



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Papildomosios cementinės medžiagos iš biomasės lakiųjų pelenų sintezė ir savybės

Baigiamasis magistro projektas

Motiejus Gaivenis

Projekto autorius

Doc. dr. Irmantas Barauskas

Vadovas

Kaunas, 2025



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Papildomosios cementinės medžiagos iš biomasės lakiųjų pelenų sintezė ir savybės

Baigiamasis magistro projektas

Chemijos inžinerija (6211EX020)

Motiejus Gaivenis

Projekto autorius

Doc. dr. Irmantas Barauskas

Vadovas

Doc. dr. Nora Kybartienė

Recenzentė

Kaunas, 2025



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Motiejus Gaivenis

Papildomosios cementinės medžiagos iš biomasės lakiųjų pelenų sintezė ir savybės

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.

Motiejus Gaivenis

Patvirtinta elektroniniu būdu



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Tvirtinu:
Cheminės technologijos fakulteto dekanė
Prof. dr. Vaida Kitrytė Syrpa

Suderinta:
Silikatų technologijos katedra
Prof. dr. Raimundas Šiaučiūnas

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

2025 m. gegužės mėn. 19 d.

Baigiamojo magistro projekto užduotis

Projekto tema Papildomosios cementinės medžiagos iš biomasės lakiųjų pelenų sintezė ir savybės

Darbo tikslas ir uždaviniai

Darbo tikslas – susintetinti papildomąją cementinę medžiagą iš biomasės lakiųjų pelenų ir nustatyti jos įtaką portlandcemenčio hidratacijai ir kietėjimui.

Darbo uždaviniai:

1. nustatyti pradinių žaliavų chemines ir fizikines savybes;
2. nustatyti mišinių su skirtingu C/S santykiu hidroterminės sintezės produktų sudėtis;
3. ištirti tinkamiausio susintetinto priedo įtaką cemento hidratacijai;
4. ištirti tinkamiausio susintetinto priedo įtaką cemento kietėjimui.

Reikalavimai ir sąlygos

Turi būti visos privalomos baigiamojo projekto sudėtinės dalys kaip nurodyta dekanų 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

Doc. dr. Irmantas Barauskas

2024-11-07

(vadovo pareigos, vardas, pavardė, parašas)

(data)

Užduotį gavau: Motiejus Gaivenis
(studento vardas, pavardė)

2024-11-07
(parašas, data)

Gaivenis, Motiejus. Papildomosios cementinės medžiagos iš biomasės lakiųjų pelenų sintezė ir savybės. Magistro baigiamasis projektas / vadovas doc. dr. Irmantas Barauskas; Kauno technologijos universitetas, Cheminės technologijos fakultetas.

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

Reikšminiai žodžiai: biomasės lakieji pelenai, hidratacija, kietėjimas, portlandcementis, hidroterminis apdorojimas.

Kaunas, 2025. 74 p.

Santrauka

Šiuo tyrimu buvo siekiama ištirti galimybę naudoti biomasės lakiuosius pelenus kaip papildomąją cementinę medžiagą po hidroterminės modifikacijos. Biomasės lakiųjų pelenų apdorojimas apima papildomą malimą ir sintezę įvairiomis hidroterminėmis sąlygomis. C/S santykio kitimas buvo pasiektas tarpusavyje maišant skirtingus biomasės lakiųjų pelenų mėginius. Sintzei buvo pasirinkti mėginiai su C/S santykiu 1 ir 1,5. Taip pat buvo išnagrinėti cemento mėginiai su skirtingais sintetino priedo kiekiais. Tyrimo metu buvo naudojamos šios metodikos: rentgeno spinduliuotės difrakcinė analizė, rentgeno spinduliuotės fluorescencinė analizė, induktyviai susietos plazmos masės spektroskopija, diferencinė skenuojamoji kalorimetrija/termogravimetrija ir izoterminė kalorimetrija. Nustatyta, kad visuose biomasės lakiųjų pelenų mėginiuose kalcio hidrosilikatai susidarė jau po 2 h hidroterminės sintezės, vykdytos 200 °C temperatūroje. Skystosios terpės po hidroterminio apdorojimo cheminės sudėties analizė atskleidė išskirtinai mažą iš mėginių išsiskyrusių sunkiųjų metalų kiekį. Sintetinis priedas pagreitino pradinę portlandcemenčio hidrataciją. Priedų stiprio gniuždymui tyrimo rezultatai leidžia daryti prielaidą, jog 5–10 % cemento masės gali būti pakeista hidrotermiškai apdorotais biomasės lakiuosiais pelenais nesumažinant portlandcemenčio mėginių stiprio gniuždymui klasės.

Magistro baigiamąjį projektą sudaro 20 lentelių, 43 iliustracijos, 46 literatūros šaltiniai, 1 priedas.

Gaivenis, Motiejus. Synthesis and Properties of Supplementary Cementitious Materials from Biomass Fly Ash. Master's Final Degree Project / supervisor Assoc. Prof. Dr. Irmantas Barauskas; The Faculty of Chemical Technology, Kaunas University of Technology.

Study field and area (study field group): Engineering sciences / Chemical Engineering.

Keywords: biomass fly ash, hydration, hardening, Portland cement, hydrothermal treatment.

Kaunas, 2025. 74 pages.

Summary

This study aimed to investigate the potential of using biomass fly ash as a supplementary cement material after hydrothermal modification. The treatment of biomass fly ash involved additional grinding and synthesis under various hydrothermal conditions. The variation in the C/S ratio was achieved by mixing different biomass fly ash samples. Samples with C/S ratios of 1 and 1.5 were selected for synthesis. Additionally, cement samples with different amounts of the synthesized additive were examined. The following methods were used in the study: XRD, XRF, ICP-OES, DSC-TG and isothermal calorimetry. It was found that calcium silicate hydrates formed in all biomass fly ash samples after just 2 hours of hydrothermal synthesis at a temperature of 200 °C. The chemical composition analysis of the liquid medium after hydrothermal treatment revealed an exceptionally low content of heavy metals released from the samples. The synthetic additive accelerated the initial hydration of Portland cement. The results of the compressive strength tests suggest that 5–10 % of the cement mass can be replaced with hydrothermally treated biomass fly ash without reducing the compressive strength class of Portland cement samples.

Master's Final Degree Project consists of 20 tables, 43 figures, 46 references, 1 appendix.

Turinys

Lentelių sąrašas	9
Paveikslų sąrašas	10
Santrumpų ir terminų sąrašas	12
Įvadas.....	13
1. Literatūros apžvalga	14
1.1. Portlandcementis ir jo hidratacija	14
1.2. Portlandcemenčio priedai	16
1.2.1. Gamtiniai priedai	16
1.2.2. Dirbtiniai priedai	18
1.3. Pelenų įtaka portlandcemenčio hidratacijai ir kietėjimui	19
1.3.1. Anglies lakiųjų pelenų įtaka portlandcemenčio hidratacijai ir kietėjimui	19
1.3.2. Anglies dugno pelenų įtaka portlandcemenčio hidratacijai ir kietėjimui	20
1.3.3. Mikrosilikos įtaka portlandcemenčio hidratacijai ir kietėjimui.....	21
1.3.4. Malto granuliuoto aukštakrosnių šlako pelenų įtaka portlandcemenčio hidratacijai ir kietėjimui.....	21
1.3.5. Vulkaninių pelenų įtaka portlandcemenčio hidratacijai ir kietėjimui	21
1.4. Biokuro pelenų įtaka portlandcemenčio hidratacijai ir kietėjimui	22
1.4.1. Biokuro dugno pelenų įtaka portlandcemenčio hidratacijai ir kietėjimui	22
1.4.2. Biokuro lakiųjų pelenų įtaka portlandcemenčio hidratacijai ir kietėjimui	23
2. Tiriamoji dalis.....	24
2.1. Naudotos pradinės žaliavos	24
2.1.1. CaCO_3	24
2.1.2. Portlandcementis	24
2.2. Tyrimo metodai	25
2.2.1. Pradinių mišinių paruošimas ir hidroterminės sintezės sąlygos tiriant kalcio hidrosilikatų susidarymo kinetiką	25
2.2.2. Biokuro lakiųjų pelenų hidroterminis apdorojimas	25
2.2.3. Rentgeno spinduliuotės fluorescencinė analizė.....	26
2.2.4. Rentgeno spinduliuotės difrakcinė analizė.....	26
2.2.5. Vienalaikė terminė analizė	26
2.2.6. Diferencinė skenuojančioji kalorimetrija	26
2.2.7. Piltinio tankio nustatymas	26
2.2.8. Granulimetrinė analizė	26
2.2.9. Aktyvaus CaO nustatymas	27
2.2.10. Savitosios šiluminės talpos (C_p) nustatymas	27
2.2.11. Mikrokalorimetrinė analizė	27
2.2.12. Cemento bandinių paruošimas ir gniuždymas.....	27
2.3. Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas	27
2.3.1. Biokuro lakiųjų pelenų sudėtis ir savybės	27
2.3.2. Malimo trukmės įtaka biokuro pelenų mineralinei sudėčiai	33
2.3.3. Vandens kiekio įtaka skirtingos malimo trukmės pelenų plovimui	34
2.3.4. Malimo/plovimo įtaka pelenų, kurių C/S yra lygus 0,67, hidroterminės sintezės procesui..	37
2.3.5. Hidroterminė sintezė iš pelenų, kurių C/S yra lygus 1,0, ir pelenų mišinių, kurių C/S santykis yra lygus 1,0 ir 1,5.....	49

2.3.6. Susintetinto pelenų priedo įtaka cemento hidratacijai ir kietėjimui	54
3. Inžinerinė dalis.....	65
3.1. Portlandcemenčio priedo gamybos procesų seka	65
3.2. Priedo gamybos rekomendacijos	65
4. Darbuotojų sauga ir sveikata	67
4.1. Fizikiniai profesinės rizikos veiksniai	67
4.2. Fiziniai/ergonominiai profesinės rizikos veiksniai.....	67
4.3. Cheminiai profesinės rizikos veiksniai.....	67
4.3.1. Portlandcementis (CEM I 42,5 N).....	67
4.3.2. Kalcio oksidas (negesintos kalkės, CaO)	68
4.3.3. Biomasės lakieji pelenai	68
4.4. Psichosocialiniai profesinės rizikos veiksniai	69
4.5. Kolektyvinės ir asmeninės apsaugos priemonės	69
Išvados	70
Literatūros sąrašas	71
Priedai.....	75
1 priedas. Portlandcemenčio priedo iš biomasės lakiųjų pelenų sintezės technologinių procesų sekos principinė schema	75

