



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Kalcinavimo dulkių priedo įtaka CO₂ aplinkoje kietėjančio betono savybėms

Baigiamasis magistro projektas

Neda Aliukonytė

Projekto autorė

Prof. dr. Raimundas Šiaučiūnas

Vadovas

Kaunas, 2025



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Kalcinavimo dulkių priedo įtaka CO₂ aplinkoje kietėjančio betono savybėms

Baigiamasis magistro projektas

Chemijos inžinerija (6211EX020)

Neda Aliukonytė

Projekto autorė

Prof. dr. Raimundas Šiaučiūnas

Vadovas

Doc. dr. Zenonas Valančius

Recenzentas

Kaunas, 2025



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Neda Aliukonytė

Kalcinavimo dulkių priedo įtaka CO₂ aplinkoje kietėjančio betono savybėms

Akademinio sąžiningumo deklaracija

Patvirtinu, kad:

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

Neda Aliukonytė

Patvirtinta elektroniniu būdu



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Tvirtinu:
Cheminės technologijos fakulteto dekanė
prof. dr. V. Kitrytė-Syrpa

Suderinta:
Silikatų technologijos katedros vedėjas
prof. dr. Raimundas Šiaučiūnas

Dekano potvarkis Nr. V25-02-22
2025 m. gegužės 20 d.

2025 m. vasario mėn. 12 d.

Baigiamojo magistro projekto užduotis

Projekto tema Kalcinavimo dulkių priedo įtaka CO₂ aplinkoje kietėjančio betono savybėms

Darbo tikslas ir uždaviniai Darbo tikslas: CO₂ aplinkoje kietėjančiuose betonuose dalį portlandcemenčio pakeisti kalcinavimo dulkėmis, ištirti gautų produktų mineralinę sudėtį ir fizikines mechanines savybes.

Uždaviniai:

1. Nustatyti portlandcemenčio kiekį, kurį galima pakeisti kalcinavimo dulkėmis, nepabloginant CO₂ aplinkoje kietėjančių betonų savybių.
2. Ištirti CO₂ dujų temperatūros įtaką betonų kietėjimo procesui, bandinių savybėms, mineralinei sudėčiai, tankiui, sujungto CO₂ kiekiui.
3. Įvertinti, ar iš mišinių su priedu galima gaminti tos pačios stiprumo klasės betonų, kaip ir be jo.
4. CAD programoje nubraižyti principinę CO₂ aplinkoje kietėjančių betono gaminių su priedu technologinę schemą.

Reikalavimai ir sąlygos Turi būti visos privalomos baigiamojo projekto sudėtinės dalys kaip nurodyta dekanos 2024 m. kovo 6 d. potvarkiu Nr. V25-02-10 patvirtintuose „Pirmosios pakopos studijų programos Cheminė technologija ir inžinerija ir antrosios pakopos studijų programos Chemijos inžinerija baigiamųjų projektų rengimo ir gynimo metodiniuose reikalavimuose“.

Vadovas Prof. dr. Raimundas Šiaučiūnas 2025 02 14
(vadovo pareigos, vardas, pavardė, parašas) (data)

Užduotį gavau: Neda Aliukonytė 2025 02 14
(studento vardas, pavardė) (parašas, data)

Aliukonytė Neda. Kalcinavimo dulkių priedo įtaka CO₂ aplinkoje kietėjančio betono savybėms. Magistro baigiamasis projektas / vadovas prof. dr. Raimundas Šiaučiūnas; Kauno technologijos universitetas, Cheminės technologijos fakultetas.

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

Reikšminiai žodžiai: CO₂ aplinkoje kietėjantys betonai, kalcinavimo dulkės, atlieka.

Kaunas, 2025. 58 p.

Santrauka

Cemento pramonė atsakinga už ~ 7 % antropogeninių viso pasaulio CO₂ dujų emisijų. Tyrimai rodo, jog strategijų, tokių kaip tradicinių klinkerio priedų, alternatyvaus kuro ir efektyvesnio energijos vartojimo nepakanka, ir vien tik inžineriniais sprendimais nepavyks pasiekti CO₂ mažinimo tikslų. Taigi, naujų, alternatyvių cementinių medžiagų, turinčių mažesnę CO₂ pėdsaką nei portlandcementis, paieška yra vienas iš pagrindinių iššūkių, su kuriuo susiduria mokslo bendruomenė ir cemento pramonė.

KTU silikatų technologijos katedros mokslininkai atlieka išsamius portlandcemenčio alternatyvų tyrinėjimus, intensyviai ieško galimybių išamąją medžiagą pakeisti aplinkai nekenksmingomis medžiagomis ar gamybos metu susidariusiomis atliekomis.

Magistro darbo tikslas – CO₂ aplinkoje kietėjančiuose betonuose dalį portlandcemenčio pakeisti kalcinavimo dulkėmis, ištirti gautų produktų mineralinę sudėtį ir fizikines mechanines savybes.

Šiame darbe tiriama kalcinavimo dulkių priedo įtaka CO₂ aplinkoje kietėjančių betonų savybėms ir mineralinei sudėčiai. Naudotos rentgeno spinduliuotės difrakcinė analizė, rentgeno spinduliuotės fluorescencinė analizė, viena laikė terminė analizė, Furjė transformacijos infraraudonųjų spindulių (FTIR) spektroskopija, CO₂ dujų nustatymas kalcimetru, tankio ir stiprio gniuždant nustatymas.

Darbe pateikiamos išsamios išvados, palyginami sukietintų bandinių gauti rezultatai be priedo ir su juo, numatomos atliekos panaudojimo perspektyvos. Pateikiama principinė CO₂ aplinkoje kietėjančių gaminių technologinė schema.

Aliukonytė Neda. The Influence of Bypass Dust Additive on the Properties of Concrete Hardening in a CO₂ Environment. Master's Final Degree Project / supervisor Prof. dr. Raimundas Šiaučiūnas; Faculty of Chemical Technology, Kaunas University of Technology.

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

Keywords: Concretes hardening in CO₂ environment, bypass dust, waste.

Kaunas, 2025. 58.

Summary

The cement industry is responsible for ~7% of global CO₂ emissions. Studies show that strategies such as traditional clinker additives, alternative fuels and more efficient energy use are not enough, and engineering solutions alone will not achieve CO₂ reduction goals. Thus, the search for new alternative cement materials with a lower CO₂ footprint than Portland cement is one of the main challenges facing the scientific community and the cement industry.

Scientists at the Department of Silicates Technology at KTU conduct extensive research into alternatives to Portland cement, intensively looking for opportunities to replace the binder with environmentally friendly materials or waste.

The aim of the master's thesis is to investigate the possibility of replacing part of Portland cement with bypass dust in concretes hardening in a CO₂ environment without deteriorating their properties.

This work investigates the influence of the bypass dust additive on the properties and mineral composition of concretes hardening in a CO₂ environment. X-ray diffraction analysis, X-ray fluorescence analysis, simultaneous thermal analysis, CO₂ gas determination by calcimeter, density and compressive strength determination were used.

The work presents detailed conclusions, compares the results of hardened samples without additive and with it, and predicts the prospects for waste utilization. A principle technological scheme of products hardening in a CO₂ environment is presented.

Turinys

Lentelių sąrašas	8
Paveikslų sąrašas	9
Įvadas.....	12
1. Literatūros apžvalga	13
1.1. Portlandcemenčio klinkerio gamyba: problemos, sprendimai ir alternatyvos	13
1.2. Maišyti cementai	16
1.3. Alternatyvios, mažai kalcio turinčios medžiagos	16
1.3.1. Rankinitas	17
1.3.2. Volastonitas	18
1.4. Cementinių medžiagų karbonizacija	18
1.5. Natūrali ir pagreitinta cementinių medžiagų karbonizacija.....	19
1.6. Kietėjimo mechanizmas	19
1.7. Veiksniai, turintys įtakos karbonizacijos procesui	20
1.8. Maišytų cementų karbonizacija	21
1.9. Portlandcemenčio karbonizacija.....	21
1.10. Karbonizacijos poveikis gelžbetoniui.....	22
2. Tiriamoji dalis.....	24
2.1. Naudotos medžiagos.....	24
2.2. Analizės metodai	25
2.3. Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas	25
2.3.1. Kalcinavimo dulkių mineralinės sudėties analizė	26
2.3.2. Bandinių kietinimas CO ₂ aplinkoje, 25 °C temperatūroje, 12,5 bar slėgyje, bandinius išlaikant reaktoriuje 24 val.	27
2.3.3. Bandinių kietinimas CO ₂ aplinkoje, 35 °C temperatūroje, 12,5 bar slėgyje, bandinius išlaikant reaktoriuje 24 val.	32
2.3.4. Bandinių kietinimas CO ₂ aplinkoje, 45 °C temperatūroje, 12,5 bar slėgyje, bandinius išlaikant reaktoriuje 24 val.	36
2.3.5. Bandinių kietinimas CO ₂ aplinkoje, 55 °C temperatūroje, 12,5 bar slėgyje, bandinius išlaikant reaktoriuje 24 val.	40
3. Rekomendacijos.....	46
3.1. CO ₂ aplinkoje kietėjančių gaminių technologija	46
4. Darbuotojų sauga ir sveikata	49
4.1. Bendrieji privalomieji saugos ir sveikatos reikalavimai	49
4.2. Kenksmingi veiksniai cementinių medžiagų gamyboje ir jų prevencija.....	50
Išvados	52
Literatūros sąrašas	53

Lentelių sąrašas

1 lentelė. Žaliavų cheminė sudėtis	25
2 lentelė. CO ₂ aplinkoje sukietintų bandinių stiprio gniuždant ir absorbuotas CO ₂ kiekis.....	29
3 lentelė. CO ₂ aplinkoje sukietintų bandinių stipris gniuždant ir absorbuotas CO ₂ kiekis	33
4 lentelė. CO ₂ aplinkoje sukietintų bandinių stipris gniuždant ir absorbuotas CO ₂ kiekis	38
5 lentelė. CO ₂ aplinkoje sukietintų bandinių stipris gniuždant ir absorbuotas CO ₂ kiekis	42
6 lentelė. Cementinių medžiagų gamykloje esantys žmogaus sveikatai žalingi veiksniai	50

Paveikslų sąrašas

1 pav. Portlandcemenčio klinkerio gamybos principinė technologinė schema. Čia: 1 – klinties priėmimo bunkeris, 2 – plokštelinis tiektuvas, 3 – juostinis transporteris, 4 – žiauninis trupintuvas, 5 – plaktukinis trupintuvas, 6 – molio sandėlis, 7 – greiferinis kranas, 8 – molio priėmimo bunkeris, 9 – dantytieji valcai, 10 – žaliavų tarpiniai bunkeriai, 11 – svorinis dozatorius, 12 – rutulinis malūnas, 13 – separatorius, 14 – ciklonas, 15 – rankovinis filtras, 16 – pneumatinio transporto vamzdynas, 17 – kaušinis elevatorius, 18 – įkrovos silosai, 19 – keturių pakopų šilumokačiai, 20 – sukamoji krosnis, 21 – klinkerio aušintuvas, 22 – klinkerio silosas.....	13
2 pav. Principinė kalcinavimo dulkių gavimo schema.....	14
3 pav. Rankinito fragmentas, iš dalies pakeistas rusinovitu. Čia: Rus – rusinovitas, Hgr – hidrograsuliaras, Hds – nenustatyti hidrosilikatai, Trb – trabzonitas, Wad – vadalinai, Ran – rankinitas [23].....	18
4 pav. CO ₂ dujų difuzija ir karbonizacijos reakcija cemente [65].	22
5 pav. Kalcinavimo dulkės [70]	24
6 pav. Bandinių kietinimo CO ₂ aplinkoje technologinė sistemos schema (a) ir sukietinti bandiniai (b): 1 – pneumatinis siurblys; 2 – monometrai; 3 – vožtuvai; 4 – rutulinė sklendė; 5 – CO ₂ dujų balionas; 6 – temperatūros jutiklis; 7 – autoklavas; 8 – kaitintuvas-termostatas	26
7 pav. Kalcinavimo dulkių RSDA (a) ir VTA (b; 1 – DSK, 2 – TG) kreivės. Žymenys: K – kalcitas, SN – spuritas, S – silvitas (KCl), P – portlanditas, A – alitas, L – larnitas	27
8 pav. Kalcinavimo dulkių FTIR spektras	27
9 pav. Portlandcemenčio, smėlio ir kalcinavimo proceso metu susidarančių dulkių (1 - 0 %, 2 – 20 %, 3 – 40 %) mišinio, kietinto autoklave CO ₂ aplinkoje 24 h, 25 °C temp. susidariusių produktų RSDA kreivės. Žymenys: Q – kvarcas, K – kalcitas, A – alitas, S – silvitas (KCl)	28
10 pav. CO ₂ aplinkoje sukietintų bandinių iš portlandcemenčio : standartinio smėlio (a) ir mišinio, kuriame 40 % portlandcemenčio pakeista kalcinavimo dulkėmis, VTA kreivės. Čia: 1 – DSK, 2 – TGA kreivės	28
11 pav. CO ₂ aplinkoje sukietintų bandinių stiprio gniuždant priklausomybė nuo dulkių kiekio mišiniuose.....	30
12 pav. CO ₂ dujų kiekio absorbcijos priklausomybė nuo dulkių kiekio mišinyje.....	30
13 pav. CO ₂ aplinkoje sukietintų bandinių iš mišinių, kuriuose 10 % (a) ir 40 % (b) portlandcemenčio pakeista kalcinavimo dulkėmis, VTA kreivės. Čia: 1 – DSK, 2 – TGA kreivės	31
14 pav. Portlandcemenčio ir kalcinavimo dulkių (1 - 10 %, 2 – 20 %, 3 – 40 %) mišinio, kietinto autoklave CO ₂ aplinkoje 24 h, 25 °C temp. susidariusių produktų RSDA kreivės. Žymenys: K – kalcitas, A – alitas.....	31
15 pav. Bandinio, sudaryto iš 90 % portlandcemenčio ir 10 % kalcinavimo dulkių FTIR spektras	32
16 pav. Portlandcemenčio, smėlio ir kalcinavimo proceso metu susidarančių dulkių (1 - 0 %, 2 – 5 %, 3 – 25 %) mišinio, kietinto autoklave CO ₂ aplinkoje 24 h, 35 °C temp. susidariusių produktų RSDA kreivės. Žymenys: Q – kvarcas, K – kalcitas, A – alitas, CS – trikalcio pentaoksisilikatas (Ca ₃ SiO ₅).....	32
17 pav. CO ₂ aplinkoje sukietintų bandinių iš portlandcemenčio : standartinio smėlio (a) ir mišinio, kuriame 25 % portlandcemenčio pakeista kalcinavimo dulkėmis (b), VTA kreivės. Čia: 1 – DSK, 2 – TGA kreivės	33
18 pav. Bandinių stiprio gniuždant priklausomybė nuo dulkių kiekio mišinyje.	34
19 pav. CO ₂ dujų absorbcijos priklausomybė nuo dulkių kiekio.....	34

20 pav. Masės pokyčio priklausomybė bandiniuose prieš kietinimą ir po, nuo dulkių kiekio mišiniuose.....	35
21 pav. CO ₂ aplinkoje sukietintų bandinių iš portlandcemenčio (a) ir mišinio, kuriame 25 % portlandcemenčio pakeista kalcinavimo dulkėmis (b), VTA kreivės. Čia: 1 – DSK, 2 – TGA kreivės	35
22 pav. Portlandcemenčio ir kalcinavimo dulkių (1 - 0 %, 2 – 5 %, 3 – 25 %) mišinio, kietinto autoklave CO ₂ aplinkoje 24 h, 35 °C temp. susidariusių produktų RSDA kreivės. Žymenys: K– kalcitas, A – alitas, AR – aragonitas.....	36
23 pav. Portlandcemenčio, smėlio ir kalcinavimo proceso metu susidarančių dulkių (1 - 0 %, 2 – 5 %, 3 – 25 %) mišinio, kietinto autoklave CO ₂ aplinkoje 24 h, 45 °C temp. susidariusių produktų RSDA kreivės. Žymenys: Q – kvarcas, K– kalcitas, A – alitas, Mi – mikroklinitas, CS – trikalcio pentaoksisilikatas (Ca ₃ SiO ₅).....	37
24 pav. CO ₂ aplinkoje sukietintų bandinių iš portlandcemenčio : standartinio smėlio (a) ir mišinio, kuriame 5 % portlandcemenčio pakeista kalcinavimo dulkėmis, VTA kreivės. Čia: 1 – DSK, 2 – TGA kreivės.....	37
25 pav. Bandinių stiprio gniuždant priklausomybė nuo dulkių kiekio mišinyje.	38
26 pav. CO ₂ dujų absorbcijos priklausomybė nuo dulkių kiekio.....	39
27 pav. CO ₂ aplinkoje sukietinto bandinio iš kalcinavimo dulkių VTA kreivės. Čia: 1 – DSK, 2 – TGA kreivės	39
28 pav. Kalcinavimo dulkių VTA (b; 1 – DSK, 2– TG) ir RSDA (a) kreivės. Žymenys: K – kalcitas, A – alitas.....	40
29 pav. Bandinio, sudaryto iš 90 % portlandcemenčio ir 10 % kalcinavimo dulkių FTIR spetras ..	40
30 pav. Portlandcemenčio, smėlio ir kalcinavimo proceso metu susidarančių dulkių (1 - 0 %, 2 – 5 %, 3 – 25 %) mišinio, kietinto autoklave CO ₂ aplinkoje 24 h, 55 °C temp. susidariusių produktų RSDA kreivės. Žymenys: Q – kvarcas, K– kalcitas, A – alitas, CS – trikalcio pentaoksisilikatas (Ca ₃ SiO ₅).....	41
31 pav. CO ₂ aplinkoje sukietintų bandinių iš portlandcemenčio : standartinio smėlio (a) ir mišinio, kuriame 25 % portlandcemenčio pakeista kalcinavimo dulkėmis (b), VTA kreivės. Čia: 1 – DSK, 2 – TGA kreivės	42
32 pav. Bandinių stiprio gniuždant priklausomybė nuo dulkių kiekio mišinyje.	42
33 pav. Masės pokyčio priklausomybė bandiniuose prieš kietinimą ir po, nuo dulkių kiekio mišiniuose.....	43
34 pav. CO ₂ dujų absorbcijos priklausomybė nuo dulkių kiekio.....	43
35 pav. CO ₂ aplinkoje sukietintų bandinių iš portlandcemenčio (a) ir mišinio, kuriame 25 % portlandcemenčio pakeista kalcinavimo dulkėmis (b), VTA kreivės. Čia: 1 – DSK, 2 – TGA kreivės	44
36 pav. Portlandcemenčio ir kalcinavimo dulkių (1 - 0 %, 2 – 5 %, 3 – 25 %) mišinio, kietinto autoklave CO ₂ aplinkoje 24 h, 55 °C temp. susidariusių produktų RSDA kreivės. Žymenys: K– kalcitas, A – alitas, AR – aragonitas.....	45
37 pav. Bandinių, sudarytų iš portlandcemenčio ir kalcinavimo dulkių (0 % ir 10%) FTIR sprekta.	45
38 pav. CO ₂ aplinkoje kietėjančių gaminių gamybos blokinė schema	46
39 pav. CO ₂ aplinkoje kietinamų gaminių technologinė schema, čia: 1 – kalcinavimo dulkių bunkeris, 2 – portlandcemenčio bunkeris, 3 – smėlio bunkeris, 4 – vandens rezervuaras, 5,6 - oro valymo sistema, susidedanti iš rankovinio filtro (5) ir ventiliatoriaus (6), 7 – svorinis dozatorius, 8 – tūrinis dozatorius, 9 – uždaras sraigtinis ransporteris, 10 – periodinio veikimo maišytuvas su sudėtingu	

menčių judesiu, 11 – karuselinis presas su svoriniu dozatoriumi, 12 – autoklavas, 13 – rutulinė sklendė, 14 – CO₂ dujų rezervuaras, 15 – CO₂ dujų kompresorius, 16 – membraninis filtras su kondensato surinkimu, 17 – vagonėliai gaminiamis vežti..... 47

Ivadas

Hidraulinių rišiklių, pagrindinių betono ir skiedinių sudedamųjų dalių, gamyba siejama su dideliu energijos suvartojimu ir didele CO₂ dujų emisija (2022 m. išmesta mažiausiai 2,4 mlrd. tonų šių dujų). Daugiausia šiltnamio efektą sukeliančių dujų į aplinką patenka portlandcemenčio klinkerio gamybos metu kalcinatoriuje, kuriame klintis dekarbonizuojama iki CaO išsiskiriant CO₂. Nemaža dalis šių dujų išmetama ir deginant iškastinį kurą, reikalingą sukamojoje krosnyje pasiekti aukštesnei nei 1400 °C temperatūrai. Nesiėmus atitinkamų priemonių, padėtis tik blogės, kadangi pasaulinė cemento paklausa per metus išauga iki 5 % dėl didėjančio gyventojų skaičiaus, urbanizacijos ir infrastruktūros plėtros. Siekiant ženkliai sumažinti išmetamą šiltnamio efektą sukeliančių dujų kiekį, pasaulyje plačiai naudojami tokie sprendimai: klinkerio priedai, alternatyvus kuras, modernesnės, mažiau energijos reikalaujančios gamybos technologijos. Tyrimai rodo, kad vien tik inžineriniais sprendimais nepavyks pasiekti CO₂ mažinimo tikslų. Taigi, naujų alternatyvių cementinių medžiagų, turinčių mažesnę CO₂ pėdsaką nei portlandcementis, paieška yra vienas iš pagrindinių iššūkių, su kuriuo susiduria mokslo bendruomenė ir cemento pramonė.

Portlandcemenčio klinkerio gamybos metu susidaro dideli kiekiai atliekų. Viena iš jų – kalcinavimo proceso metu susidarančios dulkės. Nedideli šios atliekos kiekiai panaudojami dirvožemio kalkinimui, betono mišinių, keraminių ir silikatinių plytų gamyboje. Kalcinavimo dulkėse yra daugiau kaip 30 % laisvo CaO, didelė chloro jonų koncentracija, o kalio ir sieros oksidų kiekis gali būti net 2–2,5 karto didesnis nei portlandcemente. Didelė šių junginių koncentracija gerokai apriboja kalcinavimo dulkių panaudojimo galimybes. Pagrindiniai jose esantys mineralai: silvitas KCl, halitas NaCl, laisvas CaO, anhidritas CaSO₄, kalcitas CaCO₃, kvarcas SiO₂, portlanditas Ca(OH)₂ ir belitas 2CaO·SiO₂.

Šiame darbe bus įvertinama galimybė betonuose dalį portlandcemenčio pakeisti AB „Akmenės cementas“ kalcinavimo proceso metu susidarančiomis dulkėmis, juos kietinant CO₂ aplinkoje. Betonuose rišamąją medžiagą pakeitus gamybos atlieka, būtų galima gaminti mažiau cemento, dėl ko sumažėtų į aplinką išskiriamų šiltnamio efektą sukeliančių dujų kiekis, būtų sumažinta betono ir betono gaminių savikaina, taip pat sumažėtų sąvartynuose kaupiamų atliekų kiekis. Darbe analizuojama kalcinavimo dulkių priedo įtaka CO₂ aplinkoje kietėjančio betono savybėms ir mineralinei sudėčiai.

