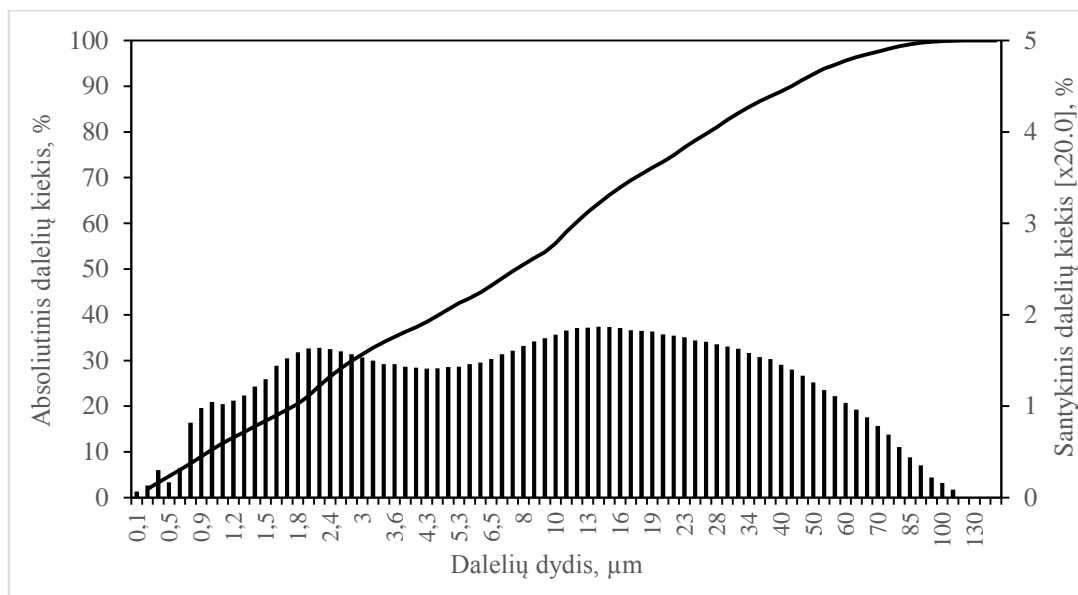
Dulkių sietinė analizė parodė, jog medžiaga nėra homogeniška, o dalelių dydis kinta nuo <math><0,08</math> iki 2 mm. Vyrauja dalelės, kurių skersmuo didesnis kaip 0,5 mm (22,92 %), taip pat didelę dalį sudaro 0,315 mm (18,48 %) skersmens dalelės. Smulkiusia frakcija (<math>< 0,08</math> mm) sudaro 12,20 %, o stambiausių dalelių (<math>1 < d > 2</math> mm) yra 9,07 %.



**3.2 pav.** Dulkių sietinė analizė

Norint dulkių priedą panaudoti kaip mikroužpildą, reikia jį sumalti iki reikiamo dalelių dydžio, t. y. daugiau kaip 70 % medžiagos turi praeiti pro 63  $\mu\text{m}$  sietą. Naudojant vibracinį diskiniį malūną, tiriamosios dulkės buvo sumaltos iki reikiamos granulometrijos. Malama buvo skirtingais parametrais, nustatant optimaliausią malimo trukmę bei greitį. Kiekvienam bandymui buvo sumalama 120 g dulkių. Ketvirčiuojant sumaltą mėginį, frakcionavimui 63  $\mu\text{m}$  sietė paimama 15 g tiriamosios medžiagos. Nustatyta, jog priedas atitiko mikroužpildui keliamus granulometrijos reikalavimus, kai malimo trukmė buvo 12,5 min, o apsisukimų greitis 800 rpm.

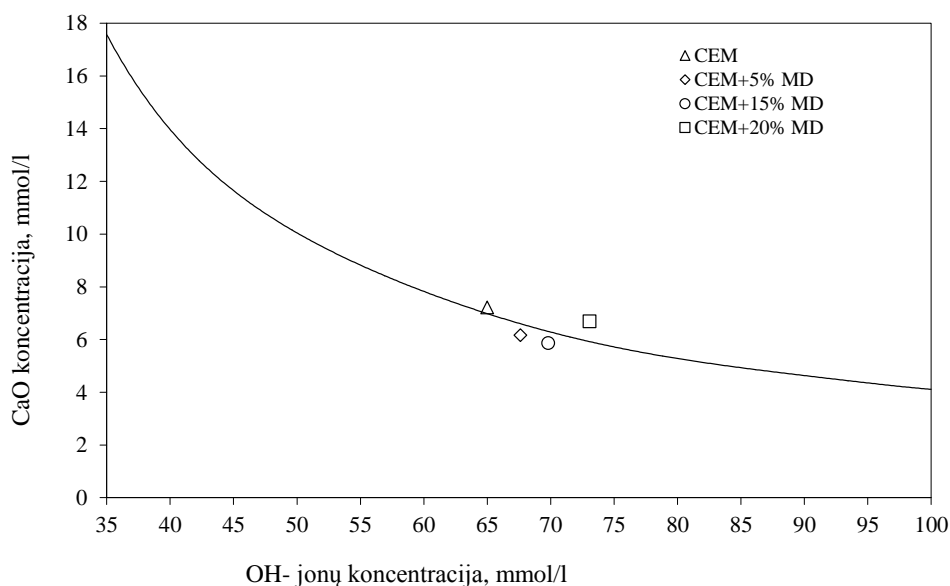
Nustačius maltų dulkių (MD) dalelių dydžio pasiskirstymą (žr.3.3 pav.), matoma, jog sumalus dulkes daugiau kaip 90 % dalelių yra mažesnio nei 42  $\mu\text{m}$  skersmens. Dalelės, kurių skersmuo  $\leq 7,42 \mu\text{m}$ , sudaro 50 %. Mažiau nei dešimtadalis dalelių yra  $\leq 0,92 \mu\text{m}$  skersmens, o nustatytas savitasis paviršiaus plotas yra 400  $\text{m}^2/\text{kg}$ . Taigi, atsižvelgiant į dalelių dydžio pasiskirstymą, galime teigti, jog MD priedas gali būti naudojamas kaip mikroužpildas.



**3.3 pav.** Maltų dulkių dalelių pasiskirstymas

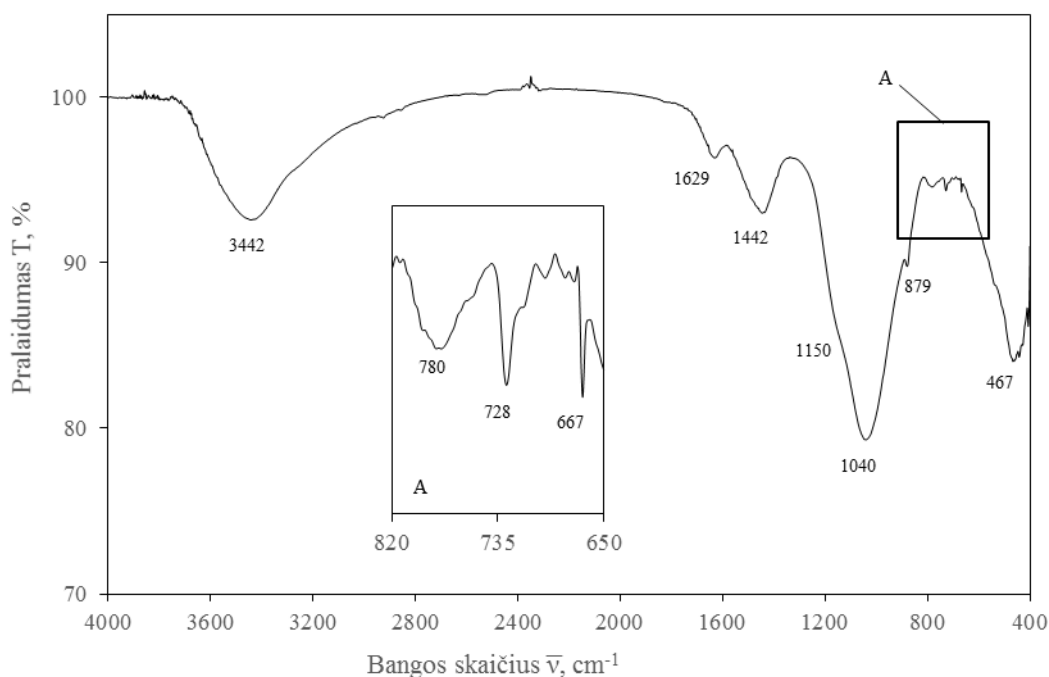
Medžiagos smulkinimo metu medžiaga tampa chemiškai aktyvesnė – amorfizuojasi kristalinės medžiagos paviršius, padidėja savitasis paviršiaus plotas. Atlikus pucolaninio aktyvumo tyrimą su MD, nustatyta, jog medžiaga nepasižymi stipriomis pucolaninėmis savybėmis. Pucolaninis dulkių aktyvumas siekia vos 63 mg CaO/g.

Hidraulinio cemento aktyvumo bandymas iš dalies patvirtina tai, jog priedas nėra pucolaninis. Tačiau hidraulinės cemento savybės kinta, keičiant priedo kiekį. Pateiktame grafike (žr. 3.4 pav.) matoma, kad cemento su 5 – 15 % priedo kiekiu hidraulinės savybės atitinka reikalavimus, tačiau gautosios reikšmės yra labai arti  $\text{Ca(OH)}_2$  tirpumo kreivės, tai rodo, kad priedas pasižymi silpnomis pucolaninėmis savybėmis. Esant didžiausiam MD kiekiui cemente (20 %) cementas nebeatitinka reikalavimų.



**3.4 pav.** Cemento su 0, 5, 15, 20 % priedo hidraulinio aktyvumo nustatymas

FT-IR dulkių analizės metu gauti rezultatai patvirtina RSDA gautus duomenis. FT-IR kreivėje užfiksuotos absorbcijos juostos 879, 1442  $\text{cm}^{-1}$  srityje yra priskiriamos  $\nu(\text{C}-\text{O}_3^{2-})$  virpesiams, kas patvirtina, jog tiriamosiose dulkėse yra dolomito. Deformaciniai Si-O-Si, O-Si-O ir valentiniai O-Si(Al)-O bei Si-Si ryšių virpesiai užfiksuoti, atitinkamai, 467, 667, 728 ir 780  $\text{cm}^{-1}$  spektro srityje. Absorbcijos juostos 667, 728  $\text{cm}^{-1}$  dažnių srityje apibūdina žaliavoje esantį albitą. Simetrinius valentinius Si-O-Si virpesius atitinkantis minimumas 780  $\text{cm}^{-1}$  spektro srityje būdingas kvarcui. Albitas bei paragonitas taip pat gali būti identifikuojami iš plačios absorbcijos juostos 1040  $\text{cm}^{-1}$  bei peties 1150  $\text{cm}^{-1}$  spektro srityje, kurie priskiriami junginių struktūroje vykstantiems Si(Al)-O ir Si-O ryšių virpesiams. FT-IR analizės kreivėje matoma kristaliniam vandeniui būdinga absorbcijos juosta 1629  $\text{cm}^{-1}$  dažnių srityje, kuri prisikirama  $\delta(\text{H}_2\text{O})$  virpesiams. Plati juosta 3442  $\text{cm}^{-1}$  spektro srityje charakterizuoja hidroksilo grupių, sujungtų tarpusavyje vandenilniais ryšiais, virpesius.



**3.5 pav.** Dulkių FT-IR analizės kreivė

Atsižvelgiant į gautus rezultatus, nutarta priedą naudoti kaip užpildą portlandcemenčiui. Nepaisant to, jog dulkės nepasižymi pucolaniškumu, teigiama priedo įtaka gali būti juntama naudojant jį kaip mikroužpildą. Tokiu atveju, cemento akmuo bus sutankinamas, sumažinama cemento korozijos rizika bei padidinamas bandinių stiprumas.

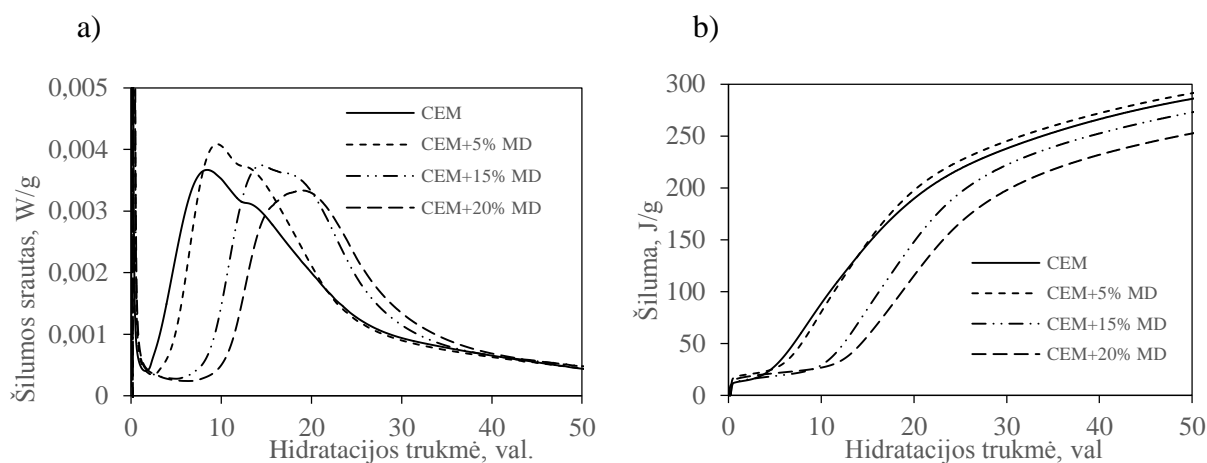
### 3.2 Dulkių įtaka portlandcemenčio hidratacijai ir kietėjimui

Norint įvertinti priedo įtaką pradinėi bandinių hidratacijai, buvo atlikta cemento ir cemento su skirtingu priedo kiekiu (5, 15, 20 %) mikrokalorimetrinė analizė. Buvo nustatytas bandinių hidratacijos metu išsiskyręs šilumos srautas (W/g) bei šilumos kiekis (J/g) (žr. 3.6 pav.).

Du intensyvūs šilumos išsiskyrimo maksimumai užfiksuoti bandinių hidratacijos metu išsiskyrusios šilumos srauto kreivėse (3.6 pav., a). Pirmasis yra susijęs su energingu šilumos išsiskyrimu dėl cemento miltelių drėkimo ir pradinės kinetinės reakcijos, kurios metu į tirpalą pereina  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{SiO}_4^{4-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  jonai, o antrasis – tai reakcija tarp gilesnių trikalcio silikato sluoksnių ir vandens. Antrajame šilumos išsiskyrimo maksimume esantis petis šiek tiek vėlesniu hidratacijos laikotarpiu yra susijęs su aluminatų hidratacijos reakcija ir etringito susidarymu.