Lentelių sąrašas

2.1 lentelė. Portlandcemenčio cheminė sudėtis.....	24
2.2 lentelė. Pradinių mišinių sudėtis bei žymėjimai.....	25
2.3 lentelė. Biokuro lakiųjų pelenų cheminė sudėtis, %	29
2.4 lentelė. Biokuro lakiųjų pelenų filtrato ICP – MS duomenys, gauti naudojant 1 min maltą medžiagą, esant skirtingam V/K santykiui (*S nustatytas RSFA)	36
2.5 lentelė. Biokuro lakiųjų pelenų filtrato ICP – MS duomenys gauti naudojant 7 min maltą medžiagą, esant skirtingam V/K santykiui	37
2.6 lentelė. Bendras išsiplovusių jonų kiekis iš lakiųjų biokuro pelenų, maltų 1 ir 7 min 950 aps./min greičiu, esant skirtingam V/K.....	37
2.7 lentelė. Sintezės produktų, gautų iš biomasės lakiųjų pelenų (A1, $S_{pav} = 385 \text{ m}^2/\text{kg}$) terminių efektų duomenys.....	39
2.8 lentelė. Sunkiųjų metalų koncentracijos pokyčiai A1 sistemos skystojoje terpėje, esant skirtingai izoterminio išlaikymo trukmei	40
2.9 lentelė. A1 sistemos skystojoje terpėje disociavusių oksidų kiekis, esant skirtingai izoterminio išlaikymo trukmei	40
2.10 lentelė. Sintezės produktų, gautų iš biomasės lakiųjų pelenų A3, terminių efektų duomenys .	43
2.11 lentelė. Sunkiųjų metalų koncentracijos pokyčiai A3 sistemos skystojoje terpėje, esant skirtingai izoterminio išlaikymo trukmei	43
2.12 lentelė. A4 mišinio sintezės produktų terminių efektų duomenys	44
2.13 lentelė. Mišinio A5 sintezės produktų terminių efektų duomenys.....	47
2.14 lentelė. Mišinio A6 sintezės produktų terminių efektų duomenys.....	48
2.15 lentelė. Bandinių abreviatūra	49
2.16 lentelė. Bandinių masės nuostolių 50–200 °C TGA duomenys po skirtingos sintezės trukmės, h	53
2.17 lentelė. Komponentų koncentracija skystojoje terpėje po 2 h hidroterminio apdorojimo	53
2.18 lentelė. Portlandcemenčio tešlos su priedais normali konsistencija ir rišimosi trukmė.....	58
2.19 lentelė. Bandinių TGA rezultatai po 2 ir 28 parų bandinių hidratacijos	62
2.20 lentelė. Komponentų koncentracija skystoje terpėje po 28 parų bandinių kietėjimo	63

Paveikslų sąrašas

1.1 pav. Šilumos atidavimo ir laidumo matavimai C_3A hidratacijos metu sočiajame tirpale esant gipso [8]	15
2.1 pav. CaO dalelių pasiskirstymas pagal dydį, čia 1 – absoliutusias dalelių kiekis, 2 – santykinis dalelių kiekis.....	24
2.2 pav. Portlandcemenčio dalelių pasiskirstymas pagal dydį, čia 1 – absoliutusias dalelių kiekis, 2 – santykinis dalelių kiekis	25
2.3 pav. Biokuro katilinių degimo dujų valymo schema	28
2.4 pav. Lakiųjų biokuro pelenų RSDA. Indeksai: Ar – arkanitas (K_2SO_4); Mg – magnio oksidas; Al – aliuminio fosfatas ($AlPO_4$); Q – kvarcas; CaO – kalcio oksidas; CH – portlanditas ($Ca(OH)_2$); CC – kalcitas $CaCO_3$; CM – akermanitas ($Ca_2MgSi_2O_7$)	30
2.5 pav. Lakiųjų biokuro pelenų iš bendrosios pelenų surinkimo sistemos (Vb) granulimetrinės sudėties kreivės.....	30
2.6 pav. Lakiųjų biokuro pelenų iš elektros filtrų (Ile) granulimetrinės sudėties kreivės	31
2.7 pav. Lakiųjų biokuro pelenų DSK analizės kreivės	32
2.8 pav. Lakiųjų biokuro pelenų TG analizės kreivės.....	32
2.9 pav. Dalelių dydžio pasiskirstymas po biomasės lakiųjų pelenų malimo, min: a – 0; b – 1; c – 3; d – 7	33
2.10 pav. RSDA kreivės po biomasės lakiųjų pelenų malimo, min: a – 0; b – 1; c – 3; d – 7. Indeksai: Q – kvarcas; CaO – kalcio oksidas; Mg – magnio oksidas; Al – aliuminio fosfatas ($AlPO_4$); CH – portlanditas; CC – kalcitas; CM – akermanitas ($Ca_2MgSi_2O_7$)	34
2.11 pav. 1 min maltų biokuro lakiųjų pelenų RSDA kreivės po bandinių plovimo, kai V/K: 1 – 5; 2 – 10; 3 – 20; 4 – 50. Indeksai: Q – kvarcas; Mg – magnio oksidas; Al – aliuminio fosfatas ($AlPO_4$); CH – portlanditas; CC – kalcitas; CM – akermanitas ($Ca_2MgSi_2O_7$)	35
2.12 pav. 7 min 950 aps./min greičiu maltų biokuro lakiųjų pelenų RSDA kreivės, kai V/K: 1 – 5; 2 – 10; 3 – 20; 4 – 50. Indeksai: Q – kvarcas; Mg – magnio oksidas; Al – aliuminio fosfatas ($AlPO_4$); CH – portlanditas; CC – kalcitas; CM – akermanitas ($Ca_2MgSi_2O_7$)	36
2.13 pav. Iš biomasės lakiųjų pelenų A1 gautų sintezės produktų RSDA kreivės po izoterminio apdorojimo 200 °C temperatūroje, kai išlaikymo trukmė, h: 1 kr. – 2; 2 kr. – 4; 3 kr. – 24; 4 kr. – 72. Čia Q – kvarcas; T – tobermoritas; Mg – magnio oksidas; Al – aliuminio fosfatas ($AlPO_4$); CC – kalcitas; CM – akermanitas ($Ca_2MgSi_2O_7$)	38
2.14 pav. Sintezės produktų DSK kreivės, gautų iš biomasės lakiųjų pelenų A1, po izoterminio išlaikymo 200 °C temperatūroje, kai trukmė, h: 1 kr. – 2; 2 kr. – 72.....	39
2.15 pav. Sintezės produktų RSDA kreivės iš skirtingo smulkumo biomasės lakiųjų pelenų po izoterminio išlaikymo 200 °C temperatūroje 2 h: A1 – 1 kr., A2 – 2 kr. Čia Q – kvarcas; T – tobermoritas.....	41
2.16 pav. Sintezės produktų, gautų iš biomasės lakiųjų pelenų A3, RSDA kreivės po izoterminio išlaikymo 200 °C temperatūroje, kai trukmė, h: 1 kr. – 2; 2 kr. – 4; 3 kr. – 24; 4 kr. – 72. Čia Q – kvarcas; T – tobermoritas; Mg – magnio oksidas; Al – aliuminio fosfatas ($AlPO_4$); CC – kalcitas; CM – akermanitas ($Ca_2MgSi_2O_7$).....	42
2.17 pav. Sintezės produktų, gautų iš biomasės lakiųjų pelenų A3, DSK kreivės po izoterminio išlaikymo 200 °C temperatūroje, kai trukmė, h: 1 kr. – 2; 2 kr. – 72.....	43
2.18 pav. Mišinio A4 sintezės produktų RSDA kreivės po izoterminio išlaikymo 200 °C temperatūroje, kai trukmė, h: 1 kr. – 2; 2 kr. – 4; 3 kr. – 24; 4 kr. – 72. Čia Q – kvarcas; T –	