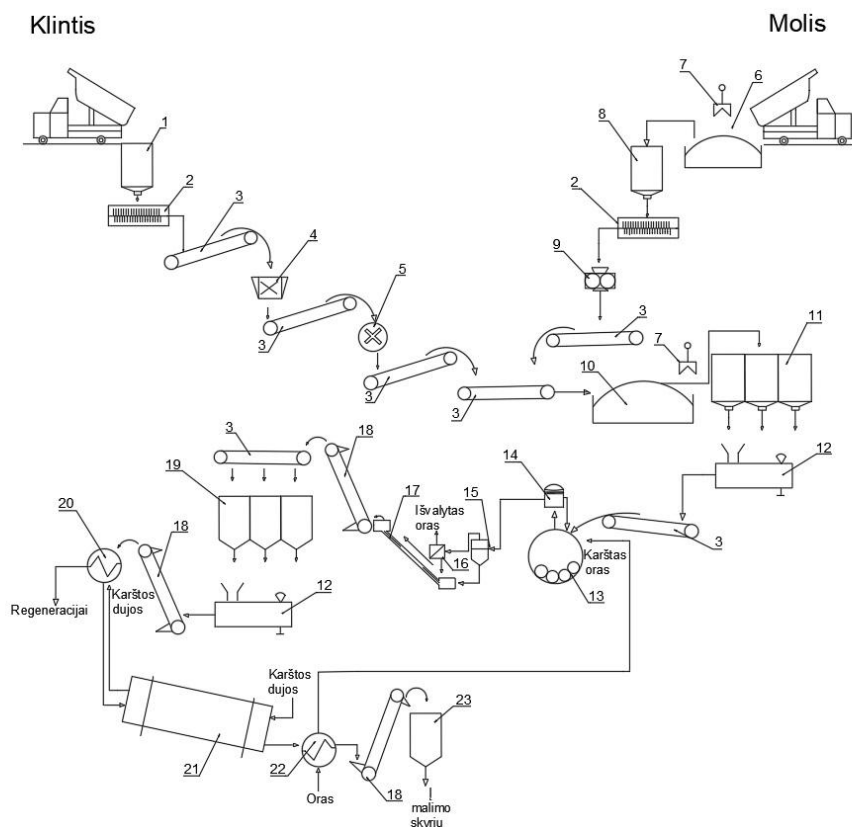
1. Literatūros apžvalga

1.1. Portlandcemenčio klinkerio gamyba: problemos, sprendimai ir alternatyvos

Portlandcemenčio klinkerio gamyba yra neatsiejama viso statybų sektoriaus dalis. Šios medžiagos gamyba susiduria su daugeliu kliūčių, iš kurių svarbiausios yra didelio CO₂ dujų kiekio išmetimas į aplinką, neekonomiškumas ir gamtos išteklių eikvojimas.

Portlandcemenčio klinkerio gamyba

Portlandcemenčio klinkerio gamybos principinė schema pateikta 1 paveikslėlyje.



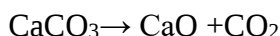
1 pav. Portlandcemenčio klinkerio gamybos principinė technologinė schema. Čia: 1 – klinties priėmimo bunkeris, 2 – plokštelinis tiek tuvas, 3 – juostinis transporteris, 4 – žiauninis trupintuvas, 5 – plaktukinis trupintuvas, 6 – molio sandėlis, 7 – greiferinis kranas, 8 – molio priėmimo bunkeris, 9 – dantytieji valcai, 10 – žaliavų tarpiniai bunkeriai, 11 – svorinis dozatorius, 12 – rutulinis malūnas, 13 – separatorius, 14 – ciklonas, 15 – rankovinis filtras, 16 – pneumatinio transporto vamzdynas, 17 – kaušinis elevatorius, 18 – įkrovos silosai, 19 – keturių pakopų šilumokaičiai, 20 – sukamoji krosnis, 21 – klinkerio aušintuvas, 22 – klinkerio silosas.

Kaip matoma iš 1 paveikslėlyje pavaizduotos portlandcemenčio gamybos technologijos, klintis atvežama iš karjero ir išverčiama į priėmimo bunkerį su plokšteliniais tiek tuvais. Iš čia juostiniu transporteriu gabenama į žiauninį trupintuvą, kuriame yra susmulkinama. Smulkinta klintis juostiniu transporteriu transportuojama į plaktukinį trupintuvą, kuriame ši yra dar labiau susmulkinama. Po paskutinio trupintuvo klintis patenka ant juostinio transporterio, kuris ją gabena iki žaliavų mišinio juostinio transporterio, ant kurio tiekiamas ir susmulkintas molis.

Molis atvežamas iš molio karjero ir iškraunamas į molio sandėlį. Iš čia greiferiniais kranais jis iškraunamas į priėmimo bunkerį su plokšteliniais tiek tuvais. Iš bunkerio molis patenka į valcinį

Portlandcemenčio klinkerio gamybos esminiai trūkumai:

- poveikis aplinkai. Portlandcemenčio klinkerio gamyba sukelia maždaug 5-7 % viso pasaulio išmetamų CO₂ dujų emisijos. Daugiausiai šių dujų išmetama kacinavimo metu, kai žaliavos kaitinamos iki dekarbonizacijos:



Be to, daug šiltnamio efektą sukeliančių dujų išsiskiria deginant kurą, reikalingą aukštesnei nei 1400 °C temperatūrai krosnyje pasiekti [1];

- gamtos išteklių eikvojimas. Cemento pramonėje daugiausiai naudojami neatsinaujinantys gamtos ištekliai, įskaitant ir iškastinį kurą [2], kadangi reikalingos žaliavos (klintis ir molis) yra iškasamos iš karjerų;
- neefektyvumas. Portlandcemenčio klinkerio gamybos savikainai įtakos turi energijos ir žaliavų kainų svyravimai. Didėjančios energijos ir transporto kainos gali paveikti bendrą cemento gamybos pelną. [3].

Galimi minėtų problemų sprendimai:

- energijos vartojimo efektyvumo patobulinimai. Portlandcementis gali būti gaminamas naudojant energiją taupančias, modernesnes technologijas [4];
- šiltnamio efektą sukeliančių dujų emisija gali būti žymiai sumažinama naudojant alternatyvųjį kurą ir šilumos regeneravimo sistemas;
- anglies dioksido sugaudymas. Portlandcemenčio klinkerio gamybos neigiamas poveikis aplinkai gali būti sumažinamas įdiegus anglies dioksido surinkimo technologiją [5];
- papildomų cementinių medžiagų naudojimas. Papildomos cementinės medžiagos, tokios, kaip lakieji pelenai, šlakas, mikrosilika ir pan. gali ne tik pagerinti eksploatacines betono savybes, bet jų naudojimas padėtų statybų sektoriui prisidėti prie žiedinės ekonomikos [6].

Portlandcemenčio klinkerio alternatyvos:

- geopolimerinis cementas. Šis cementas yra nauja alternatyva įprastam portlandcemenčiui, kuriame pagrindinė rišamoji medžiaga yra šalutiniai, portlandcemenčio klinkerio gamybos metu susidarantys produktai (lakieji pelenai, šlakas). Šio tipo cementas turi mažesnę anglies pėdsaką. Geopolimerinis cementas pasižymi puikiu patvarumu ir cheminiu atsparumu, tad gali būti plačiai panaudojamas [7];
- kalcio sulfoaluminato (CSA) cementas. Šio tipo cementas yra dar viena įprasto portlandcemenčio klinkerio alternatyva, kurios gamybos metu išskiriamas mažesnis kiekis CO₂ dujų, kadangi medžiaga gali būti degama žemesnėje temperatūroje ir jai reikia mažiau kalkių [8];
- magnio oksichlorido cementas (MOC). Šis cementas, skirtingai nei portlandcementis, gaminamas naudojant magnio oksidą ir magnio chloridą, dėl to į aplinką išskiriama mažiau CO₂ dujų. Šios rūšies cementas pasižymi geromis mechaninėmis savybėmis ir gali būti plačiai naudojamas įvairiose statybos pramonės srityse [9];
- maišyti cementai. Tai cementai, kurių sudėtyje yra pucolaninių medžiagų, padedančių pagerinti betono savybes ir sumažinti reikalingo portlandcemenčio klinkerio kiekį mišinyje. Naudojami priedai padeda ne tik sumažinti CO₂ dujų emisiją bet ir pagerina bendrą betono ilgaamžiškumą. [10].

1.2. Maišyti cementai

Viena iš labiausiai pasiteisinusių alternatyvų portlandcemenčiui yra maišyti cementai. Šio cemento gamyba yra palankesnė aplinkai, be to, maišytų cementų naudojimas pagerina betono eksploatacines savybes.

Maišytų cementų klasifikacija:

- dviejų komponentų maišyti cementai. Šie cementai gaunami maišant portlandcemenčio klinkerį su viena papildoma cementine medžiaga (PCM), tokia kaip, lakieji pelenai, šlakas ar mikrosilika. Priedų naudojimas ne tik sumažina reikalingą klinkerio kiekį mišinyje, bet ir pagerina betono patvarumą bei bendras mechanines savybes [11];
- trijų komponentų maišyti cementai. Šie cementai susideda iš portlandcemenčio ir dviejų PCM. Pavyzdžiui, mikrosilikos, lakiųjų pelenų ir portlandcemenčio klinkerio mišinys pasižymi didesniu gniuždymo stipriu ir mažesniu pralaidumu nei įprastas cementas [12];
- šarmais aktyvuoti cementai. Šie cementai gaminami aktyvuojant aliumosilikatines medžiagas šarmais [13].

Maišytų cementų privalumai:

- sumažinamas į aplinką išmetamas CO₂ dujų kiekis. Mišinyje dalį portlandcemenčio klinkerio pakeitus papildomomis cementinėmis medžiagomis, galima žymiai sumažinti šiltnamio efektą sukeliančių dujų emisiją. Be to, naudojant šias medžiagas, perdirbamos cemento gamybos metu susidariusios atliekos [14];
- padidinamas betono patvarumas. Maišyti cementai padidina betono patvarumą, kadangi PCM cementuose sumažina susitraukimą, pralaidumą ir padidina atsparumą agresyviai aplinkai. Vykstant pucolaninėms reakcijoms, šios medžiagos prisideda prie kalcio silikato hidrato (C-S-H) susidarymo, kuris stiprina visą betono matricą. Ši savybė itin svarbi jūros ar agresyvios chemijos pramonės aplinkose [15];
- Ekonominė nauda. Pakeitus dalį portlandcemenčio klinkerio papildomomis cementinėmis medžiagomis, sumažinamas reikalingas klinkerio kiekis mišinyje, išlaikant ar net pagerinant betono savybes. Be to, gamybos atliekų panaudojimas atitinka žiedinės ekonomikos principus [16].

Maišytų cementų trūkumai:

- papildomų cementinių medžiagų savybių nepastovumas. Maišytų cementų savybėms didelės įtakos turi papildomų medžiagų savybių: dalelių dydžio, cheminės sudėties ir reaktyvumo kintamumas, kadangi tai lemia cemento hidrataciją ir stiprumą. Jokie PCM nuokrypiai gamyboje neleidžiami ir turi būti laikomasi griežtų standartų [17];
- hidratacijos laipsnių skirtumai. Skirtingų medžiagų hidratacijos laipsniai skiriasi, todėl sudėtinga pasiekti norimą stingimo laiką. [18].

1.3. Alternatyvios, mažai kalcio turinčios medžiagos

Alternatyvių, mažai kalkių turinčių rišamųjų medžiagų tyrimai yra labai aktualūs šių laikų moksliniame kontekste, kadangi šios medžiagos svarbios kalbant apie tvarumą. Tyrimų metu įvertinamos galimybės pakeisti portlandcemenčio klinkerį, nepakeičiant jo mechaninių savybių.

1.3.1. Rankinitas

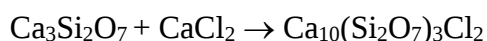
Rankinitas – $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ arba $3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2$ yra mažai kalkių turintis bevandenis kalcio silikatas, kuris kietėja CO_2 dujų aplinkoje ir gali būti panaudojamas kaip alternatyvioji rišamoji medžiaga. Tai retas gamtinis mineralas, kuris daugiausiai randamas natūralių uolienų intarpuose. Šis mineralas tyrinėtas mažai, tačiau paskutiniu metu susidomėjimas juo labai išaugo, kadangi buvo nustatyta, kad jis gali būti naudojamas CO_2 dujų emisijai mažinti. Rankinito CaO/SiO_2 santykis yra lygus 1,5, t.y. beveik dvigubai mažesnis už portlandcemenčio CaO/SiO_2 santykį. Dėl šios priežasties rankinito sintezei reikia mažesnio karbonatinių žaliavų kiekio, 20 % mažiau kuro, o tai sąlygoja mažesnes CO_2 emisijas. Be to, rankinitas sintetinamas $200\text{ }^\circ\text{C}$ mažesnėje temperatūroje nei įprastas portlandcementis ($1450\text{ }^\circ\text{C}$) [19]. Rankinitas gali būti gaminamas iš įprastinių cemento žaliavų, tačiau stengiamasi panaudoti alternatyvias žalias: aukštakrosnių šlaką, užtvankų dumblą, lakius pelenus bei rusinovito gamybos procese susidarantį produktą, kuriame vyrauja rankinitas. Taip pat šios medžiagos sintezei nereikia jokių esminių pokyčių portlandcemenčio klinkerio gamybos linijoje.

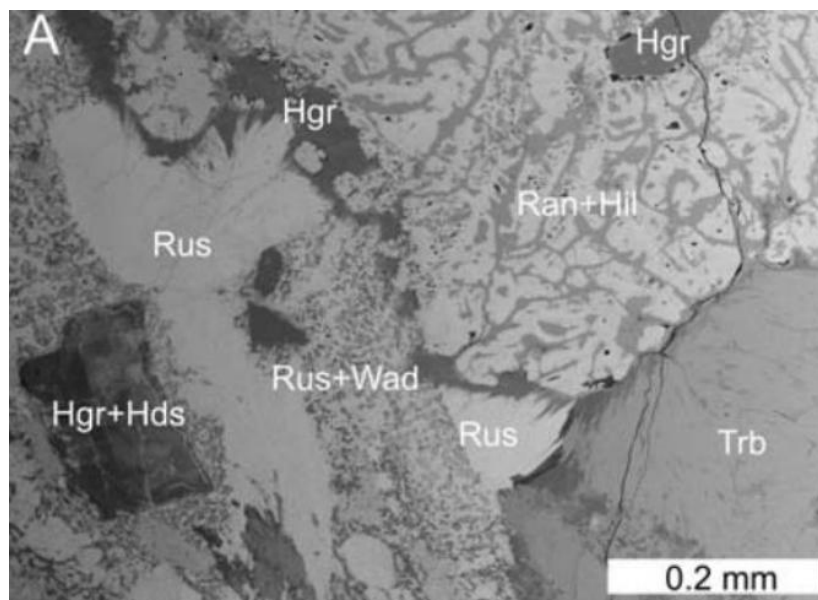
Marabtene ir kt. [20] mokslininkų aprašytame tyrime buvo sintetinti geopolimeriniai rišikliai, kaip alternatyva įprastiniam cementui. Naudojamos žaliavos buvo natūralus kaolinas iš Alžyro ir užtvankų dumblas, kuris po kalcinavimo $800\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje ir reakcijos su 8 M kalio hidroksido tirpalu, buvo išdžiovinamas krosnyje $40\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje. Šiame tyrime naudojamas dumblas susidėjo iš kvarco, kalcito ir ilito mineralų. Po kalcinavimo proceso, vietoje kalcito ir ilito, susidarė kiti mineralai: anortitas, gelenitas bei rankinitas.

Kitame tyrime, kuriame buvo sintetinamas rankinitas iš aukštakrosnių šlako, kuris naudojamas rišamosioms medžiagoms gaminti dviem būdais: maišant su cementiniu klinkeriu, gaunant portlando aukštakrosnių cementą ir kaip žaliavos sudedamoji dalis, gaminant portlandcemenčio klinkerį. Aukštakrosnių šlake yra mineralų, kurie priklauso trimis sistemoms: $\text{CaO}\text{--}\text{SiO}_2$ sistemą vaizduoja rankinitas ($3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2$), bredigitas ($\alpha\text{--}2\text{CaO}\cdot \text{SiO}_2$) ir pseudovolastonitas ($\alpha\text{--}\text{CaO}\cdot \text{SiO}_2$). Bredigitas ir pseudovolastonitas yra hidrauliškos medžiagos bei sukietėja, skirtingai nei rankinitas [21,22].

Rankinitas buvo rastas kaip tarpinis rusinovito ($\text{Ca}_{10}(\text{Si}_2\text{O}_7)_3\text{Cl}_2$), kuris yra aukštos temperatūros mineralas, produktas. Rusinovitas randamas Šadilio – Khoko ugnikalnyje, Pietų Osetijoje ir Bellergo ugnikalnyje, Vokietijoje. Iš Pietų Osetijos paimtuose mėginiuose pavyko atskirti nuoseklias mineralų susidarymo stadijas. Pirmoje stadijoje susidaro mineralai be chloro, tokie kaip rankinitas arba volastonitas. Vėliau šiuos mineralus veikė vulkaninės kilmės chloro turintys skysčiai, kurie paskatino rusinovito susidarymą iš prieš tai minėtų mineralų (3 pav.).

Rusinovito susidarymo reakcija [23,24]:





3 pav. Rankinito fragmentas, iš dalies pakeistas rusinovitu. Čia: Rus – rusinovitas, Hgr – hidrogrosuliaras, Hds – nenustatyti hidrosilikatai, Trb – trabzonitas, Wad – vadalinas, Ran – rankinitas [23]

1.3.2. Volastonitas

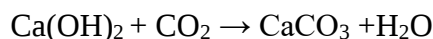
Volastonitas – natūralus kalcio silikato mineralas (CaSiO_3), įprastai susidarantis dėl uolienose esančių kalkių ir silicio dioksido metamorfizmo. Šis mineralas gali būti dirbtinai susintetintas iš kalkių ir silicio dioksido, esant tam tikroms sąlygoms. Volastonitas pasižymi pluoštine struktūra ir mažu šiluminiu plėtimusi, todėl gali būti plačiai panaudojamas.

Šis mineralas pasižymi tokiomis cheminėmis ir fizikinėmis savybėmis:

- dideliu stiprumu. Volastonitas pasižymi dideliu mechaniniu stiprumu, todėl gali būti naudojamas statybų sektoriuje [25];
- mažu susitraukimu [26];
- cheminiu atsparumu. Volastonitas pasižymi dideliu atsparumu rūgštims, tad gali padidinti bendrą betono atsparumą [27].

1.4. Cementinių medžiagų karbonizacija

Cementinių medžiagų karbonizacijos procesas daro didelę įtaką konstrukcinių medžiagų ilgaamžiškumui bei patvarumui. Karbonizacija vyksta, kai iš aplinkos absorbuotos CO_2 dujos per cementinių medžiagų poras reaguoja su portlanditu ir sudaro kalcio karbonatą [28]:



Šis procesas daro teigiamą įtaką konstrukcinių medžiagų fizikinėms savybėms ir tuo pačiu iš aplinkos absorbuoja CO_2 dujas. [29].

Karbonizacijos procesui įtakos turi daugelis veiksnių: cementinių medžiagų mikrostruktūra, aplinkos sąlygos, papildomų cementinių medžiagų pridėjimas ir t.t.. Tyrimai rodo, kad papildomos cementinės medžiagos, pavyzdžiui, lakieji pelenai ir šlakas, sumažina betono atsparumą karbonizacijai [30].

Atliktas tyrimas su biomineraliniu karbonizavimu rodo, kad proceso metu kinta susidarantys hidratų tipai ir stiprėja mikrostruktūra.. Šis mechanizmas vyksta CO₂ dujas įterpiančią cementinių medžiagų hidratacijos ir kietėjimo fazes [31].

Karbonizacijos procesui cementinėse medžiagose turi įtakos drėgmės kiekis kietėjimo metu. Buvo nustatyta, kad sklandžiai reakcijai tarp CO₂ ir cemento esančių junginių reikalingas optimalus kiekis drėgmės. Pastebėta, kad tiek per mažas, tiek per didelis vandens kiekis mišinyje gali daryti neigiamą įtaką karbonizacijos procesui [32, 33].

1.5. Natūrali ir pagreitinta cementinių medžiagų karbonizacija

Natūrali cementinių medžiagų karbonizacija vyksta kuomet šios medžiagos ilgą laiką veikiamos atmosferoje esančių CO₂ dujų. Paprastai, šis procesas vyksta aplinkos sąlygomis. Drėgmė, temperatūra bei ore esančių CO₂ dujų koncentracija yra pagrindiniai veiksniai, lemiantys karbonizacijos procesą. Atlikti tyrimai parodė, kad natūralios karbonizacijos metu cemento mikrostruktūra išlieka biri ir produktas tampa mažiau tankus lyginant su pagreitinta karbonizacija [34].

Skirtingai nei natūrali karbonizacija, pagreitinioje, cementines medžiagas veikia didesnė CO₂ dujų koncentracija. Šis procesas atsakingas už tankesnę cemento mikrostruktūrą. Tyrimai parodė, kad pagreintą karbonizaciją metu, CO₂ dujų difuzija vyksta didesniame medžiagos gylyje, o tai sukelia cemento matricos pH mažėjimą. Pastebėta, kad toks terpės pokytis turi neigiamą įtaką armatūros korozijai [35].

Papildomos cementinės medžiagos gali turėti įtakos cementinių medžiagų karbonizacijos procesui. Pavyzdžiui, sumaltas, granuluotas aukštakrosnių šlakas betone pagerina atsparumą karbonizacijai abiem atvejais (tiek natūraliomis, tiek pagreintomis karbonizacijos sąlygomis). Naudojant papildomas cementines medžiagas cemento matricoje vyksta pucolaninės reakcijos, kurios atsakingos už didesnę betono patvarumą ir atsparumą korozijai [36].

Mišinio drėgmė taip pat yra svarbus karbonizacijos proceso veiksnys. Kintantis V/K (vandens/kietos medžiagos) santykis gali turėti įtakos karbonizacijai ir kalcio karbonato polimorfų susidarymui. Didesnis V/K santykis gali palengvinti karbonizaciją, o mažesnis – pasunkinti, trukdant CO₂ dujų difuzijai į cemento matricoje esančias poras [37].

1.6. Kietėjimo mechanizmas

Cementinių medžiagų kietėjimas yra sudėtingas procesas, kurio metu vyksta cheminiai ir fizikiniai virsmai, lemiantys betono stiprumą ir ilgaamžiškumą. Šį procesą skatina hidratacijos reakcijos, kurių metu vanduo sąveikauja su cemento esančiais junginiais ir sudaro įvairius hidratacijos produktus [38].

Hidratacijos proceso metu vykstančios reakcijos [39]:

- cimente esančių dalelių ištirpimas vandenyje ir Ca²⁺ bei OH⁻ jonų išsiskyrimas;
- C-S-H gelio ir Ca(OH)₂, atsakingų už cemento matricos stiprumą ir stabilumą, susidarymas.

C-S-H gelis užpildo tarp cemento dalelių esančias tuštumas, taip pagerindamas sukietėjusio mišinio mechanines savybes [40].

Kietėjimo mechanizmas pagreitinamas į mišinį įmaišius papildomų cementinių medžiagų. Lakieji pelenai, šlakas ir mikrosilika turi įtakos pucolaninėms reakcijoms. PCM reaguodamos su kalcio hidroksidu ir, esant vandeniui, sudarydamos papildomą kiekį C-S-H gelio, pagerina bendrą betono stiprumą ir ilgaamžiškumą. Šių medžiagų naudojimas ne tik pagerina bendras betono mechanines savybes, tačiau taip pat stipriai prisideda prie tvarumo, kadangi sumažina mišiniui reikalingą portlandcemenčio kiekį [41].

Be hidratacijos, kietėjimui įtakos turi karbonizacija. Karbonizacija vyksta cementui iš aplinkos absorbuojant CO₂ dujas [42]. Šis procesas padidina betono bendrą stiprumą ir ilgaamžiškumą, tačiau tuo pačiu sumažina mišinio pH. Kaip jau buvo minėta anksčiau, terpės pokytis turi neigiamos įtakos plieno armatūros atsparumui korozijai [43].

Kietėjimo mechanizmui be išvardintų veiksnių, svarbūs temperatūra ir drėgmė. Aukštesnėje temperatūroje hidratacija greitėja, o žemesnėje – atvirkščiai – lėtėja, ir per žemoje temperatūroje mišinyje gali įvykti nepilnas kietėjimas [44].