Matoma, jog didėjant priedo kiekiui cemente, pailgėja bandinių hidratacijos indukcinis periodas. Cemento bandinyje be priedo indukcinis periodas trunka iki 50 min, tačiau bandiniuose su 5, 15 ir 20 % priedo, indukcinis periodas atitinkamai yra 2h 20min, 5h 58min, 8h 30min.

Maksimali trikalcio silikato hidratacijos šilumos srauto vertė CEM bandinyje pasiekta po 7h 30min. Bandiniuose su priedu – 5, 15 % - maksimali vertė pasiekta vėliau, atitinkamai, po 10h 20 min, 15h 25min. Bandinyje su 20 % priedo  $\text{C}_3\text{S}$  hidratacijos šilumos srautą apibūdina maksimumas po 16h 48min. Visuose bandiniuose (0, 5, 15, 20 %) praėjus, atitinkamai, 12h 12min, 13h 05min, 18h 05min, 20h 02min, stebimas antrasis šilumos srauto išsiskyrimo maksimumas, charakterizuojantis  $\text{C}_3\text{A}$  ir gipso sąveiką. Atsižvelgiant į abiejų šilumos srautų maksimumus, galima teigti, jog didėjant priedo kiekiui sutrumpėja trukmė tarp trikalcio silikato hidratacijos bei  $\text{C}_3\text{A}$  reakcijos su gipsu: cemento bandinyje – 5h 18min, su 5 % priedo – 3h 15min, su 15 % - 3h 20min. Reikia pažymėti, kad hidratacijos pagreitinimo periodas bandiniuose su priedu (išskyrus bandinį su 20 % MD) vyksta žymiai intensyviau nei gryno cemento bandiniuose, nes šių bandinių antrosios smailės intensyvumas yra didesnis. Taip pat pastebėta, jog visuose bandiniuose su maltų dulkių priedu iki 5 h hidratacijos (bandinyje su 5 % priedo – visą hidratacijos periodą) yra išskiriama daugiau šilumos nei portlandcemenčio bandinyje (žr. 3.6 pav., b). Remiantis tyrimo rezultatais, galima teigti, jog maltų dulkių priedas spartina cemento pradinę hidrataciją, tačiau prailgina indukcinį periodą. Dėl dulkių priedo išaugęs kristalizacijos centrų skaičius gali turi įtaką padidėjusiam hidratacijos šilumos kiekiui. Šis efektas prailgina indukcinį periodą [39]. Kita vertus, dulkėse esantis nemažas chloridų kiekis spartina ankstyvąją cemento hidrataciją [40].



**3.6 pav.** Cemento su MD priedu bandinių hydratacijos metu išsiskyrusios šilumos srauto (a) ir šilumos kiekio (b) kreivės

Įvertinus priedo įtaką pradinei cemento hydratacijai, buvo suformuoti bandiniai (30x30x30 mm) cementą keičiant skirtingu priedo kiekiu (0, 5, 15, 20 %), norint ištirti MD priedo įtaką cemento tolesnei hydratacijai ir kietėjimui.

Remiantis Lietuvos standarto LST EN 196-1÷3 keliamais reikalavimais, buvo nustatytas vandens ir kietų medžiagų santykis V/K, reikalingas normaliai tirštai cemento tešlai gauti. Pakeitus dalį cemento priedu, V/K santykis padidėja dėl galimų priedo dalelių absorbcinių savybių. Cemento su skirtingu priedo kiekiu V/K reikšmės pateiktos 3.1 lentelėje.

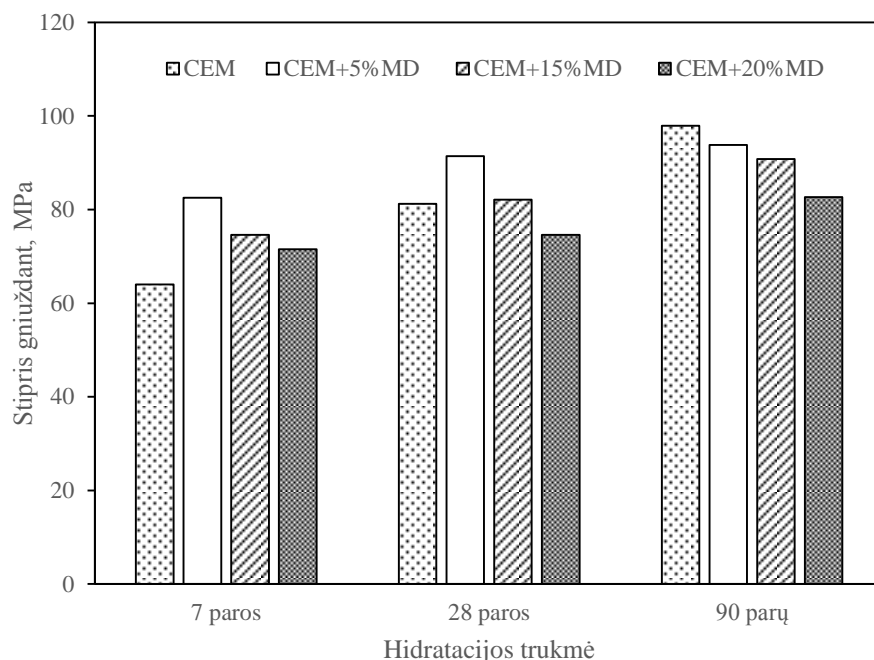
**3.1 lentelė.** Dulkių priedo įtaka normaliai tirštai tešlai (V/K)

Bandinys	V/K
CEM I	0,270
CEM+5% MD	0,285
CEM+15% MD	0,287
CEM+20% MD	0,288

Atlikus bandinių stiprio gniuždant tyrimus, matoma, jog MD priedas turi teigiamą įtaką portlandcemenčio bandinių stipriui gniuždant iki 28 parų kietėjimo (3.7 pav.). Po 7 parų hydratacijos vandenyje stipriausias yra bandinys su 5 % priedu. Bandiniai su 15 ir 20 % priedu taip pat pasižymi didesniu stipriu gniuždant nei bandinys be priedo. Po 28 parų hydratacijos tik bandinys su 20 % MD yra silpnesnis nei kontrolinis bandinys (81,25 MPa), o stipriausias išlieka bandinys su 5 % priedo (91,4 MPa). Ši tendencija dingsta po 90 parų. Tuomet visų bandinių su skirtingais priedų kiekiais stipris gniuždant yra mažesnis nei gryno portlandcemenčio bandinio.

Gauti duomenys rodo, kad ilgėjant hidratacijos trukmei, bandinių su priedu stipris gniuždant auga žymiai lėčiau, nei bandinio be priedų.

Siekiant išsiaiškinti tokio bandinių kietėjimo priežastis, buvo atlikta skirtingą trukmę kietėjusių bandinių RSDA analizė.



**3.7 pav.** Cemento bandinių su 0, 5, 15 ir 20 % MD priedo kiekiu stipris gniuždant po 7, 28 bei 90 parų hidratacijos.

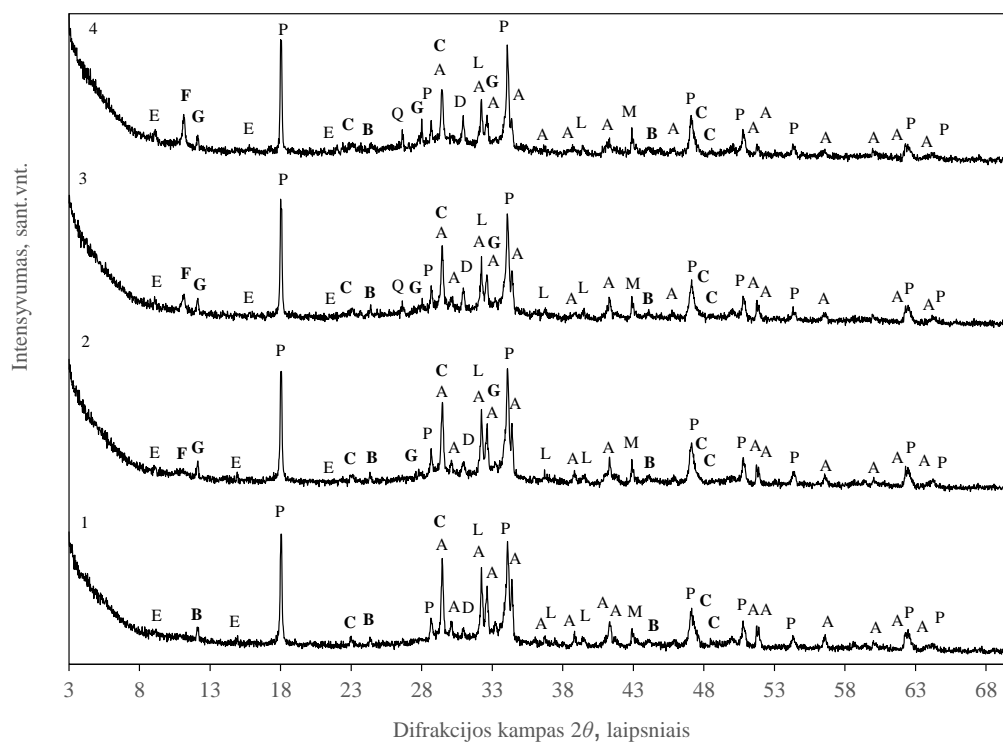
7, 28 bei 90 parų vandenyje hidratuotų bandinių rentgeno spinduliuotės difrakcinė analizė (žr. 3.8 pav., a, b, c) parodė, jog tiek bandiniuose be priedo, tiek esant skirtingam priedo kiekiui, susidarė įprastiniai cemento hidratai. Identifikuoti nehidratuoti mineralai – braunmilleritas ( $d = 0,727; 0,205$  nm), trikalčio silikatas – alitas ( $d = 0,304; 0,277; 0,260; 0,218$  nm), dikalcio silikatas – larnitas ( $d = 0,273; 0,278; 0,259$  nm). Didėjant priedo kiekiui cemente šių junginių smailių intensyvumai mažėja. Taip pat stebimos intensyvios portlanditui būdingos smailės ( $d = 0,492; 0,311; 0,263; 0,193$  nm), kurių intensyvumas nežymiai auga keičiant didesnę cemento dalį priedu bei ilgėjant hidratacijos trukmei nuo 7 iki 90 parų. 7 paras hidratuoto cemento su 5 % priedo kreivėje matomos nežymios aliumosilikato hidratui (gismondinui) būdingos smailės ( $d = 0,730; 0,333; 0,318; 0,269$  nm) (žr. 3.7 pav., a, 2 kr.). Smailių intensyvumas didėja proporcingai didėjant priedo kiekiui bei ilgėjant hidratacijos trukmei. Pastebima, jog cemento su 5, 15 ir 20 % priedo RSDA kreivėse matomas dolomitui būdingas intensyvumas ( $d = 0,288$  nm), kuris auga atitinkamai didėjant priedo kiekiui. Kvarcui esant vienai iš priedo sudėtinių dalių taip pat pastebimi jam būdingi difrakciniai atspindžiai ( $d = 0,428; 0,336; 0,167$  nm). Rentgenogramose stebimos smailės,

atitinkančios kalcito ( $\text{CaCO}_3$ ) difrakcinius maksimumus ( $d = 0,303; 0,228; 0,193$  nm), tai rodo, jog visos hidratacijos metu vyksta karbonizacijos procesai. Po 7, 28 bei 90 parų hidratacijos bandinių su MD priedu RSDA kreivėse nustatytos etringitui būdingos smailės ( $d = 0,972; 0,561$  nm).

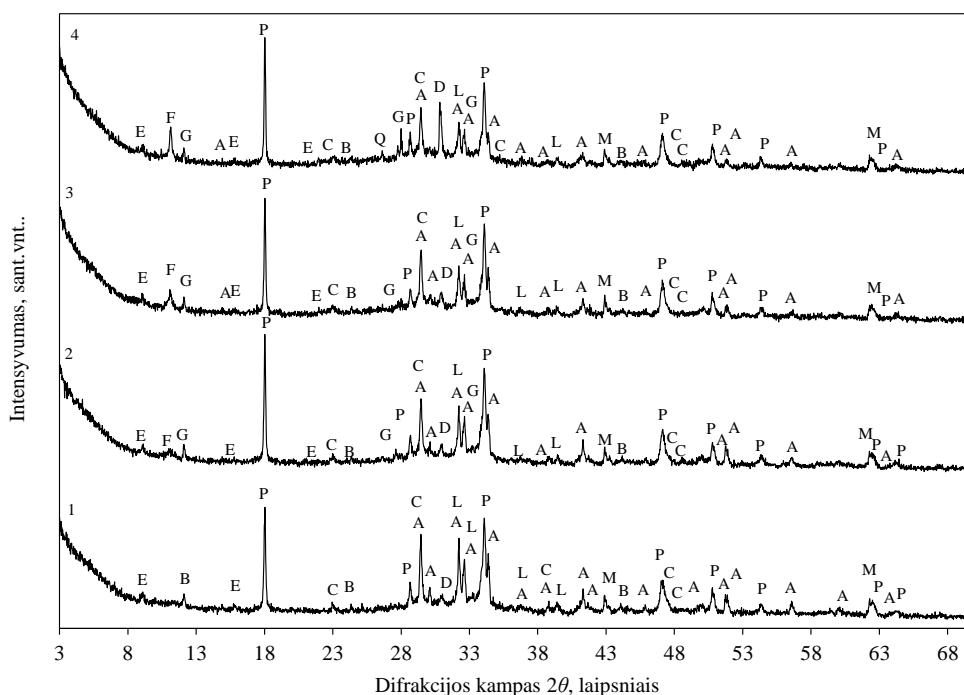
Jau po 7 parų hidratacijos išryškėjo, jog į cementą įmaišius priedo, formuojasi Friedelio druska. Jai būdingi difrakcijos maksimumai fiksuojami 7, 28 ir 90 parų RSDA analizės kreivėse ( $d = 0,789$  nm). Šio junginio smailių intensyvumas didėja, didėjant priedo kiekiui mišinyje ir ilgėjant bandinių hidratacijos trukmei. Friedelio druskos susidarymas yra susijęs su ženkliu  $\text{Cl}^-$  jonų kiekiu tiriamajame priede. Taigi, įprastinių cemento hidratų virsmas į neturintį rišamųjų savybių junginį (Friedelio druską) ir paaiškina anksčiau aptartą bandinių stiprio gniuždant augimo sulėtėjimą bandiniuose su MD priedu. Gauti rezultatai sutampa su kitų mokslininkų atliktais tyrimais [27, 28].

Iš kitos pusės, aptariant RSDA gautus rezultatus, galima teigti, jog tiriamasis priedas pasižymi klinkerio mineralų hidrataciją aktyvinančiomis savybėmis. Dėl šio priedo poveikio bandiniai, kuriuose jo yra 5, 15 ar 20 %, iki 28 parų hidratacijos pasižymi didesniu ar tokiu pat stipriu gniuždant kaip ir bandiniai be cemento.