tobermoritas; Mg – magnio oksidas; Al – aliuminio fosfatas (AlPO_4); CC – kalcitas; CM – akermanitas ($\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$).....	44
2.19 pav. Mišinio A4 sintezės produktų RSDA kreivės, kai trukmė, h: 1 kr. – 2; 2 kr. – 72.....	45
2.20 pav. Mišinio A5 sintezės produktų RSDA kreivės, kai trukmė, h: 1 kr. – 2; 2 kr. – 4; 3 kr. – 24; 4 kr. – 72. Čia Q – kvarcas; T – tobermoritas; Mg – magnio oksidas; Al – aliuminio fosfatas (AlPO_4); CC – kalcitas; CM – akermanitas ($\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$); CH – portlanditas.....	46
2.21 pav. A5 mišinio sintezės produktų DSK kreivės, kai trukmė, h: 1 kr. – 2; 2 kr. – 72	47
2.22 pav. Mišinio A6 sintezės produktų RSDA kreivės po izoterminio išlaikymo 200 °C temperatūroje, kai trukmė, h: 1 kr. – 2; 2 kr. – 4; 3 kr. – 24; 4 kr. – 72. Čia: Q – kvarcas; T – tobermoritas; Mg – magnio oksidas; Al – aliuminio fosfatas (AlPO_4); CC – kalcitas; CM – akermanitas ($\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$); CH – portlanditas	48
2.23 pav. Mišinio A6 sintezės produktų DSK kreivės po izoterminio išlaikymo 200 °C temperatūroje, kai trukmė, h: 1 kr. – 2; 2 kr. – 72	48
2.24 pav. Skirtingą trukmę hidrotermiškai apdorotų biokuro lakiųjų pelenų mėginio S1 RSDA kreivės. Indeksai: Q – kvarcas; CC – kalcitas; T – tobermoritas	50
2.25 pav. Skirtingą trukmę hidrotermiškai apdorotų biokuro lakiųjų pelenų mėginio AR1 RSDA kreivės. Indeksai: Q – kvarcas; CC – kalcitas; T – tobermoritas	50
2.26 pav. Skirtingą trukmę hidrotermiškai apdorotų biokuro lakiųjų pelenų mėginio AR1.5 RSDA kreivės. Indeksai: Q – kvarcas; CC – kalcitas; T – tobermoritas	51
2.27 pav. Bandinių DSK analizės kreivės po 2 h hidroterminio apdorojimo	51
2.28 pav. Bandinių DSK analizės kreivės po 24 h hidroterminio apdorojimo	52
2.29 pav. Cemento hidratacijos metu išsiskyrusio šilumos srauto kreivės, kai priedo kiekis, %: 1 – 0; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 15.....	55
2.30 pav. Cemento hidratacijos metu išsiskyrusio šilumos kiekio kreivės, kai priedo kiekis, %: 1 – 0; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 15.....	55
2.31 pav. Bandinių RSDA kreivės po 2 parų kietėjimo, kai cemente priedo kiekis, %: 1 – 0; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 15.....	56
2.32 pav. Bandinių RSDA kreivės po 28 parų kietėjimo, kai cemente priedo kiekis, %: 1 – 0; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 15.....	56
2.33 pav. Bandinių stipris gniuždant po 2 ir 28 parų hidratacijos	57
2.34 pav. Mėginių mikrokolorimetrinės analizės šilumos srauto rezultatai.....	58
2.35 pav. Mėginių mikrokolorimetrinės analizės bendros išsiskyrusios šilumos rezultatai	59
2.36 pav. Bandinių, hidratuotų 2 dienas, RSDA kreivės. Indeksai: CC – kalcitas; E – etringitas; CH – portlanditas; CS – nehidratuoti kalcio silikatai.....	60
2.37 pav. Bandinių, hidratuotų 28 dienas, RSDA kreivės. Indeksai: CC – kalcitas; E – etringitas; CH – portlanditas; CS – nehidratuoti kalcio silikatai.....	60
2.38 pav. DSK analizės rezultatai po 2 parų bandinių hidratacijos	61
2.39 pav. DSK analizės rezultatai po 28 parų bandinių hidratacijos	61
2.40 pav. Portlandcemenčio bandinių su skirtingais priedais stipris gniuždant po 2 ir 28 parų hidratacijos	63
4.1 pav. Portlandcemenčio ir kalcio oksido pavojaus piktogramos [45]	69
4.2 pav. Biomasės lakiųjų pelenų pavojaus piktograma [46].....	69

Santrumpų ir terminų sąrašas

Santrumpos:

AFm – monosulfoaliumoferito hidratai;

AFt – trisulfoaliumoferito hidratai;

CBA – anglies dugno pelenai;

CFA – lakieji anglies pelenai;

DSF – sutankinta mikrosilika;

DSK – diferencinė skenuojamoji kalorimetrija;

EDTA – etilendiamintetraacto rūgštis;

GGBS – maltas granuliuotas aukštakrosnių šlakas;

ICP–MS – induktyviai susietos plazmos masės spektroskopija;

IFA – sudegintų kietųjų komunalinių atliekų lakieji pelenai;

KHS – kalcio hidrosilikatai;

NP – natūralūs pucolanai;

OPC – paprastas portlandcementis;

RSDA – rentgeno spinduliuotės difrakcinė analizė;

RSFA – rentgeno spinduliuotės fluorescencinė analizė;

TGA – termogravimetrinė analizė;

V/K – vandens ir cemento santykis;

VTa – vienalaikė terminė analizė.

Ivadas

Dėl urbanizacijos pasaulinė cemento paklausa smarkiai išaugo. Cemento pramonė yra trečias pagal dydį sunkiai sumažinamų CO₂ emisijų šaltinis po elektros ir plieno pramonės. Gaminant vieną t cemento išskiriama net 0,56–0,62 t CO₂, o pasauliniu mastu ši pramonės sritis kasmet išmeta 8 % viso pasaulio gamybos CO₂ emisijų, tai yra 2,8 mlrd. t. Kinija, pasaulyje pirmaujanti cemento gamintoja, kasmet išmeta net apie 1,5 mlrd. t šių dujų. Šias, šiltnamio efektą sukeliančių dujų, emisijas lemia trys veiksniai: energijos sąnaudos, transportavimas ir žaliavų gamyba. Klintis, pagrindinį cemento ingredientą, kalcinavimo metu paverčiant cemento klinkeriu išskiriamas didelis CO₂ kiekis – net 55–70 % viso cemento gamybos proceso anglies dioksido emisijų. Siekdami sukurti tvarias ir mažai anglies dioksido į aplinką išskiriančias statybines medžiagas, mokslininkai šiuo metu daug dėmesio skiria cemento daliniam arba visiškam pakeitimui alternatyviomis žaliavomis [1, 2]. Išanalizavus literatūrą galima teigti, kad cemento ir betono pramonės yra pagrindinės lakiųjų pelenų vartotojos. Šios alternatyvios, daliniam cemento pakeitimui tinkamos žaliavos naudojamos dėl lakiųjų pelenų ypatingų cheminių ir mineraloginių sudėčių. Iš įvairių rūšių biomasės, naudojamos agrarinių ir pramonės procesų metu, tam tikromis sąlygomis gali susidaryti pelenai, kurių pucolaninis aktyvumas panašus į akmens anglių lakiųjų pelenų. Šie biomasės pelenai, kuriuose yra daug amorfinio SiO₂, gali būti naudojami kaip pucolaninės medžiagos, pakeičiančios dalį cemento [3].

Šiuo projektu buvo siekiama ištirti galimybę naudoti biomasės lakiuosius pelenus kaip cemento priedą po hidroterminės modifikacijos. Atliktas tyrimas yra naudingas tuo, kad juo remiantis galima saugiai utilizuoti biokuro katilinių pelenų atliekas, jomis pakeičiant 5–10 % cemento masės betono gaminiuose.

Darbo tikslas – susintetinti papildomąją cementinę medžiagą iš biomasės lakiųjų pelenų ir nustatyti jos įtaką portlandcemenčio hidratacijai ir kietėjimui.

Darbo uždaviniai:

1. nustatyti portlandcemenčio priedo žaliavų chemines ir fizikines savybes;
2. nustatyti mišinių su skirtingu C/S santykiu hidroterminės sintezės produktų sudėtis;
3. ištirti tinkamiausio susintetinto priedo įtaką cemento hidratacijai;
4. ištirti tinkamiausio susintetinto priedo įtaką cemento kietėjimui.

1. Literatūros apžvalga

Šiame skyriuje apžvelgiamas portlandcementis, jo hidratacijos metu vykstantys procesai, portlandcemenčio priedų sintezė ir savybės, taip pat pelenų (tarp jų ir biokuro) įtaka portlandcemenčio hidratacijai ir kietėjimui.

1.1. Portlandcementis ir jo hidratacija

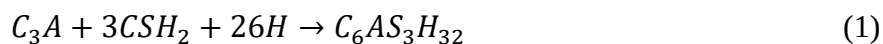
Portlandcementis yra viena iš plačiausiai naudojamų statybinių medžiagų pasaulyje, nulemiantis ekonomikos raidą [4]. Tai pagrindinė betono, skiedinio ir tinko sudedamoji dalis, daugiausia sudaryta iš keturių oksidų: trikalcio silikato – C_3S , dikalcio silikato – C_2S , trikalcio aluminato – C_3A ir tetrakalcio aliuminoferito – C_4AF . Portlandcemenčio sudėties diapazonas yra šis: C_3S 36–52 %, C_2S 19–33 %, C_3A 7–12 % ir C_4AF 7–13 %. Portlandcementis ir panašios medžiagos gaminamos klintis ar kreidą (kalcio šaltinius) kaitinant 1350–1400 °C temperatūroje su moliu, o vėliau šį gaminį – klinkerį – sumalant su sulfatų šaltiniu (dažniausiai gipsu) [5]. Žaliavos gali turėti ir šarmų, magnio, cinko oksidų, fluoro junginių, fosfatų ir sulfidų. Rinkoje yra keletas portlandcemenčio rūšių, tačiau populiariausias vadinamas paprastu portlandcemenčiu (angl. *ordinary Portland cement*, toliau – OPC), kuris yra pilkos spalvos. Rinkoje taip pat galima rasti balto portlandcemenčio. OPC yra labai šarminis (pH >13), todėl gali sukelti cheminius nudegimus. Portlandcemenčio milteliai gali sudirginti, o jame esantys SiO_2 ir Cr taip pat gali sukelti silikozę, plaučių vėžį ar astmą [6].

Vanduo yra būtinas betono gamyboje vykstančiam hidratacijos procesui. Vandens molekulės sąveikauja su cemento dalelėmis, sudarydamos tešlą, kuri sujungia visus betono komponentus: cementą, smėlį, žvyrą ir priedus. Cemento hidratacijos metu užpildomos tuštumos tarp dalelių, o laikui bėgant gaunama tvirta ir vientisa betono struktūra. Vandens ir cemento santykis (toliau – V/K) turi daug įtakos betono savybėms. Mažesnis V/K santykis paprastai padidina betono tankį, mechaninį stiprumą ir ilgaamžiškumą, o didesnis – suteikia betono tešlai skystumo, ji ilgiau nestingsta, nereikia naudoti superplastifikatorių [6, 7].

Cemento hidratacijos procesus sudaro sudėtingoje cheminėje sistemoje vykstantys nusodinimo ir tirpimo procesai, dėl kurių susidaro skirtingi hidratai. Dėl to cementas sustingsta ir sukietėja. Silikatų hidratacijos produktai yra kalcio hidrosilikatų (toliau – KHS) gelis ir kristalinė fazė – kalcio hidroksidas, dar vadinamas portlanditu. Dėl hidratacijos reakcijų tarp aluminatų ir kalcio sulfatų susidaro dvi skirtingos fazių grupės. Tai – trisulfoaliumoferito hidratai (toliau – AFt), kurių svarbiausia fazė yra etringitas, ir monosulfoaliumoferito hidratai (toliau – AFm), sudaryti iš teigiamą krūvį turinčių aluminio ir kalcio plokštelių oktaedrinėje koordinacijoje su deguonimi. AFm fazės skiriasi viena nuo kitos pagal jų priešingus jonus, įsiterpusius tarp plokštelių: sulfato (fazė vadinama monosulfoaliuminatu), hidroksido (hidrokalumito), karbonato (monokarboaluminato), karbonato ir hidroksilo (hemikarboaluminatas) ir chlorido (Friedelio druska) [8].