1.7. Veiksniai, turintys įtakos karbonizacijos procesui

Cementinių medžiagų karbonizacijai įtakos turi įvairūs veiksniai, iš kurių svarbiausi yra šie:

- aplinkos sąlygos. Šis veiksnys yra vienas svarbiausių, nulemiančių CO₂ dujų difuzijos cemento matricoje greitį. Aplinkos santykinė drėgmė, temperatūra ir CO₂ dujų koncentracija stipriai veikia karbonizacijos procesą. Aukštesnėje temperatūroje karbonizacija vyksta greičiau [45]. Santykinė drėgmė svarbi vandens, būtino karbonizacijos reakcijai, pasisavinimui [46];
- cementinių medžiagų mikrostruktūra. Tankesnė mikrostruktūra su mažiau porų apriboja CO₂ dujų difuziją cemento matricoje. Kai mišinio mikrostruktūra yra atviresnė, o poros didesnės ir jų daugiau, CO₂ dujų difuzija vyksta kur kas greičiau [47]. Papildomų cementinių medžiagų naudojimas gali pakeisti mikrostruktūrą priklausomai nuo to, kokios papildomos cementinės medžiagos buvo naudotos, ir kokios jų proporcijos [48];
- cheminė sudėtis. Cementinių medžiagų cheminė sudėtis taip pat labai svarbi karbonizacijos proceso efektyvumui. Skirtingos kalcio silikatų fazės pasižymi skirtingu reaktyvumu CO₂ dujų atžvilgiu. Nehidrauliniai, mažai kalkių turintys kalcio silikatai greičiau reaguoja su CO₂ dujomis nei hidrauliniai cementai [48];
- kietinimo sąlygos. Pradinės kietinimo sąlygos, t.y. tam tikros drėgmės lygio ir temperatūros palaikymas gali pagreitinti produktų, kurie yra jautresni karbonizacijai, susidrymą [49];
- priedai ir nanomedžiagos. Priedai, tokie kaip anglies nanovamzdeliai (CNT) ir kitos nanomedžiagos gali daryti įtaką cementinių medžiagų karbonizacijos procesui. Tyrimai rodo, kad CNT gerina hidrataciją ir padeda sukurti "tobulesnę" mikrostruktūrą. Priklausomai nuo priedo koncentracijos ir dispersijos cemento matricoje, gali būti pagreitinamas ar gerokai sulėtinamas karbonizacijos procesas [50];
- karbonizacijos trukmė. Išlaikymo trukmė CO₂ aplinkoje yra labai svarbus parametras. Kuo ilgiau išlaikoma CO₂ dujų aplinkoje, tuo karbonizacija vyksta efektyviau ir gilesniuose medžiagos sluoksniuose [51];
- skystos ir kietos S/K fazių santykis. Tai pagrindinis parametras, turintis didžiausios įtakos medžiagų hidratacijos procesui. Tai labai svarbus veiksnys ir karbonizacijos atžvilgiu: mažesnis santykis lemia tankesnę mikrostruktūrą su mažesniu poringumu, kas gerokai

apriboja CO₂ dujų difuziją. Didesnis santykis, atvirkščiai, padidina poringumą, dėl ko CO₂ dujos difunduoja geriau ir giliau [52].

1.8. Maišytų cementų karbonizacija

Maišytų cementų karbonizacijos tema tampa vis svarbesnė kalbant apie tvarųjį statybos sektorių. Maišyti cementai, kurių sudėtyje yra papildomų cementinių medžiagų, tokių kaip degintas molis, lakieji pelenai ir šlakas, yra ypatingai svarbūs dėl stipriai mažinamo anglies dioksido pėdsako. Papildomų cementinių medžiagų naudojimas padeda ne tik sumažinti išskiriamą didelį CO₂ dujų kiekį, tačiau taip pat pagerina bendrą cemento stiprumą.

Didžiausias maišytų cementų privalumas yra sumažintas reikalingas klinkerio kiekis mišinyje. Tai ypatingai svarbu CO₂ emisijos mažinimo kontekste. Ostvaris ir kt. ištyrė, kad maišytų cementų naudojimas gali sumažinti mišiniui reikalingą klinkerio kiekį iki 10 %, dėl ko išmetamo anglies dioksido kiekis sumažėja iki 10 %, lyginant su įprastiniu cementu [53]. Tai ypatingai svarbu, kadangi kaip jau minėta anksčiau, cemento pramonė yra atsakinga už didelę CO₂ dujų emisiją. Atlikti tyrimai rodo, kad 1000 kg cemento pagaminti į aplinką išmetama apie 900 kg anglies dioksido [54]. Papildomų cementinių medžiagų naudojimas padeda ne tik mažinti išmetamą šiltnamio efektą sukeliančių dujų kiekį, bet ir eliminuoja pramonėje susidarančius šalutinius produktus, taip plėtojant žiedinę ekonomiką.

Dar viena svarbi tyrimų sritis yra maišytų cementų CO₂ dujų absorbcijos geba. Tyrimai rodo, kad naudojant papildomas cementines medžiagas, pagerėja CO₂ įsisavinimas [55]. Karbonizacijos metu iš aplinkos ne tik pašalinamos anglies dioksido dujos, tačiau taip pat gerinamos betono mechaninės savybės.

Pramonėje atsiranda įvairių maišytų cementų gamybos būdų. Vienas tokių – kalcio sulfoaluminato cementai. Jų gamybai reikalinga žemesnė sintezės temperatūra atsiliepia dar mažesniame išmetamų CO₂ dujų kiekiui [56]. Naujų papildomų cementinių medžiagų paieška atspindi augančią tendenciją kurti cementus, atitinkančius eksploatacijos ir aplinkosaugos standartus.

Apibendrinant, maišytų cementų tyrimų plėtojimas ir realizavimas yra realus ir efektyvus būdas sumažinti CO₂ dujų pėdsaką statybos sektoriuje. Naudojant papildomas cementines medžiagas ir optimizuojant jų kiekį galima ne tik sumažinti anglies dioksido kiekį aplinkoje, bet ir gerokai pagerinti bendras betono mechanines savybes. Šiam tikslui pasiekti, reikalingi tolimesni moksliniai tyrimai, akcentuoti ne tik į maišytų cementų eksploatacinių savybių gerinimą, bet ir į naujų, alternatyvių cementinių medžiagų tyrimus.

1.9. Portlandcemenčio karbonizacija

Cemento pramonė yra atsakinga už ~7 % viso pasaulio CO₂ dujų emisijų [57]. Portlandcemenčio karbonizacija yra svarbi šių dienų mokslinių tyrimų sritis, kadangi iš aplinkos absorbuotos CO₂ dujos reaguoja su cimente esančiais junginiais [58]. Šis procesas svarbus ne tik tuo, kad karbonizacijos metu stiprėja betono konstrukcija, tačiau ir tuo, kad portlandcementis gali būti panaudotas kaip CO₂ dujų absorbentas [59].

Portlandcemenčio klinkerio karbonizacijos procesui įtakos gali turėti daugelis veiksnių, iš kurių svarbiausi yra drėgmė ir naudojami priedai [58]. Buvo ištirta priedų, kuriais dalis portlandcemenčio

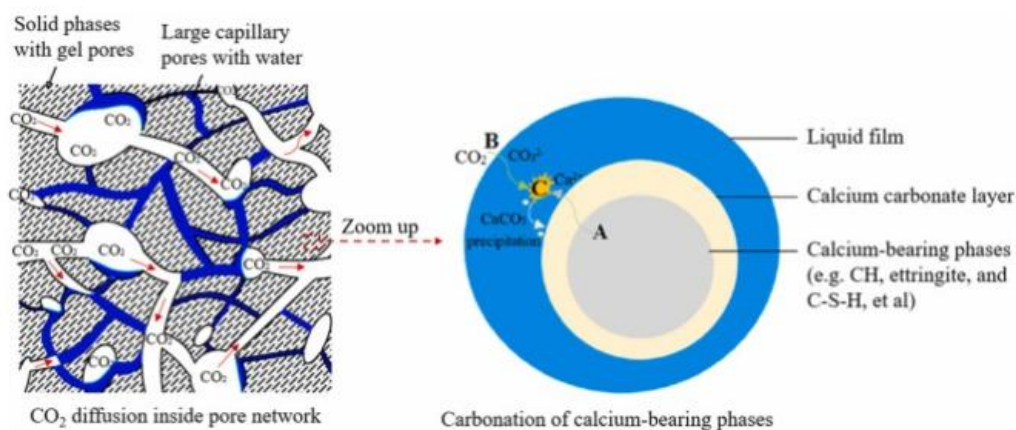
buvo pakeista, įtaka karbonizacijos procesui. Tyrimo metu nustatyta, kad, pavyzdžiui, įmaišius anglies pluošto, pagerinamos bendros betono savybės [60].

Tyrimai rodo, kad cemento pramonė gali virsti iš labai kenksmingos aplinkai (išskiriančios didelį kiekį CO_2 dujų) į nekenksmingą [61], ir, galbūt, net naudinga aplinkai. Pastebėta, kad anglies dioksido absorbcijos procesas gali būti labai naudingas šias dujas absorbuojant mineraliniu būdu, taip gaminant dideliu gniuždymo stipriu pasižyminčias medžiagas [62].

Be to, natūralus cementinių medžiagų karbonizacijos procesas yra naudingesnis lyginant su pagreintu karbonizacijos procesu. Atlikti tyrimai rodo, kad didelė dalis portlandcemenčio klinkerio gamybos metu išmestų CO_2 dujų gali būti absorbuotos per visą betoninių konstrukcijų eksploatavimo laikotarpį [63].

Taip pat buvo atlikti tyrimai, kurių metu stebėta UV spinduliuotės įtaka cementinių medžiagų karbonizacijos procesui. Nustatyta, kad UV spinduliuotė karbonizacijos procesą veikia teigiamai ir gali jį pagreitinti [64].

Kaip ir buvo minėta anksčiau, karbonizacijos procesas keičia betono pH, o tai daro įtaką konstrukcinių medžiagų korozijai. Tyrimai parodė, kad karbonizacijos gylis labai priklauso nuo naudojamų betoninių paviršių apdailos medžiagų tipo. Į tai svarbu atsižvelgti kuriant konstrukcijas, atsprias korozijai visame eksploatacijos laikotarpyje [64].



4 pav. CO_2 dujų difuzija ir karbonizacijos reakcija cemente [65].

1.10. Karbonizacijos poveikis gelžbetoniui

Betoninėse konstrukcijose vykstanti karbonizacija turi ne tik teigiamą aplinkai, bet ir reikšmingą neigiamą poveikį gelžbetoninėms konstrukcijoms. Karbonizacijos metu aplinkoje esantis anglies dioksidas reaguoja su hidratuotais produktais cemente ir sudaro karbonatus, kurie stipriai sumažina betono šarmingumą, o tai turi lemiamos reikšmės plieno armatūros apsaugai nuo korozijos.

Betone esanti šarminė aplinka saugo plieną nuo korozijos, taigi sumažėjus šarmingumui, prasideda korozijos procesai. Babalolas ir kt. ištyrė, kad armatūros korozija sumažina jų laikomąją galią ir gali stipriai pakenkti betoninių konstrukcijų patvarumui ir ilgaamžiškumui [66].

Ikumapayis ir kt. pastebėjo, kad armatūros strypų korozija dėl karbonizacijos yra dažnas reiškinys, atsakingas už konstrukcinius gedimus, įskaitant net visišką pastatų griūtį [67].

Be aptartų karbonizacijos sukeltų cheminių procesų, betonuose vyksta ir erozija. Yino ir kt. atliktas tyrimas, parodė, jog dėl vykstančio karbonizacijos proceso konstrukcijose atsiranda didesni medžiagos nuostoliai, o tai ilginiui atsiliepija jos stiprumui ir vientisumui. [68]. Atsiradusi konstrukcijų erozija gali sukelti betono paviršių įtrūkimus ir skilimus, o tai gali lemti visišką plieną saugančios dangos sluoksnio suyrimą.

Atlikti tyrimai pabrėžia ekonomines karbonizacijos sukeltos armatūros korozijos pasekmes. Zhangas ir kt. aiškino, kad struktūrinis yrimas, atsiradęs dėl karbonizacijos proceso, sukelia didelių finansinių padarinių dėl atkuriamųjų priemonių, reikalingų tiek modernizuojant, tiek naudojant prevencinius metodus [69].

Apibendrinant galima teigti, kad neigiamas karbonizacijos poveikis stipriai atsiliepija gelžbetoninėms konstrukcijoms. Šis procesas lemia plieno armatūros koroziją, mažina konstrukcijų ilgaamžiškumą, o visa tai sukelia ekonomines pasekmes.

2. Tiriamoji dalis

2.1. Naudotos medžiagos

Darbe naudotos šios žaliavos:

- portlandcementis SCHWENK CEM 1 42,5 R (AB Akmenės cementas, Lietuva).

Portlandcementis CEM I gaunamas degant tinkamai sudozavus žaliavas. Tai hidraulinė medžiaga, kurioje kalcio silikatų kiekis turi siekti du trečdalius visos mišinio masės. Taip pat CaO/SiO_2 masių santykis turi siekti 2,0.

- CEN standartinis smėlis EN 196-1 (Normsand, Beckumas, Vokietija)

Magistro darbe tyrimai buvo atliekami su standartiniu smėliu, kuris atitinka EN 169–1 standarto reikalavimus. Standartinis smėlis sudarytas daugiausiai iš kvarco (SiO_2) grūdelių.

- AB Akmenės cementas kalcinavimo dulkės (5 pav.).



5 pav. Kalcinavimo dulkės [70]

Kalcinavimo dulkės - nehomogeniška medžiaga, jų didelę dalį sudaro žaliavų likučiai, o cheminėje sudėtyje yra daug aplinkai nepalankių elementų: chloridų, šarmų, sunkiųjų metalų ir pan. [71]. Vidutinis dulkių dalelių dydis svyruoja nuo 20 mikronų iki 100 mikronų, o paviršiaus plotas siekia $2500 \text{ cm}^2/\text{g}$ [72]. Didelis chloridų ir šarmų kiekis kalcinavimo dulkėse apriboja galimybę jas panaudoti cemento gamybos procese, dėl to daugiausia jų kaupiamos sąvartynuose.

Siekiant sumažinti kalcinavimo dulkių keliamą neigiamą poveikį aplinkai, ieškoma būdų kaip jas panaudoti. Atlikti tyrimai rodo, kad dėl atliekoje esančių vertingų mineralų, tokių kaip kalis, dulkės gali būti panaudojamos kaip trąša dirvožemiui [73]. Taip pat pastebėta, kad ši portlandcemenčio klinkerio gamybos metu susidaranti atlieka gali būti panaudojama silikatinėse ar keramikinėse plytose bei betonuose [74].

Žaliavos džiovynėje „Kambič S-25C“ (Kambič d.o.o, Semičas, Slovėnija) išdžiovintos iki pastovios masės $100 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje per 24 val. Žaliavų cheminė sudėtis pateikta 1 lentelėje.

1 lentelė. Žaliavų cheminė sudėtis

Žaliava	CaO	K ₂ O	Cl	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	MgO	Fe ₂ O ₃	SO ₃	Kiti	K.n.
Klinkerio dulkės	47,40	13,60	9,60	8,50	2,38	0,43	1,50	2,00	6,71	0,23	7,62
Portlandcementis	64,40	0,77	0,02	20,40	5,40	0,22	1,40	2,60	2,70	0,50	1,87

2.2. Analizės metodai

Rentgeno spinduliuotės difrakcinė analizė RSDA atlikta difraktometru „Bruker AXS D8 Advance“ (Bruker AXS GmbH, Karlsruhe, Vokietija). Naudota: spinduliuotė – CuK α , filtras – Ni, detektoriaus judėjimo žingsnis 0,02 °, intensyvumo matavimo trukmė žingsnyje – 0,5 s, antodinė įtampa U_a = 40 kV, srovės stipris I = 40 mA. Difrakcinės kreivės užrašytos 2 θ = 2÷60° intervale, skenavimo greitis 6 ° min⁻¹ naudojant dvigubą 2 θ / θ skenavimą.

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

Vienalaikė terminė analizė VTA atlikta „Linseis STA PT1600“ (Linseis Messgeraete GmbH, Selbas, Vokietija) terminiu analizatoriumi. Diferencinės skenuojamosios kalorimetrijos DSK – diferencinės termogravimetrinės analizės TGA parametrai: temperatūros didinimo greitis – 10 °C/min, temperatūros intervalas – 30–1000 °C, etalonas – tuščias Pt-10 wt% Rh tiglis, keraminiai bandinių laikikliai, atmosfera krosnyje – azotas. Matavimų tikslumas ± 3 °C.

Furjė transformacijos infraraudonųjų spindulių (FTIR) spektroskopija. Nedidelis kiekis bandinio prispaustas prie deimanto kristalo plokštelės ir užrašytas spektras bangų srities intervale nuo 4000 iki 560 cm⁻¹. Skenavimų skaičius – 6, skiriamoji geba – 4 cm⁻¹. Duomenys apdoroti *Spectrum* programa.

CO₂ dujų nustatymas kalcimetru.

Tankio ir stiprio gniuždant nustatymas.

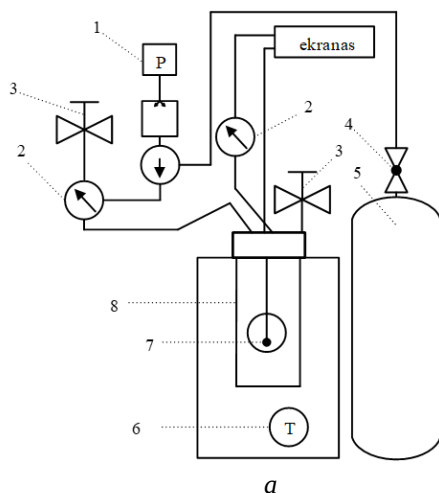
2.3. Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas

Naudoti portlandcemenčio ir standartinio smėlio (1:3 pagal masę) mišiniai, kuriuose 0; 5; 10; 15; 20; 25; 30 ir 40 % portlandcemenčio pakeista kalcinavimo metu susidarančiomis dulkėmis. Pasverti reikiami žaliavų kiekiai 49 aps./min greičiu 45 min išmaišyti homogenizatoriuje Turbula Type T2F (Muttenzas, Šveicarija).

CO₂ aplinkoje kietinami bandiniai buvo suformuoti (1.0 kN/s greičiu) ir suspausti (1.5 kN/s) pagal EN 196-1 and EN 12390-6 standartus, naudojant universalų presą FORM + TEST MEGA 10-400-50 (Seider&Co GmbH, Riedlingenas, Vokietija). Sausi mišiniai užpilti reikiamu vandens kiekiu, kad vandens ir rišamosios medžiagos santykis v/c = 0,25 bei kruopščiai išmaišyti porcelianinėje lėkštutėje. Ø36 × 36 ± 1 mm dydžio bandiniai suformuoti 12.5 kN jėga, su 20 s išlaikymu. Suformuoti bandiniai buvo pasverti (tam, kad būtų galima išmatuoti masės pokytį po karbonizacijos) ir nedelsiant patalpinti į autoklavą (tam, kad būtų išvengta bandinių apdžiūvimo).

Suformuotų bandinių tankis siekė apie 2185 kg/m³.

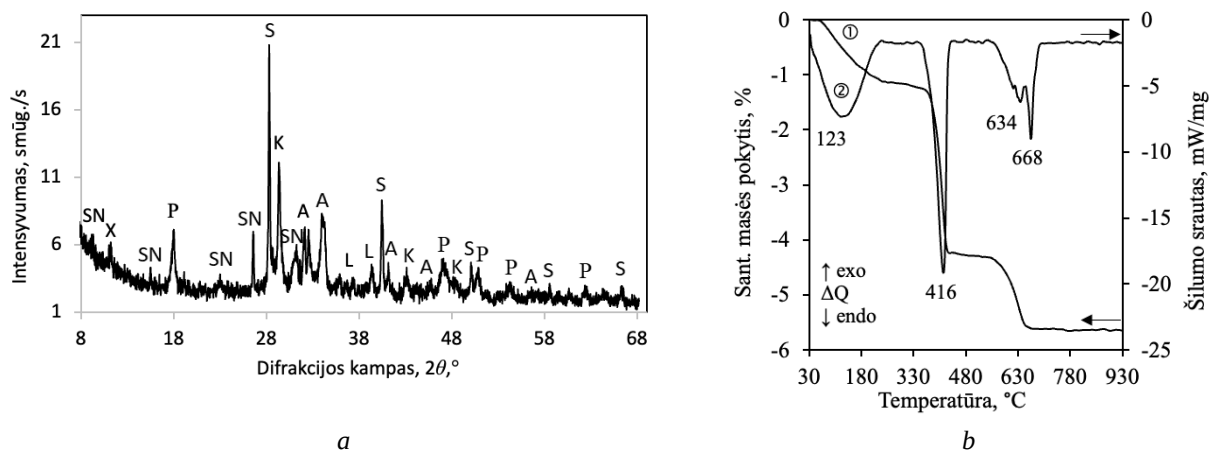
Karbonizacija buvo vykdoma autoklave Parr Instrument, modelis 4555 (Parr Instrument Company, Molinas, IL, JAV). Prieš kietinimą autoklavas 2 kartus buvo prapūstas 2 bar slėgio CO₂ dujomis tam, kad būtų pašalintas visas jame esantis oras. Slėginis reaktorius buvo užpildytas 99,9 mt % CO₂ dujomis. Bandiniai autoklave buvo kietinami 25, 35, 45 ir 55 °C temperatūroje, 12,5 bar slėgyje, išlaikymo autoklave trukmė – 24 val. Po kietinimo bandiniai buvo pasverti ir dar jiems nespėjus išdžiūti, sugniuždyti. Iš kiekvieno mišinio su skirtingais kalcinavimo dulkių kiekiais, buvo supresuoti ir sugniuždyti 4 bandiniai. Instrumentinei analizei iš kiekvienos bandinių serijos buvo paimta ~10 g medžiagos, ji išdžiovinta 100 ±1 °C temperatūroje, susmulkinta agato grūstuvėje bei persijota per sietą su 80 µm akelėmis.



6 pav. Bandinių kietinimo CO₂ aplinkoje technologinė sistemos schema (a) ir sukietinti bandiniai (b): 1 – pneumatinis siurblys; 2 – monometrai; 3 – vožtuvai; 4 – rutulinė sklendė; 5 – CO₂ dujų balionas; 6 – temperatūros jutiklis; 7 – autoklavas; 8 – kaitintuvas-termostatas

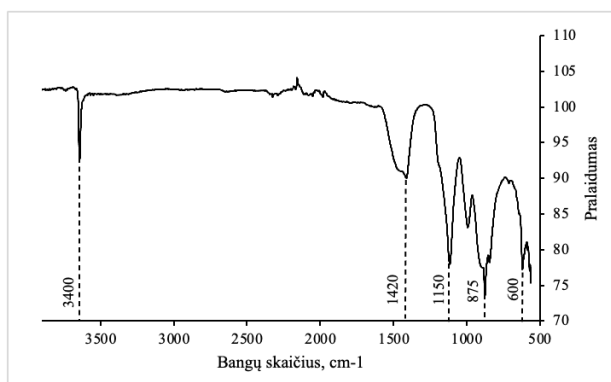
2.3.1. Kalcinavimo dulkių mineralinės sudėties analizė

Rentgeno spinduliuotės difrakcinė analizė (7 pav., a) rodo, kad kalcinavimo proceso metu ne visa klintis suskyla ir produkte lieka kalcito CaCO₃ (d – 0,303, 0,187, 0,228 nm; PDF Nr. 04-008-0198). Remiantis TGA duomenimis (7 pav., b, masės nuostoliai temperatūros intervale 550–680 °C) apskaičiuota, kad neskilusio kalcito yra 2,96 %. Taip pat identifiukuotas ir portlanditas Ca(OH)₂ (d – 0,263, 0,491, 0,193 nm; PDF Nr. 01-078-0315), kuris, matomai, iš degimo metu gauto CaO susidarė sandėliuojant. Jo yra pakankamai daug – 12,25 % (7 pav., b, masės nuostoliai temperatūros intervale 380–430 °C). Iš sukamosios klinkerio degimo krosnies kartu su atidirbusiomis dujomis į produktą pateko alito 3CaO·SiO₂ (d – 0,278, 0,261, 0,275 nm; PDF Nr. 04-018-9702). Taip pat matoma, kad medžiagoje susidarė kalio chlorido KCl (d – 0,315, 0,223, 0,182 nm; PDF Nr. 00-041-1476) ir spurito Ca₅(SiO₄)₂CO₃ (d – 0,286, 0,317, 0,571 nm; PDF Nr. 00-013-0496). Pastebima neidentifikuota smailė X (d – 7,90792). Vienalaikė terminė analizė (7 pav., b) rodo, kad iki ~200 °C temperatūros pasišalina fiziškai įsiterpęs vanduo, 416 °C temperatūroje skyla portlanditas. Dvigubas endoterminis virsmas 634 ir 668 °C temperatūroje parodo, kad dalis CaCO₃ yra amorfinėje, o dalis – kristalinėje formoje.