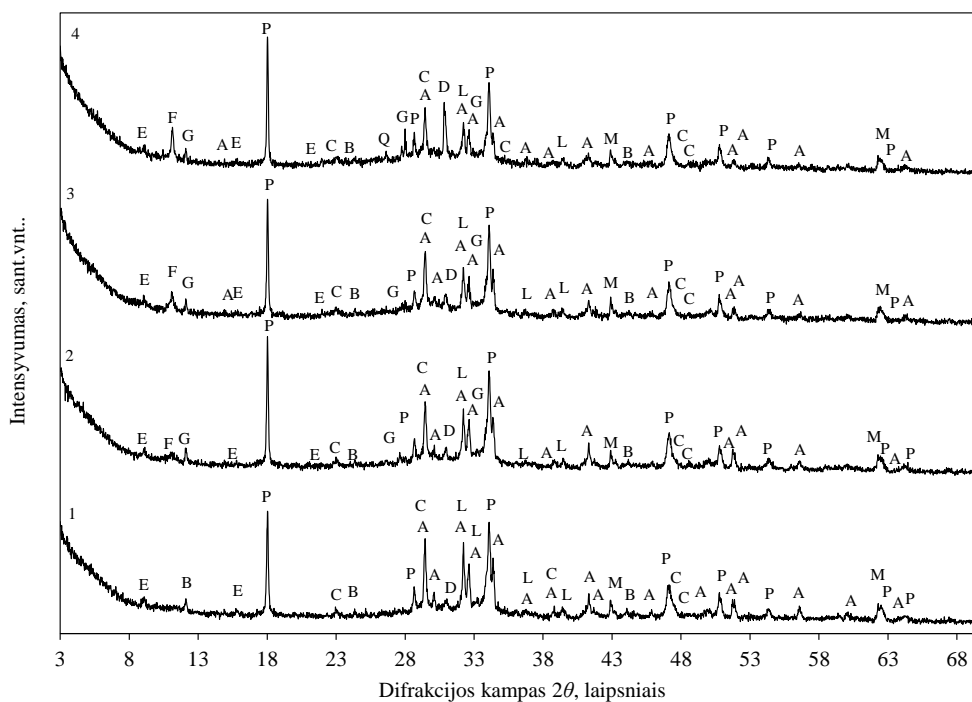
a)



b)



c)

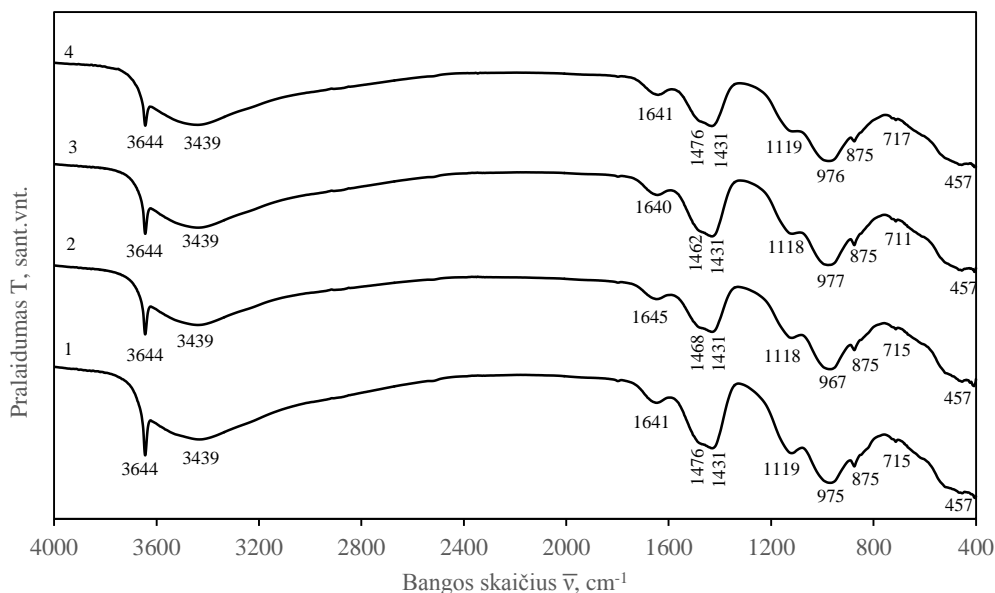


**3.7 pav.** Cemento bandinių su skirtingu maltų dulkių priedo kiekiu RSDA analizės kreivės po 7 (a), po 28 (b) ir po 90 (c) parų: 1 – bandinys be priedo, 2 – su 5 % priedo, 3 – su 15 % priedo, 4 – su 20 % priedo. Žymenys: A – alitas ( $C_3S$ ), B – braunmileritas ( $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ ), C – kalcitas ( $CaCO_3$ ), D – dolomitas ( $CaMg(CO_3)_2$ ), E – etringitas ( $Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12} \cdot 26H_2O$ ), F – Friedelio druska ( $Ca_2Al(OH)_6Cl(H_2O)_2$ ), G – gismondinas ( $CaAl_2Si_2O_8 \cdot 4H_2O$ ), L – larnitas ( $C_2S$ ), M – periklazas ( $MgO$ ), P – portlanditas ( $Ca(OH)_2$ ), Q – kvarcas ( $SiO_2$ ).

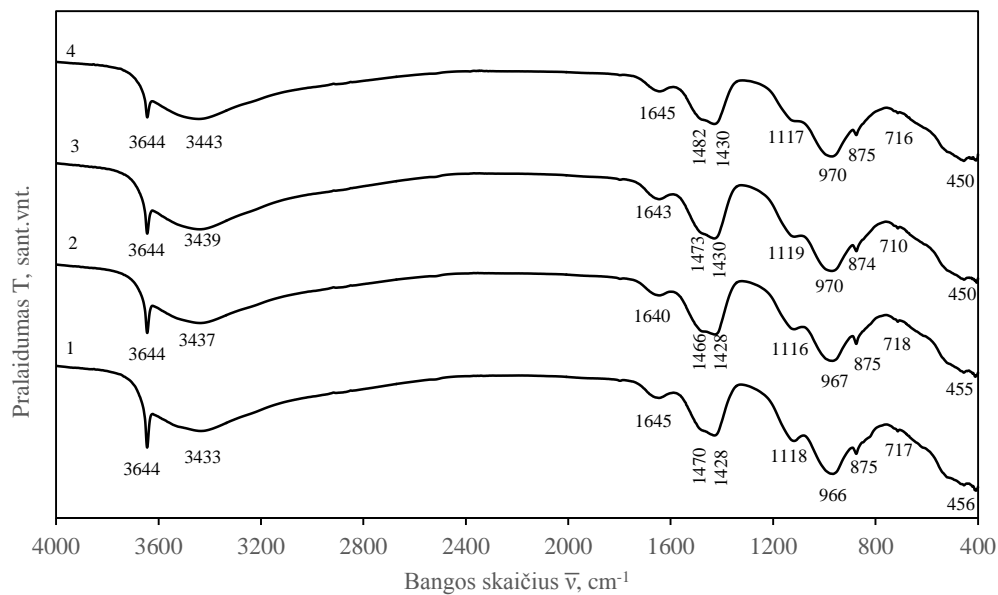


Atlikus 7, 28 ir 90 parų kietintų bandinių su skirtingu maltų dulkių kiekiu FT-IR analizę (žr. 3.9 pav., a, b, c) pastebėta, kad visuose bandiniuose užfiksuotos absorbcijos juostos  $450 - 457 \text{ cm}^{-1}$  bangų srityje, kurios susijusios su  $\delta[\text{SiO}_4]^{4-}$  tetraedrų vidinėmis deformacijomis C-S-H struktūroje. Absorbcijos juostos, matomos  $711, 875, 1462 - 1482 \text{ cm}^{-1}$  bangų srityje, priklauso karboksi grupės  $\text{CO}_3^{2-}$  virpesiams ir rodo portlandcemenčio bei portlandcemenčio su priedu hidratacijos metu vykstančią karbonizaciją. Absorbcijos juostų minimumas  $966 - 976 \text{ cm}^{-1}$  srityje būdingas kalcio hidrosilikatams ir apibūdina  $\nu(\text{Si-O})$  virpesius.  $1117 - 1119 \text{ cm}^{-1}$  bangų srityje esantis petys įrodo etringito susidarymą bandiniuose. Bandiniuose su didesniu priedo kiekiu, etringitui būdingos absorbcijos juostos intensyvumas mažėja.  $1640 \text{ cm}^{-1}$  dažnių srityje esanti absorbcijos juosta priklauso deformaciniams  $\delta(\text{H}_2\text{O})$  virpesiams, o plati juosta  $3439 - 3443 \text{ cm}^{-1}$  srityje – valentiniams  $\nu(\text{H}_2\text{O})$ . Visose kreivėse matoma ryški absorbcijos juosta  $3644 \text{ cm}^{-1}$  bangų srityje, priskiriama portlanditui. Ji apibūdina valentinių O-H jungčių, sąveikaujančių su  $\text{Ca}^{2+}$  jonais, virpesius. Akivaizdu, jog didinat priedo kiekį, tiksliau, keičiant dalį portlandcemenčio priedu, šios, portlanditui būdingos, absorbcijos juostos intensyvumas mažėja.

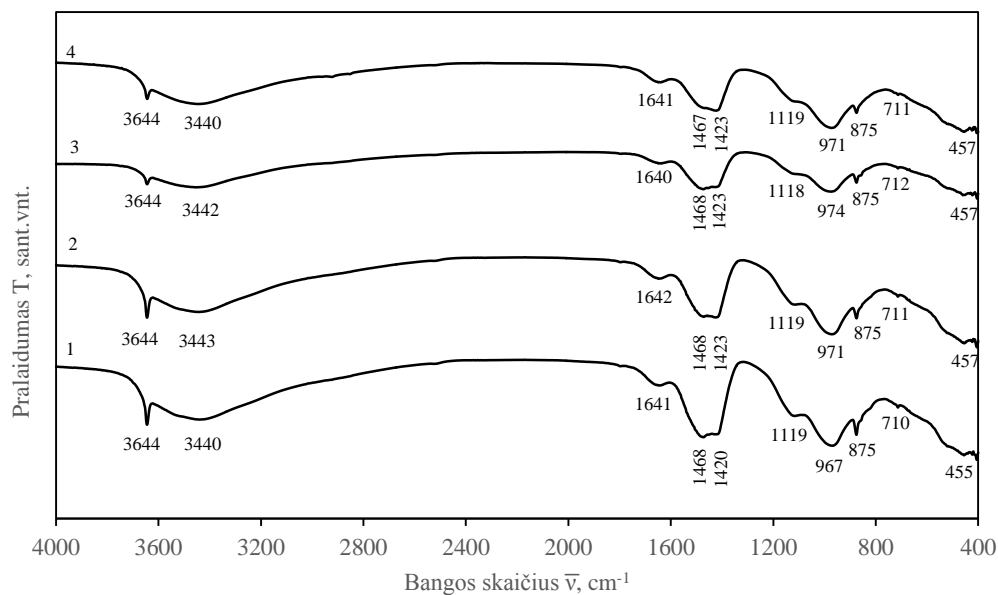
a)



b)



c)

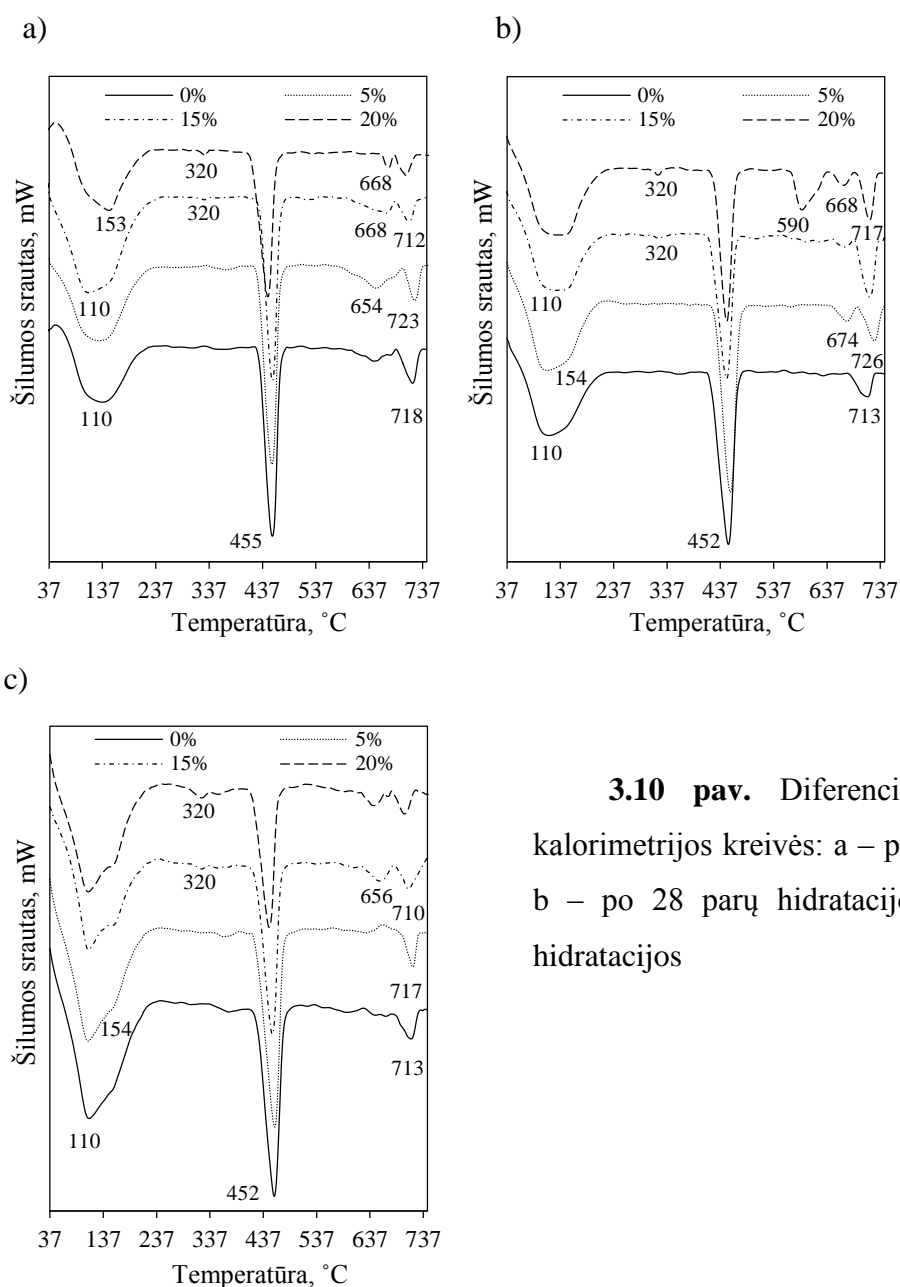


**3.9 pav.** Portlandcemenčio bandinių su skirtingu maltų dulkių priedo kiekiu FT-IR analizės kreivės po 7 parų (a), 28 parų (b) ir 90 parų (c) kietėjimo: 1 – 0%; 2 – 5%; 3 – 15%; 4 – 25% priedo.