OPC hidratacijos etapams indikuoti dažniausiai taikomas elektrinės varžos bandymo metodas todėl, jog cemento tešlos varža kinta priklausomai nuo nuolatinių cheminių reakcijų. Pirmiausia (<18 min) cemento sudėtyje esantys komponentai (K^+ , Ca^{2+} , Na^+ , SO_4^{2-} ir OH^-) ištirpsta vandenyje. Taip susidaro elektrolitų tirpalas. Antrame etape (18–240 min) tirpale pasiekama dinaminė pusiausvyra. Šių etapų metu jonų kiekis tirpale didėja. Hidratacijos procesams sunaudojant šiuos jonus jos produktai užima elektrolito tirpalo terpę. Prasidėjus trečiam (stingimo) etapui (240–300 min) elektrinė varža sumažėja. Kiti du etapai yra kietėjimo (300–1000 min) ir kietėjimo lėtėjimo (>1000 min) [9].

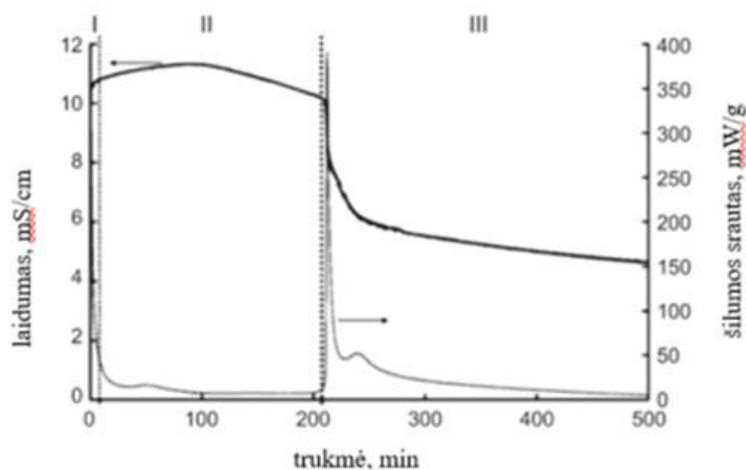
Kadangi C_3A yra reaktyviausia cemento fazė, jo vaidmuo ankstyvoje hidratacijoje yra svarbus ir susijęs su mechaninėmis ir reologinėmis savybėmis. Nesant sulfatų C_3A greitai reaguoja su vandeniu ir greitai sustingsta. Tai nutinka dėl netaisyklingų heksagoninių kalcio aluminato hidratų, C_4AH_{19} arba C_4AH_{13} (priklausomai nuo vandens aktyvumo) ir C_2AH_8 plokštelių, nusodinimo ant klinkerio paviršiaus. Abu jie galiausiai virsta kubiniu hidrogranatu C_3AH_6 . Siekiant išvengti šio greito stingimo ir išlaikyti reikiamą betono tešlos apdirbimo laikotarpį, gamybos metu į klinkerį pridedamas ir kartu su juo sumalamas $CaSO_4$. Taip vykdoma kontroliuojama C_3A hidratacija. Reakcijos metu esant sulfatų, pvz., gipsui, C_3A hidratacija lemia etringito nusodinimą (1 lygtis):



Išseikvojus sulfatus, etringitas reaguoja su likusiu C_3A sudarydamas monosulfoaluminatą (2 lygtis):



C_3A hidratacija sulfatų aplinkoje yra egzoterminė reakcija, kurią galima suskirstyti į tris etapus (žr. 1.1 pav.).



1.1 pav. Šilumos atidavimo ir laidumo matavimai C_3A hidratacijos metu sočiajame tirpale esant gipso [8]

Pirmajame etape matomas didelis šilumos išsiskyrimas grindžiamas bevandenių fazių ištirpimu ir greitu etringito nusodinimu. Šios reakcijos laikas gana trumpas, o jos lėtėjimas galimai yra sąlygojamas vieno iš dviejų veiksnių. Pirmasis yra apsauginės membranos susidarymas ant etringito arba AFm fazių. Antrasis, labiau tikėtinas, – C_3A tirpimo sulėtėjimas dėl sulfatų adsorbcijos aktyviose jo vietose.

Antrajame etape šilumos išsiskyrimas rodo, kad reakcijos greitis yra mažas. Tačiau laidumo sumažėjimas šios stadijos viduryje (dėl sulfato ir kalcio jonų suvartojimo) rodo, kad etringitas vis dar susidaro.

Trečiasis etapas prasideda tirpale nebeliekiant sulfato jonų. Šiame etape atsiranda antra egzoterminė smailė, kuri priskiriama C_3A tirpimui ir greitesniam etringito nusodinimui. Vykstant reakcijai tarp etringito ir C_3A nusėda monosulfoaluminatas [8].

Nors C_3A yra reaktyviausia fazė portlandcementyje, alitas C_3S yra pagrindinis jo komponentas (50–70 %), lemiantis hidratacijos kinetiką [10, 11]. Jam reaguojant su vandeniu vyksta jo

transformacijos, nulemiančios KHS ir portlandito susidarymą. Taikant izoterminės kalorimetrijos skaičiavimus buvo nustatyti šeši skirtingi hidratacijos proceso periodai. Ankstyvoji alito hidratacija (indukcijos periodo pradžia) aiškinama geochemijos tirpimo teorija. Tirpale jau po pirmos hidratacijos minutės pirmiausia vyrauja ėsdinimo duobučių susidarymo procesas ant grūdelių paviršių, o vėliau laipsniškas medžiagos pasišalinimas iš jų. Tai lemia aktyvacijos energijos barjeras, kurį suteikia nepakankamas tirpalo prisotinimas. Toliau keletą minučių vyksta greitas branduolių susidarymas. Įtrūkimai alite gali paskatinti tirpimą. Kai kurios CSH sritys matomos netoli alito. Šios globulės linkę prisitvirtinti labiau prie grūdelių paviršiaus nei tirpale dėl mažesnės branduolių susidarymo energijos. Po 5 min hidratacijos alito grūdelis stipriai suplonėja dėl nuolatinio ėsdinimo, o plonas CSH sluoksnis tampa labiau pastebimas. Hidratacija galimai slopinama atsižvelgiant į ypač ploną ir porėtą CSH sluoksnį. Vėliau 10–180 hidratacijos minutėmis pastebimas dinamiškas CSH augimas. Pavyzdžiui, nuo 10 hidratacijos minutės šiurkštaus pluošto CSH įgauna plonos adatos struktūrą, atspindinčią tekstūros homogenizaciją ir tūrio tankėjimą. Nustatyta, jog vidutinis CSH adatos pailgėjimas (per 180 min hidratacijos) nuo 18 nm iki 1174 nm vyksta 7,1 nm/min greičiu. Pastebimi du skirtingi CSH pailgėjimo laikotarpiai: ankstyvoje stadijoje (iki 10 hidratacijos minutės), augimo greitis viršija 57 nm/min, o toliau seka pastovus periodas su sumažėjusiu augimo greičiu ~ 5,2 nm/min iki 180 alito hidratacijos minutės. Šie rezultatai rodo, kad pradinis CSH pailgėjimas daro didelę įtaką jo augimui. Branduolių susidarymui ankstyvoje stadijoje mažiau įtakos turi paviršiaus briaunos, todėl pasiskirstymas yra labiau išsklaidytas. CSH augimas yra nukreiptas į mažiausią paviršiaus energiją, o tai gali lemti labiau orientuotą augimo režimą. Mokslininkų atlikto tyrimo rezultatai rodo, jog CSH tinklas yra lankstus, jo struktūra kinta ir ankstyvame geliacijos (angl. *gelation*) etape tampa labiau kompaktiška [11].

1.2. Portlandcemenčio priedai

Visame pasaulyje didėja susidomėjimas statybų sektoriuje naudoti atsinaujinančias ir biologiškai skaidžias žaliavas, gaunamas iš žemės ūkio pramonės šalutinių produktų. Be to, poreikis pagerinti įprasto betono savybes didinant jo mechaninį stiprumą ir ilgaamžiškumą paskatino mineralinių (šalutinių pramoninių procesų produktų) ir natūralių priedų (pucolanų) naudojimą cemento gamyboje.

1.2.1. Gamtiniai priedai

Aplinkai saugus ir ekonomiškai perspektyvus šiame darbe nagrinėjamų problemų sprendimas, kurį verta apžvelgti, yra natūralių pucolanų (toliau – NP) naudojimas kaip papildomosios cementinės medžiagos. NP yra natūraliai randamos medžiagos, gausiai aptinkamos didelio ugnikalnių aktyvumo regionuose. Šios medžiagos sudaro maždaug 0,84 % Žemės dirvožemio. NP užima 11 % Kolumbijos, 18 % Japonijos ir net 50 % Čilės žemės ploto. Kuba turi daugiau nei 500 mln. t, o Kinija – daugiau nei 600 mln. t NP. Artimieji Rytai ir Afrika taip pat gali pasigirti dideliais šios medžiagos ištekliais: Turkija turi maždaug 155 000 km² NP turtingos teritorijos, o Alžyro šiaurės vakarų regione yra daugiau nei 18 mln. t šio vertingo ištekliaus. Kaip NP dažniausiai naudojami ceolitai, vulkaniniai tufai, diatomitas, opalas, pemza ir vulkaniniai pelenai [12, 13].

Vulkaninės kilmės NP yra pucolaniškai aktyvūs be jokio kito apdorojimo, išskyrus malimą. Mokslininkai didelio aktyvumo indekso smulkesnes NP daleles įterpė į įprastą ir savaime tankėjantį betoną. Vėlesniuose rišimosi etapuose NP dalelės reagavo su kalcio hidroksidu ir susidarė hidratacijos produktai, tokie kaip KHS ir kalcio aluminato hidrosilikatai (C-A-S-H). Tai gali turėti reikšmingų

teigiamų rezultatų betono mechaninėms ir transportavimo savybėms. Kiti mokslininkai sukūrė savaime susitankinantį betoną (angl. *self-compacting concrete*) 30 masės % cemento pakeitę NP. Tokiu būdu gerokai padidėjo stiprumas, lyginant su mišiniais, kuriuose buvo lygiavertis kiekis lakiųjų pelenų. Taip pat buvo atlikti eksperimentai siekiant įvertinti savaime susitankinančio betono sorbciją ir poringumą, kai bandiniuose NP priedo buvo 5 %, 10 %, 15 % ir 20 % pagal cemento kiekį. Iš tyrimų rezultatų matoma, kad lyginant su etaloniniu mišiniu padidėjo sorbcijos koeficientas ir sumažėjo atviras poringumas iki didžiausio 20 % NP kiekio. Kiti mokslininkai teigia, jog į betoną integravus 30 % NP, anglies dioksido emisijos ir energijos suvartojimas sumažėjo atitinkamai 26 % ir 13 % [13].