7 pav. Kalcinavimo dulkių RSDA (a) ir VTA (b; 1 – DSK, 2– TG) kreivės. Žymenys: K – kalцитas, SN – spuritas, S – silvitas (KCl), P – portlanditas, A – alitas, L – larnitas

Kalcinavimo dulkėms atlikta Furjė transformacijos infraraudonųjų spindulių spektroskopija (FTIR) (8 pav.). Smailės ~ 1420 ir ~ 875 cm^{-1} bangų diapozone rodo, jog dulkėse dominuoja kalcio karbonatai. Taip pat pastebimas absorbuoto vandens smailės ~ 3400 cm^{-1} signalas ir sulfatų užuomazgos $\sim 600 - 1100$ cm^{-1} bangų intervale. Papildomai atsispindi silikatų ($\sim 1150 - 1000$ cm^{-1}) pėdsakai. Taigi, dulkės yra karbonatų–sulfatų–silikatų mišinys. Šie junginiai būdingi cemento gamykloje susidarančioms atliekoms.



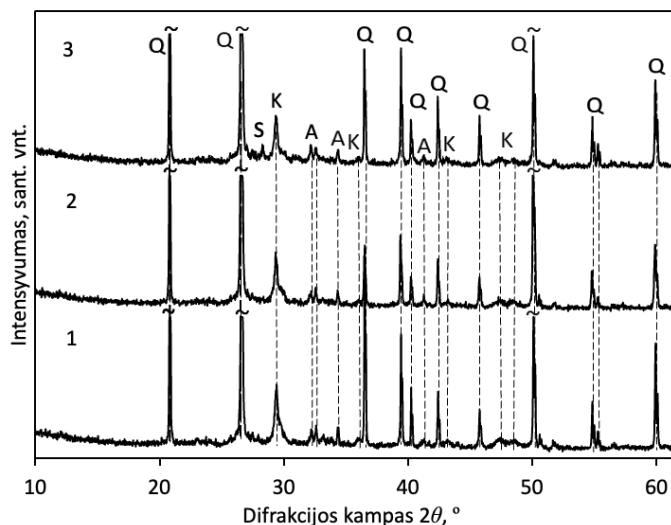
8 pav. Kalcinavimo dulkių FTIR spektras

2.3.2. Bandinių kietinimas CO_2 aplinkoje, 25 $^{\circ}\text{C}$ temperatūroje, $12,5$ bar slėgyje, bandinius išlaikant reaktoriuje 24 val.

Tiriant 25 $^{\circ}\text{C}$, $12,5$ bar slėgio CO_2 aplinkoje sukietintų bandinių mineralinę sudėtį RSDA metodu nustatyta (9 pav., 1 kreivė), kad bandinyje, kuriame kalcinavimo dulkių nebuvo, vyrauja kvarcas ($d - 0,335, 0,426, 0,182$ nm; PDF Nr. 04-007-0522). Tai natūralu, nes formavimo mišiniai buvo sudaryti iš 1 dalies rišamosios medžiagos ir 3 dalių standartinio smėlio. Kadangi kvarco smailės yra labai intensyvios, tai RSDA kreivėse neįmanoma nustatyti, kokie naujadarai susidarė. Dėl šios priežasties kreivės buvo pakoreguotos, gerokai padidinus jų intensyvumą ir vienodame aukštyje “nukirpus” kvarco smailes. Nustatyta, kad bandinyje lieka nesureagavusio alito ir matomos pakankamai didelio intensyvumo kalcito smailės.

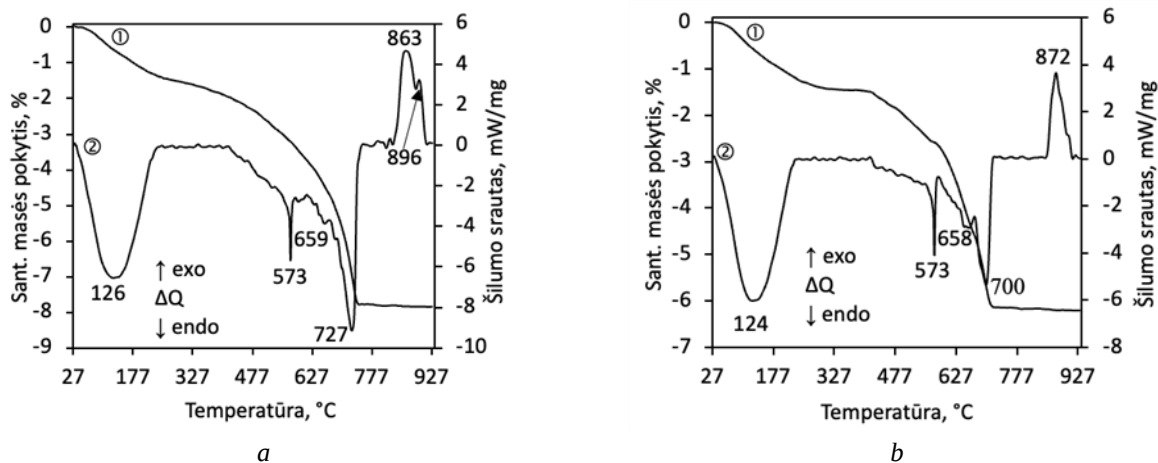
Bandinyje, kuriame portlandcementis buvo pakeistas 20% dulkių (9 pav., 2 kreivė), vyrauja kvarcas, o taip pat yra karbonizacijos metu susidariusio kalcito ir pagrindinio portlandcemenčio mineralo –

alito. Kalcinavimo dulkėse esantys portlanditas ir spuritas greičiausiai sureagavo, nes jų RSDA metodu identifikuoti nepavyko. Bandinyje su 40 % dulkių (9 pav., 3 kreivė) priedo esminių mineralinės sudėties pokyčių nepastebėta, tik nepilnai sureagavo silvitas.



9 pav. Portlandcemenčio, smėlio ir kalcinavimo proceso metu susidarančių dulkių (1 - 0 %, 2 - 20 %, 3 - 40 %) mišinio, kietinto autoklave CO₂ aplinkoje 24 h, 25 °C temp. susidariusių produktų RSDA kreivės. Žymenys: Q – kvarcas, K – kalcitas, A – alitas, S – silvitas (KCl)

Terminės analizės duomenimis (10 pav.), bandiniai iš aplinkos absorbuoja nedidelį vandens kiekį, nes masės nuostoliai temperatūros intervale 50–200 °C yra ~1.25 %. Endoterminis virsmas 573 °C temperatūroje yra būdingas $\alpha \rightarrow \beta$ kvarco atmainų kitimui. Dekarbonizacijos proceso masės nuostoliai temperatūros intervale 415–740 °C mišinyje be priedų (5,78 %) yra šiek tiek didesni (10 pav., a), nei bandinyje, kuriame 40 % portlandcemenčio pakeista (4 pav., b) kalcinavimo dulkėmis (4,63 %). Elementarūs matematiniai skaičiavimai rodo, kad dėl portlandcemenčio pakeitimo dulkėmis, šie nuostoliai turėtų būti dar mažesni: $5,78 \times 0,6 = 3,47$ %. Tai reiškia, kad ir dalis kalcinavimo dulkėse esančių junginių karbonizacijos metu reaguoja su drėgnomis CO₂ dujomis. Taigi, šis priedas nėra inertinis, o dalyvauja naujų susidarymo reakcijose. Labai platus CaCO₃ skilimo temperatūros intervalas (415–740 °C), kad susidaręs kalcitas yra ne tik kristalinėje, bet ir amorfinėje formoje.



10 pav. CO₂ aplinkoje sukietintų bandinių iš portlandcemenčio : standartinio smėlio (a) ir mišinio, kuriame 40 % portlandcemenčio pakeista kalcinavimo dulkėmis, VTA kreivės. Čia: 1 – DSK, 2 – TGA kreivės

Be to, pastebėta, kad mišinyje be priedų yra dviguba egzoterminė smailė su viršūnėmis 863 ir 896 °C temperatūroje. Pirmoji būdinga volastonito $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, o antroji – larnito $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ susidarymui. Bandinyje, kuriame 40 % portlandcemenčio pakeista kalcinavimo dulkėmis, ši smailė turi jau tik vieną viršūnę ~ 872 °C temperatūroje. Taip yra dėl to, kad šiame priede yra mažiau CaO, nei portlandcementyje – sumažėja mišinio baziškumas ir sukuriamos palankesnės sąlygos mažesnio CaO/SiO₂ molinio santykio kalcio silikatams susidaryti.

CO₂ aplinkoje sukietintų bandinių stiprio gniuždant, absorbuoto CO₂ dujų kiekio, masės ir tankio pokyčio duomenys pateikti 2 lentelėje.

2 lentelė. CO₂ aplinkoje sukietintų bandinių stiprio gniuždant ir absorbuotas CO₂ kiekis

12,5 bar; 24h, 25°C				
Dulkių kiekis, %	Stipris gniuždant, MPa	CO ₂ kiekis, %	Masės padidėjimas, g	Tankio pokytis, kg/m ³
0	28,93	6,03	1,91	52,15
10	23,64	6,02	2,65	72,35
20	21,20	5,86	2,24	61,15
30	16,71	5,54	2,32	63,34
40	12,77	5,20	2,65	72,35

Bandinių tankis (kai tūris nekito) apskaičiuojamas:

$$\Delta\rho = \rho_{po} - \rho_{prieš} = \frac{m_{po} - m_{prieš}}{V};$$

čia: $\Delta\rho$ – tankio pokytis, kg/m³; ρ_{po} – bandinių tankis po kietinimo, kg/m³; $\rho_{prieš}$ – bandinių tankis prieš kietinimą, kg/m³; m_{po} – bandinių masė po kietinimo, g; $m_{prieš}$ – bandinių masė prieš kietinimą, g; V - cilindro tūris, m³.

Cilindro tūris apskaičiuojamas:

$$V = \pi r^2 h;$$

čia: V – cilindro tūris, mm³; r – cilindro spindulys, mm; h – cilindro aukštis, mm.

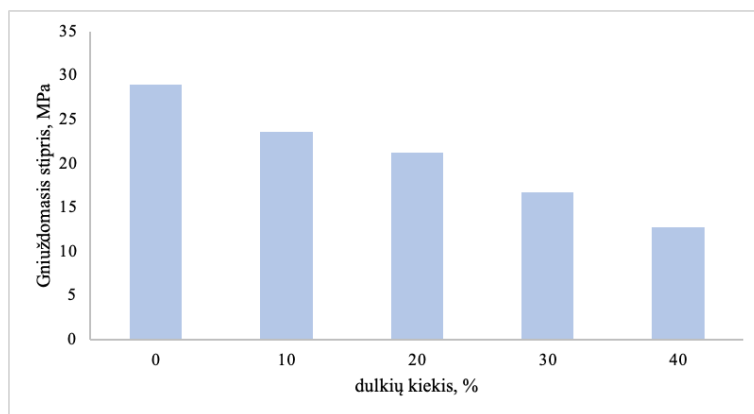
Šiuo atveju cilindro tūris:

$$V = 3,14 \cdot 18^2 \cdot 36 = 36625 \text{ mm}^3 = 36,62 \text{ cm}^3.$$

Bandinio tankio pokytis:

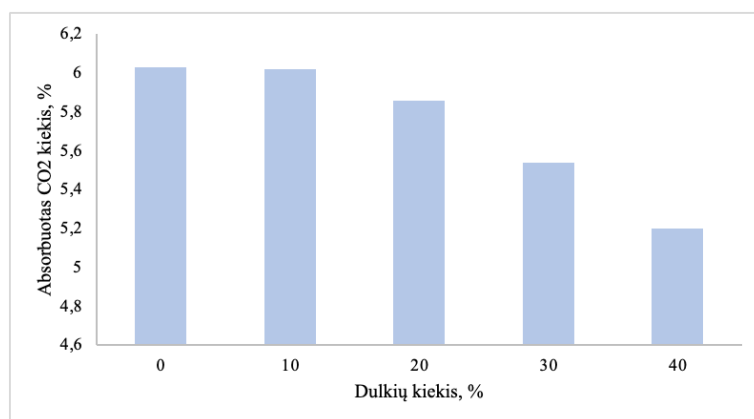
$$\Delta\rho = \frac{1,91 \text{ g}}{36,62 \text{ cm}^3} = 0,0522 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} = 52,15 \text{ kg/m}^3.$$

Didžiausios gniuždomojo stiprio vertės yra būdingos iš portlandcemenčio : standartinio smėlio (1:3 pagal masę) mišinio suformuotiems ir CO₂ aplinkoje 25 °C temperatūroje, 24 val., 12,5 bar slėgyje sukietintiems bandiniams – 28,93 MPa (2 lentelė). Portlandcementį keičiant kalcinavimo dulkėmis, stiprumas nuosekliai mažėja: kai pakeitimo laipsnis yra 10 %, nustatytas stiprumas gniuždant yra 23,64 MPa, kai 20 % – 21,20 MPa, kai 30 % – 16,71 MPa, o kai 40 % – tik 12,77 Mpa (11 pav).



11 pav. CO₂ aplinkoje sukietintų bandinių stiprio gniuždant priklausomybė nuo dulkių kiekio mišiniuose.

Kalcimetru FOGL Desk-top (BD Inventions PC, Salonikai, Graikija) gauti absorbuoto CO₂ kiekio duomenys (2 lentelė), analogiškai kaip ir terminės analizės rezultatai, parodo, kad dalis kalcinavimo dulkių dalyvauja reakcijose su CO₂. Didžiausią šių dujų kiekį absorbuoja portlandcemenčio–standartinio smėlio bandinys (6,03 %), o mažiausią – bandinys su didžiausiu dulkių kiekiu (5,20 %) (12 pav.). Įvertinant, kad jame 40 % portlandcemenčio pakeista priedu, CO₂ kiekis turėtų būti mažesnis, tik 3,62 %.

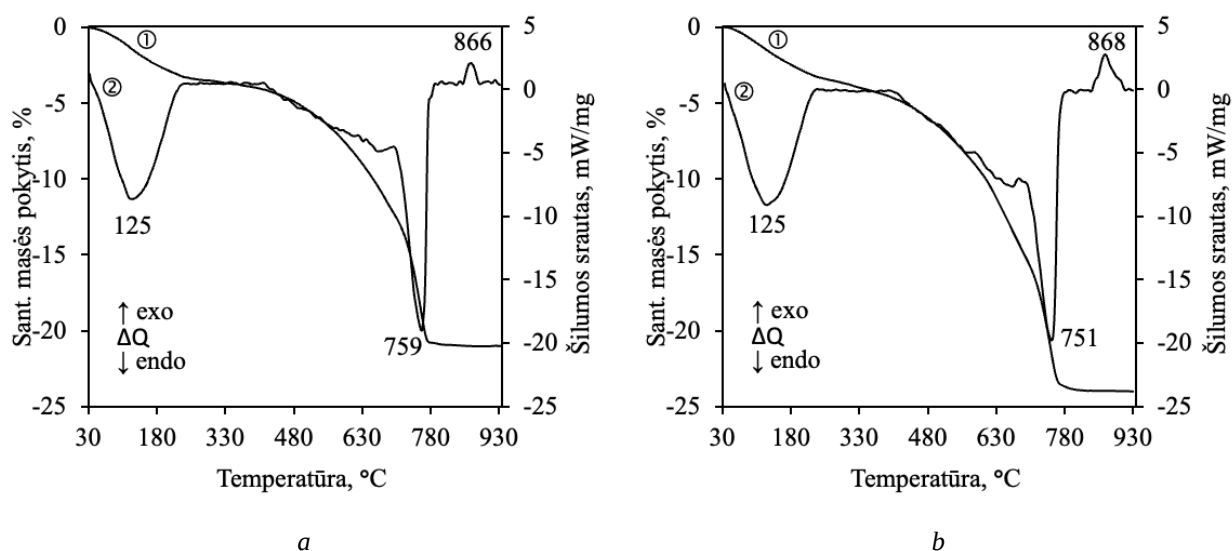


12 pav. CO₂ dujų kiekio absorbcijos priklausomybė nuo dulkių kiekio mišinyje

Slėginiame reaktoriuje bandiniai be smėlio buvo kietinti 25 °C temperatūros, 12,5 bar slėgio CO₂ dujų aplinkoje, išlaikymo autoklave trukmė – 24 val.

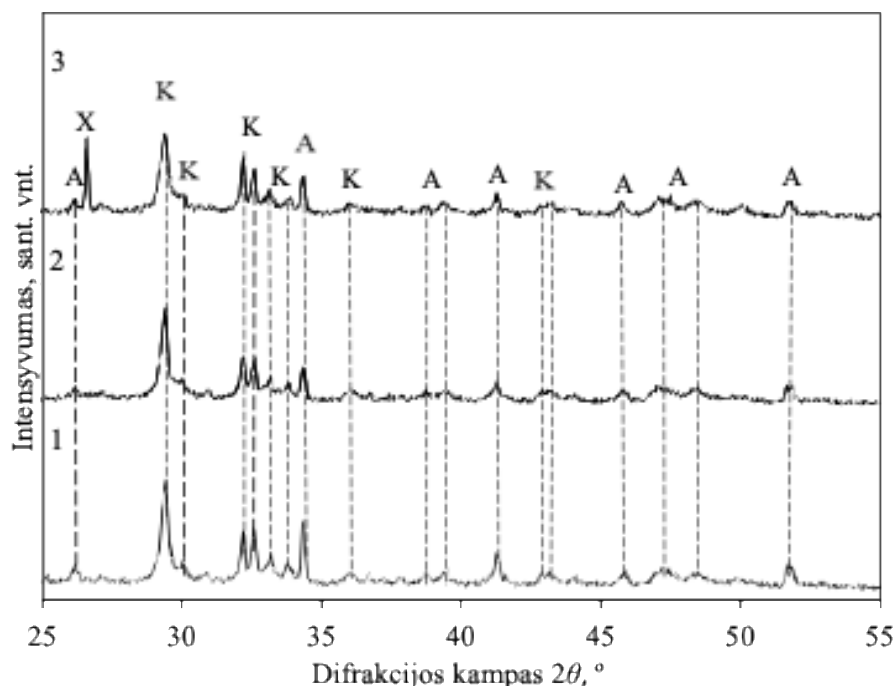
Bandiniams, sudarytiems iš portlandcemenčio klinkerio ir kalcinavimo dulkių atlikta viena laikė terminė analizė (13 pav). Pastebima, kad bandinyje, kuriame 10 % portlandcemenčio pakeista kalcinavimo dulkėmis (13 pav. a) iki 215 °C temperatūros skiriasi fiziškai ir chemiškai surištas vanduo. TGA duomenimis, šio proceso sukelti masės nuostoliai siekia 3,24 %. Endoterminis virsmas 759 °C temperatūroje rodo, kad bandinyje vyksta CaCO₃ skilimas. Čia masės nuostoliai siekia 16,71 %. Egzoterminis procesas 866 °C temperatūroje būdingas volastonitui.

Bandinyje, sudarytame iš 60 % portlandcemenčio ir 40 % kalcinavimo dulkių (13 pav. b) matoma, kad iki 215 °C temperatūros skiriasi vanduo. TGA duomenimis dehidratacijos sukelti masės nuostoliai siekia 3,24 % Dekarbonizacijos procesas 686 – 786 °C temperatūroje sukelia 19,07 % masės nuostolių. Analogiškai bandiniui, sudarytam iš rišamosios medžiagos ir 10 % priedo (13 pav. a) egzoterminis virsmas 868 °C būdingas volastonitui.



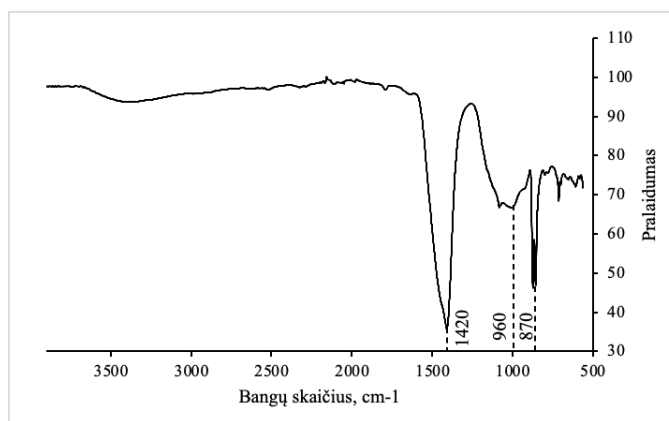
13 pav. CO₂ aplinkoje sukietintų bandinių iš mišinių, kuriuose 10 % (a) ir 40 % (b) portlandcemenčio pakeista kalcinavimo dulėmis, VTA kreivės. Čia: 1 – DSK, 2 – TGA kreivės

Atlikta RSDA analizė rodo, kad bandinyje, sudarytame iš portlandcemenčio ir 10 % kalcinavimo dulkių (14 pav. 1 kreivė) susidaro kalcitas ir alitas. Priedo kiekį padidinus iki 20 % (14 pav. 2 kreivė) nepastebima jokių pokyčių. Kalcinavimo dulkių koncentraciją padidinus iki 40 % (14 pav. 3 kreivė) identifikuojami tie patys junginiai, tik taip pat pastebima neidentifikuota smailė x.



14 pav. Portlandcemenčio ir kalcinavimo dulkių (1 - 10 %, 2 - 20 %, 3 - 40 %) mišinio, kietinto autoklave CO₂ aplinkoje 24 h, 25 °C temp. susidariusių produktų RSDA kreivės. Žymenys: K – kalcitas, A – alitas

Bandinys, sudarytas iš 90 % portlandcemenčio ir 10 % kalcinavimo dulkių buvo ištirtas naudojant FTIR analizę (15 pav.). Pastebima, kad bandinyje yra kalčio karbonato, kadangi $\sim 1420\text{ cm}^{-1}$ ir $\sim 870\text{ cm}^{-1}$ signalai būdingi CO₃²⁻ jonams.

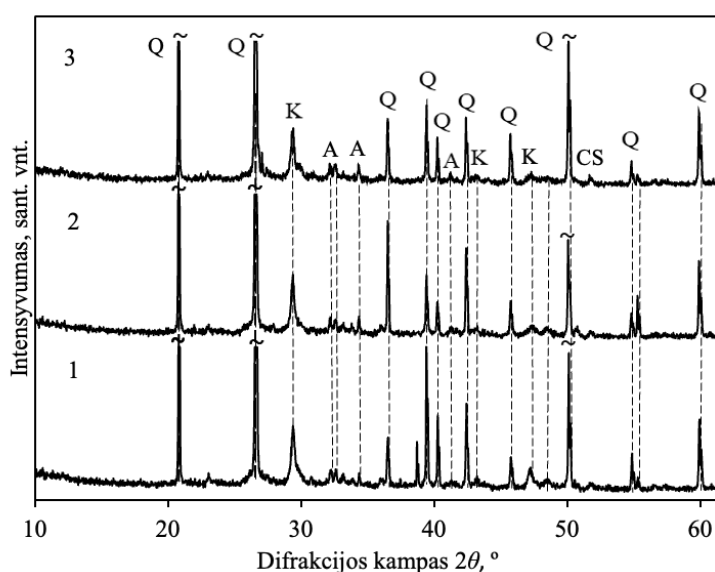


15 pav. Bandinio, sudaryto iš 90 % portlandcemenčio ir 10 % kalcinavimo dulkių FTIR spektras

Atsižvelgiant į tai, kad įmaišius 30 – 40 % priedo, bandinių stiprumas sumažėja per 2 kartus, šių sudėčių buvo atsisakyta ir tolimesni tyrimai atlikti su mišiniais, kuriuose rišamoji medžiaga buvo pakeista 10, 15 ir 20 % kalcinavimo dulkių.