Visose hidratuotų bandinių diferencinės skenuojamosios kalorimetrijos kreivėse (žr. 3.10 pav., a, b, c) pastebimi endoterminiai efektai ties 100 – 200 °C, 450 – 460 °C bei ~700 °C. Pirmasis efektas yra susijęs su įvairių cemento hidratų, tokių kaip kalcio hidrosilikatų, kalcio aliuminio

hidratų ir etringito, dehidratacija. Antrasis endoterminis efektas ties 435 – 465 °C identifikuoja portlandito skilimą. Karbonatų (kalcito) skilimas atitinka ties 700 °C matomą endoterminį efektą.

Bandinių su 20 % priedo DSK kreivėse matomas endoterminis efektas 600 °C temperatūroje (žr. 3.10 pav., a, b, c, 4 kreivė), apibūdinantis dolomito, esančio dulkių priede, skilimą. Pastebėta, jog bandiniuose, kuriuose yra 15 bei 20 % priedo, fiksuojamas petis ties 320 °C. Šis šiluminis efektas priskiriamas Friedelio druskos skilimui. Friedelio druską identifikuoja endoterminiai efektai 130 °C bei 320 °C temperatūroje ir egzoterminis efektas 640 °C. Šiuo atveju cemento hidratų dehidratacijos metu atsirandantis šiluminis efektas persidengia su Friedelio druskos skilimu 130 °C, o 640 °C esantis egzoterminis efektas sutampa su dekarbonizacijos metu susidariusiu endoterminiu šiluminiu efektu.

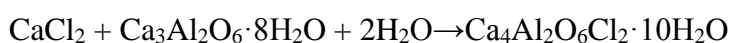
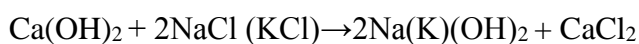


**3.10 pav.** Diferencinės skenuojamosios kalorimetrijos kreivės: a – po 7 parų hidratacijos, b – po 28 parų hidratacijos, c – po 90 parų hidratacijos

Bandinių, hidratuotų 28 ir 90 parų, termogravimetrinės analizės rezultatai pateikti 3.2 lentelėje. Didžiausi masės nuostoliai fiksuojami skylant cemento hidratams 90 – 200 °C temperatūroje. Po 28 parų hidratacijos visų bandinių masės nuostoliai šioje temperatūroje, palyginti, vienodi. Pastebėta, jog po 90 parų hidratacijos, bandiniuose didėjant priedo kiekiui, masės nuostoliai 90 – 200 °C temperatūroje atitinkamai didėja. Didžiausi masės nuostoliai fiksuojami bandinyje su 20 % priedo.

Priešingas efektas pastebimas 430 – 465 °C temperatūroje, kuomet skyla portlanditas. Didinant priedo kiekį cemente, mažėja ne tik portlandito skilimą apibūdinančio endoterminio efekto (~ 455 °C ) smailės intensyvumas, bet ir susidarę masės nuostoliai.

Sąlyginai dideli masės nuostoliai 90–200°C temperatūroje bandiniuose su priedu po 28 ir 90 parų kietėjimo gali būti siejami su tuo, kad MD priedas skatina cemento hidratacijos reakcijas, tačiau masės nuostoliai, susiję su portlandito skilimu (~455°C), mažėja (3.2 lentelė). Šis reiškinys gali būti aiškinamas dviejų pakopų reakcijų tarp kalcio aliumohidratų ir chloridų mechanizmu, kurio metu susiformuoja Friedelio druska:



Proceso metu yra sunaudojama dalis portlandito (  $\text{Ca(OH)}_2$  ), todėl kuo daugiau priedo pridedama į cementą, tuo mažiau lieka nesureagavusio portlandito [31–33]. Iš kitos pusės, masės nuostolių padidėjimas 90–200°C temperatūroje bandiniuose su priedu gali būti susijęs ne tik su cemento hidratų skilimu, bet ir su Friedelio druskos pakopine dehidratacija.

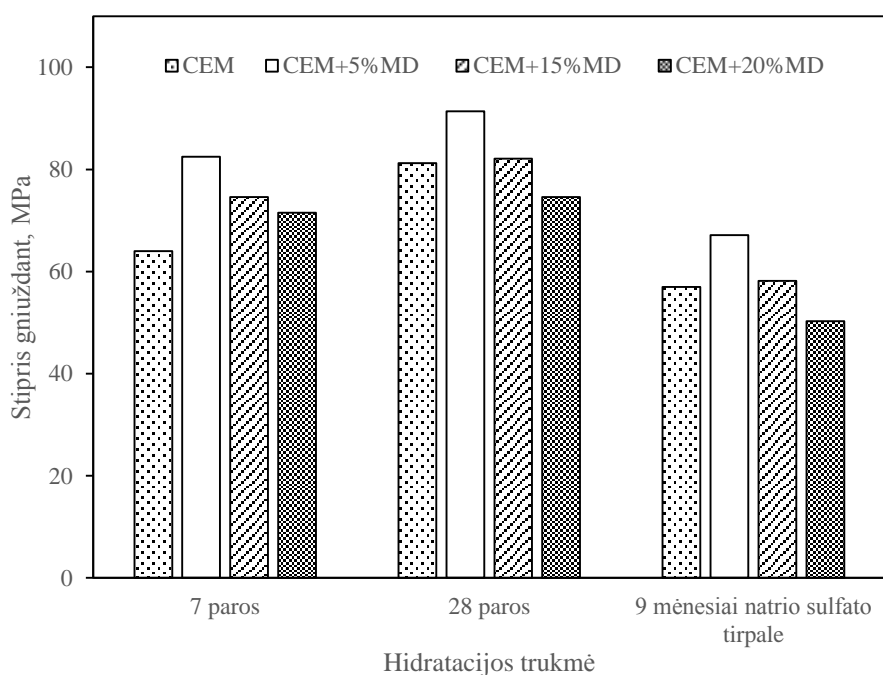
**3.2 lentelė.** Bandinių po 28 ir 90 parų hidratacijos termogravimetrinės analizės rezultatai

Priedo kiekis, %	Masės nuostoliai, %			
	Po 28 parų hidratacijos		Po 90 parų hidratacijos	
	90–200°C	430–465 °C	90–200°C	430–465 °C
0	4,77	2,34	5,16	2,86
5	4,80	2,34	5,25	2,37
15	4,80	2,24	5,34	2,12
20	4,84	1,70	5,44	1,60

Apibendrinant šios dalies tyrimų rezultatus galima teigti, kad tiriamasis akmens vatos gamybos dulkių priedas intensyvina portlandcemenčio hidratacijos reakcijas, tačiau inicijuoja Friedelio druskos susidarymą visu tirtuoju hidratacijos laikotarpiu ir sumažina bandinių stiprį gniuždant po 90 parų kietėjimo.

### 3.2 Maltų dulkių priedo įtaka portlandcemenčio kietėjimui 5 % Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tirpale

Po 28 parų hidratacijos vandenyje bandinius perkėlus į 5 % Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tirpalą ir išlaikius jame 9 mėnesius, pastebėta, jog visų bandinių stipris gniuždant (žr. 3.11 pav.) žymiai sumažėjo, lyginant su bandiniais, hidratuotais vandenyje 28 paras. Didžiausias stiprio gniuždant sumažėjimas (30 %) užfiksuotas bandiniuose su 15 ir 20 % priedo. Kontrolinio bandinio stipris gniuždant sumažėjo 21 %, o bandinio su 5 % priedo – 27 %. Šie tyrimų rezultatai rodo, kad maltų dulkių priedas neigiamai veikia ne tik normaliomis sąlygomis hidratuotų cemento bandinių stiprumines savybes, bet šis priedas taip pat skatina bandinių sulfatinės korozijos procesą.

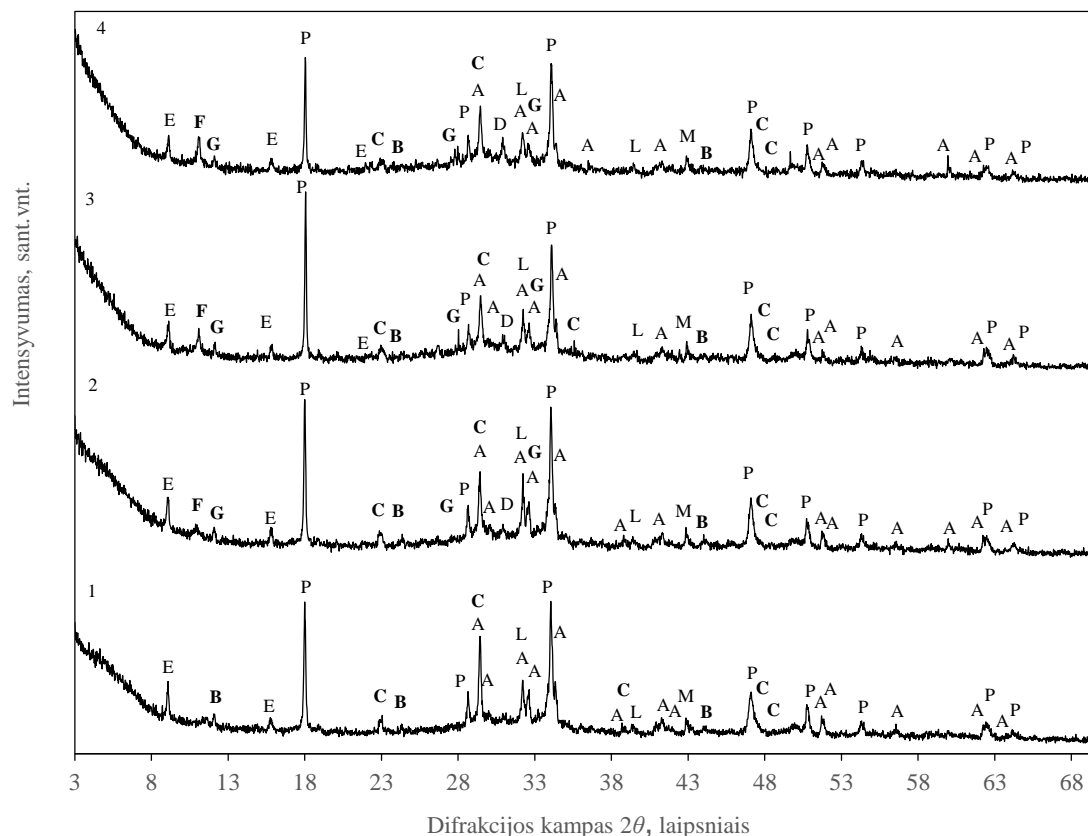


**3.11 pav.** Bandinių stipris gniuždant.

Atlikta rentgeno spinduliuotės difrakcinė analizė parodė, jog visų cemento bandinių RSDA kreivėse (žr. 3.12 pav.) matomos smailės, būdingos įprastiems cemento hidratacijos produktams. Identifikuojamos intensyvios portlandito smailės ( $d = 0,492; 0,311; 0,263; 0,193$  nm), kurių intensyvumas nežymiai kinta esant skirtingam priedo kiekiui cemente – mažiausio intensyvumo portlandito difrakciniai maksimumai fiksuojami esant 20 % priedo (žr. 3.12 pav., 4 kreivė). Taip pat visose kreivėse matomos mineralų – braunmillerito ( $d = 0,727; 0,205$  nm), alito ( $d = 0,304; 0,277; 0,260; 0,218$  nm), larnito ( $d = 0,273; 0,278; 0,259$  nm) – smailės. Nehidratuotų mineralų kreivių intensyvumai akivaizdžiai mažėja didėjant maltų dulkių priedo kiekiui. Kalcitui būdingi difrakciniai maksimumai taip pat identifikuojami 9 mėnesius 5 % Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tirpale išlaikytų bandinių kreivėse ( $d = 0,303; 0,228; 0,193$  nm).

Sulfatinės korozijos procesą bandiniuose patvirtina intensyvios etringitui būdingos smailės ( $d = 0,972; 0,561$  nm), kurių intensyvumas visų bandinių RSDA kreivėse yra panašus.

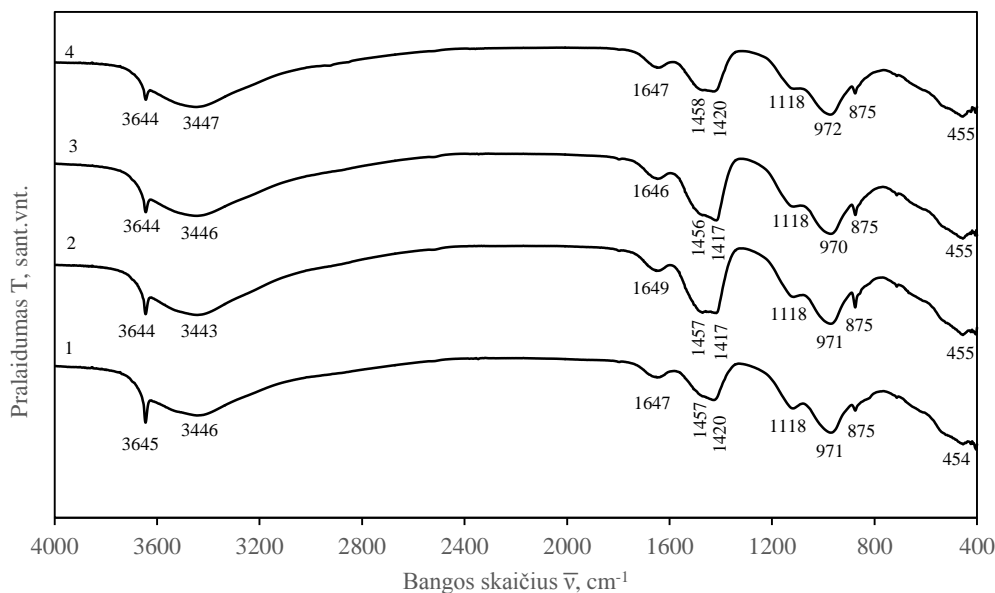
Pažymėtina, kad bandinių su dulkių priedu RSDA kreivėse išlieka ir Friedelio druskai būdingos smailės. Taigi, bandiniuose su priedu, agresyvioje aplinkoje susiformuoja tiek etringitas, tiek Friedelio druska, o tai lemia šių bandinių mažesnę atsparumą sulfatinei korozijai.