NP galima suskirstyti į dvi kategorijas: vulkaninės ir nuosėdinės kilmės medžiagas [14, 15]. Pirmajai kategorijai priskiriamos medžiagos ugnikalnio sprogstamojo išsiveržimo metu susidarancios išlydytai magmai patenkant į atmosferą ir taip staigiai atauštant. Toks procesas turi dvi pasekmes. Pirmoji – dėl staigaus slėgio sumažėjimo magmoje ištirpusios dujos išsiplėčia. Dėl to gaunamoje medžiagoje susidaro mikroporinė struktūra. Antroji pasekmė – greitas išlydytų magmos dalelių aušinimas dėl sąlyčio su atmosfera. Šis procesas sukelia sukietėjusios medžiagos stikliškąją būseną. Vulkaninės kilmės pucolaninės medžiagos gamtoje aptinkamos sutankintos arba birios formos. Sutankintoji forma atsiranda dėl po nusodinimo birios formos medžiagą veikiančių procesų, tokių kaip atmosferos poveikis, tankėjimas, cementacija. Šie procesai gali pakeisti pradinę medžiagos struktūrą į ceolitinio ar molingojų pobūdžio. Pokytis į ceolitinę struktūrą padidina pucolaniškumą, o pokytis į molingąją – sumažina. Antroji NP kategorija apima diatomitą ir molių. Kadangi molių pucolaninis reaktyvumas yra labai ribotas, juos reikia termiškai apdoroti. Nuosėdinė uoliena diatomitas susideda iš suakmenėjusių diatomų liekanų. Joje vyrauja amorfinė silicio struktūra, tačiau iki 30 % masės gali sudaryti kristalinės fazės [15].

NP reaktyvieji komponentai yra Al_2O_3 , SiO_2 ir Fe_2O_3 . Betono mišiniui tinkamame pucolane šių oksidų suma turi būti didesnė nei 70 % masės. NP cheminė sudėtis kinta priklausomai nuo vietovės, todėl ir mineralinė jų sudėtis yra įvairi. Tačiau vyraujanti sudedamoji NP dalis dažniausiai yra stikliškoji silicio fazė. Vulkaninės kilmės natūraliame pucolane stiklas įprastai sudaro nuo 50 iki 97 % masės. O likusią dalį sudaro molio mineralai, lauko špatai ir kvarcas. Diatomite stikliškosios fazės gali būti nuo 25 % iki beveik pilnai stikliškosios. Likusios dalies sudėtis: molio mineralai, lauko špatai ir kvarcas [15].

Šiomis dienomis NP kaip papildomosios cementinės medžiagos yra ypač vertinami cemento ir betono pramonėje. NP naudojimas yra naudingas ne tik aplinkai dėl mažesnio CO_2 pėdsako, tačiau ir cemento ar betono mišinio eksploatacinėms savybėms. Būtent dėl NP laikui bėgant didėja betono gaminių gniuždomasis stipris vėlesnėje hidratacijos stadijoje [15, 16, 17]. NP betonui taip pat suteikia savaiminio gyjimo (angl. *self-healing*) savybes bei ilgaamžiškumą [15, 18]. Naudojant NP betono gaminiai tampa atsparesni sulfatų poveikiui, o chloridų migracija juose sumažėja. NP naudojimas taip pat dažnai sumažina reakciją tarp šarmų ir SiO_2 , kuri sukelia neigiamą reiškinį – betono gaminių plėtimąsį ir trūkumą. NP ne mažiau svarbūs ir dėl į paviršių iškylančio perteklinio vandens kiekio bei dalelių segregacijos efekto sumažinimo. Jie taip pat sumažina mikrotrūkimus ir hidratacijos metu išskiriamą šilumos kiekį (tai ypač naudinga statant dideles betonines struktūras). Tačiau neišvengiama ir šių medžiagų sukeltų trūkumų: didesnis superplastifikatorių ir vandens poreikis, didesnis gaminių susitraukimas, sunkesnis darbas su betono skiediniu [15].

1.2.2. Dirbtiniai priedai

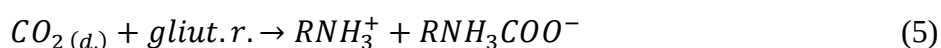
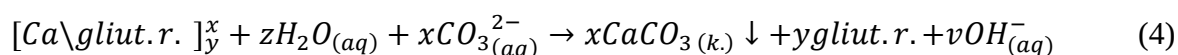
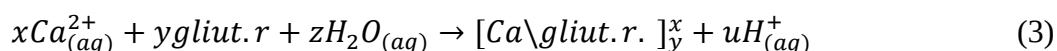
Pasauliniu mastu statybų sektoriuje vis labiau tikimasi panaudoti atsinaujinančias, bioskaidžias, natūralias žaliavas bei pramonės procesų šalutinius produktus – atliekas. Nustatyta, kad žemės ūkio srities šalutiniai produktai gali būti naudojami kaip pucolanai cemento ir betono pramonėse. Pucolaninėmis savybėmis pasižymi ryžių lukštų, cukranendrių bagaso ir alyvpalmių pelenai, turintys didelį kiekį amorfinio SiO_2 [3].

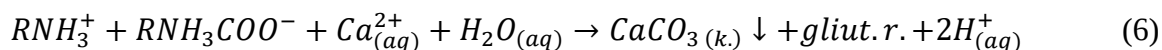
Sudeginus toną ryžių lukštų susidaro 220 kg pelenų, kuriuose 94 kg yra SiO_2 . Šių pelenų reakcijos trukmė trumpa, o jų kiekiai yra ypač dideli, tad ši medžiaga naudinga daliniam cemento pakeitimui. Tačiau šių pelenų reaktyvumui įtakos turi lukštų degimo temperatūra bei trukmė, kadangi netinkamomis sąlygomis gali susidaryti kristališkoji pelenų struktūra su nesudegusia anglimi. O betone pageidautini amorfinės struktūros pelenai [3].

Maltas granuliuotas aukštakrosnių šlakas (angl. *ground granulated blast furnace slag*, toliau – GGBS) jau seniai naudojamas betono mišiniuose. Šis priedas ne tik pagerina betono atsparumą šarminių užpildų plėtimuisi ir terminiam įtrūkimui, bet taip pat sumažina sulfatų poveikį ir bendrą cemento kiekį mišinyje. Pastaruoju metu mineralinės priemaišos, tokios kaip reaktyvusis SiO_2 , KHS sėklos (angl. *CSH seeds*) ir CaCO_3 , patraukė mokslininkų dėmesį dėl savo potencialo aktyvuoti birų rišiklį. Reaktyvusis SiO_2 ne tik pucolaniškai aktyvus, bet ir skatina kristalizacijos centrų susidarymą, taip palengvindamas cemento hidrataciją. KHS sėklos taip pat gali veikti kaip antrinės branduolių susidarymo arba augimo vietos tolimesniam hidratacijos produktų nusodinimui. Jos skatina C_3S tirpimą ir aluminato fazės hidrataciją. Tačiau didelė šių mineralinių priedų kaina riboja platų jų naudojimą. Nors metastabilus amorfinis CaCO_3 ir vateritas pasižymi puikiais cemento aktyvavimo savybėmis, jiems būdingas nestabilumas trukdo juos praktiškai pritaikyti. Todėl norint optimizuoti cementinių sistemų mikrostruktūrą, labai svarbu kontroliuoti CaCO_3 polimorfo susidarymą ir stabilizavimą cemento kompozituose [19].

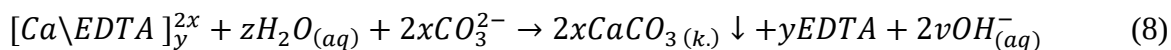
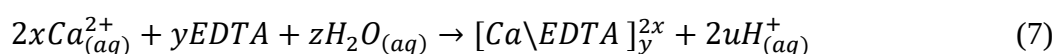
Organiniai priedai, tarp jų organinių kompleksinių junginių sistemos ir matricos baltymai, turi įtakos CO_2 įsisavinimo ir mineralų kristalizacijos procesams [19, 20]. Taip kontroliuojama gaunamų mineralų struktūra, dydis, stiprumas ir stabilumas. Šie karboksilo grupių turintys šablonai pagreitina Ca^{2+} išplovimą ir reguliuoja kristalų struktūrą užimdami karbonato vietas kristalų augimo metu. Tokiu būdu susidaro norimos formos ir funkcijos. Nustatyta, jog organiniai aminorūgščių molekulės gali stabilizuoti amorfinį kalcio karbonatą [19, 21]. Adsorbuodami ant karbonizuotų nuosėdų paviršiaus, šie organiniai priedai sulėtina amorfinio CaCO_3 perėjimą į stabilią kristalinę formą [19].