2.3.3. Bandinių kietinimas CO₂ aplinkoje, 35 °C temperatūroje, 12,5 bar slėgyje, bandinius išlaikant reaktoriuje 24 val.

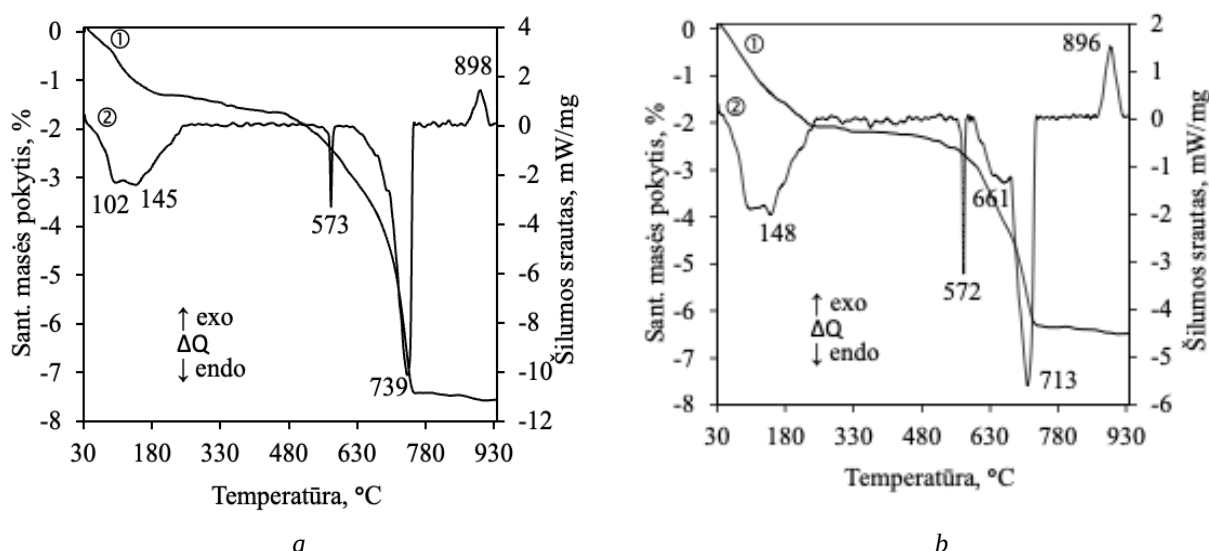
Rentgeno spinduliuotės difrakcinė analizė buvo atlikta bandiniams, kietintiems aukštesnėje – 35 °C temperatūroje CO₂ dujų aplinkoje, kiti parametrai buvo nekeičiami (t.y. 12,5 bar slėgis, išlaikymo trukmė – 24 val.). RSDA kreivės rodo, kad bandinyje, kuriame kalcinavimo dulkių nebuvo (16 pav. 1 kreivė), kaip ir buvo tikėtasi, vyrauja kvarcas. Taip pat karbonizacijos proceso metu susidaro kalcitas, matomos alito smailės. Bandinyje, kuriame 5 % portlandcemenčio pakeista kalcinavimo dulkėmis (16 pav. 2 kreivė), nepastebima jokių pokyčių. 25 % portlandcemenčio pakeitus priedu (16 pav. 3 kreivė), pastebimas trikalčio pentaoksisilikatas, kuris, greičiausiai, atsirado dėl nepilnai įvykusios hidratacijos. Nepilna hidratacijos reakcija galėjo atsirasti dėl per aukštos kietinimo temperatūros ir kalcinavimo dulkių įtakos. Priede esantis laisvas kalcio oksidas gali pakelti mišinio pH, taip pakeisdamas terpę ir trukdydamas vykti hidratacijos procesams.



16 pav. Portlandcemenčio, smėlio ir kalcinavimo proceso metu susidarančių dulkių (1 - 0 %, 2 – 5 %, 3 – 25 %) mišinio, kietinto autoklave CO₂ aplinkoje 24 h, 35 °C temp. susidariusių produktų RSDA kreivės. Žymenys: Q – kvarcas, K– kalcitas, A – alitas, CS – trikalčio pentaoksisilikatas (Ca₃SiO₅)

Bandiniams, kietintiems 35 °C temperatūroje, 12,5 bar slėgio CO₂ dujų aplinkoje, atlikta vienalaikė terminė analizė rodo, kad bandinyje, kuriame dulkių nebuvo (17 pav. a) iki 244 °C temperatūros išgaruoja fiziškai surištas vanduo ir iš kristalų pasišalina chemiškai surištas vanduo. Čia bandinio masė sumažėja per 1,32 %. Endoterminis virsmas 573 °C temperatūroje rodo kvarco atmainų kitimą. 669 – 758 °C temperatūros intervale vyksta dekarbonizacija, sukėlus 4,46 % masės nuostolių. Egzoterminis procesas 898 °C temperatūroje būdingas larnito susidarymui.

VTA duomenimis bandinyje, kuriame 25 % portlandcemenčio pakeista kalcinavimo dulkėmis (17 pav. b) iki 234 °C pasišalina tiek fiziškai tiek chemiškai surištas vanduo. Šis procesas atsakingas už 2,69 % masės nuostolių. Endoterminis virsmas 572 °C temperatūroje būdingas kvarco $\alpha \rightarrow \beta$ atmainų kitimą. Dvi smailės 661 °C ir 713 °C temperatūroje rodo, kad bandinyje buvo tiek kristalinio tiek amorfinio CaCO₃. TGA duomenimis, masės nuostoliai 667 – 738 °C intervale siekia 3,46 %. 896 °C temperatūroje esanti smailė rodo, kad bandinyje yra larnito.



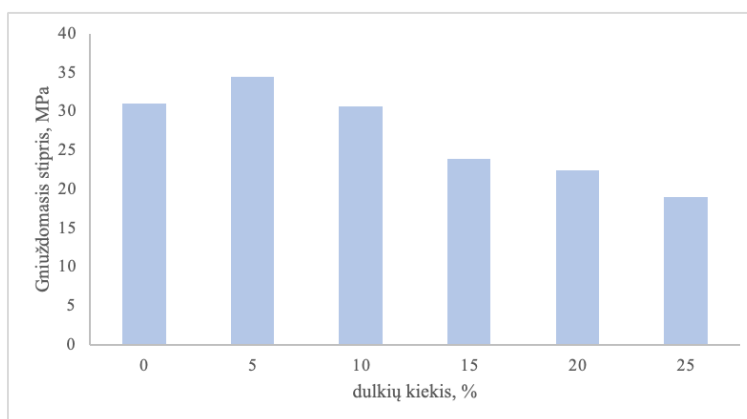
17 pav. CO₂ aplinkoje sukietintų bandinių iš portlandcemenčio : standartinio smėlio (a) ir mišinio, kuriame 25 % portlandcemenčio pakeista kalcinavimo dulkėmis (b), VTA kreivės. Čia: 1 – DSK, 2 – TGA kreivės

Tiriant CO₂ aplinkoje sukietintų bandinių stiprį gniuždant pastebima, kad bandiniai, kuriuose 5 % ir 10 % portlandcemenčio buvo pakeista kalcinavimo dulkėmis, pasižymėjo didesniu (arba panašiu) stipriu gniuždant nei bandiniai, kuriuose priedo nebuvo (3 lentelė).

3 lentelė. CO₂ aplinkoje sukietintų bandinių stipris gniuždant ir absorbuotas CO₂ kiekis

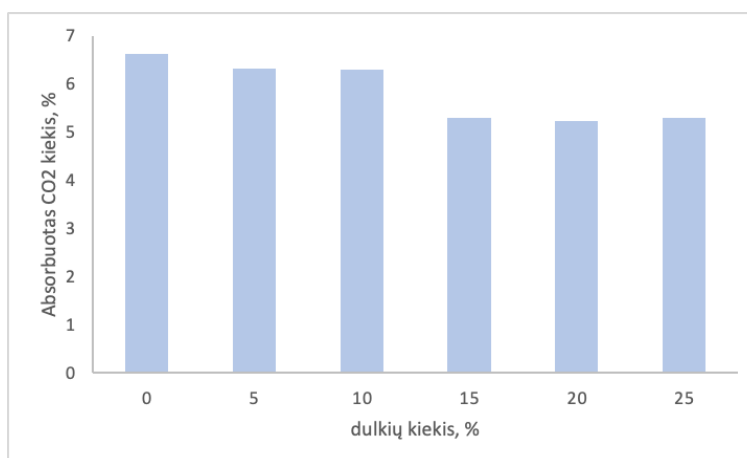
12,5 bar; 24h, 35°C				
Dulkių kiekis, %	Stipris gniuždant, MPa	CO ₂ kiekis, %	Masės padidėjimas, g	Tankio pokytis, kg/m ³
0	30,97	6,62	1,96	53,51
5	34,51	6,32	1,91	52,14
10	30,63	6,30	2,10	57,33
15	23,88	5,31	1,77	48,32
20	22,38	5,23	2,26	61,70
25	19,02	5,31	1,80	49,14

Gniuždomasis stipris padidėjo ar liko panašus dėl to, kad dulkės užpildo tarpelius tarp kristalų. Priedas yra labai smulkus, tad padidina viso bandinio tankį ir gniuždomąjį stiprį. Toliau didinant dulkių kiekį gniuždomasis stipris mažėja, kadangi mišinyje pradeda dominuoti inertiniai kalcinavimo dulkėse esantys junginiai (18 pav.).



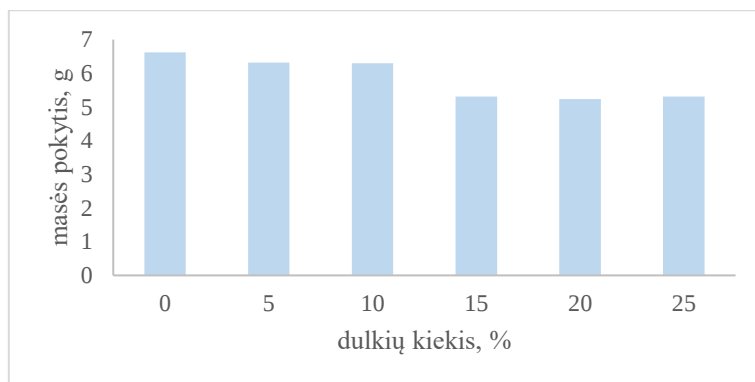
18 pav. Bandinių stiprio gniuždant priklausomybė nuo dulkių kiekio mišinyje.

CO₂ kiekis bandiniuose buvo nustatytas kalcimetru (3 lentelė). Pastebima, kad didinant dulkių kiekį bandiniuose, absorbuotas CO₂ dujų kiekis mažėja. Taip yra dėl to, kad didinant priedo koncentraciją, smulkios dulkių dalelės užpildo poras, taip neleisdamos prasiskverbti dujoms. Taip pat, portlandcemenį keičiant dulkėmis, mišinyje lieka mažiau C₃S/C₂S fazių, kurios reikalingos portlandito Ca(OH) susidarymui (19 pav.).



19 pav. CO₂ dujų absorbcijos priklausomybė nuo dulkių kiekio.

Pastebima, kad didinant dulkių kiekį bandiniuose masės pokytis mažėja (20 pav.). Didžiausias masės pokytis prieš ir po kietinimo būdingas bandiniams, kuriuose dulkių nebuvo, o mažiausias – bandiniams, kuriuose dulkių kiekis yra didžiausias. Tai rodo, jog dalis vandens sunaudojama ne portlandcemenčio hidratacijai, o laikoma aplink inertines daleles.

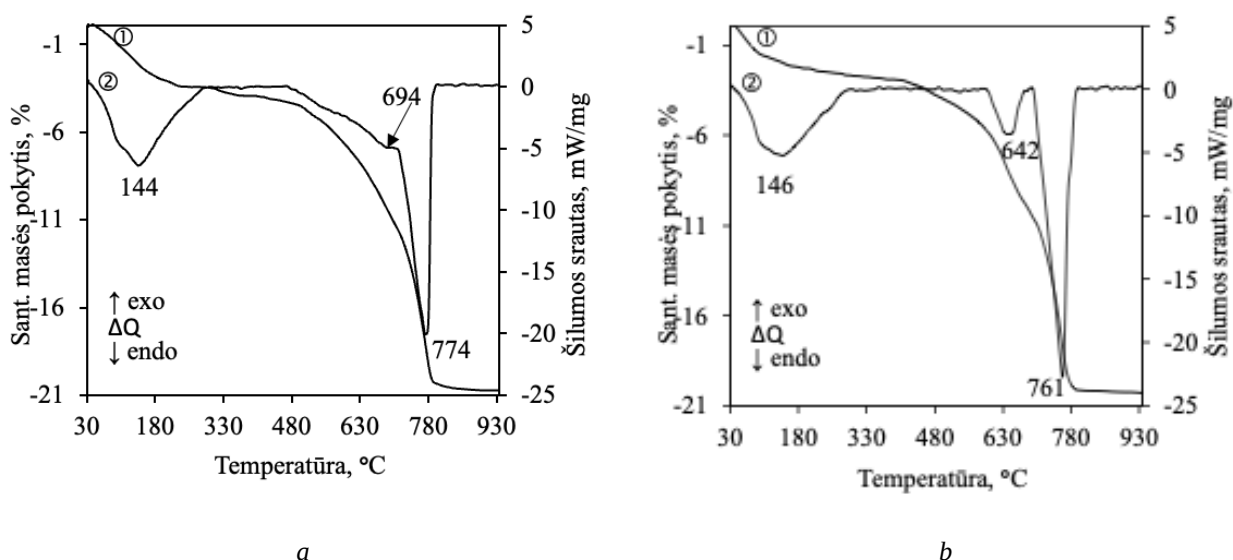


20 pav. Masės pokyčio priklausomybė bandiniuose prieš kietinimą ir po, nuo dulkių kiekio mišiniuose.

Bandiniai, sudaryti iš portlandcemenčio ir kalcinavimo dulkių buvo kietinami slėginiame reaktoriuje 24 val. 35 °C temperatūros, 12,5 bar slėgio CO₂ aplinkoje.

VTA duomenimis, bandinyje, sudarytame tik iš portlandcemenčio (21 pav. a), iki 256 °C temperatūros skiriasi fiziškai ir chemiškai surištas vanduo. Pagal TGA duomenis, masės nuostoliai šiame procese siekia 3,46 %. 694 °C temperatūroje pastebima CaCO₃ skilimo pradžia. Temperatūros intervale 698 – 794 °C vyksta dekarbonizacija, sukėlus 16,08 % masės nuostolių.

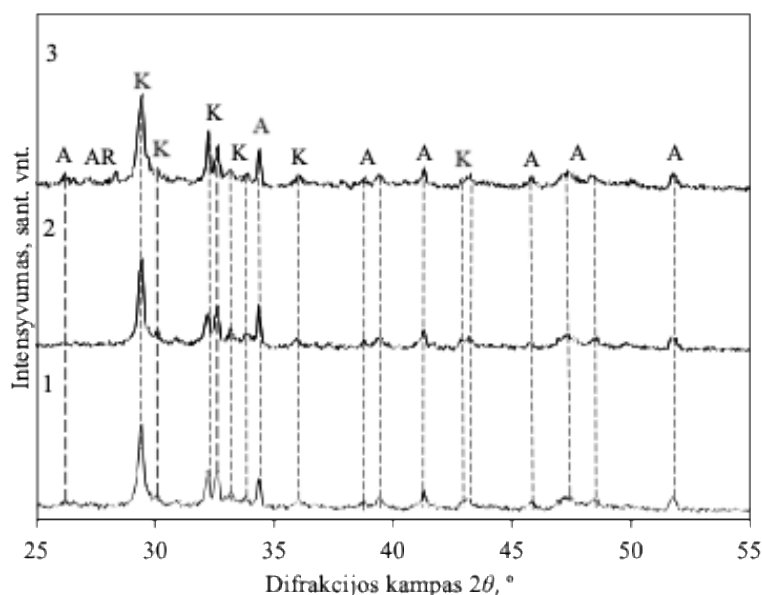
Bandinyje, sudarytame iš portlandcemenčio ir 25 % kalcinavimo dulkių (21 pav. b), pastebimi 2,69 % masės nuostoliai, atsiradę iki 277 °C temperatūros dėl vandens pašalinimo iš bandinio. Endoterminis virsmas 642 °C temperatūroje rodo C-S-H perėjimą į anhidritines silikatų struktūras. 698 – 781 °C temperatūros intervale masės nuostoliai, atsiradę dėl kalcio karbonatų skilimo, siekia 9,67 %.



21 pav. CO₂ aplinkoje sukietintų bandinių iš portlandcemenčio (a) ir mišinio, kuriame 25 % portlandcemenčio pakeista kalcinavimo dulkėmis (b), VTA kreivės. Čia: 1 – DSK, 2 – TGA kreivės

Sukietintų bandinių mineralinė sudėtis buvo tiriama RSDA metodu (22 pav.) Bandiniuose, sudarytuose iš portlandcemenčio (22 pav. 1 kreivė) identifikuojami pagrindiniai cemento mineralai – kalcitas ir alitas. Į mišinį pridėjus 5 % dulkių identifikuojami tie patys junginiai (22 pav. 2 kreivė). Dulkių koncentraciją padidinus iki 25 % pastebimi tie patys junginiai, ir matomos cemento nepageidaujamo mineralo – aragonito smailės (22 pav. 3 kreivė). Aragonitas yra CaCO₃ polimorfai,

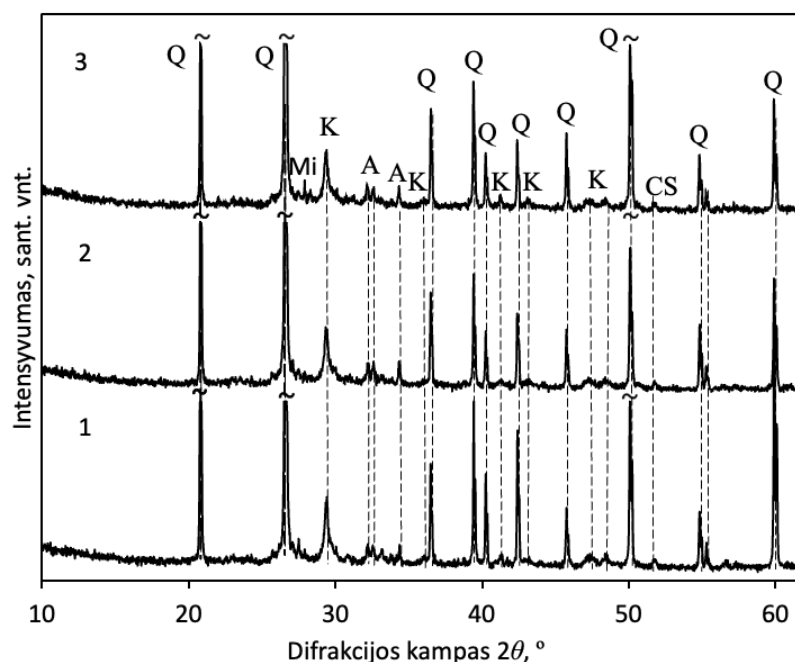
besiskiriantis savo struktūra ir tirpumu. Šio junginio susidarymas neigiamai veikia cemento stiprį gniuždant, kadangi turi kitokias charakteristikas ir su kitais mineralais nesukimba taip kaip kalcitas, palikdamas tarpus cemento matricoje. Aragonito susidarymas mišiniuose, kuriuose 20 ir 25 % portlandcemenčio pakeista dulkėmis, paaiškina stiprio gniuždant sumažėjimą bandiniuose su smėliu.



22 pav. Portlandcemenčio ir kalcinavimo dulkių (1 - 0 %, 2 - 5 %, 3 - 25 %) mišinio, kietinto autoklave CO₂ aplinkoje 24 h, 35 °C temp. susidariusių produktų RSDA kreivės. Žymenys: K – kalcitas, A – alitas, AR – aragonitas

2.3.4. Bandinių kietinimas CO₂ aplinkoje, 45 °C temperatūroje, 12,5 bar slėgyje, bandinius išlaikant reaktoriuje 24 val.

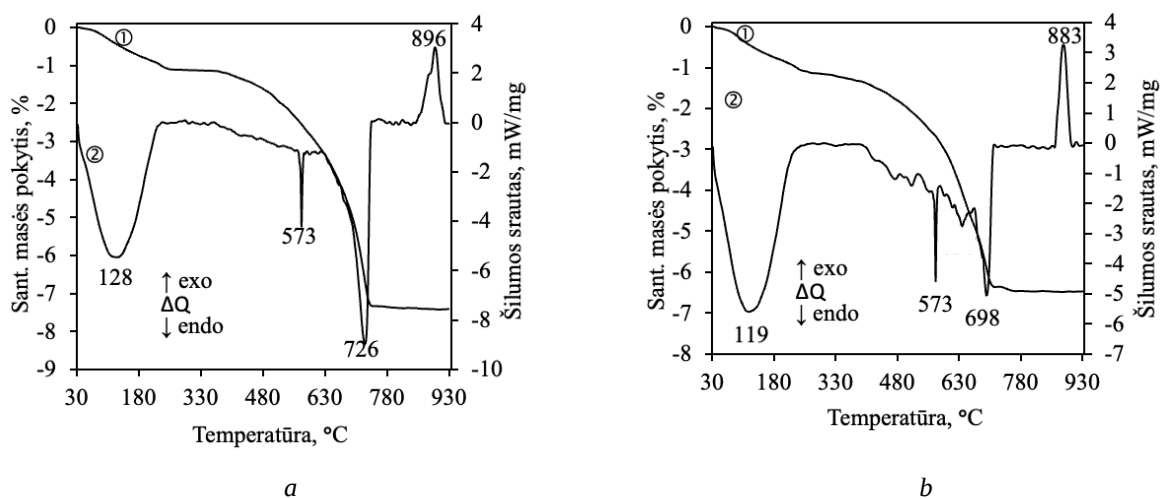
Kietinimo temperatūrą pakėlus dar labiau – iki 45 °C (kitus parametrus išlaikant identišškai prieš tai atliktiems bandymams) atlikta sukietintų bandinių analizė RSDA metodu. Pastebima, kad kaip ir prieš tai atliktuose bandymuose – mišiniuose dominuoja kvarcas (23 pav.). To buvo galima tikėtis, kadangi mišinio sudėtis rišamosios medžiagos atžvilgiu nekito: 1 dalis portlandcemenčio, kuris (ne)buvo pakeistas kalcinavimo proceso metu susidarančiomis dulkėmis ir 3 dalys standartinio smėlio. Mišinyje, sudarytame tik iš portlandcemenčio ir smėlio (23 pav. 1 kreivė), be kvarco identifikuojamas ir kalcitas bei svarbiausias portlandcemenčio mineralas, atsakingas už cemento stiprumą – alitas. Matomos ir trikalcio pentaoksisilikato smailės. Bandinyje, kuriame 5 % portlandcemenčio pakeista priedu (23 pav. 2 kreivė) jokių esminių pokyčių nepastebima. 25 % portlandcemenčio pakeitus kalcinavimo dulkėmis (23 pav. 3 kreivė) identifikuojami tie patys junginiai ir mikroklinitas, kuris slėginiame reaktoriuje, esant kalio jonams (iš dulkių ir portlandcemenčio) iš amorfinio silicio kristalizavosi kaip mikroklinas.



23 pav. Portlandcemenčio, smėlio ir kalcinavimo proceso metu susidarantių dulkių (1 - 0 %, 2 - 5 %, 3 - 25 %) mišinio, kietinto autoklave CO₂ aplinkoje 24 h, 45 °C temp. susidariusių produktų RSDA kreivės. Žymenys: Q – kvarcas, K – kalcitas, A – alitas, Mi – mikroklinitas, CS – trikalčio pentaoksisilikatas (Ca₃SiO₅)

Vienalaikės terminės analizės duomenimis, bandinyje be priedo (24 pav. a) iki 213 °C temperatūros iš bandinių pašalinama fiziškai surištas vanduo. Temperatūros intervale nuo 43 °C iki 213 °C bandinių masės nuostoliai siekia 1,04 %. 573 °C temperatūroje pastebimas SiO₂ atmainų virsmas, kurio metu bandinio masė sumažėja per 2,08 %. 570 – 740 °C temperatūros intervale vyksta kalcio karbonatų skilimas, kurio metu atsiradę masės nuostoliai siekia 4,1 %. 896 °C temperatūroje esanti smailė būdinga larnitui.