**3.12 pav.** Cemento bandinių su skirtingu maltų dulkių priedo kiekiu RSDA analizės kreivės po 9 mėnesių kietėjimo 5 % Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tirpale: 1 – bandinys be priedo, 2 – su 5 % priedo, 3 – su 15 % priedo, 4 – su 20 % priedo. Žymenys: A – alitas (C<sub>3</sub>S), B – braunmileritas (4CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), C – kalцитas (CaCO<sub>3</sub>), D – dolomitas (CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), E – etringitas (Ca<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(OH)<sub>12</sub>·26H<sub>2</sub>O), F – Friedelio druska (Ca<sub>2</sub>Al(OH)<sub>6</sub>Cl(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>), G – gismondinas (CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>·4H<sub>2</sub>O), L – larnitas (C<sub>2</sub>S), M – periklazas (MgO), P – portlanditas (Ca(OH)<sub>2</sub>).

Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tirpale kietintų bandinių su skirtingu maltų dulkių kiekiu FT-IR analizės duomenys (žr. 3.13 pav.) skiriasi nuo bandinių, hidratuotų 28 paras vandenyje, FT-IR analizės duomenų tuo, jog etringitui būdinga absorbcijos juosta 1117 – 1119 cm<sup>-1</sup> bangų srityje yra žymiai intensyvesnė. Tai tik patvirtina RSDA metu gautus rezultatus. Analizuojant FT-IR kreives užfiksuota δ[SiO<sub>4</sub>]<sup>4-</sup> tetraedrų vidinėmis deformacijomis būdinga absorbcijos juosta 454 – 456 cm<sup>-1</sup> bangų srityje. Taip pat identifikuoti minimumai 875, 1457 - 1458 cm<sup>-1</sup> bangų srityje, kurie priklauso karboksi grupės CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> virpesiams. Kalcio hidrosilikatams būdingas absorbcijos juostų minimumas pastebėtas 970 – 972 cm<sup>-1</sup> srityje. Vanduo bandiniuose identifikuojamas 1646 – 1649 cm<sup>-1</sup> dažnių srityje esančia

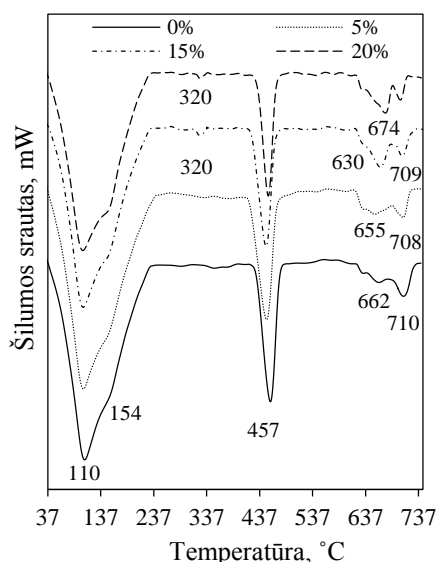
absorbcijos juosta, kuri priklauso deformaciniams  $\delta(\text{H}_2\text{O})$  virpesiams bei plačia juosta 3443 – 3447  $\text{cm}^{-1}$  srityje, priskiriama valentiniams  $\nu(\text{H}_2\text{O})$ . Portlanditą FT-IR kreivėse apibūdina ryški absorbcijos juosta 3644 – 3645  $\text{cm}^{-1}$  bangų srityje, kurios intensyvumas mažėja į cementą pridedant didesnį priedo kiekį.



**3.13 pav.** Bandinių, kietintų 5 %  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  tirpale 9 mėnesius, FT-IR analizės kreivės: 1 – portlandcemenčio bandinys, 2 – bandinys su 5 % priedo, 3 – su 15 % priedo, 4 – su 20 % priedo.

Atlikus bandinių, 9 mėn. kietintų 5 %  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  tirpale vienalaikę terminę analizę, DSK kreivėse (3.14 pav.) užfiksuoti endoterminiai efektai 100 – 200 °C, 450 – 460 °C, 630 – 660 °C bei ~700 °C temperatūrų intervaluose. Pastebėta, jog endoterminis efektas 100 – 200 °C temperatūroje yra gerokai intensyvesnis už bandinių, kietintų 28 vandenyje. Smalių intensyvumą padidina 154 °C temperatūroje matomas petys, charakterizuojantis etringito dehidrataciją, kuris didėja, atitinkamai didėjant priedo kiekiui bandiniuose. Šie rezultatai patvirtina tiek RSDA, tiek FT-IR analizės metu gautus duomenis. Portlandito skilimas identifikuojamas, remiantis 435 – 465 °C temperatūroje matomu endoterminiu efektu. Aukštesnių temperatūrų (600 – 700 °C) srityje pastebimi keli endoterminiai efektai: 630 – 660 °C matomas dolomito skilimas, ties 700 °C vyksta kalcito dekarbonizacija.

Be to, bandiniuose, kuriuose yra 15 bei 20 % priedo, fiksuojamas endoterminis efektas ties 320 °C, kuris priskiriamas Friedelio druskos skilimui.



**3.14 pav.** 9 mėnesius 5 % Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tirpale hidratuotų bandinių DSK kreivės

Termogravimetrinės analizės rezultatai (žr. 3.3 lentelė) rodo, jog po 9 mėnesių hidratacijos 5 % Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tirpale, masės nuostoliai 90 – 200 °C temperatūroje nežymiai mažėja, pridendant didesnę priedo kiekį. Tokia pati tendencija pastebima ir 430 – 465 °C temperatūroje, kurioje fiksuojamas portlandito skilimas. Didėjant priedo kiekiui cemento masės nuostoliai 630 – 700 °C temperatūroje didėja. Tai galima paaiškinti priede esančio dolomito didėjimu bandiniuose.

**3.3 lentelė.** Termogravimetrinės analizės rezultatai

Priedo kiekis, %	Masės nuostoliai, %		
	90 – 200 °C	430 – 465 °C	630 – 700 °C
0	10,61	3,65	3,91
5	10,33	3,45	4,52
15	10,03	3,33	4,90
20	9,79	3,0	5,41

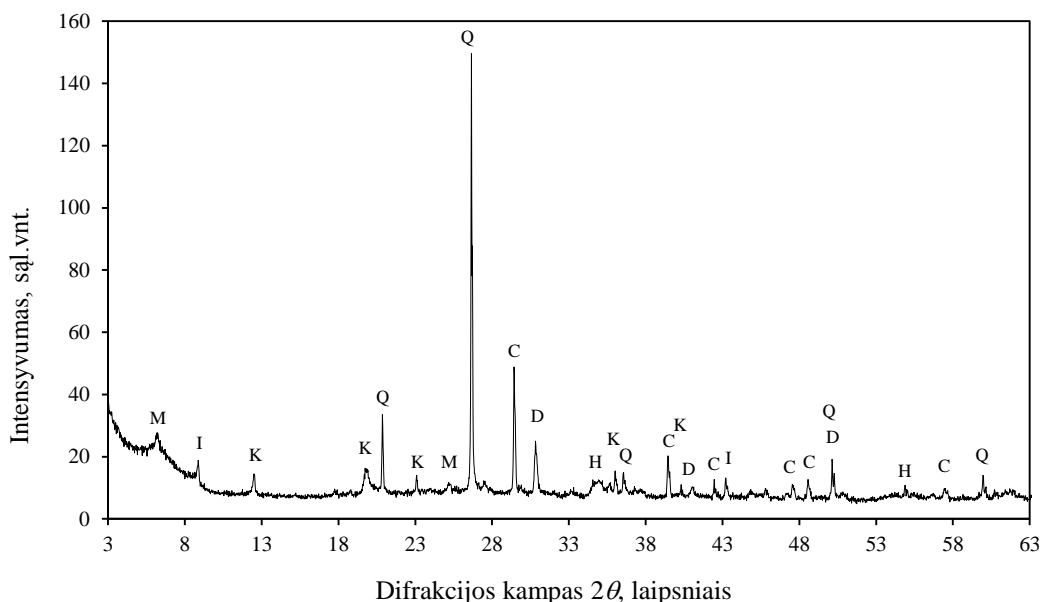
Apibendrinant atliktų tyrimų duomenis galime daryt išvadą, jog tirtų maltų dulkių priedas skatina Friedelio druskos formavimąsi bei sulfatinės korozijos veikimą cemento bandiniuose. Atsižvelgiant į priedo daromą įtaką cemento hidratacijai ir kietėjimui, nuspręsta, jog akmens vatos gamybos atliekos – maltų dulkių – naudoti priedu portlandcemenčiui negalima.



### 3.3 Molio ir dulkių priedo įtaka cemento hidratacijai ir kietėjimui

Pagal katedroje atliktus tyrimus [41, 42] buvo pasirinkta dulkių priedą sumaišyti su moliu (70 % molio ir 30 % dulkių) ir išdegti 900 °C temperatūroje.

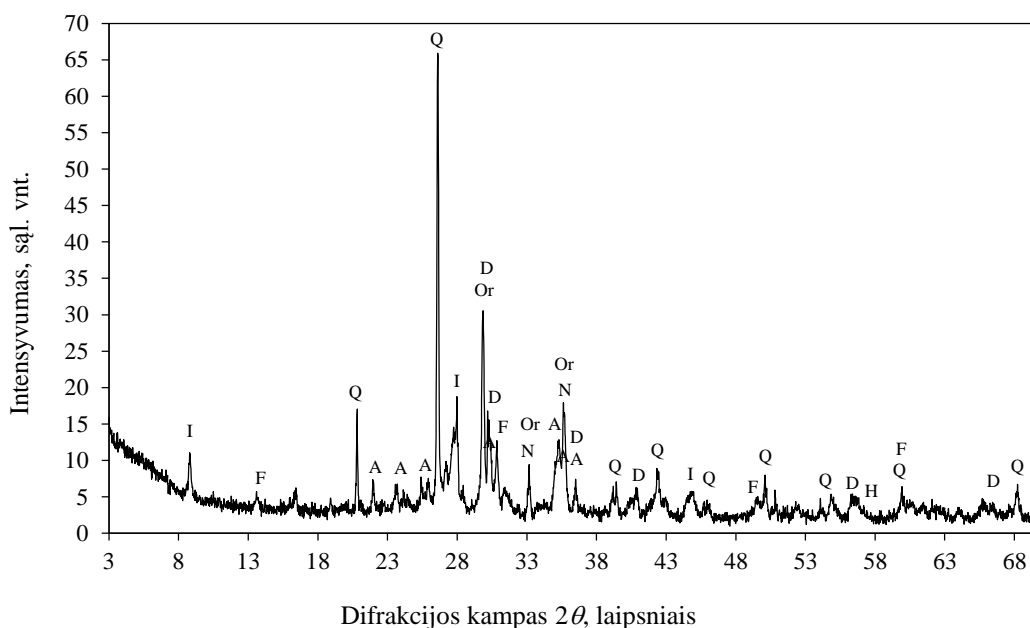
Maltos dulkės buvo sumaišytos su Šaltiškių karjero moliu. Iš 40 °C džiovinto Šaltiškių karjero molio RSDA duomenų matyti (3.15 pav.), kad šio molio mineralus sudaro kaolinitas ( $d = 0,715; 0,447; 0,357; 0,249; 0,233$  nm), montmorilonitas ( $d = 1,400; 0,309$  nm), ilitas ( $d = 1,000; 0,502; 0,200$  nm), hematitas ( $d = 0,270; 0,251; 0,169$  nm), kvarcas ( $d = 0,425; 0,334; 0,245; 0,181; 0,154$  nm), dolomitas ( $d = 0,288; 0,219; 0,178$  nm) ir kalcitas ( $d = 0,302; 0,228; 0,209; 0,189; 0,186$  nm).



**3.15 pav.** Džiovinto Šaltiškių karjero molio RSDA. Žymenys: C – kalcitas, D – dolomitas, H – hematitas; I – ilitas; K – kaolinitas; M – montmorilonitas; Q – kvarcas

Išdegus pasirinktos sudėties (70 % molio ir 30 % dulkių) mišinį 900 °C temperatūroje ir atlikus priedo rentgeno spinduliuotės difrakcinę analizę (žr. 3.16 pav.), buvo nustatyta, jog priede matomos intensyvios kvarco smailės ( $d = 0,425; 0,334; 0,245; 0,181; 0,154$  nm). Taip pat identifikuoti mineralai: albitas ( $d = 0,403; 0,321; 0,320; 0,317$  nm, paragonitas ( $d = 0,963; 0,320; 0,302; 0,252$  nm), hematitas ( $d = 0,270; 0,251; 0,169$  nm, ilitas ( $d = 1,000; 0,502; 0,334; 0,200$  nm). Išdegtame priede identifikuojamas susidaręs ortoklazas  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$  ( $d = 0,376; 0,323; 0,298$  nm). Taip pat pastebėta, jog šioje temperatūroje degtame mišinyje nepastebimos smailės, būdingos montmorilonitui, kaolinitui ir karbonatams, kurie identifikuojami nedegtame Šaltiškių karjero molyje. Pažymėtina, kad iš dulkėse identifikuotų chloridų, rentgenogramoje matomos tik

nežymios smailės ( $d = 0,326; 0,282; 0,199; 0,163$  nm), būdingos halitui. Tai rodo, kad mišinio degimo metu chloridai suyra ir galimai įsiterpia į kitų molio mineralų sudėtį. Taip pat, degto molio RSDA kreivėje pastebimi difrakciniai maksimumai, būdingi diopsidui ( $d = 0,295; 0,289; 0,252; 0,197$  nm).



**3.16 pav.** Molio ir maltų dulkių priedo, degto 900 °C temperatūroje, rentgeno spinduliuotės difrakcinė analizė. Žymenys: A – albitas; D – diopsidas; F – hematitas; H – halitas; I – ilitas; N – paragonitas; Or – ortoklazas; Q – kvarcas.

Nustačius chloro jonų kiekį (0,85 %) degtame mišinyje, matyti, kad dalis chloro (~ 0,63 %) gali patekti į aplinką, todėl numatant gaminti tokį priedą, technologinėje linijoje būtina turi būti parinkti specialūs degimo dujų valymo įrenginiai.

Taip pat buvo nustatytas 900 °C temperatūroje išdegto priedo Cl<sup>-</sup> jonų paleidimas į skystąją terpę. Tyrimo rezultatai pateikti 3.4 lentelėje.