Mokslininkai pastebėjo, kad gliutamo rūgštis per jonines sąveikas savo karboksilo šoninėmis grandinėmis stabilizuoja Ca^{2+} ir CO_3^{2-} grupes. Taip pat pažymima, jog eksperimente dėl gliutamo rūgšties buvimo vateritą sudarė mažesnio dydžio kristalai. Įrodyta, jog gliutamo rūgšties anglies taškai palengvina vaterito susidarymą ir stabilizavimą [19, 22]. Mokslininkų siūlomas Ca^{2+} jono reakcijos kelias išankstiniame karbonizacijos procese pateikiamas 3–6 lygtyse:





Mineralizacijos srityje daug dėmesio sulaukė etilendiamintetraacto rūgštis (toliau – EDTA), turinti daug karboksilo grupių ir stiprią savybę sudaryti Ca kompleksonus. Kambario temperatūroje EDTA gali pagreitinti karbonizacijos procesą susintetinant itin smulkias $CaCO_3$ daleles iš $Ca(OH)_2$ suspensijos. Taip pat nustatyta, jog EDTA veikia kaip plieno šlako karbonizacijos proceso katalizatorius, pagreitinantis Ca^{2+} išplovimą. Taip pagerinamas karbonizacijos efektyvumas ir laipsnis. Taip pat mokslininkų buvo sukurtas kambario temperatūros šlapios karbonizacijos procesas, kuriame naudojama EDTA. Šiame procese karbonizacijos reakcija pagerino tūrio stabilumą, sumažino laisvojo CaO kiekį ir padidino cementinės medžiagos 28 dienų gniuždymo stiprį. Kito tyrimo metu pastebėta, kad EDTA padidino Ca^{2+} išplovimo greitį plieno šlake ir gerokai pagerino cementuojančios medžiagos hidratacijos procesą drėgnos karbonizacijos sąlygomis. Siūlomas Ca^{2+} jono reakcijos kelias išankstiniame karbonizacijos procese pateikiamas 7 ir 8 lygtyse [19]:



Apibendrinant šį poskyrį galima teigti, jog statybų sektoriuje yra perspektyvų panaudoti tiek natūralius, tiek dirbtinius priedus dėl tvarumo ar geresnių mechaninių betono savybių.

1.3. Pelenų įtaka portlandcemenčio hidratacijai ir kietėjimui

Šiame poskyryje aprašoma lakiųjų ir dugno anglies pelenų, mikrosilikos ir vulkaninių pelenų įtaka portlandcemenčio hidratacijai ir kietėjimui.

1.3.1. Anglies lakiųjų pelenų įtaka portlandcemenčio hidratacijai ir kietėjimui

Mokslininkai nustatė, jog sudegintų kietųjų komunalinių atliekų lakiuosius pelenus (angl. *incinerated fly ash*, toliau – IFA) apdorojus šlapiąja karbonizacija (angl. *wet carbonation*), jie gali būti naudojami kaip papildoma cementinė medžiaga [23, 24, 25]. Bendras cemento pakeitimo priedu rodiklis siekia iki maždaug 20 masės %. Didesnis pakeičiamas cemento kiekis gali būti pasiektas įterpiant papildomo Al_2O_3 . Buvo sukurtas trijų komponentų mišinio cementas kartu sumaišant šlapiai karbonizuotus IFA ir smulkiai maltus lakiuosius anglies pelenus (angl. *coal fly ash*, toliau – CFA) su portlandcemenčiu. Ištyrus bendro pakeisto cemento kiekio bei mechaninio aktyvavimo poveikį hidratacijai, rezultatai parodė, kad į cementą kartu įterpiant IFA ir CFA atitolinama ankstyvoji hidratacija. Todėl po 1 hidratacijos dienos sumažėjo stiprumas. Pastebėta, kad IFA esantys sulfatai ir CFA esantys aluminatai skatina etringito susidarymą. IFA esantis $CaCO_3$ stabilizuoja etringitą, reaguodamas su aluminato faze ir sudarydamas hemikarbonatą. CFA malimas hidratacijai turėjo tiek fizinę naudą dėl pagerėjusio užpildymo efekto, tiek cheminę naudą dėl sustiprintos pucolaninės reakcijos ir dar intensyvesnio hemikarbonato ir etringito susidarymo. Šios reakcijos pagerino porų struktūrą ir taip buvo gerokai padidintas mechaninis stiprumas. Remiantis gniuždymo stiprio bandymų rezultatais po 3 ir 28 parų nustatytas didžiausias cemento pakeitimo kiekis priedu neprarandant stiprumo buvo 45 %. Be to, švinas buvo vienintelis išplautas sunkusis metalas neapdorotuose IFA, kurio koncentracija viršijo leistiną ribą. Tačiau iš skiedinio mėginių išplauto švino koncentracija skystojoje terpėje išliko mažesnė nei 1/80 leidžiamos normos. Taip pat buvo nustatyta, kad naudojant šį priedą iki 42 % CO_2 emisijų galima sumažinti nepakenkiant bendroms betono savybėms [24, 26].

1.3.2. Anglies dugno pelenų įtaka portlandcemenčio hidratacijai ir kietėjimui

Kita perspektyvi cementinė papildomoji medžiaga yra anglies dugno pelenai (angl. *coal bottom ash*, toliau – CBA). Anksčiau ši medžiaga buvo utilizuojama sąvartynuose, tačiau dabar mokslininkai bando į šią atlieką pažiūrėti iš tvarumo ir aplinkosaugos perspektyvų. CBA sudėtyje dažnai aptinkami dideli kiekiai pucolaninių savybių turinčių SiO_2 ir Al_2O_3 . Nustatyta, jog hidratacijos procesai greitėja arba lėtėja priklausomai nuo CBA tipo. Mokslininkai tyrė 2, 7 ir 28 paras hidratuotų cemento su ir be CBA priedo bandinių gniuždymo ir trūkimo modulius. Tiek gniuždymo stiprio, tiek trūkimo modulis visuose bandiniuose didėjo nuo 2 iki 28 paros dėl KHS gelio susidarymo. Šis gelis gerokai sutankina cementinę sistemą. Pastebima, jog dėl CBA pucolaninio poveikio kalcio hidroksidui susidarė papildomas kiekis KHS gelio, tad bandinių gniuždymo stiprio savybės pagerėjo. Įterpus CBA į cemento skiedinį buvo pagreitinotos hidratacijos reakcijos 2 paras kietėjusiuose bandiniuose. Buvo nustatyta, jog hidratacijos greitis atvirkščiai priklausė nuo įterptamų CBA dalelių dydžio [27].

Po 2 dienų hidratacijos visų trijų tipų cemento mišinių sudėtyje buvo matomos žiedinio kopūsto formos C-S-H gelio dalelės su gausiais adatų pavidalo etringito kristalais. Nustatyta, jog per pirmąsias kelias kietėjimo dienas ankstyvuosiuose cemento hidratacijos etapuose cemento matricoje gali susidaryti tam tikros kristalinės fazės. Etringitas yra vienas iš hidratacijos produktų. Etringito susidarymas siejamas su ankstyvu cementinių medžiagų stiprio didėjimu. Ši medžiaga turi įtakos ankstyvam bandinių stingimui, kietėjimui ir mechaninėms savybėms. Lauko emisijos skenuojančiosios elektroninės mikroskopijos vaizduose pastebėtas šešiakampės formos portlanditas. Cemento hidratacijos metu susidarė šios medžiagos: portlanditas (didelis kiekis šios medžiagos buvo nesureagavęs cementinėje sistemoje) ir CSH gelis [27].

Bandinių ilgaamžiškumas ir stipris laipsniškai didėjo 2–7 cemento hidratacijos parų intervale. Iki šio etapo besiformuojantis ir cemento daleles sujungiantis CSH gelis nuolat papildė cemento terpę. Tačiau lyginant hidratacijos etapus, 2 dienų hidratacijos laikotarpyje etringito buvo daugiau. Ankstyvosiose stadijose susidaręs etringitas gali toliau vystytis. Pastebėta, jog formuojantis hidratacijos produktams kapiliarinės jo poros atrodė užpildytos. Šis reiškinys padidina cemento gaminio tankį ir taip sumažina jo pralaidumą. Toliau stebint cemento hidratacijos rezultatus pastebimas cementinio kompozito mikrostruktūros vystymasis dėl tolesnio hidratacijos produktų formavimosi ir susijungimo. Taip susidaro tvirtesnė ir stabilesnė medžiaga [27].

Po 28 dienų C-A-S-H ir C-S-H gelių formacija į įvairias kristalines struktūras indikavo hidratacijos proceso pabaigą. Mikrostruktūriniuose vaizduose buvo matomas C-S-H ir C-A-S-H gelių tarpusavyje sujungtų dalelių tinklas. Šis karkasas, panašus į voratinklį, buvo labai svarbus bendram cemento pagrindu pagamintų kompozitų stiprumui ir vientisumui. Hidratacijos proceso pabaigoje C-S-H ir C-A-S-H gelių tarpusavio ryšiai atrodė kaip sudėtinga tinklinė struktūra. Tokios cemento bandinių mechaninės savybės kaip gniuždymo ir lenkimo stipriai yra ypač priklausomos nuo šios tinklinės struktūros. Tokiu būdu gelių dalelėms susirišant tarpusavyje paskirstomos jėgos tarp jų, o medžiagos atsparumas deformacijai ir įtrūkimams gerokai padidėja. Lyginant su cemento bandiniu be priedo, CBA pagrindu pagamintų cemento kompozitų cemento matricoje portlanditas matomas ne taip aiškiai. Taip yra todėl, kad vyksta antrinė hidratacija, kurios metu susidaro daugiau C-S-H ir C-A-S-H gelių. Dėl šios priežasties padidėjo cemento bandinių su pried mechaninis stiprumas [27].

1.3.3. Mikrosilikos įtaka portlandcemenčio hidratacijai ir kietėjimui

Kita cementinė papildomoji medžiaga, priskiriama prie pelenų, yra SiO_2 dūmai (angl. *silica fume*) arba mikrosilika. Tai labai smulkūs amorfinio SiO_2 milteliai, gaunami kaip šalutinis silicio turinčių lydinių gamybos produktas elektrinio lanko krosnyse. Mikrosilikos dalelės sferinės, dažnai susijungusios į 10–500 nm klasterius, kurių specifinis paviršiaus plotas yra 13–20 kartų didesnis nei kitų pucolaninių priedų ($20\,000\text{ m}^2/\text{kg}$). Cementinėse medžiagose mikrosilika greitai reaguoja su cemento hidratacijos produktu kalcio hidroksidu. Susidaro labiau hidratuotas KHS bei sutankinama cementinių medžiagų mikrostruktūra [28, 29]. Mokslininkai nustatė, jog sutankintos mikrosilikos (toliau – DSF) dalelių dydis turi įtakos cemento hidratacijai. Cemento hidratacijos greitėjimo periodas prailgėja, o šilumos išsiskyrimo greitis sumažėja bandiniuose esant stambesnių dalelių. Taip pat buvo ištirta, jog 35–80 μm skersmens DSF dalelės skatino C_3S hidrataciją ir sutrumpino cemento hidratacijos greitėjimo periodą. Ultragarsu apdorotos dalelės gerokai padidino cemento hidratacijos šilumos išsiskyrimo greitį. Nustatyta, jog AFm kristalų susidarymui ypač naudingos stambios DSF dalelės. Po 1 dienos kietėjimo nepriklausomai nuo DSF smulkumo, C_3A fazė buvo vis dar aiškiai matoma bandiniuose. Manoma, kad šis priedas sulėtina C_3A hidrataciją. Smulkesnės DSF dalelės pagreitina C_3S hidrataciją ir taip padaugėja kalcio hidroksido. Po 3 dienų kietėjimo kalcio hidroksido kiekis mažiausio dalelių dydžio ($<35\text{ }\mu\text{m}$) mėginyje pradėjo gerokai mažėti. Priimta išvada, jog $\text{Ca}(\text{OH})_2$ kiekis sistemoje tiesiogiai priklauso nuo DSF dalelių dydžio [29].