Bandinyje, kuriame 5 % portlandcemenčio pakeista kalcinavimo dulkėmis (24 pav. b) pastebima, kad temperatūros intervale 42 – 216 °C skiriasi fiziškai ir chemiškai surištas vanduo. Masės nuostoliai šiame intervale siekia 1,13 %. 573 °C temperatūroje pastebimas kvarco atmainų kitimas. 883 °C temperatūroje esanti smailė rodo, jog bandinyje susidarė larnitas.



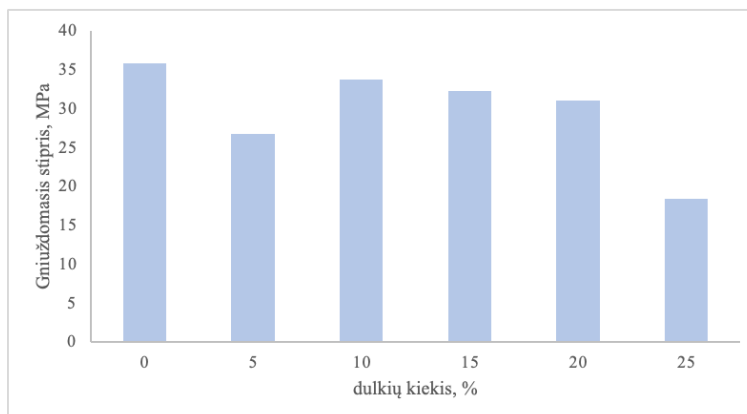
24 pav. CO₂ aplinkoje sukietintų bandinių iš portlandcemenčio : standartinio smėlio (a) ir mišinio, kuriame 5 % portlandcemenčio pakeista kalcinavimo dulkėmis, VTA kreivės. Čia: 1 – DSK, 2 – TGA kreivės

Bandinių, kietintų 24 val., 45 °C temperatūros, 12,5 bar slėgio CO₂ aplinkoje, stiprio gniuždant, absorbuoto CO₂ dujų kiekio, masės ir tankio pokyčio vertės pateiktos 4 lentelėje.

4 lentelė. CO₂ aplinkoje sukietintų bandinių stipris gniuždant ir absorbuotas CO₂ kiekis

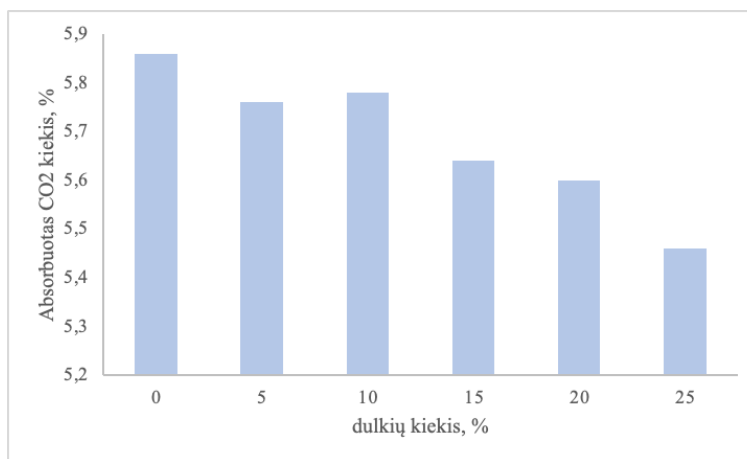
12,5 bar; 24h, 45°C				
Dulkių kiekis, %	Stipris gniuždant, MPa	CO ₂ kiekis, %	Masės padidėjimas, g	Tankio pokytis, kg/m ³
0	35,92	5,86	1,96	53,51
5	26,83	5,76	1,71	46,68
10	33,77	5,78	1,66	45,32
15	32,34	5,64	1,59	43,41
20	31,12	5,60	1,51	41,22
25	18,40	5,46	1,46	39,86

Didžiausiu stipriu gniuždant pasižymėjo bandinys, kuriame kalcinavimo dulkių nebuvo (25 pav.). 5 % portlandcemenčio pakeitus priedu, pastebimas žymus stiprio gniuždant sumažėjimas, o toliau didinant priedo kiekį, gniuždomasis stipris vėl gerokai išauga. Taip gali būti dėl to, kad pridėjus mažą kiekį dulkių, šios pilnai neužpildo porų ir tankis bei gniuždomasis stipris sumažėja. Didinant dulkių koncentraciją stipris gniuždant išauga dėl to, kad dulkės pasiskirsto tolygiai ir užpildo tuštumas tarp kristalų, be to, jose esantys junginiai reaguoja su CO₂ dujomis ir sudaro naujus junginius.



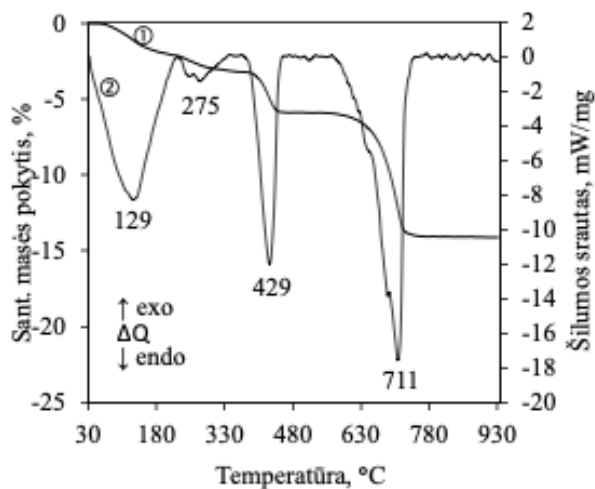
25 pav. Bandinių stiprio gniuždant priklausomybė nuo dulkių kiekio mišinyje.

Absorbuoto CO₂ dujų kiekio priklausomybė nuo dulkių kiekio bandiniuose pavaizduota 26 paveiksle. Atliktas tyrimas rodo, kad didžiausią dujų kiekį absorbuoja bandinys, kuriame dulkių nebuvo. Bandinys, kuriame priedo kiekis mažiausias – 5 % absorbuoja mažiau CO₂ dujų, nei bandinys, kuriame dulkių kiekis siekė 10 %. Toliau didinant dulkių kiekį CO₂ absorbcija tolygiai mažėja.



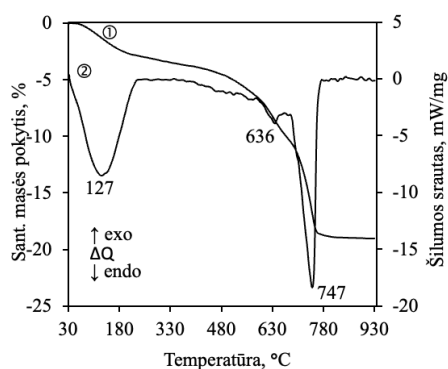
26 pav. CO₂ dujų absorbcijos priklausomybė nuo dulkių kiekio.

Bandiniui, sudarytam tik iš kalcinavimo dulkių, atlikta viena laikė terminė analizė (27 pav.). VTA duomenimis, iki 193 °C temperatūros iš mišinio skiriasi vanduo. Čia masės nuostoliai siekia 2,12 %. Endoterminis virsmas 234 – 315 °C temperatūroje rodo struktūrinių hidratų skilimą, kuris sukelia 1,01 % masės nuostolių. 429 °C temperatūroje esanti smailė rodo, jog ne visas portlanditas sureaguoja su CO₂ dujomis ir 391 – 448 °C temperatūros intervale vyksta šio junginio dehidratacija, atsakinga už 2,67 % masės sumažėjimą. Kalcio karbonatų skilimas vyksta 649 – 726 °C temperatūroje. Šis procesas sukelia 8,06 % masės nuostolių.

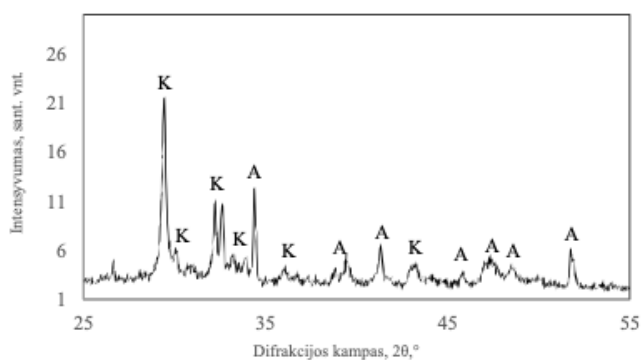


27 pav. CO₂ aplinkoje sukietinto bandinio iš kalcinavimo dulkių VTA kreivės. Čia: 1 – DSK, 2 – TGA kreivės

RSDA ir VTA analizės atlikta bandiniui, sudarytam iš 90 % portlandcemenčio ir 10 % kalcinavimo dulkių (28 pav. a, b), rodo, kad 209 °C temperatūros skiriasi fiziškai ir chemiškai surištas vanduo. Šis procesas atsakingas už 2,92 % masės nuostolių. Endoterminis virsmas 636 °C temperatūroje rodo, kad bandinyje prasideda ankstyva dekarbonizacija. 689 – 761 °C temperatūros intervale bandinio masė sumažėja per 8,20 % dėl kalcio karbonatų skilimo.



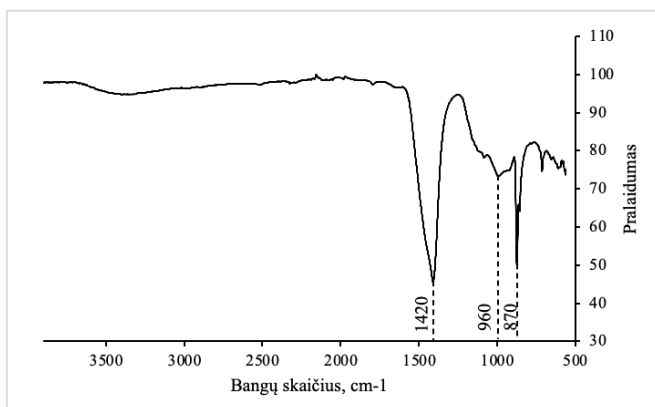
a



b

28 pav. Kalcinavimo dulkių VTA (b; 1 – DSK, 2– TG) ir RSDA (a) kreivės. Žymenys: K – kalcitas, A – alitas

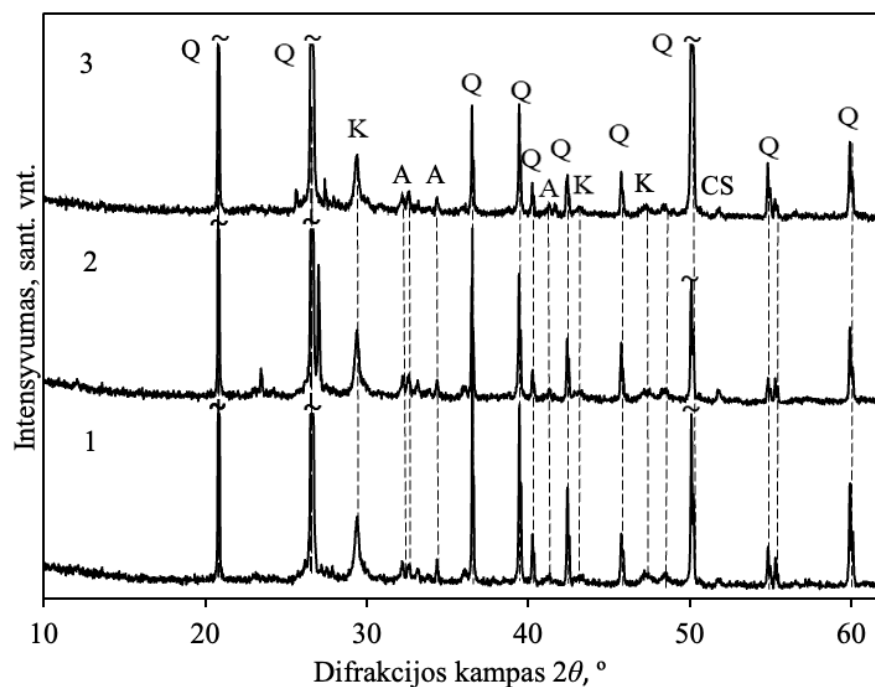
Bandiniui, sudarytam iš 10 % kalcinavimo dulkių ir 90 % portlandcemenčio atlikta FTIR analizė (29 pav.) rodo, kad bandinyje susidaro kalcio karbonatai, kadangi 1420 cm^{-1} ir 870 cm^{-1} signalai būdingi CO_3^{2-} jonams.



29 pav. Bandinio, sudaryto iš 90 % portlandcemenčio ir 10 % kalcinavimo dulkių FTIR spetras

2.3.5. Bandinių kietinimas CO_2 aplinkoje, $55\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje, 12,5 bar slėgyje, bandinius išlaikant reaktoriuje 24 val.

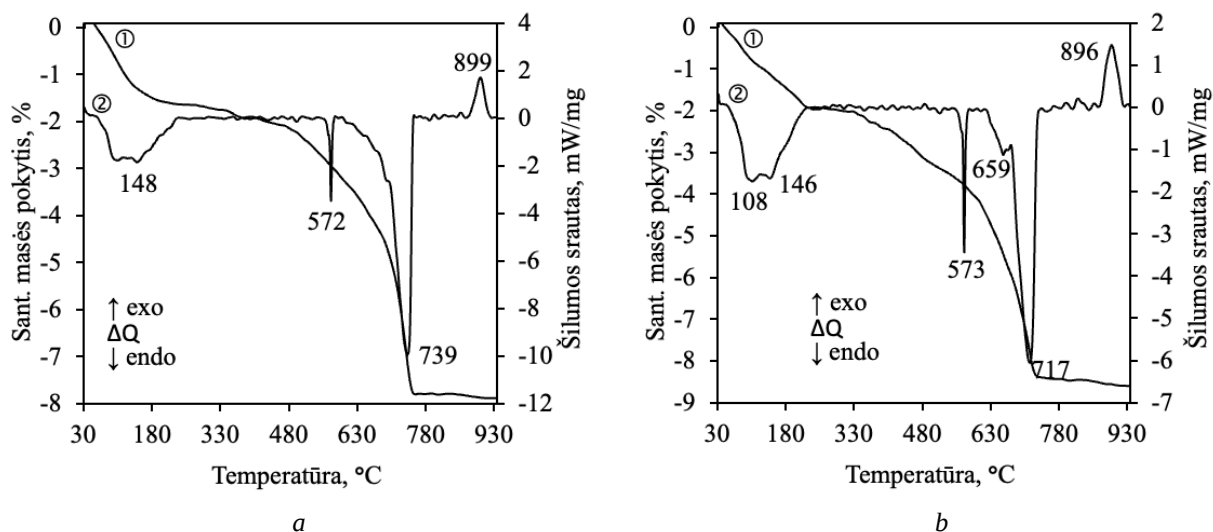
Atlikus bandinių, kietintų $55\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje, 12,5 bar slėgio CO_2 aplinkoje analizę RSDA metodu (30 pav.), identifikuojamas kvarcas, kuris atsirado dėl bandiniuose esančio smėlio. Taip pat matomos ir kalcito smailės, kurios atsirado dėl karbonizacijos reakcijų reaktoriuje. Pastebimas alitas ir trikalcio pentaoksisilikatas.



30 pav. Portlandcemenčio, smėlio ir kalcinavimo proceso metu susidarančių dulkių (1 - 0 %, 2 - 5 %, 3 - 25 %) mišinio, kietinto autoklave CO₂ aplinkoje 24 h, 55 °C temp. susidariusių produktų RSDA kreivės. Žymenys: Q – kvarcas, K – kalkitas, A – alitas, CS – trikalčio pentaoksisilikatas (Ca₃SiO₅)

Remiantis VTA duomenimis pastebima, kad bandinyje, kuriame dulkių nebuvo (31 pav, a), iki 233 °C temperatūros išsiskiria bandinyje fiziškai įsiterpęs vanduo. TGA duomenimis dehidracijos sukelti masės nuostoliai siekia 1,64 %. Temperatūrą keliant iki 572 °C, aiškiai pastebimas kvarco atmainų $\alpha \rightarrow \beta$ virsmas. Dideli masės nuostoliai (4,61 %) pastebimi 691 – 757 °C temperatūros intervale dėl vykstančios dekarbonizacijos. Egzoterminis virsmas 899 °C temperatūroje rodo kalcio oksido, atsiradusio karbonizacijos metu, reakciją su silicio oksidu. Reakcijos metu susidaro kalcio silikatas – larnitas. Šis junginys suteikia betonams stiprumą.

Bandinyje, kuriame 25 % portlandcemenčio pakeista kalcinavimo dulkėmis (31 pav, b), pastebimos dvi smailės: 108 °C ir 146 °C temperatūrose. Pirmoji rodo fiziškai surišto vandens pasišalinimą, o antroji – chemiškai surišto vandens pasišalinimą. Masės nuostoliai 65 – 236 °C temperatūros intervale siekia 1,94 %. 573 °C temperatūroje vyksta kvarco atmainų virsmas. Pakėlus temperatūrą dar aukščiau, matomos dvi smailės: 659 °C ir 717 °C temperatūrose. Pirmoji rodo tai, kad bandinyje buvo nestabilių CaCO₃, kurie pradeda skilti žemesnėje temperatūroje, o antroji – stabilaus kalcio karbonatų skilimą. Masės sumažėjimas (4,35 %) pastebimas 669 – 717 °C temperatūros intervale. Egzoterminis virsmas 896 °C temperatūroje būdingas larnito susidarymui.



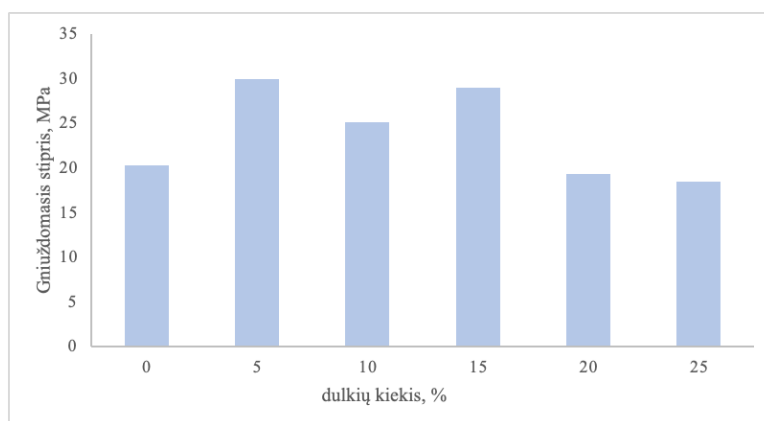
31 pav. CO₂ aplinkoje sukietintų bandinių iš portlandcemenčio : standartinio smėlio (a) ir mišinio, kuriame 25 % portlandcemenčio pakeista kalcinavimo dulkėmis (b), VTA kreivės. Čia: 1 – DSK, 2 – TGA kreivės

Bandinių gniuždomasis stipris pateiktas 5 lentelėje.

5 lentelė. CO₂ aplinkoje sukietintų bandinių stipris gniuždant ir absorbuotas CO₂ kiekis

12,5 bar; 24h, 55°C				
Dulkių kiekis, %	Stipris gniuždant, MPa	CO ₂ kiekis, %	Masės padidėjimas, g	Tankio pokytis, kg/m ³
0	20,33	6,53	1,89	51,60
5	30,02	6,33	1,70	46,41
10	25,13	6,30	1,46	39,86
15	29,06	5,64	0,91	24,84
20	19,33	5,60	1,67	45,59
25	18,52	5,64	2,29	62,52

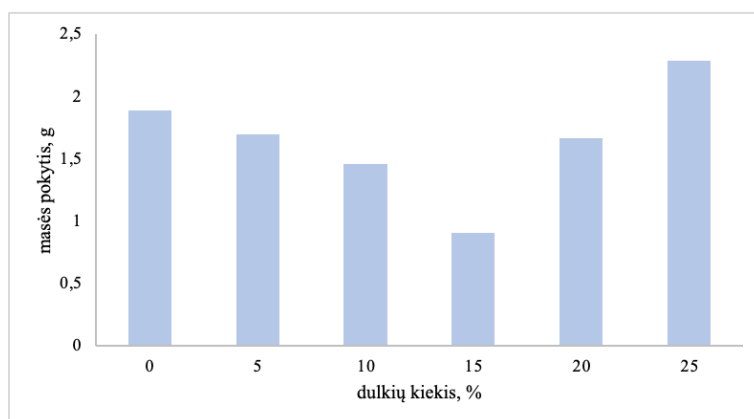
Pastebima, kad bandinyje, kuriame 5, 10 ir 15 % portlandcemenčio pakeista dulkėmis stipris gniuždant yra didesnis nei mišinyje, kuriame dulkių nebuvo (32 pav.). Tai parodo, kad 55 °C temperatūroje, 12,5 bar slėgio CO₂ dujų aplinkoje kalcinavimo proceso metu susidarančiose dulkėse esantys junginiai reaguoja su anglies dioksido dujomis, taip padidindami cemento gniuždomąjį stiprį.



32 pav. Bandinių stiprio gniuždant priklausomybė nuo dulkių kiekio mišinyje.

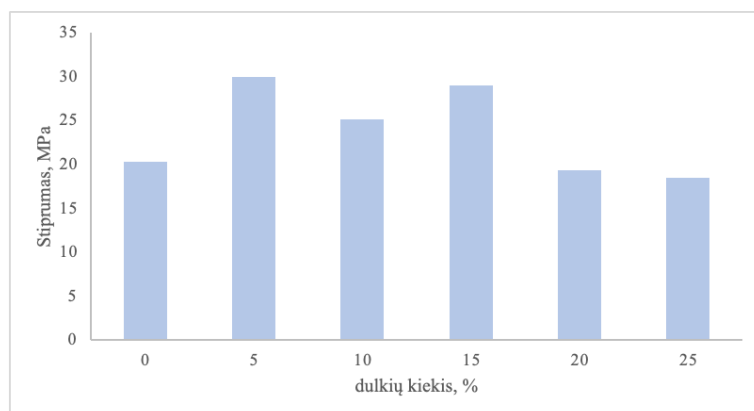
Sukietintuose bandiniuose pastebimi masės pokyčiai, kuriuos lėmė absorbuotos CO₂ dujos. Karbonizacijos metu anglies dioksidas veikia ne tik bandinių paviršių, bet ir visą cemento matricą, taip padidindamos mišinio tankį bei sumažindamos porų skaičių. Prasiskverbęs į matricą šios dujos reaguoja su cemento mineralais. Šio proceso metu susiformuoja daugiau karbnatų, svarbiausiai, kalcito, kuris ypatingai svarbus betono gniuždymo stipriui.

Bandiniuose, kurie buvo kietinti 55 °C temperatūros, 12,5 bar slėgyje, CO₂ aplinkoje, pastebimi masės pokyčiai, kurių kintamumas tiesiogiai nepriklauso nuo dulkių, kuriomis buvo pakeistas portlandcementis, kiekio (33 pav). Matoma, kad portlandcementį iki 15 % pakeičiant dulkėmis masės padidėjimas bandiniuose nuosekliai mažėjo, o vėliau, 20 % ir 25 % portlandcemenčio pakeitus dulkėmis, – masė po kietinimo reaktoriuje stipriai padidėjo. Tai siejama su anglies dioksido pasisavinimu cimente ir vėlesniu jo pavertimu karbonatais.



33 pav. Masės pokyčio priklausomybė bandiniuose prieš kietinimą ir po, nuo dulkių kiekio mišiniuose.

Absorbuotas CO₂ dujų kiekis buvo išmatuotas kalcimetru (5 lentelė). Pastebima, kad sugertas dujų kiekis tiesiogiai priklauso nuo dulkių kiekio mišinyje (34 pav.) t.y. mažėja pakeičiant portlandcementį didesniu dulkių kiekiu. Tai natūralu, kadangi kintant mišinio sudėčiai, kinta ir absorbcijos geba. Iki 10 % portlandcemenčio pakeitus dulkėmis, absorbuotas CO₂ dujų kiekis kinta labai mažai. Didžiausias pastebimas skirtumas yra nuo 10 % dulkių iki 15 %, toliau didinant priedo kiekį, anglies dioksido sugertas kiekis kinta mažai.