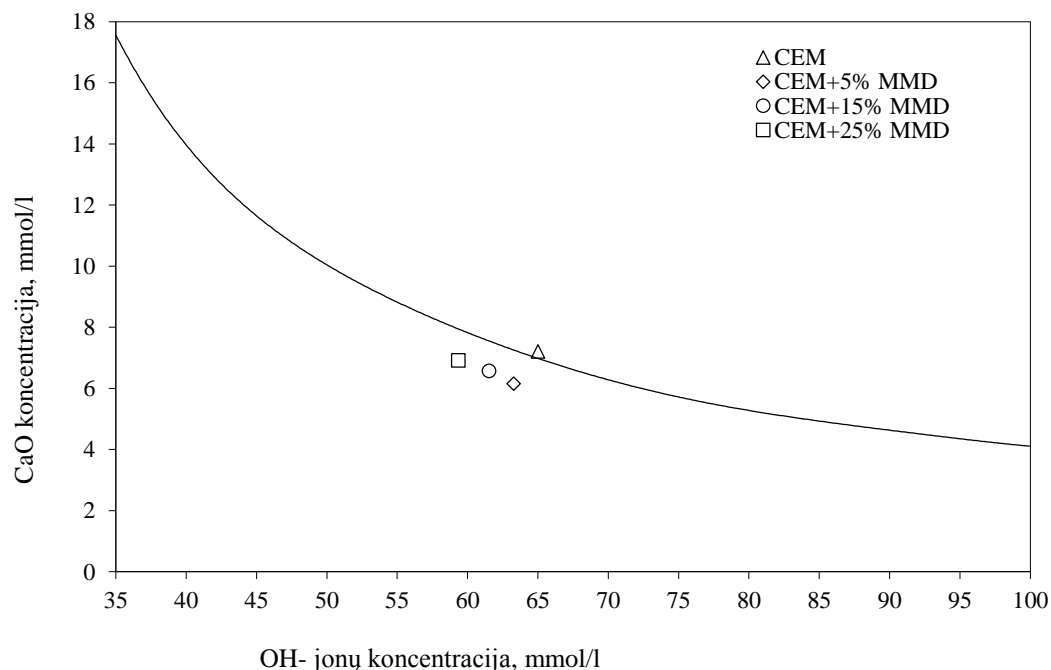
**3.4 lentelė.** Cl<sup>-</sup> jonų paleidimo į skystąją terpę rezultatai

Bandinys	Cl <sup>-</sup> jonų kiekis, ppm
70 % molio ir 30 % dulkių	1,118
Dulkės	98,021

Gauti rezultatai rodo, jog po priedo išdegimo į skystąją terpę yra paleidžiama labai mažai Cl<sup>-</sup> jonų (~ 100 kartų mažiau nei gryną dulkių), todėl galima daryti prielaidą, jog toks kompozitinis priedas neturėtų neigiamai veikti cemento hidratacijos.

Pakeitus dalį cemento (5, 15 ir 25 %) molio ir maltų dulkių priedu (MMD) buvo atliktas hidraulinio aktyvumo bandymas su skirtingų sudėčių bandiniais. Kaip matoma 3.17 pav. visi

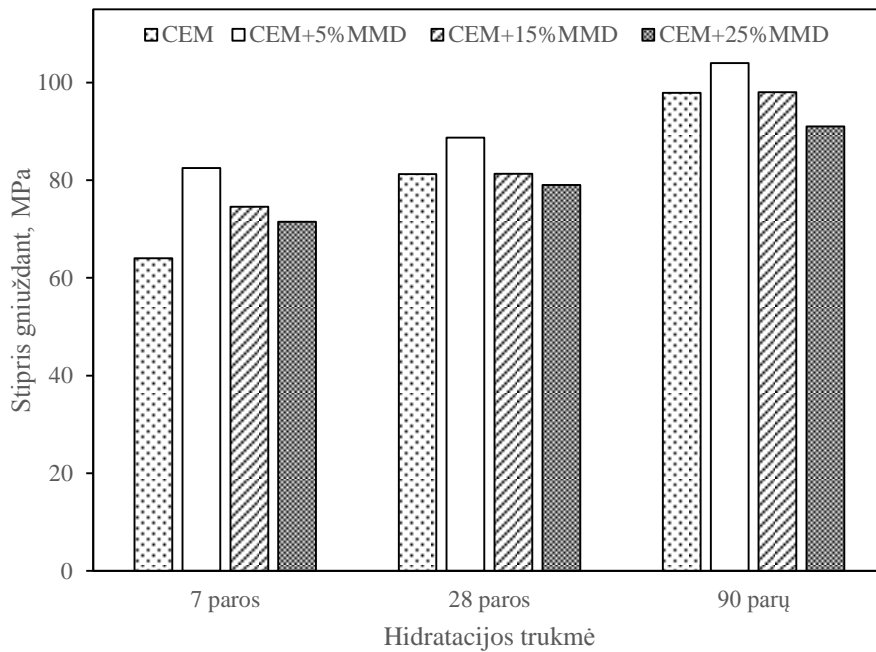
bandiniai atitinka cementui keliamus hidraulinių savybių reikalavimus (taškai žemiau  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  tirpumo kreivės).



**3.17 pav.** Cemento su skirtingu kompozitinio priedo kiekiu hidraulinio aktyvumo nustatymas

Norint iširti MMD priedo įtaką cemento hidratacijai ir kietėjimui, buvo suformuoti bandiniai (30x30x30 mm) cementą keičiant skirtingu priedo kiekiu (0, 5, 15, 25 %),

Nustačius 7, 28 bei 90 parų vandenyje hidratuotų bandinių stiprį gniuždant (žr. 3.17 pav.), pastebėta, jog tiriamasis kompozitinis priedas daro teigiamą įtaką portlandcemenčio stipruminėms savybėms. Po 7 parų hidratacijos bandinių su 5 % priedo stiprumas (69,2 MPa) yra didesnis už likusių bandinių, kurių stipris gniuždant yra labai panašus (~ 64,0 MPa). Tokia pati tendencija išlieka ir po 28 parų bandinių hidratacijos, išskyrus bandinį su 25 % priedo, kuris yra šiek tiek silpnesnis nei kontrolinis bandinys. Po 90 parų bandinių kietėjimo vandenyje stipriausias išlieka bandinys su 5 % priedo (104,0 MPa), bandinio su 15 % priedo ir gryno portlandcemenčio bandinio stipris gniuždant yra vienodas (98 MPa), o bandinio su 25 % priedo stipris gniuždant yra mažiausias (91 MPa). Gauti rezultatai rodo, jog bandinių su tiriamuoju kompozitiniu priedu, priešingai nei su maltų dulkių priedu, stipris gniuždant visą tyrimo laikotarpį (iki 3 mėn. hidratacijos) augo tolygiai, kaip ir gryno cemento bandinių, o pakeitus iki 15 % portlandcemenčio kompozitiniu priedu, bandinių stiprumas yra ne mažesnis, nei gryno portlandcemenčio bandinių.

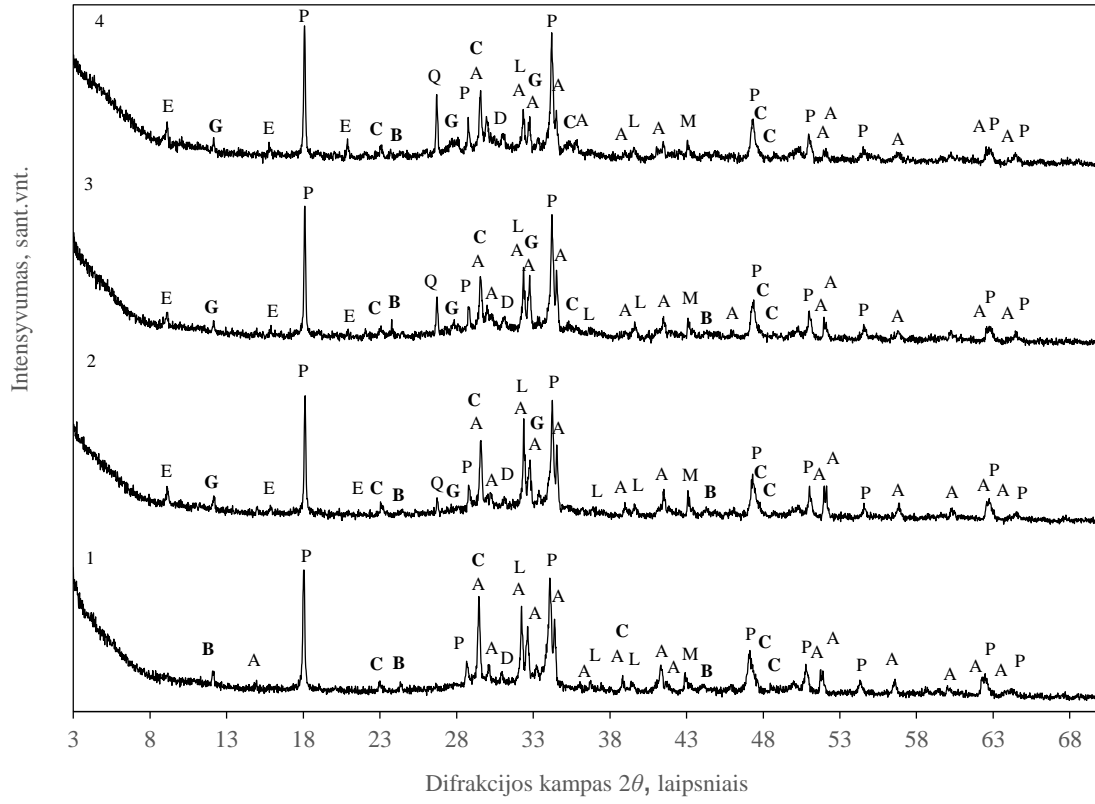


**3.18 pav.** Bandinių stipris gniuždant

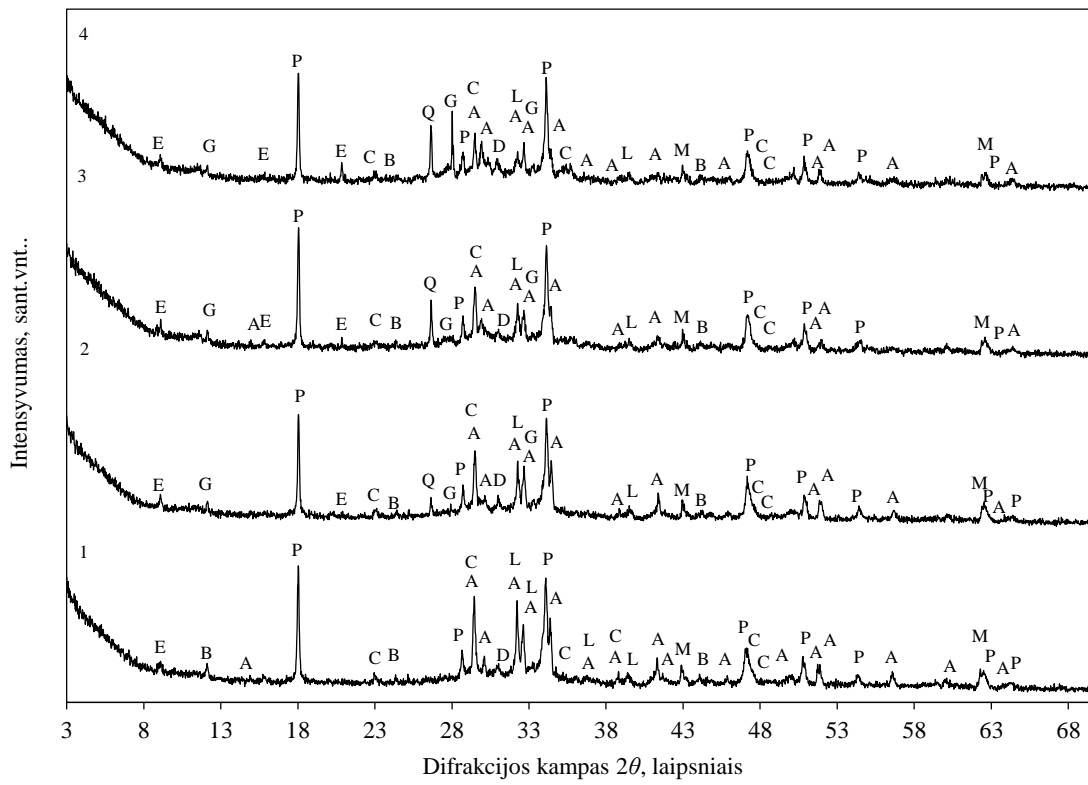
Atlikus rentgeno spinduliuotės difrakcinę analizę, užfiksuotos įprastinės difrakcinių maksimumų smailės, kaip ir bandiniuose su maltų dulkių priedu: portlandito ( $d - 0,492; 0,311; 0,263; 0,193$  nm), braunmillerito ( $d - 0,727; 0,205$  nm), alito ( $d - 0,304; 0,277; 0,260; 0,218$  nm), larnito ( $d - 0,273; 0,278; 0,259$  nm), kalcito ( $d - 0,303; 0,228; 0,193$  nm) smailės. Bandiniuose didėjant molio ir dulkių priedo kiekiui intensyvėja kvarco smailės ( $d - 0,428; 0,336; 0,167$  nm). Priedo sudėtyje esančiame molyje yra gausu  $\text{SiO}_2$ , todėl natūralu, jog kvarco smailės yra gerokai intensyvesnės nei bandiniuose su dulkių priedu. Taip pat identifikuojamos etringitui būdingos smailės ( $d - 0,972; 0,561$  nm). Visose hidratuoto cemento su kompozitiniu priedu RSDA kreivėse matomos aliumosilikato hidratui (gismondinui) būdingos smailės ( $d - 0,730; 0,333; 0,318; 0,269$  nm) (žr. 3.7 pav., a, 2 kr.), kurių intensyvumas didėja proporcingai didėjant priedo kiekiui bei ilgėjant hidratacijos trukmei. Ypač intensyvios šios smailės yra rentgenogramose po 3 mėn. bandinių hidratacijos. Gismondino susidarymas gerokai padidina bendrą sistemos stiprumą ir paaiškina bandinių su kompozitiniu priedu stiprumo augimą iki 3 mėn. hidratacijos.

Labai svarbu tai, jog po 7, 28 bei 90 parų kietėjimo nei vienoje bandinių su priedu RSDA kreivėje neužfiksuoti Friedelio druskai priskiriami difrakciniai maksimumai. Tai rodo, jog kompozitinis degto molio–mineralinės vatos dulkių priedas neskatina nepageidautinų hidratinių junginių susidarymo ir leidžia formuotis stabiliai cemento akmens struktūrai.