1.3.4. Malto granuliuoto aukštakrosnių šlako pelenų įtaka portlandcemenčio hidratacijai ir kietėjimui

Granuliuotas aukštakrosnių šlakas – tai geležies pramonės šalutinis produktas. Aukštakrosnės įkrovą sudaro geležies rūda, fliusai (dolomitas arba klintis), ir koksas (kuras ir redukuojantis agentas). GGBS susidaro tarpusavyje reaguojant fliusams, priemaišoms ir degimo procesų likučiams, o paskiau yra atskiriamas nuo rūdos. Mokslininkai tyrė GGBS panaudojimą kaip papildomąją cementinę medžiagą cemento bandiniuose OPC pakeičiant 0–40 masės % šiuo priedu. Nustatyta, jog GGBS turėjo įtakos branduolių susidarymui. 5–15 masės % priedo turinčių bandinių normalios konsistencijos tešlos stingimo laikas buvo vėlesnis, o 20–40 masės % priedo turinčių bandinių stingimo laikas buvo ankstesnis. Remiantis bendru per 48 h išsiskyrusiu hidratacijos šilumos kiekiu nustatyta, jog išsiskyrusios šilumos kiekis sumažėjo iki 26,36 % didinant priedo kiekį bandiniuose iki 40 masės %. Hidratacijos kinetikai buvo taikyta DSK, kurios rezultatais remiantis daroma prielaida, jog hidratacijos produktuose vyravo trijų dimensijų augimas, o polidispersinėse sistemose vyko heterogeninis branduolių susidarymas ir augimas. Galiausiai buvo nustatyta, jog ankstyvuoju hidratacijos laikotarpiu GGBS šiek tiek sumažino bandinių stiprį gniuždant, tačiau vėlyvuoju – atvirkščiai [30, 31]. Remiantis mokslininkų tyrimais galima daryti išvadą, kad šis priedas turi pucolaninių savybių.

1.3.5. Vulkaninių pelenų įtaka portlandcemenčio hidratacijai ir kietėjimui

Mokslininkai mano, jog vulkaniniai pelenai turi tinkamas papildomosios cementinės medžiagos savybes [32, 33]. Buvo paruošti skirtingo smulkumo vulkaniniai pelenai, kurie vėliau buvo kaitinami krosnyje 550, 650 ir 750 $^{\circ}\text{C}$ temperatūroje. Pakeitus 20 masės % cemento bandinių pelenais buvo ištirtas jų gniuždymo stipris (po 7, 28 ir 91 paros), poringumas ir vandens absorbcija (91 paros). Chapelle reaktyvumo tyrimas ir rentgeno spinduliuotės difrakcinė analizė (toliau – RSDA) atskleidė, jog pucolaninis aktyvumas tiesiogiai priklausė nuo pelenų smulkumo. Kita vertus, pakaitintų pelenų

bandinių pucolaninis aktyvumas sumažėjo dėl jau esamų ir aukštoje temperatūroje naujai susidariusių kristalinių fazių. 550, 650 ir 750 °C temperatūroje kaitintų bandinių su pelenais gniuždymo stiprumas atitinkamai buvo 63,5, 64,2 ir 63,9 MPa, kontrolinio bandinio – 68,1 MPa, o termiškai neapdorotų pelenų bandinio – 66,7 MPa. 20 masės % ypač smulkių pelenų turintis bandinys po 91 paros hidratacijos buvo atsparesnis (69,6 MPa) gniuždymo stiprio bandymui nei kontrolinis bandinys (68,1 MPa). Šio bandinio matomasis poringumas (19,1 %) ir vandens absorbcija (9,3 %) buvo mažiausi iš visų mišinių. Apžvelgus cemento tešlos bandinių RSDA rezultatus pastebėta, jog 20 masės % pelenų turinčiame bandinyje dėl geresnių pucolaninių savybių gerokai sumažėjo portlandito intensyvumas lyginant su kitais bandiniais. Termiškai apdorotų pelenų bandinių portlandito kreivės buvo didesnio intensyvumo, tad porų struktūrai jie įtakos neturėjo. Portlandito fazės sumažėjimas bandiniuose su smulkiai ir ypač smulkiai maltais pelenais taip pat patvirtintas TGA rezultatais. Galima daryti išvadą, kad amorfinio SiO₂ smulkumas tiesiogiai susijęs su pucolaninėmis vulkaninių pelenų priedo savybėmis. Pridėjus smulkių ir termiškai apdorotų vulkaninių pelenų į binarinius mišinius Furje transformacijos infraraudonųjų spindulių spektroskopijos rezultatuose buvo matomas Si–O–Si juostos poslinkis. Šis poslinkis (nuo 980 iki 992 cm⁻¹) buvo ryškesnis ypač smulkių pelenų bandinyje. Iš šių rezultatų matyti, kad cemento matricoje susidarė daug didelio tankio KHS fazių, dėl kurių mišinio tešlos mikro ir porų struktūra sutankėjo. Portlandito smailės (3640 cm⁻¹) smulkių ir ypač smulkių pelenų mišiniuose buvo žymiai mažesnės lyginant su kitais mišiniais, o tai indikuoja didesnę smulkių ugnikalnio pelenų reaktyvumą. Dėl šios priežasties galiausiai susidaro daugiau C–S–H fazių, o cemento tešlos matrica sutankėja [34, 35].

1.4. Biokuro pelenų įtaka portlandcemenčio hidratacijai ir kietėjimui

Šiame poskyryje aprašoma biokuro dugno ir lakiųjų pelenų įtaka portlandcemenčio hidratacijai ir kietėjimui.

1.4.1. Biokuro dugno pelenų įtaka portlandcemenčio hidratacijai ir kietėjimui

Mokslininkai ištyrė biokuro dugno pelenų įtaką OPC hidratacijai ir kietėjimui. Šie pelenai – tai šiluminėse jėgainėse biomasės degimo metu susidarančios atliekos. 2019 metais Lietuvoje beveik 20 000 t šių atliekų buvo utilizuota sąvartynuose, tad tyrimu buvo siekiama ištirti naudingąsias jų savybes. Nustatyta, jog dugno pelenus sudarė 53,7 % CO₂, 22,7 % CaO ir kitos medžiagos. Didelis CO₂ kiekis indikuoja CaCO₃, kuris pagreitina cemento hidrataciją, buvimą pelenuose. Juose taip pat rasta organinių medžiagų, kurios dažnai sulėtina cementinių medžiagų hidrataciją. Mokslininkai padarė išvadą, jog vidutinio 60 μm dydžio dalelių biokuro dugno pelenai gali būti naudojamas kaip silpnų pucolaninių savybių turinti papildomoji cementinė medžiaga. Pirmas 48 h cemento hidratacijos šis priedas yra inertiškas, tačiau po 7 parų bandiniuose pastebėti sumažėję alito ir portlandito kiekiai. Lyginant kontrolinio bandinio ir bandinio su priedu TGA rezultatus C–A–S–H ir C–S–H skilimo temperatūrų intervaluose pastebėti panašūs masės nuostoliai. Didžiausias atsparumas gniuždymui nustatytas 6 masės % priedo turinčiuose bandiniuose. Taip pat dėl geresnės hidratacijos ir užpildo efekto šių bandinių ultragarsinio pulso greičio (angl. *ultrasonic pulse velocity*) ir tankio vertės buvo didžiausios. Iš gyvsidabrio intruzijos porometrijos (angl. *mercury intrusion porosimetry*) rezultatų matoma, jog sukietėjusios cemento tešlos bandiniai turėjo didesnę bendrą poringumą dėl netaisyklingos priedo dalelių formos. Juose taip pat buvo daugiau <0,04 μm dydžio porų dėl biokuro dugno pelenų savybės pagerinti cemento hidrataciją. Atlikus terminių ciklų atsparumo bandymus nustatyta, jog 3–12 masės % priedo turintys bandiniai po 150 terminių ciklų išlaikė gniuždymo stiprio

savybes. 6 masės % priedo turinčio bandinio gniuždomasis stipris po terminio atsparumo bandymų padidėjo labiausiai (8,8 %) [36].