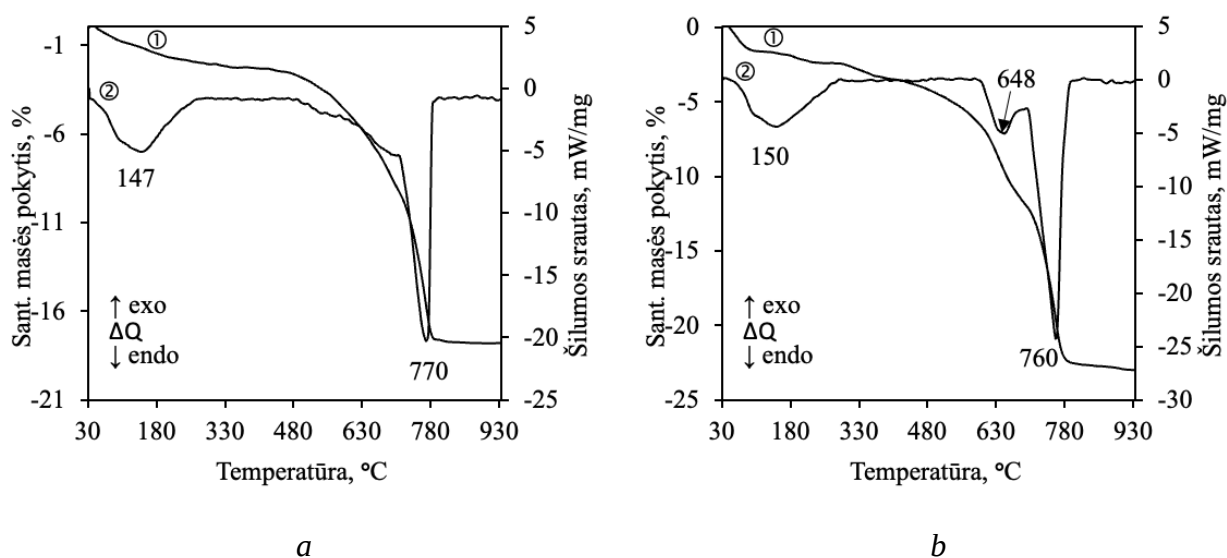
34 pav. CO₂ dujų absorbcijos priklausomybė nuo dulkių kiekio.

Bandiniai, sudaryti iš portlandcemenčio ir kalcinavimo dulkių buvo kietinami slėginiame reaktoriuje 24 val. 55 °C temperatūros, 12,5 bar slėgio CO₂ aplinkoje.

Bandiniams, kietintiems slėginiame reaktoriuje, 55 °C temperatūros, 12,5 bar slėgio CO₂ aplinkoje, 24 val. Atlikta vienalaikė terminė analizė (35 pav.). Bandinyje be priedo (35 pav. a) pastebima, kad iki 247 °C temperatūros skiriasi fiziškai ir chemiškai surištas vanduo. TGA duomenimis, čia masės nuostoliai siekia 1,94 %. Nuo 699 °C iki 788 °C temperatūros vyksta dekarbonizacijos procesas, kurio metu bandinio masė sumažėja per 15,1 %.

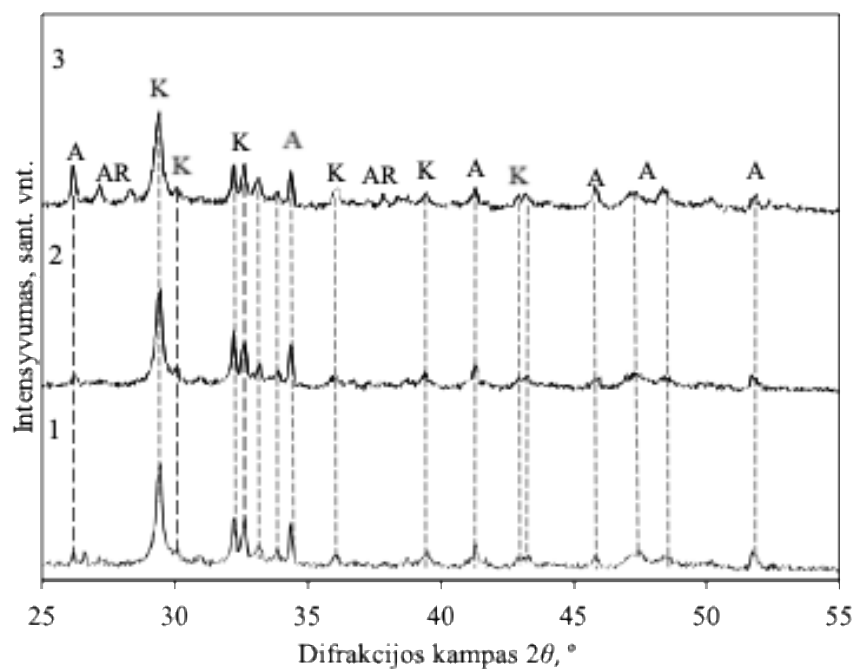
Bandinyje, sudarytame iš 75 % portlandcemenčio ir 25 % kalcinavimo dulkių (35 pav. b), pastebima, kad iki 277 °C temperatūros vyksta vandens pasišalinimas. Šis procesas atsakingas už 1,94 % masės nuostolių. Endoterminis virsmas 648 °C temperatūroje rodo ankstyvą dekarbonizacijos pradžią. Temperatūros intervale 693 – 782 °C vykstantis CaCO₃ skilimas sukelia 16,36 % masės nuostolius.

Pastebima, kad dekarbonizacijos proceso sukelti masės nuostoliai bandinyje, sudarytame iš portlandcemenčio ir priedo yra didesni, nei bandinyje, sudarytame tik iš rišamosios medžiagos. Tai rodo, kad kalcinavimo dulkėse esantys junginiai dalyvauja CO₂ absorbcijos reakcijoje, taip padidindamos kalcito kiekį bandiniuose.



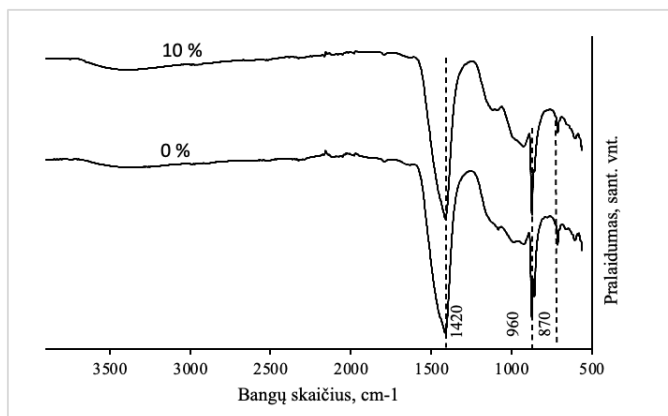
35 pav. CO₂ aplinkoje sukietintų bandinių iš portlandcemenčio (a) ir mišinio, kuriame 25 % portlandcemenčio pakeista kalcinavimo dulkėmis (b), VTA kreivės. Čia: 1 – DSK, 2 – TGA kreivės

Atlikta RSDA analizė rodo, kad bandinyje be smėlio ir kalcinavimo dulkių (36 pav. 1 kreivė) susidaro pagrindiniai cemento mineralai – kalcitas ir alitas. Į mišinį pridėjus priedo (36 pav. 2 kreivė) identifikuojami tie patys junginiai. Kalcinavimo dulkių kiekį padidinus iki 25 % pastebima, kad be jau minėtų junginių susidaro ir cemente nepageidaujamas junginys – aragonitas (36 pav. 3 kreivė). Tai puikiai paaiškina sumažėjusį bandinių su smėliu stiprį gniuždant.



36 pav. Portlandcemenčio ir kalcinavimo dulkių (1 - 0 %, 2 – 5 %, 3 – 25 %) mišinio, kietinto autoklave CO₂ aplinkoje 24 h, 55 °C temp. susidariusių produktų RSDA kreivės. Žymenys: K– kalcitas, A – alitas, AR – aragonitas

FTIR analizės duomenimis (37 pav.), bandiniuose, kuriuose 0 % ir 10 % portlandcemenčio pakeista kalcinavimo dulkėmis, pastebimas intensyvus karbonatų signalas (1420 cm^{-1}) rodantis, kad bandinyje yra kalcio karbonatų. 870 cm^{-1} signalas būdingas karbonatų virpesiams. $\sim 1650\text{ cm}^{-1}$ esantis bangų signalas rodo, kad bandinyje yra iš aplinkos absorbuoto vandens.

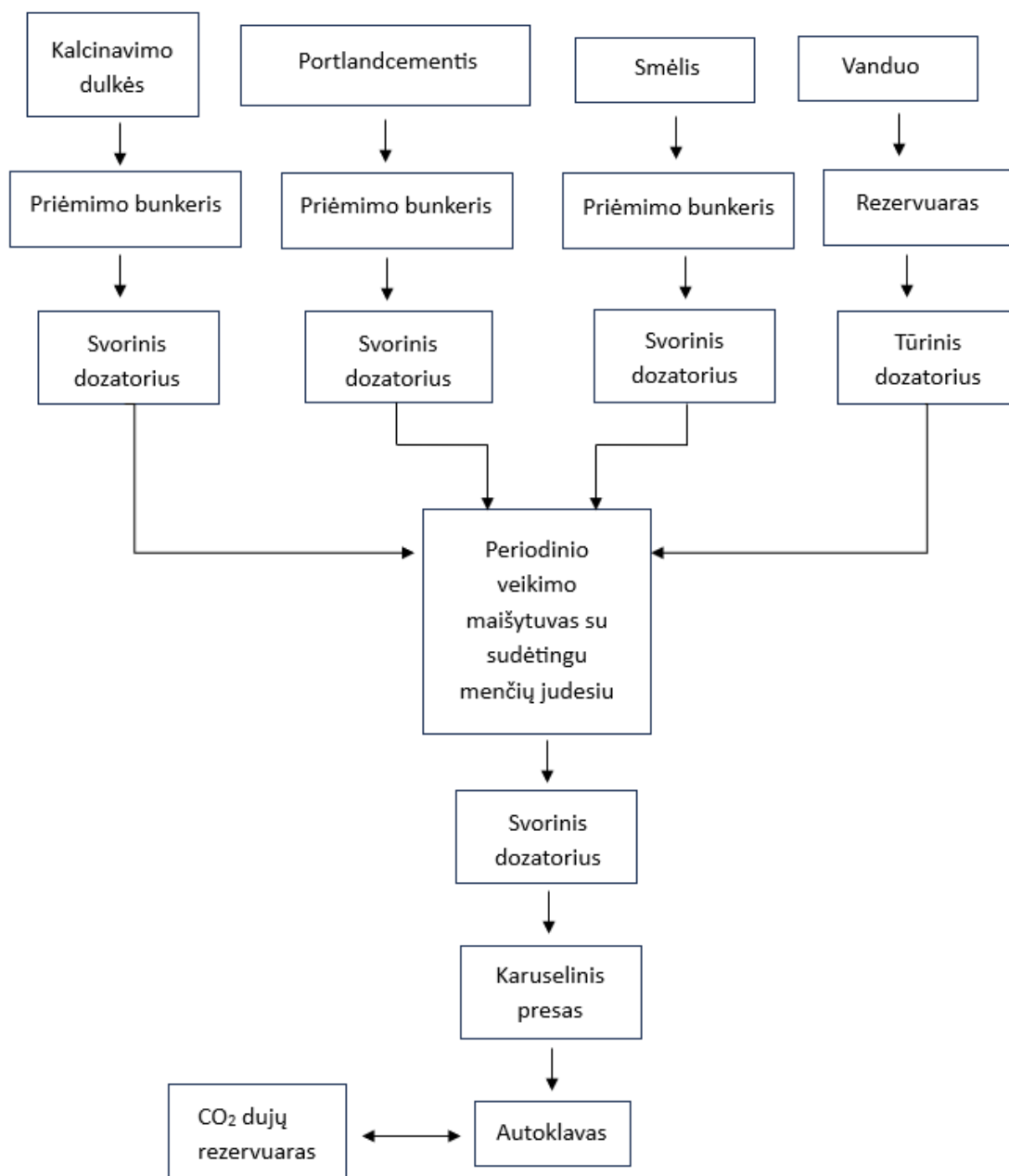


37 pav. Bandinių, sudarytų iš portlandcemenčio ir kalcinavimo dulkių (0 % ir 10%) FTIR sprekčiai.

3. Rekomendacijos

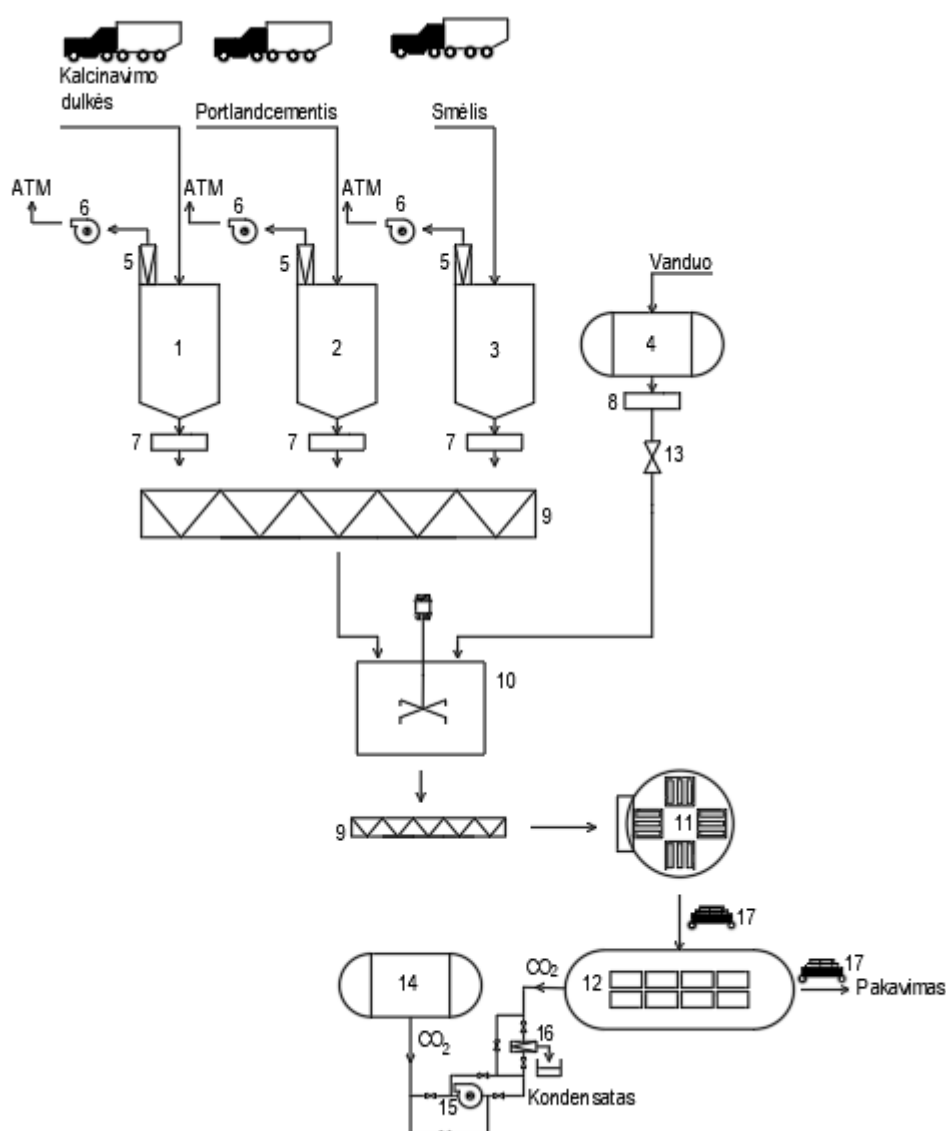
3.1. CO₂ aplinkoje kietėjančių gaminių technologija

38 paveiksle pateikta CO₂ aplinkoje kietėjančių gaminių gamybos blokinė schema.



38 pav. CO₂ aplinkoje kietėjančių gaminių gamybos blokinė schema

39 paveiksle pateikta CO₂ aplinkoje kietinamų gaminių technologinė schema.



39 pav. CO₂ aplinkoje kietinamų gaminių technologinė schema, čia: 1 – kalcinavimo dulkių bunkeris, 2 – portlandcemenčio bunkeris, 3 – smėlio bunkeris, 4 – vandens rezervuaras, 5,6 – oro valymo sistema, susidedanti iš rankovinio filtro (5) ir ventiliatoriaus (6), 7 – svorinis dozatorius, 8 – tūrinis dozatorius, 9 – uždaras sraigtinis ransporteris, 10 – periodinio veikimo maišytuvas su sudėtingu menčių judesiu, 11 – karuselinis presas su svoriniu dozatoriumi, 12 – autoklavas, 13 – rutulinė sklendė, 14 – CO₂ dujų rezervuaras, 15 – CO₂ dujų kompresorius, 16 – membraninis filtras su kondensato surinkimu, 17 – vagonėliai gaminiams vežti.

Karbonizacija vykdoma 35 °C, 12,5 bar slėgio CO₂ aplinkoje. Išlaikymo slėginiame reaktoriuje trukmė – 24 h. Vandens ir kietų dalelių santykis V/K=0,25. Kietinami gaminiai sudaryti iš rišamosios medžiagos ir smėlio, santykiu 1:3. Slėgis reaktoriuje didinamas ir sumažinamas palaipsniui, kiekvienos iš šių operacijų trukmė – 1 val.

Iš portlandcemenčio gamykloje esančių kalcinatorių surenkamos ir atvežamos kalcinavimo dulkės laikomos žaliavų bunkeryje (1). Iš tos pačios gamyklos atvežtas portlandcementis laikomas žaliavų bunkeryje 2, o iš karjero atvežtas smėlis laikomas bunkeryje 3.

Iš bunkerių kietosiomis dalelėmis užterštas oras išvalomas rankoviniame filtre (5), trauką sudarius ventiliatoriumi (6) ir išmetamas į atmosferą.

Svoriniais dozatoriais (7) žaliavos pasveriamos ir tiekiamos ant uždaro sraigtinio transporterio (9) o šis žaliavas transportuoja į periodinio veikimo maišytuvą su sudėtingu menčių judesiu (10). Į maišytuvą tūriniu dozatoriumi (8) iš rezervuaro (4) tiekiamas toks vandens kiekis, kad mišinio $V/K = 0,25$. Visas mišinys sumaišomas iki homogeniškos masės ir reikiamas mišinio kiekis sraigtniu transporteriu paduodamas į karuselinę presą su svoriniu dozatoriumi (11). Prese suformuoti pusgaminiai vagonėliais nukreipiami į slėginį reaktorių (12), kuriame kietinami CO₂ aplinkoje. Kompresoriuje 15 suslėgtos CO₂ dujos į autoklavą patenka iš talpos 14. Sukietinti gaminiai paduodami pakavimui ir sandėliavimui, o CO₂ dujos surenkamos iš autoklavo, filtruojamos membraniniame filtre (16) ir nukreipiamos į rezervuarą 14.

4. Darbuotojų sauga ir sveikata

4.1. Bendrieji privalomieji saugos ir sveikatos reikalavimai

Darbdavys darbuotojams privalo užtikrinti saugias ir nekenksmingas darbo sąlygas, nepriklausomai nuo darbo sutarties rūšies, veiklos rūšies, darbuotojų skaičiaus, darbo vietos, aplinkos ir darbo pobūdžio, pamainos trukmės, darbuotojo rasės, tautybės, lyties, pilietybės, seksualinės orientacijos, amžiaus, religinių ar politinių įsitikinimų, kilmės [75].

Darbdavys, užtikrindamas saugias darbo sąlygas, privalo [76]:

- imtis priemonių, kad darbo vietos ir aplinka atitiktų darbuotojų saugos ir sveikatos norminių teisės aktų reikalavimus;
- organizuoti profesinės rizikos vertinimą ir nustatyti darbuotojų saugos ir sveikatos būklę įmonėje;
- atsižvelgęs į darbuotojų saugos ir sveikatos būklę įmonėje spręsti, kokias kolektyvines saugos priemones naudoti;
- aprūpinti darbuotojus saugos priemonėmis;
- tvirtinti darbuotojų saugos ir sveikatos instrukcijas, pareigybių aprašymus;
- organizuoti (ar pavesti organizavimą įgaliotam asmeniui) darbuotojų instruktavimą ir mokymus;
- organizuoti (ar pavesti organizavimą įgaliotam asmeniui) privalomus darbuotojų sveikatos patikrinimus;
- kontroliuoti, kaip darbuotojai laikosi darbuotojų saugos ir sveikatos norminių teisės aktų reikalavimų;
- registruoti darbo vietoje įvykusius nelaimingus atsitikimus;

Profesinė rizika turi būti įvertinta kiekvienoje įmonėje ir jos vertinimą organizuoja darbdavys. Fizikinių, biologinių ir cheminių rizikos veiksnių matavimus atlieka rizikos veiksnių tyrimo įstaiga arba įmonės laboratorija [77].

Darbdavys privalo nustatyti pavojingus cheminius veiksnius ir kiekvienoje darbo vietoje įvertinti jų keliamus pavojus darbuotojų saugai ir sveikatai, atsižvelgdamas į [77]:

- cheminių veiksnių pavojingas savybes;
- informaciją apie saugą ir sveikatą, kurią turi pateikti tiekėjas;
- poveikio trukmę, dydį ir būdą;
- veiksnių kiekį ir darbo su cheminiais veiksniais sąlygas;
- nustatytas profesinio poveikio biologines ribines vertes ir profesinio poveikio ribines vertes;

- naudojamų profilaktinių priemonių efektyvumą;
- atliktų sveikatos patikrinimų išvadas.

4.2. Kenksmingi veiksniai cementinių medžiagų gamyboje ir jų prevencija

Portlandcemenčio klinkerio gamyba prasideda nuo karjeruose iškastų žaliavų: molio ir klinties. Karjerų eksploatavimas yra viena pavojingiausių pramonės šakų: didelių mechanizmų naudojimas, darbas su sprogstamosiomis medžiagomis ir didelė dulkių koncentracija kelia pavojų darbuotojų sveikatai [78].

Siekiant išvengti nelaimingų atsitikimų, karjerai nuolat turi būti tikrinami ir prižiūrimi.

Cementinių medžiagų gamyklą sudaro įvairūs triukšmą keliantys aparatai: malūnai, trupintuvai, transportavimo įrenginiai (transporteriai). Šio tipo medžiagų gamyklose nemažai ir šilumą skleidžiančių įrenginių, tokių, kaip kalcinatoriai ir sukamoji krosnis. Be triukšmą ir šilumą skleidžiančių įrenginių, visoje gamykloje nemažai pasklidusių dulkių, atsiradusių smulkinant ar transportuojant žaliavas. Visi šie veiksniai turi būti įvertinti siekiant užtikrinti saugias ir sveikatai palankias darbo sąlygas. Pagrindiniai, žmogaus sveikatai žalingi faktoriai, atsirandantys cementinių medžiagų gamyklose, pateikti 1 lentelėje.

6 lentelė. Cementinių medžiagų gamykloje esantys žmogaus sveikatai žalingi veiksniai

Procesas	Žmogaus sveikatai žalingi veiksniai
Žaliavų kasimas	Dulkėtumas, didelis garsas, naudojamos pavojingos sprogstamos medžiagos
Žaliavų paruošimas (transportavimas/smulkinimas)	Išskiriama didelė šiluma, didelis garsas, vibracija, didelis dulkėtumas
Įkrovos degimas	Išskiriama didelė šiluma, didelis garsas, vibracija, didelis dulkėtumas
Klinkerio aušinimas/malimas	Didelis garsas, didelis dulkėtumas
Pakavimas	Didelis dulkėtumas
Cementinių medžiagų transportavimas	Didelis dulkėtumas, didelis garsas

Kaip ir minėta anksčiau, didelė oro tarša – dulkėtumas, žmogaus sveikatai nepalankus veiksnys. Nesilaikant darbo saugos taisyklių ir nedėvint apsaugos priemonių, dulkės gali sukelti [79]:

- asbestozę. Šią ligą sukelia asbesto dulkės;
- silikozę. Šią ligą sukelia silicio dioksido dulkės;
- talkozę. Sukeliama talko dulkių.

Norint kiek įmanoma labiau sumažinti šių ligų atsiradimo riziką, darbuotojai cementinių medžiagų gamyklose turėtų [79]:

- naudoti kaukę arba respiratorių;

- vėdinti patalpas;
- jei yra dulkių ištraukimo įranga, naudoti ją kuo dažniau;
- kiek įmanoma mažiau būti dulkėtoje aplinkoje;
- reguliariai tikrintis sveikatą.