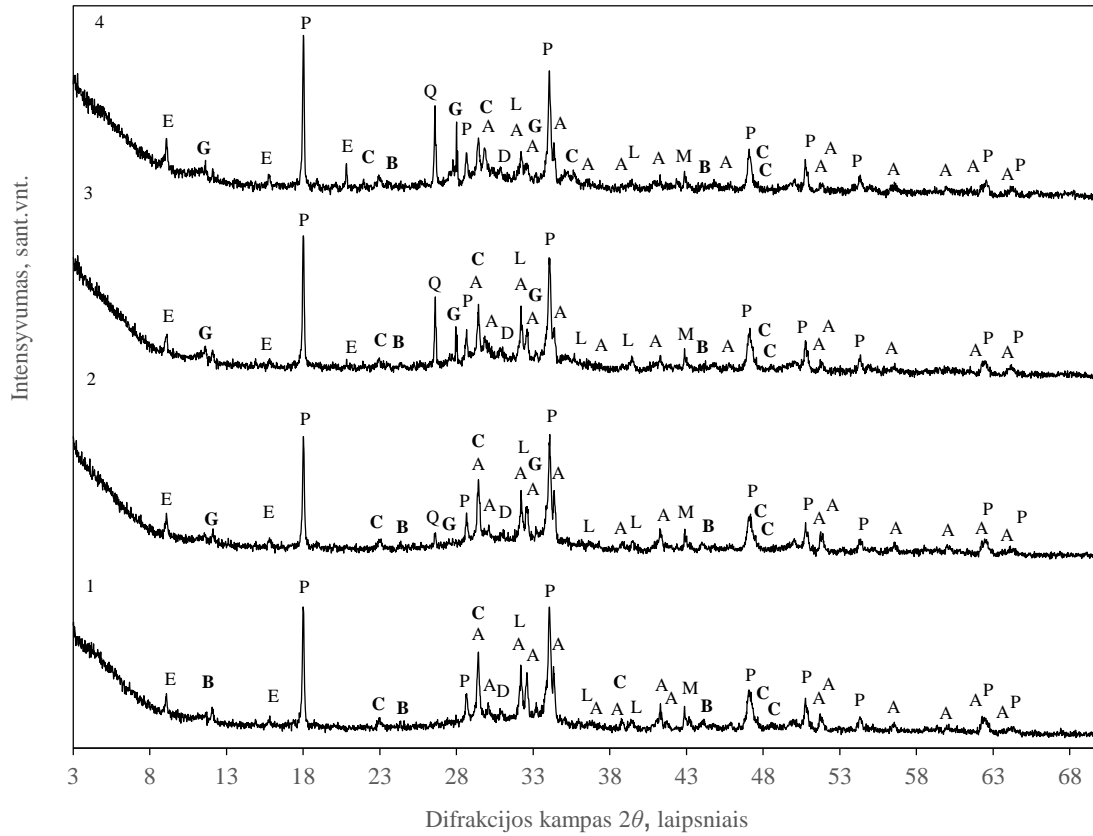
a)



b)



c)



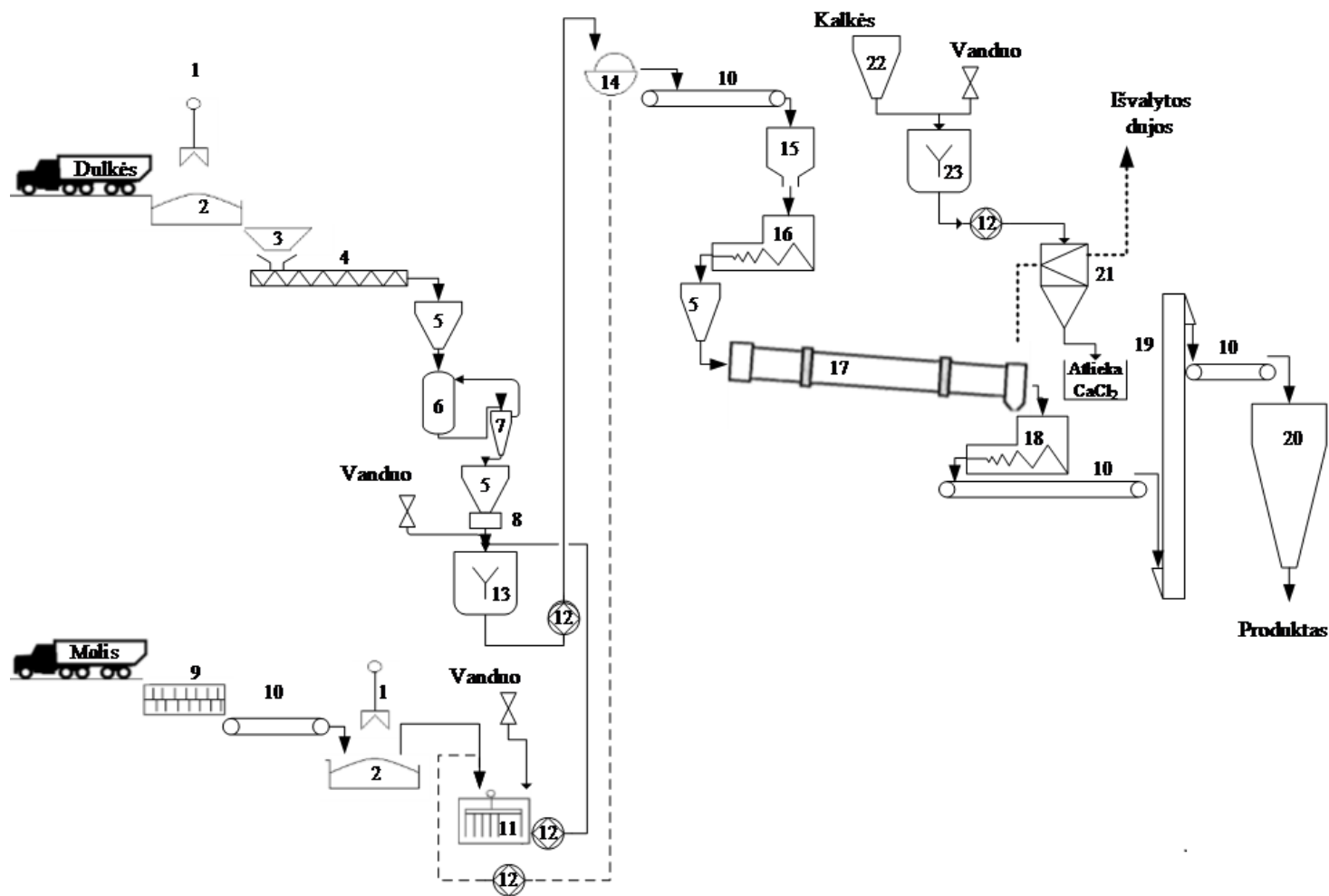
**3.17 pav.** Cemento bandinių su skirtingu MMD priedo kiekiu RSDA kreivės po 7 (a), po 28 (b) ir po 90 (c) parų: 1 – bandinys be priedo, 2 – su 5 % priedo, 3 – su 15 % priedo, 4 – su 25 % priedo. Žymenys: A – alitas ( $C_3S$ ), B – braunmileritas ( $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ ), C – kalцитas ( $CaCO_3$ ), D – dolomitas ( $CaMg(CO_3)_2$ ), E – etringitas ( $Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12} \cdot 26H_2O$ ), G – gismondinas ( $CaAl_2Si_2O_8 \cdot 4H_2O$ ), L – larnitas ( $C_2S$ ), M – periklazas (MgO), P – portlanditas ( $Ca(OH)_2$ ), Q – kvarcas ( $SiO_2$ ).

## 4. Rekomendacijos (inžinerinė dalis)

Dulkių-molio priedo gamybos procesas susideda iš kelių etapų: žaliavų sandėliavimo ir jų paruošimo, pradinių komponentų homogenizavimo, granulių formavimo, jų džiovavimo bei degimo, sukamosios krosnies išmetamųjų dujų valymo ir priedo sandėliavimo.

Savivertėmis atvežta dulkių atlieka sandėliuojama sandėlyje (2). Greiferiniu kranu (1) dulkės yra tiekiamos į priėmimo bunkerį (3) ir sraigtniu transporteriu (4) paduodamos į tarpinį bunkerį (5), iš kurio dulkės patenka į vertikalųjį rutulinį malūną (6) su separatoriumi (7). Separatoriuje atskirta reikalinga frakcija patenka į tarpinį bunkerį su svėrimo įrenginiu (8), kuris reikiamą dulkių kiekį dozuoja į homogenizatorių (13). Per stambios dulkių dalelės iš separatoriaus gražinamos papildomam malimui į malūną. Iš molio telkinio atvežtas molis išverčiamas į purentuvą (9) ir juostiniu transporteriu (10) gabenamas į sandėlį (2). Iš sandėlio greiferiniu kranu (1) molis paduodamas į molio plaktuvą (11), kuriame ruošiamas 50-55 % drėgmės molio šlamas. Paruoštas šlamas dozuojančiu siurbliu (12) tiekiamas į homogenizatorių (13), kuriame yra sumaišomas su jau sudozuotomis dulkėmis. Geresniam sumaišymui pasiekti, į homogenizatorių tiekiamas vanduo, o šlamo drėgmė padidėja iki 81-86 %. Homogenizuotas mišinys siurbliu (12) tiekiamas į būgninį vakuuminį filtrą (14), kuriame mišinio drėgmė yra sumažinama iki 45 %. Iš mišinio pašalintas vanduo siurbliu (12) yra gražinamas į molio plaktuvą (11). Iš vakuumfilto 45 % drėgmės masė juostiniu transporteriu (10) yra tiekiamas į rotorinį granuliatorių (15). Granuliacijoje suformuotos granulės yra džiovinamos džiovyklėje (16) 100 °C temperatūroje. Išdžiovintos 12 ± 2 mm dydžio granulės patenka į tarpinį bunkerį (5), o iš jo – į sukamąją krosnį (17). Krosnies posvyrio kampas 5°, vidaus iškloja – šamotas, granulių degimo temperatūra 900 °C. Išdegtos granulės vėsinau aušintuve (18), iš kurio jau atvėsusios juostiniu transporteriu (10) ir kaušiniu elevatoriumi (19) yra tiekiamos į produkcijos silosą (20).

Siekiant išvengti lakių chloro junginių patekimo į aplinką, sukamojoje krosnyje degimo metu susidariusio išmetamosios dujos yra nukreipiamos į pusiau sausojo veikimo skruberį (21). Kalkių pienas ruošiamas maišytuve (23), į kurį iš kalkių bunkerio (22) tiekiamos kalkės ir paduodamas vanduo. Skruberyje išpurškiant kalkių pieną į išmetamųjų dujų srautą, vyksta dujinių komponentų adsorbcija kalkių pieno lašelių paviršiuje. Dėl aukštos išmetamųjų dujų temperatūros vanduo yra išgarinamas, susiformavusi kieta medžiaga  $\text{CaCl}_2$  iš skruberio pašalinama kartu su dujomis ir nusodinama, o išvalytos dujos patenka į aplinką.



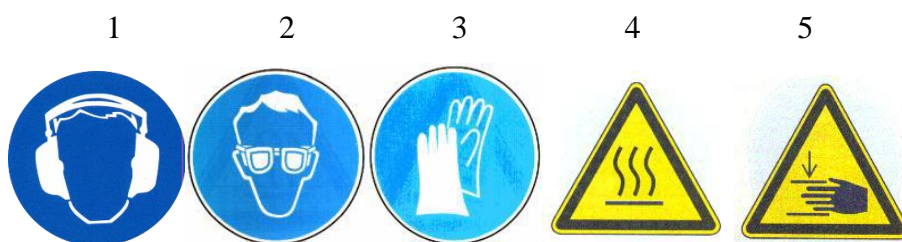
**4.1 pav.** Kompozitinio (dulkių-molio) priedo portlandcemenčiui gamybos technologinė schema. 1 – greiferinis kranas; 2 – sandėliavimo vieta; 3 – priėmimo bunkeris; 4 – sraigtinis transporteris; 5 – tarpinis bunkeris; 6 – vertikalus rutulinis malūnas; 7 – separatorius; 8 – svarstyklės; 9 – purentuvas; 10 – juostinis transporteris; 11 – molio plaktuvas; 12 – dozuojuantis siurblys; 13 – homogenizatorius; 14 – vakuuminis presas; 15 – granulatorius; 16 – džiovykla; 17 – sukamoji krosnis; 18 – aušintuvas; 19 – kaušinis elevatorius, 20 – silosas, 21 – skruberis, 22 – kalkių bunkeris, 23 - maišyklė.



## 5. Darbuotojų sauga ir sveikata

Šiame skyriuje aptariami pavojingi ir kenksmingi rizikos faktoriai bei jų poveikis sveikatai.

Pavojų darbuotojų sveikatai gali kelti įvairius veiksniai. Vienas iš jų – darbas su laboratorine įranga. Tiriamojo darbo metu buvo naudojama vibraciniu diskiniu malūnu. Malant medžiagas šiuo prietaisu privaloma dėvėti apsaugines pirštines, kad būtų išvengta nudegimų prisilietus prie įkaitusių malimo kūnų paviršių. Taip pat būtina užsidėti apsaugines ausines, nes malimo metu malūno skleidžiamas triukšmas yra didesnis nei 75 dBA. Remiantis Lietuvos higienos norma HN 33:2001, laboratorijose su triukšmą keliančiais įrengimais leidžiamas triukšmo lygis yra 75 dBA [43]. Svarbu atkreipti dėmesį į moterims bei vyrams leistiną kėlimo svorį: moterys gali kelti iki 10 kg, vyrai – iki 30 kg [44]. Medžiaga buvo malama iki mikroužpildo smulkumo (dalelių skersmuo iki 63 μm), todėl dirbant būtina dėvėti respiratorių bei apsauginius akinius, išvengiant dulkių patekimo į kvėpavimo takus ir akis. Dirbant su vibraciniu diskiniu malūnu reikia būti atsargiems uždarant / atidarant malūno dangtį, kad sunkios detalės neprispaustų rankų.







Xx pav. Saugos darbo su malūnu apsaugos priemonių ženklavimas: 1 – būti užsidėjus ausines; 2 – dirbti su apsauginiais akiniais; 3 – mūvėti apsaugines pirštines; 4 – karštas paviršius; 5 – saugotis prispaudimų.

Vienas iš pavojingų veiksnių, galinčių sukelti nelaimingus atsitikimus, yra darbas su netvarkingais laboratoriniais indais. Būtinios saugos taisyklės: negalima dirbti su įskilusiais indais, šildymui ir virinimui naudoti grūdinto stiklo cheminius indus. Dirbant turi būti naudojamos individualios saugos priemonės – chalatas, akiniai, pirštinės.

Bandiniams degti buvo naudota laboratorinė mufelinė krosnis. Krosnimi leidžiama naudotis tik įsitikinus, kad nėra jokių matomų pažeidimų jos viduje (išklojoje) bei išorėje, krosnies durelės užsidaro sandariai. Jeigu proceso metu yra pastebimi ar užuodžiami dūmai arba pastebimi bet kokie krosnies darbo sutrikimai, nedelsiant išjungti krosnį ir, esant dūmams, vėdinti patalpą.

Kitas rizikos faktorius – darbas su įvairiomis cheminėmis priemonėmis. Laboratorinių tyrimų metu naudotos medžiagos, kurios prisikiriamos prie kenksmingų arba pavojingų sveikatai, pateiktos 3.5 lentelėje.

**3.5 lentelė.** Darbe naudotų pavojingų ir kenkisingų medžiagų saugos duomenys

Medžiaga	Pavojingumo frazės	Atsargumo frazės	Pavojaus piktogramos
Portlandcementis	Dirgina kvėpavimo takus ir odą, gali pažeisti akis, gali sukelti alergiją susilietus su oda	Mūvėti apsaugines pirštines / dėvėti apsauginius drabužius / naudoti akių (veido) apsaugines priemones. Patekus į akis: atsargiai plauti vandeniu kelias minutes. Patekus ant odos : plauti dideliu kiekiu muilo ir vandens. Stengtis neįkvėpti dulkių, dūmų, dujų. Bet koku komplikacijų atveju kreiptis į gydytoją.	
Druskos rūgštis (HCl)	Smarkiai nudegina odą ir pažeidžia akis, gali dirginti kvėpavimo takus, gali ėsdinti metalus	Mūvėti apsaugines pirštines / dėvėti apsauginius drabužius / naudoti akių apsaugos priemones / veido apsaugos priemones. Patekus ant odos: plauti dideliu kiekiu vandens, po to 5 % natrio hidrokarbonato tirpalu arba 10 % amoniako karbonato tirpalu, vėliau vėl vandeniu. Patekus į akis: nedelsiant 10 – 15 minučių skalauti tekančiu vandeniu.	
Natrio šarmas (NaOH)	Smarkiai nudegina odą ir pažeidžia akis	Mūvėti apsaugines pirštines / dėvėti apsauginius drabužius / naudoti akių apsaugos priemones / veido apsaugos priemones. Patekus ant odos Patekus į akis: kelias minutes atsargiai plauti tekančiu vandeniu. Prarijus: išskalauti burną, neskatinėti vėmimo. Įkvėpus: pasirūpinti, jog nukentėjusysis būtų išvestas į gryną orą.	
Acetonas	Sukelia smarkų akių dirginimą, labai degus skystis ir garai, gali sukelti mieguistumą ir galvos svaigimą.	Laikyti atokiau nuo šilumos šaltinių / žiežirbų / atviros liepsnos / karštų paviršių. Patekus į akis: kelias minutes atsargiai plauti vandeniu. Laikyti gerai vėdinamoje patalpoje. Talpyklą laikyti sandariai uždarytą.	

## Išvados

1. Nustatyta, jog tiriamąsias dulkes daugiausia sudaro kvarcas, periklazas, albitas, dolomitas ir amorfinė fazė. Pagrindinės priemaišos yra halitas ir silvitas. Atlikti tyrimai rodo, kad dulkių granulimetrinė sudėtis nėra homogeniška, o dalelių dydis kinta nuo <0,08 iki 2 mm, taip pat dulkės pasižymi labai mažu pucolaniniu aktyvumu (63 mg CaO/g). Dėl šių priežasčių priedas buvo papildomai sumaltas.

2. Nustatyta, kad maltų dulkių priedas spartina cemento pradinę hidrataciją, tačiau prailgina indukcinį periodą. Ištirta, jog dulkių priedas intensyvina portlandcemenčio hidratacijos reakcijas, tačiau inicijuoja Friedelio druskos susidarymą visu tirtuoju hidratacijos laikotarpiu ir sumažina bandinių stiprį gniuždant po 90 parų kietėjimo.

3. Nustatyta, kad tirtų dulkių priedas skatina sulfatinės korozijos procesą cemento bandiniuose.

4. Nuspręsta dulkes sumaišyti su moliu (70 % molio ir 30 % dulkių) ir kompozitinį priedą išdegti 900 °C temperatūroje. Nustatyta, kad išdegant kompozitinį priedą, visi Cl<sup>-</sup> jonai lieka medžiagoje, tačiau nėra paleidžiami į skystąją terpę.

5. Nustatyta, kad tirtasis kompozitinis priedas neskatina nepageidautinų hidratinių junginių susidarymo ir leidžia formotis stabiliai cemento akmens struktūrai. Bandinių su kompozitiniu priedu stipris gniuždant visą tyrimo laikotarpį (iki 3 mėn. hidratacijos) augo tolygiai, kaip ir grynų cemento bandinių, o pakeitus iki 15 % portlandcemenčio kompozitiniu priedu, bandinių stiprumas yra ne mažesnis, nei grynų portlandcemenčio bandinių.

6. Pasiūlyta kompozitinio priedo (70 % molio ir 30 % dulkių) gamybos principinė technologinė schema.

## Literatūros sąrašas

1. Lietuvos standartas LST EN 197-1:2001.Cementas. 1 dalis. Įprastinių cementų sudėtis, techniniai reikalavimai ir atitikties kriterijai. Lietuvos standartizacijos departamentas. Vilnius, 2001.
2. Martusevičius, M.; Kaminskas, R.; Mituzas, J. Rišamųjų medžiagų cheminė technologija: vadovėlis. ISBN 9955092556. Kaunas: Technologija. 2002
3. Winter, N.B. Understanding cement: The Fast Star User-friendly Insight into Cement Production, Cement Hydration and Cement and Concrete Chemistry. ISBN-13 978-0-9571045-2-5. WHD Microanalysis Consultants Ltd, United Kingdom. 2012.
4. Taylor, H.F.W. Cement chemistry. ISBN 0727725920. Second edition, London. 1997.
5. Hewlett, P. Lea`s Chemistry of cement and concrete: 4th edition. London, 2004.
6. Jansen, D.; Goetz-Neunhoeffer, F.; Lothenbach, B.; Neubauer, J. The Early hydration of Ordinary Portland Cement (OPC):an Approach Comparing Measured Heat Flow With Calculated Heat Flow from QXRD. Cement and Concrete Research, 2012, vol. 42. p. 134-138
7. Matschei, T.; Lothenbach, B.; Glasser, F.P. The AFm phase in Portland cement. Cement and Concrete Research. ISSN 0008-8846. 2007, Vol. 37. no. 2. p.118-130.
8. Scrivener, K.L.; Juilland, P.; Monteiro, P.J.M. Advances in understanding hydration of Portland cement. Cement and Concrete Research. 2015, Vol. 78. p. 38-56
9. Dembovska, L.; Bajare, D.; Pundienė, I.; Vitola, L. Effect of Pozzolanic Additives on the Strength Development of High Performance Concrete. Procedia Engineering. ISSN 1877-7058. 2017, Vol. 172. p.202-210.
10. Setina, J.; Gabrene, A.; Juhnevica, I. Effect of Pozzolanic Additives Structure and Chemical Durability of Concrete. Procedia Engineering. ISSN 1877-7058. 2013, Vol. 57. p.1005-1012.  
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1877705813008606>
11. Barauskas, I. Cemento su opoka ir klintimi atsparumas sulfatų ir chloridų poveikiui. Daktaro disertacija. Kauno technologijos universitetas. 2010. p.123.
12. Al-Chaar, G.K.; Alkadi, M.; Yaksic, D.A.; Kallemeyn, L.A. The Use of Natural Pozzolan in Concrete as an Additive or Substitute for Cement. Construction Engineering Research Laboratory. ERDC/CERL TR-11-46. 2011

13. Massazza, F. Pozzolanic cement. Cement and concrete composites. ISSN 0958-9465. 1993, vol. 15, no. 4. p. 185-214.
14. Saikia, N.J.; Sengupta, P.; Gogoi, P.K.; Borthakur, P.C. Cementitious Properties of Metakaolin-Normal Portland Cement Mixture in the Presence of Petroleum Effluent Treatment Plant Sludge. Cement and Concrete Research. ISSN 0008-8846. 2002, vol. 32, no. 11. p. 1717-1724.
15. Girard, J. The use of pozzolans in concrete. 2011. [interaktyvus] [žiūrėta 2017-04-07] Prieiga per internetą: <http://www.concretecountertopinstitute.com/blog/2011/10/the-use-of-pozzolans-in-concrete/>.
16. Baltakys, K.; Jauberthie, R.; Siauciunas, R.; Kaminskas, R. Influence of Modification of SiO<sub>2</sub> on the Formation of Calcium Silicate Hydrate. Material Science-Poland. ISSN 2083-1331. 2007, vol. 25, no. 3. p. 663-670.
17. Uchikawa, H., Okamura, T. Progress in Cement and Concrete-Mineral Admixtures in Cement and Concrete. New Delhi, 1993.
18. Sounthararajan, V.M., Srinivasan, K., Sivakumar, A. Micro Filler Effects of Silica-Fume on the Setting and Hardened Properties of Concrete. Research Journal of Applied Sciences, Engineering and Technology. ISSN:2040-7459. p. 2649-2654. 2013
19. Баженов, Ю.М. Технология бетона. Москва, 1987.
20. Goldman, A., Bentur, A. Cement and Concrete Research. 1993. Vol.23, N 1. p. 963-972.
21. Khayat, K.H., Aitcin, P.C. Silica fume in Concrete, an overview. Istanbul Conference. 1992. P. 853 – 872.
22. Korpa, A., Kowald, T., Trettin, R. Cement and Concrete Research. 2008. Vol. 38, N 7. p. 747-763.
23. British Standart BS EN 13263-1:2005+A1:2009. Silica fume for concrete. Part 1: Definitions, requirements and conformity criteria. European committee for standartization. 2009
24. Thomas, M. Optimizing the Use of Fly Ash in Concrete. [interaktyvus] [žiūrėta 2017-04-06]. Prieiga per internetą: [http://www.cement.org/docs/default-source/fc\\_concrete\\_technology/is548-optimizing-the-use-of-fly-ash-concrete.pdf](http://www.cement.org/docs/default-source/fc_concrete_technology/is548-optimizing-the-use-of-fly-ash-concrete.pdf)
25. PAROC-WIM. Waste Injection into the Melting Furnace in Stone Wool Production. [interaktyvus] [žiūrėta 2017-04-05]. Prieiga per internetą: [http://ec.europa.eu/environment/life/project/Projects/index.cfm?fuseaction=home.showFile&rep=file&fil=LIFE02\\_ENV\\_FIN\\_000328\\_LAYMAN.pdf](http://ec.europa.eu/environment/life/project/Projects/index.cfm?fuseaction=home.showFile&rep=file&fil=LIFE02_ENV_FIN_000328_LAYMAN.pdf)

26. PAROC. Verta žinoti. [interaktyvus] [žiūrėta 2017-04-05]. Prieiga per internetą: <http://www.paroc.lt/verta-zinoti>.
27. Žvironaitė, J.; Pundienė, I.; Antonovič, V.; Balkevičius, V.. Investigation of peculiarities in the hardening process of portland cements with active additives out of waste, Material science Medžiagotyra, 2011, 17, 1, 73–79;
28. Portland Cement Association. Types and Causes of Concrete Deterioration. 2002. [interaktyvus] [žiūrėta 2014-04-06]. Prieiga per internetą: [http://www.cement.org/docs/default-source/fc\\_concrete\\_technology/durability/is536-types-and-causes-of-concrete-deterioration.pdf?sfvrsn=4](http://www.cement.org/docs/default-source/fc_concrete_technology/durability/is536-types-and-causes-of-concrete-deterioration.pdf?sfvrsn=4)
29. Brunetaud, X., Linder, R., Divet, L., Duragrin, D., Damidot, D. Effect of curing conditions and concrete mix design on the expansion generated by delayed ettringite formation. Materials and Structures. ISSN 1359-5997. 2007, Vol. 40. no 6. p. 567-578.
30. Taylor, H.F.W., Famy, C., Scrivener, K.L. Delayed ettringite formation. Cement and Concrete Research. ISSN 0008-8846. 2001, Vol.31. no. 5. p. 683-693.
31. Birnin-Yauri, U. and Glasser, F. (1998) Friedel's Salt,  $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6(\text{Cl},\text{OH})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ : Its solid solutions and their role in chloride binding. Cement and Concrete Research. 1998, Vol. 28. p. 1713–1723.
32. Csizmadia, J., Bala'zs, G. and Tama's, F.D. Chloride ion binding capacity of aluminoferrites. Cement and Concrete Research. 2001, Vol. 31(4). p. 577–588
33. Xu, J., Zhang, C., Linhua, J., Tang, L., Guofu, G., Xu, Y. Releases of bound chlorides from chloride-admixed plain and blended cement pastes subjected to sulfate attacks. Construction and Building Materials, 2013, Vol. 45. p. 53–59.
34. Kurdowski, W. The protective layer and decalcification of C-S-H in the mechanism of chloride corrosion of cement paste. Cement and Concrete Research. ISSN 0008-8846. 2004, Vol. 34. n. 9. p. 1555-1559.

35. Ekolu, S.O., Thomas, M.D.A., Hooton, R.D. Pessimums effect of externally applied chlorides on expansion due to delayed ettringite formation: Proposed mechanism. Cement and Concrete Research. ISSN 0008-8846. 2006, Vol. 36. no. 4. p. 688-696.
36. Hossain, K.M.A. Resistance of Scoria-Based Blended Cement Concrete against Deterioration and Corrosion in Mixed Sulfate Environment. Journal of Materials in Civil Engineering. ISSN 0899-1561. 2009, Vol. 21. no. 7. p. 299-308.
37. Zhou, Y., Tian, H., Sui, L., Xing, F., Han, N. Strength Deterioration of Concrete in Sulfate Environment: An Experimental Study and Theoretical Modeling. Advances in Materials Science and Engineering, Vol. 2015. Article ID 951209. 2015.
38. Chindaprasirt, P., Rukzon, S. Strength, porosity and corrosion resistance of ternary blend Portland cement, rice husk ash and fly ash mortar. Construction and Building Materials. 2008, Vol. 22. p. 1601-1606.
39. Langan, B.W., Weng, K., Ward, M.A. Effect of silica fume and fly ash on heat of hydration of Portland cement. Cement and Concrete Research. 2002, Vol. 32. Issue 7. p. 1045–1051.
40. Pang, X., Boul, P., Jimenez, W.C. Isothermal calorimetry study of the effect of chloride accelerators on the hydration kinetics of oil well cement. Construction and Building Materials 2015, 77, 260–269.
41. Kubiliūtė, R. Pucolaninio priedo iš molio ir AlF<sub>3</sub> gamybos atliekos sintezė bei įtaka portlandcemenčio savybėms. Daktaro disertacija. Kauno technologijos universitetas. 2014. p. 124
42. Monstvilaitė, D.; Kaminskas, R.; Kubiliūtė, R. Thermal activation of Mica clay // BaltSilica 2016 : book of abstracts of the 7th Baltic conference on silicate materials, Kaunas: Kauno technologijos universitetas. ISSN 2243-6057. 2016, p. 19.
43. Lietuvos higienos norma HN 33:2001 „Akustinis triukšmas. Leidžiami lygiai gyvenamojoje ir darbo aplinkoje. Matavimo metodikos bendrieji reikalavimai“. LR Sveikatos apsaugos ministerija. 2001.
44. Lietuvos Respublikos sveikatos apsaugos ministro ir Lietuvos Respublikos socialinės apsaugos ir darbo ministro įsakymas Nr. V-592/A1-210. Ergonominių rizikos veiksnių tyrimo metodiniai nurodymai. 2005.