Cementinių medžiagų gamykloje be dulkėtumo yra ir kitokių, žmogaus sveikatai nepalankių veiksnių, tokių kaip didelį triukšmą keliantys ir didelę šilumą išskiriantys aparatai. Pagal LR įstatymą, jei darbo vietoje triukšmo keliamos rizikos negalima išvengti, darbdavys turi aprūpinti darbuotojus asmeninėmis klausos apsaugos priemonėmis, kurios turi būti pritaikytos konkrečiam darbuotojui, vadovaujantis Darbuotojų aprūpinimo asmeninėmis apsaugos priemonėmis nuostatomis [80]. Prie karštų aparatų dirbantys darbuotojai turi laikytis saugaus atstumo, vaikščioti atsargiai.

Išvados

1. Nustatyta, kad 25, 35, 45 ir 55 °C temperatūros, 12,5 bar slėgio CO₂ aplinkoje per 24 val. sukietintuose portlandcemenčio – smėlio bandiniuose, o taip pat ir analoguose, kuriuose iki 30 % šios rišamosios medžiagos pakeista kalcinavimo dulkėmis, sureaguoja juose esantys portlanditas, kalio chloridas ir spuritas. Produktuose vyrauja kvarcas, susidaro kalcitas ir lieka nedidelis kiekis alito.
2. Pastebima, kad bandinių stipriui gniuždant įtakos turi temperatūra ir ją keliant bandinių stiprumas didėja, tačiau per aukštoje temperatūroje (55 °C) bandiniuose susidaro aragonitas ir bandinių stipris gniuždant pradeda mažėti.
3. Kalcinavimo dulkės nėra inertinis priedas, nes dalis jame esančių junginių karbonizacijos metu reaguoja su drėgnomis CO₂ dujomis. Platus CaCO₃ skilimo temperatūros intervalas (415–740 °C) parodo, kad susidaręs kalcitas yra ne tik kristalinėje, bet ir amorfinėje formoje.
4. Nustatyta, kad CO₂ aplinkoje kietėjančiuose gaminiuose iki 20 % portlandcemenčio gali būti pakeista kalcinavimo dulkėmis, nepabloginant betono savybių. Tai turėtų didelę ekonominę ir gamtosauginę naudą, kadangi tam pačiam rišamosios medžiagos kiekiui pagaminti reikėtų apie 20 % mažiau portlandcemenčio klinkerio, dėl ko sumažėtų CO₂ dujų emisija, sumažėtų sąvartynuose kaupiamas kalcinavimo dulkių kiekis ir taip pat būtų sumažinta rišamosios medžiagos savikaina.
5. Sukurta CO₂ aplinkoje kietėjančių betonų gamybos principinė technologinė schema, numatytos saugios ir sveikatai palankios darbo sąlygos.

Literatūros sąrašas

1. Çelik, H., Karan, Z. M., Tatar, E., & Öztürk, A. (2023). Investigation of the effects of graphene oxide on the performance of cement mortars. *Journal of Sustainable Construction Materials and Technology*, 8(3), 125-138. <https://doi.org/10.35532/jscmt.1361326>
2. Ghorbani, S., Norouzi, A. S., Charef, N., & Deyab, M. M. (2020). *Evaluation of self-healing capacity in bio-cementitious materials containing bacteria*. *Materials Today: Proceedings*, 27, 1494-1499. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.12.045>
3. Mijiyawa, M., Akpo, K., & Nguemo, D. (2023). Mechanical and thermal properties of cement-based materials containing recycled materials: A review. *East African Journal of Science, Technology, and Innovation*, 5(2), 57-67. <https://doi.org/10.37830/eajsti.v5i2.175>
4. Zhang, Y., Zhang, M., Zhao, Y., Xu, Q., & Zhang, Y. (2021). A review on the microstructure, mechanical properties, and durability of cement-based materials incorporating graphene oxide. *Materials*, 14(5), 1302. <https://doi.org/10.3390/ma14051302>
5. Yang, Y., Hu, S., Xu, L., & Huang, Y. (2021). Study on the mechanical properties of concrete containing recycled coarse aggregates and fly ash. *Key Engineering Materials*, 922, 147-155. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.922.147>
6. Pandey, D., Pandey, R. K., & Mishra, R. K. (2024). Evaluation of geopolymer concrete towards sustainable construction material. *Technische Sicherheit*, 24(4), 329–338. <https://doi.org/22.8342.TSJ.2024.V24.4.01417>
7. Nurruddin, E., Mohamed, A., Arafat, H. A., & Maulud, N. S. (2018). A review on the mechanical properties of concrete containing various types of recycled aggregates. *International Journal of Advanced and Applied Sciences*, 5(1), 33-39. <https://doi.org/10.21833/ijaas.2018.01.007>
8. Santos, D. F., Chaves, J. D., Lima, L. A., & da Silva, D. B. (2021). The role of carbonated and non-carbonated mineral additions in the performance of cement-based materials: A review. *Environmental Science & Technology*, 55(12), 8748-8764. <https://doi.org/10.1021/es2005144>
9. Cai, Y., Liu, H., Ma, Z., Zhou, Y., & Wang, Y. (2022). Effects of carbon nanotube on the mechanical and microstructural properties of cement-based materials: A review. *Materials*, 15(5), 1772. <https://doi.org/10.3390/ma15051772>
10. Yuan, Y., Basir, M. K., & Rahmat, H. (2022). *Effects of silica fume on the properties of concrete: A review*. *Asian Journal of Science and Education*, 8(1), 66-77. <https://doi.org/10.17509/ajse.v8i1.37980>
11. Yazici, S., & Aydin, A. (2012). The effects of steel fiber and silica fume on the properties of high-performance concrete. *Materials Science Forum*, 730-732, 671-676. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.730-732.671>
12. Khalaf, F. M., & Al-Halabi, H. (2022). Effect of silica fume on the properties of concrete incorporating recycled coarse aggregate. *Engineering and Technology Journal*, 40(4), 81-92. <https://doi.org/10.30684/etj.v40i4.169122>
13. Jiang, Y., Zeng, Y., Liu, S., Li, D., & Zhang, C. (2023). Mechanical properties and microstructure of high-performance cement-based materials modified with recycled waste glass powder. *Materials Advances*, 26(S2), 1266-1276. <https://doi.org/10.1093/mam/maac136>
14. Khalaf, F. M., & Al-Halabi, H. (2022). Effect of silica fume on the properties of concrete incorporating recycled coarse aggregate. *Engineering and Technology Journal*, 40(4), 81-92. <https://doi.org/10.30684/etj.v40i4.169122>

15. Kaptan, K., Cunha, S., & Aguiar, J. (2024). A review: Construction and demolition waste as a novel source for CO₂ reduction in Portland cement production for concrete. *Sustainability*, 16(2), 585. <https://doi.org/10.3390/su16020585>
16. Liu, Y., Chen, X., Li, Z., & Zhang, S. (2023). The effects of polypropylene fibers on the mechanical properties of poly(lactic acid)/natural fiber composites. *Polymers for Advanced Technologies*, 34(6), 1360-1370. <https://doi.org/10.1002/pc.24051>
17. Khan, M. A., Ali, S., Ullah, N., & Ullah, M. F. (2023). Recent advancements in the properties and applications of biochar-based cement composites: A review. *Materials*, 16(7), 2652. <https://doi.org/10.3390/ma16072652>
18. Sartika, R. D., Saputra, E., & Ginting, B. (2022). Effect of bamboo charcoal powder as partial replacement of cement on the properties of concrete. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 1117(1), 012029. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/1117/1/012029>
19. Wang, I. K.L. REN., L., Yang. (2018). Excellent Carbonation Behavior of Rankinite Prepared by Calcining the C-S-H: Potential Recycling of Waste Concrete Powders for Prefabricated Building Products. *Materials*, 11(8), 1474. doi:10.3390/ma11081474
20. Merabtene, M. Kacimi, L., Clasters, P. (2019). *Elaboration of geopolymers binders from poor kaolin and dam sludge waste*. *Heliyon*, 5(6), e01938. doi:10.1016/j.heliyon.2019.e01938
21. Khabotova, E., Kalmykova, B.Y.S. (2012). *Environmental and chemical grounds for the utilization of blast furnace slag in the production of binders*. *Russian Journal of General Chemistry*, 82(13), 2180–2188. doi:10.1134/s1070363212130026
22. Ashok K Sahani, Amiya K Samanta, Dilip K Singhroy. *An Experimental Study on Strength Development of Concrete with Optimum Blending of Fly Ash and Granulated Blast Furnace Slag*. *International Journal of Applied Engineering Research* ISSN 0973-4562 Volume 13, Number 8 (2018) pp. 5700-5710
23. Kavoliūtė, F., *Lietuvos gamtinis pamatas. I dalis: gelmės ir paviršius*. Vilnius: Vilniaus universitetas, 2012, 70 – 72 psl.
24. Matulis, B., Valančius, Z., Vaickelionis, G. *Silikatai, aliumosilikatai ir ceolitai*, Kaunas: Technologija, 2011, 40 – 41, 107 – 114, 116 – 117 psl.
25. Wang, W., & Zhang, Y. (2022). Effect of fly ash and slag on hydration heat and mechanical properties of concrete. *Defect and Diffusion Forum*, 410, 790-796. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/DDF.410.790>
26. Huang, M., Wu, Y., Xu, H., & Zhang, X. (2019). Experimental study on the mechanical properties and microstructure of recycled concrete with different replacement ratios of recycled coarse aggregate. *Scientific Reports*, 9, 16418. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-54219-6>
27. Davis, J., Manalo, A., & Lam, W. (2019). Mechanical performance of 3D-printed concrete with the incorporation of waste glass powder. *Materials*, 12(23), 3849. <https://doi.org/10.3390/ma12233849>
28. Kumar, R., & Gupta, A. (2017). Experimental investigation of mechanical properties of concrete using waste plastic as aggregate. *Innovative Infrastructure Solutions*, 1(2), 129. <https://doi.org/10.1007/s40069-016-0129-8>
29. Alharbi, F. A., Almubarak, A. M., & Alanazi, A. A. (2022). Performance of self-compacting concrete incorporating recycled concrete aggregates and different types of mineral admixtures. *Buildings*, 12(6), 744. <https://doi.org/10.3390/buildings12060744>

30. Irianto, T., Putra, F. A., & Apriliyanto, R. (2019). Effect of the use of recycled concrete aggregate on the properties of concrete: A review. *International Journal of Science and Technology*, 8(1), 97-102. <https://doi.org/10.17509/ijost.v8i1.5989>
31. Ghorbani, S., NMehta, P. K., & Monteiro, P. J. M. (2018). *Concrete: Microstructure, properties, and materials*. *Cement and Concrete Composites*, 85, 1-5. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2017.10.002>
32. Fang, L., Zhang, Y., & Zhang, H. (2012). Mechanical properties of high-strength concrete containing silica fume and fly ash. *International Journal of Chemical Engineering*, 2012, Article 371927. <https://doi.org/10.1155/2012/371927>
33. Zhang, X., & Zhou, X. (2020). Effect of curing conditions on the mechanical properties of cement-based materials containing fly ash and silica fume. *Materials*, 13(15), 3404. <https://doi.org/10.3390/ma13153404>
34. Wang, W., Xu, Y., & Zhang, H. (2021). A comprehensive review on mechanical properties of concrete containing waste glass powder. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2021, Article 6659768. <https://doi.org/10.1155/2021/6659768>
35. Khellaf, A., Boubaker, R., & Boumediene, A. (2022). Effect of the addition of natural pozzolana on the mechanical properties of concrete. *Journal of Building Materials and Structures*, 9(2), 41-50. <http://journals.lagh-univ.dz/index.php/jbms/article/view/706>
36. Fujimoto, S., Aoyama, K., & Sato, Y. (2020). Effects of recycled aggregate on the mechanical properties of concrete containing blast-furnace slag and fly ash. *Journal of Advanced Concrete Technology*, 19(6), 687-696. <https://doi.org/10.3151/jact.19.687>
37. Davis, J., Manalo, A., & Lam, W. (2019). Mechanical performance of 3D-printed concrete with the incorporation of waste glass powder. *Materials*, 12(23), 3849. <https://doi.org/10.3390/ma12233849>
38. Alharbi, F. A., Almubarak, A. M., & Alanazi, A. A. (2022). Performance of self-compacting concrete incorporating recycled concrete aggregates and different types of mineral admixtures. *Buildings*, 12(6), 744. <https://doi.org/10.3390/buildings12060744>
39. Abu Zaid, S. M., Abou El-Nour, A. M., & Sayed, A. A. (2023). The impact of eco-friendly biochar on the mechanical and durability properties of concrete: A comprehensive review. *ChemistrySelect*, 8(27), Article e202303544. <https://doi.org/10.1002/slct.202303544>
40. Bai, J., & Wang, Y. (2014). Investigation of the relationship between the pore structure and mechanical properties of hardened cement paste. *Cement and Concrete Research*, 64, 1-8. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2014.05.001>
41. Khadilkar, A., Mohite, S., & Jadhav, P. (2019). Experimental investigation on strength and durability of concrete using industrial waste as partial replacement of cement and fine aggregate. In *Proceedings of the 9th International Conference on Fracture Mechanics of Concrete Structures (FraMCoS-9)* (pp. 1-8). FraMCoS. <https://framcos.org/FraMCoS-9/Full-Papers/31.pdf>
42. Alharbi, F. A., Almubarak, A. M., & Alanazi, A. A. (2023). Evaluating the mechanical and thermal properties of concrete containing recycled concrete aggregates and waste polymer fibers. *Polymers*, 15(17), 3531. <https://doi.org/10.3390/polym15173531>
43. Alharbi, F. A., Almubarak, A. M., & Alanazi, A. A. (2024). Sustainable performance of self-compacting concrete incorporating recycled aggregates and mineral admixtures. *Buildings*, 14(5), 1259. <https://doi.org/10.3390/buildings14051259>

44. Abd Elrahman, M. A., & Ibrahim, M. (2022). Sustainable construction: Mechanical and durability performance of concrete containing various recycled aggregates. *Materials*, 15(13), 4403. <https://doi.org/10.3390/ma15134403>
45. Jiang, Y., Zhang, Z., & Wang, J. (2020). Effects of fly ash and silica fume on the properties of concrete containing recycled concrete aggregates. *Scientific Reports*, 10, Article 71270. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-71270-w>
46. Panda, S., & Nayak, S. K. (2019). Mechanical properties of concrete incorporating silica fume and fly ash as partial replacement of cement: A review. *SN Applied Sciences*, 1(6), 828. <https://doi.org/10.1007/s42452-019-0328-4>
47. Singh, A., & Ghosh, S. (2017). Mechanical properties of hybrid fiber-reinforced concrete containing silica fume and fly ash. *Journal of Materials Science*, 52(14), 8231–8244. <https://doi.org/10.1007/s10853-016-9909-4>
48. Samsudin, N. H., & Mohd Hamid, A. (2020). Effect of using crushed brick aggregate in concrete production: A review. *Journal of Cleaner Energy Technologies*, 8(1), 54-62. <https://doi.org/10.18178/jocet.2020.8.1.414>
49. Dalia, A., Mikhail, E., & Marwa, S. (2021). Synthesis and characterization of novel biodegradable composites based on chitosan and polyvinyl alcohol. *Molecules*, 26(4), 850. <https://doi.org/10.3390/molecules26040850>
50. Naga, N. B., Shafiq, N., & Asif, M. (2022). Machine learning-based prediction of compressive strength of concrete containing different types of aggregates: A comprehensive review. *Applied Sciences*, 12(17), 8741. <https://doi.org/10.3390/app12178741>
51. Panda, S., & Nayak, S. K. (2019). *Sustainable concrete: A review on the utilization of recycled aggregates*. *SN Applied Sciences*, 1(6), 1-12. <https://doi.org/10.1007/s42452-019-0328-4>
52. Ostovari, H., Müller, L. J., Skoček, J., & Bardow, A. (2021). From unavoidable CO₂ source to CO₂ sink? A cement industry based on CO₂ mineralization. *Environmental Science & Technology*, 55(8), 5212–5223. <https://doi.org/10.1021/acs.est.0c07599>
53. Sarhan, A., Kishar, E. A., & Hamed, S. A. (2020). Uses of EAFs in production of blended cements. *Journal of Scientific Research in Science*, 37(1), 111–124. <https://doi.org/10.21608/jsrs.2020.129922>
54. Seo, J., Amr, I. T., Park, S., Bamagain, R. A., Fadhel, B. A., Kim, G. M., ... & Hunaidy, A. S. A. (2018). CO₂ uptake of carbonation-cured cement blended with ground volcanic ash. *Materials*, 11(11), 2187. <https://doi.org/10.3390/ma11112187>
55. Telesca, A., Ibrîş, N., & Marroccoli, M. (2021). Use of potabilized water sludge in the production of low-energy blended calcium sulfoaluminate cements. *Applied Sciences*, 11(4), 1679. <https://doi.org/10.3390/app11041679>
56. Pacheco-Torgal, F., & Jalali, S. (2023). Utilization of industrial waste in cement-based materials: A review of the current status and future prospects. *Materials Today: Proceedings*, 73, 357-363. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.02.028>
57. Cai, Z., Zhai, Y., Liu, L., Chen, W., Yang, Y., & Xu, Z. (2021). *Impacts of incorporation of biochar on the performance of concrete: A critical review*. *Environmental Science & Technology*, 55(5), 3160–3176. <https://doi.org/10.1021/acs.est.0c07599>
58. Zhang, S., Liu, D., & Li, L. (2012). Effect of fiber reinforcement on mechanical properties of cement-based materials. *Journal of Wood Science*, 58(3), 239–246. <https://doi.org/10.1007/s10086-011-1220-z>

59. Borrero-López, F. J., & Hernández-Santos, M. (2018). *Influence of olive stone powder on the properties of self-compacting concrete*. *Heliyon*, 4(12), e00958. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2018.e00958>
60. Borrero-López, F. J., & Hernández-Santos, M. (2018). Influence of olive stone powder on the properties of self-compacting concrete. *Heliyon*, 4(12), e00958. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2018.e00958>
61. Cai, Z., Zhai, Y., Liu, L., Chen, W., Yang, Y., & Xu, Z. (2021). Impacts of incorporation of biochar on the performance of concrete: A critical review. *Environmental Science & Technology*, 55(5), 3160–3176. <https://doi.org/10.1021/acs.est.0c07599>
62. Mujica, L., & Madariaga, A. (2015). Potential for the utilization of waste from forestry and agricultural industries for energy production. *Frontiers in Energy Research*, 3, Article 53. <https://doi.org/10.3389/fenrg.2015.00053>
63. Li, D., Liu, M., Zhao, J., & Li, H. (2023). An experimental study on the effects of steel fibers on the mechanical properties of concrete with recycled aggregate. *Applied Sciences*, 13(18), 10386. <https://doi.org/10.3390/app131810386>
64. Cheng, Y., Liu, X., Gu, J., & Cheng, H. (2023). The effects of epoxy resin on the performance of recycled aggregate concrete. *Coatings*, 13(6), 994. <https://doi.org/10.3390/coatings13060994>
65. Li, L., Liu, Q., Dao, V., & Wu, M. (2023). Dimensional change of cement paste subjected to carbonation in CO₂ sequestration and utilization context: A critical review on the mechanisms. *Journal of CO₂ Utilization*, 70, 102444. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2023.102444>
66. Babalola, O.E.; Awoyera, P.O.; Le, D.H.; et al. Anthropogenic Carbon Aerosol Induced Carbonation in Reinforced Concrete: Deterioration Effects on Mechanical Properties. *J. Eng. Res. Appl.* 2021, 57, 139–148.
67. Ikumapayi, C.M.; Adeniji, A.A.; Obisesan, A.A.; et al. Effects of Carbonation on the Properties of Concrete. *SR* 2019, 512, 205–214.
68. Yin, J.; Zhang, X.C.; Chi, Y.; et al. Analysis of Concrete Performance Used for Non-Ballasted Track Base Plate Based on the Coupling of Effect of Acid and Carbonization. *Adv. Mater. Res.* 2013, 639–640, 382–389.
69. Pašek, J.; Vejvara, L. Degradation of the building structures due to carbonation of concrete. *Adv. Mater. Res.* 2014, 1020, 37.
70. Borek, K., Czapik, P., & Dachowski, R. (2023). Cement bypass dust as an ecological binder substitute in autoclaved silica–lime products. *Materials*, 16(1), 316. <https://doi.org/10.3390/ma16010316>
71. Stevulova, N., Strigac, J., Junak, J., Terpakova, E., & Holub, M. (2021). Incorporation of cement bypass dust in hydraulic road binder. *Materials*, 14(1), 41. <https://doi.org/10.3390/ma14010041>
72. Shalaby, M., Al-Taher, M., Mohamady, A., & Attia, M. (2016). Using cement by-pass dust and fine dune sands in semi-flexible pavement applications. *The Egyptian International Journal of Engineering Sciences and Technology*, 21(1), 19–23. <https://doi.org/10.21608/eijest.2016.97180>
73. Bataev, D. K.-S., Salamanova, M. Sh., Murtazaev, S.-A. Yu., & Viskhanov, S. S. (2019). Utilization of cement kiln dust in production of alkali-activated clinker-free binders. In *Proceedings of the International Symposium "Engineering and Earth Sciences: Applied and Fundamental Research" dedicated to the 85th anniversary of H.I. Ibragimov (ISEES 2019)*(pp. 368–371). Atlantis Press. <https://doi.org/10.2991/isees-19.2019.89>

74. Shalaby, M., Al-Taher, M., Mohamady, A., & Attia, M. (2016). Using cement by-pass dust and fine dune sands in semi-flexible pavement applications. *The Egyptian International Journal of Engineering Sciences and Technology*, 21(1), 19–23. <https://doi.org/10.21608/eijest.2016.97180>
75. Lietuvos Respublikos socialinės apsaugos ir darbo ministerija. (n.d.). *Darbuotojų sauga ir sveikata*. [Interaktyvus]. [žiūrėta 2025-05-07]. <https://socmin.lrv.lt/lt/veiklos-sritys/darbo-rinka-uzimtumas/darbuotoju-sauga-ir-sveikata/>
76. Lietuvos Respublikos darbuotojų saugos ir sveikatos įstatymas, 25 straipsnis. (2020). Darbdavio pareigos sudarant saugias ir sveikatai nekenksmingas darbo sąlygas. INFOLEX. [Interaktyvus]. [žiūrėta 2025-05-07]. <https://www.infolex.lt/ta/45402:str25>
77. Lietuvos Respublikos Seimas. (2003). *Lietuvos Respublikos darbuotojų saugos ir sveikatos įstatymas* Nr. IX-1672. [Interaktyvus]. [žiūrėta 2025-05-07]. <https://e-seimas.lrs.lt/portal/legalAct/lt/TAD/TAIS.215253/asr>
78. Europos darbuotojų saugos ir sveikatos agentūra. (n.d.). *E-fact 49: Saugus techninės priežiūros užtikrinimas – karjerų eksploatavimo sektorius*. [Interaktyvus]. [žiūrėta 2025-05-07]. [https://osha.europa.eu/lt/publications/e-fact-49-safe-maintenance-quarrying-sector:contentReference\[oaicite:2\]{index=2}](https://osha.europa.eu/lt/publications/e-fact-49-safe-maintenance-quarrying-sector:contentReference[oaicite:2]{index=2})
79. Europos Komisija. (n.d.). *Sveikata ir sauga: Dulkės ir nanodalelės*. SAMANCTA. [Interaktyvus]. [žiūrėta 2025-05-07]. https://ec.europa.eu/taxation_customs/dds2/SAMANCTA/LT/Safety/Dust_LT.htm
80. Lietuvos Respublikos socialinės apsaugos ir darbo ministerija & Lietuvos Respublikos sveikatos apsaugos ministerija. [Interaktyvus]. [žiūrėta 2025-05-07]. *Dėl darbuotojų apsaugos nuo triukšmo keliamos rizikos nuostatų patvirtinimo: Įsakymas Nr. A1-103/V-265*. <https://e-seimas.lrs.lt/portal/legalAct/lt/TAD/TAIS.254877/asr>