1.4.2. Biokuro lakiųjų pelenų įtaka portlandcemenčio hidratacijai ir kietėjimui

Išanalizavus literatūrą pastebėta, kad cemento ir betono pramonės yra pagrindinės lakiųjų pelenų vartotojos. Šios alternatyvios, daliniam cemento pakeitimui tinkamos žaliavos naudojamos dėl lakiųjų pelenų cheminės ir mineraloginės sudėties [2]. Iš įvairių rūšių biomasės, naudojamos agrarinių ir pramonės procesų metu, tam tikromis sąlygomis gali susidaryti pelenai, kurių pucolaninis aktyvumas panašus į akmens anglių lakiųjų pelenų. Šie biomasės pelenai, kuriuose yra daug amorfinio SiO_2 , gali būti naudojami kaip pucolaninės medžiagos, pakeičiančios dalį cemento [3]. Mokslininkai palygino skirtingų cemento bandinių, kuriuose buvo biomasės ir F klasės lakiųjų pelenų (angl. *Class F fly ash*, toliau – CFA) savybes. Atlikus pucolaninio aktyvumo tyrimus nustatyta, jog BFA sudėtyje buvo daug aktyvių oksidų, o dalelės homogeniškos ir taisyklingos. Biomasės pelenai turi cemento gamybai reikiamų savybių, tokių kaip lengvas apdirbimas, tinkamas smulkumas ir pucolaninis aktyvumas. Stiprus pucolaninis aktyvumas taip pat buvo patvirtintas hidratacijos reakcijos rezultatais. Šios reakcijos metu susidarė portlanditas, kuris reaguodamas su lakiaisiais pelenais suformavo KHS gelį. Dėl to pagerėjo bandinių gniuždomasis stipris. Bandinių su 10–20 masės % BFA gniuždomojo stiprio rezultatai buvo panašūs arba geresni nei bandinių su CFA. 10–15 masės % sudėtyje turėjusių bandinių gniuždomasis stipris prilygo CFA bandinių pradinėje 7–28 parų hidratacijos fazėje. Abiejų pelenų tipų bandinių gniuždomasis stipris iš pradžių mažėjo, o po 91 paros hidratacijos – padidėjo. Poringumo ir susitraukimo džiūstant rezultatais buvo patvirtintas BFA bandinių deformacijos stabilumas. 30 masės % BFA turintys bandiniai 14–56 parų intervale geriau išlaikė susitraukimą (65,7 %) nei 10 masės % CFA turintys bandiniai (73,4 %). Pastebėta, jog BFA sulėtino cemento hidrataciją. Dėl to pagerėjo vandens sandarumas (angl. *water tightness*), o mikrostruktūra sutankėjo. Tokios savybės suteikia betono gaminiams stabilumo. Galiausiai prieita prie išvados, kad biomasės lakiaisiais pelenais galima pakeisti 10–15 % cemento papildomai jų neapdorojant. Juose esantis CaO pagerino mechanines bandinių savybes, o Fe_2O_3 ir Al_2O_3 skatino KHS sintezę ir pucolanines reakcijas. Deformacinės savybės buvo pagerintos dėl susidariusių KHS užpildų ir tinkamesnio poringumo [37].

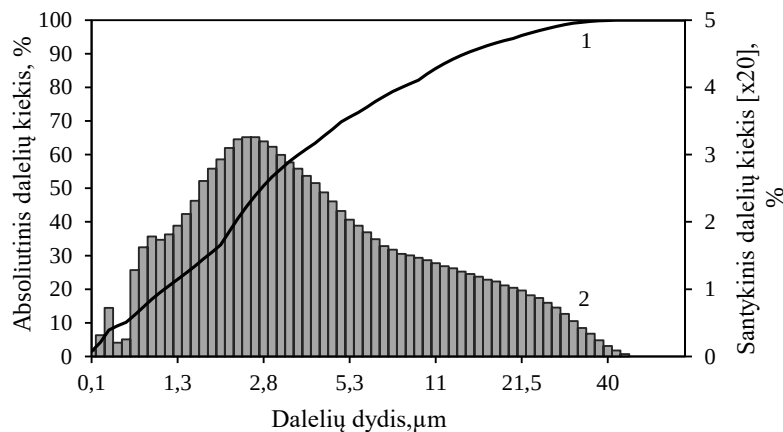
Išnagrinėjus mokslinės literatūros šaltinius buvo prieita prie išvados, jog biomasės lakiųjų pelenų kaip papildomosios cementinės medžiagos panaudojimas yra viena perspektyviausių antrinio atliekų panaudojimo galimybių. Galiausiai siekiant kritiškai įvertinti tokio priedo praktinį pritaikymą, šiame darbe buvo atlikti hidrotermiškai susintetinto biomasės lakiųjų pelenų priedo žaliavų bei cemento su priedu bandinių savybių tyrimai ir aprašyti gauti rezultatai.

2. Tiriamoji dalis

2.1. Naudotos pradinės žaliavos

2.1.1. CaCO_3

CaCO_3 („Sigma – Aldrich“, Vokietija), grynumas 99,5 %, tankis 2390 kg/m^3 . Išdegus 900°C temperatūroje, nustatyta, kad degtame bandinyje laisvojo CaO kiekis – 98,9 %. Po degimo atlikta CaO granulimetrinė sudėties analizė, kuri parodė, kad tirtame bandinyje dalelių dydis kinta nuo 0,1 iki $43 \mu\text{m}$, o vidutinis dalelių dydis (~50 %) yra $2,8 \mu\text{m}$. Iš gautų rezultatų apskaičiuotas S_{pav} , kuris yra lygus $512,19 \text{ m}^2/\text{kg}$ (2.1 pav.).



2.1 pav. CaO dalelių pasiskirstymas pagal dydį, čia 1 – absoliutūs dalelių kiekis, 2 – santykinis dalelių kiekis

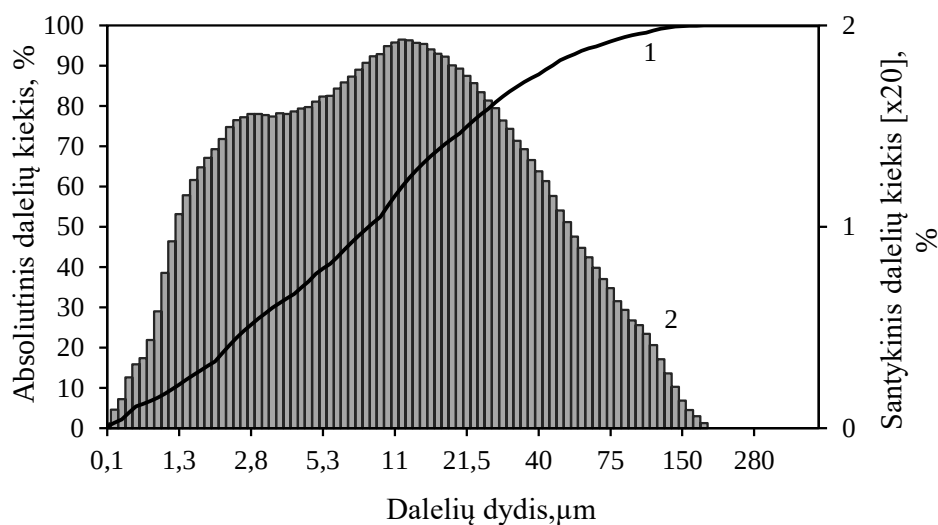
2.1.2. Portlandcementis

Šiame darbe buvo naudotas portlandcementis CEM I 42,5 N. Portlandcemenčio mineralinė sudėtis, %: $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ – 52,97; $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ – 19,61; $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ – 9,16; $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ – 9,74; $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – 5,37, o cheminė sudėtis pateikta 2.1 lentelėje.

2.1 lentelė. Portlandcemenčio cheminė sudėtis

Komponentas	Kiekis, %
SiO_2	19,52
Al_2O_3	5,03
Fe_2O_3	3,05
CaO	61,39
MgO	3,93
K_2O	1,06
Na_2O	0,12
SO_3	2,5
P_2O_5	-
TiO_2	-
Kiti	3,4

Naudoto portlandcemenčio vidutinis dalelių dydis yra $11,2 \mu\text{m}$, o dalelių dydis kinta intervale nuo $0,1$ iki $180 \mu\text{m}$. Iš gautų rezultatų apskaičiuotas S_{pav} , kuris lygus $450,8 \text{ m}^2/\text{kg}$ (2.2 pav.).



2.2 pav. Portlandcemenčio dalelių pasiskirstymas pagal dydį, čia 1 – absoliutusias dalelių kiekis, 2 – santykinis dalelių kiekis

2.2. Tyrimo metodai

2.2.1. Pradinių mišinių paruošimas ir hidroterminės sintezės sąlygos tiriant kalcio hidrosilikatų susidarymo kinetiką

2.2 lentelėje pateikiama pradinių paruoštų mišinių sudėtis bei žymėjimai/santrumpos, kurios bus naudojamos.

2.2 lentelė. Pradinių mišinių sudėtis bei žymėjimai

Žymėjimas	Biomasės lakiųjų pelenų savybės			Ar naudotas papildomas CaO	Galutinis mišinio C/S
	C/S	S_{pav} , m^2/kg	Malimas (950 aps./min) /plovimas		
A1	0,67	385	malta 1 min	Ne	0,61
A2	0,67	522	malta 7 min	Ne	0,61
A3	0,67	385	malta 1 min, plauti (V/K)=5	Ne	0,60
A4	0,67	385	malta 1 min	Taip	0,83
A5	0,67	385	malta 1 min	Taip	1,0
A6	0,67	385	malta 1 min	Taip	1,5

Ruošiant mišinius, pasverti reikiami komponentų kiekiai buvo supilti į sandarų plastmasinį indą ir į jį įdėti 4 porcelianiniai malimo kūnai (homogenizavimo kokybei užtikrinti). Mišinys homogenizuotas 30 min (40 aps./min greičiu) Turbula Type T2F (Glen Mills Inc., JAV) įrenginiu.

2.2.2. Biokuro lakiųjų pelenų hidroterminis apdorojimas

Homogenizuotas pradinis mišinys užpildytas distiliuotu vandeniu, kad suspensijose vandens ir kietųjų medžiagų santykis būtų lygus 5 arba 10, ir intensyviai maišomas 3 min. Sintezė vykdyta suspensijos

nemaišant 25 ml talpos PTFE induose, sudėtuose į autoklavą Parr instruments (Vokietija), kai sočiųjų vandens garų temperatūra yra 200 °C, o izoterminio išlaikymo trukmė – 2, 4, 24 ir 72 val., reikiama temperatūra buvo pasiekta per 2 val. Sintezės produktai buvo išdžiovinti 50 °C temperatūroje 24 val. ir persijoti per sieta, kurio akučių dydis 80 µm.

2.2.3. Rentgeno spinduliuotės fluorescencinė analizė

Bandinių elementinė analizė atlikta rentgeno spinduliuotės fluorescenciniu spektrometru „Bruker X-ray S8 Tiger WD“ (Vokietija). Naudotas rodžio (Rh) vamzdelis, anodinė įtampa U_a iki 60 kV, srovės stipris I iki 130 mA. Presuoti bandiniai buvo matuoti helio atmosferoje. Matavimai atlikti naudojant SPECTRA Plus QUANT EXPRESS metodą.

2.2.4. Rentgeno spinduliuotės difrakcinė analizė

RSDA atlikta difraktometru „Bruker AXS D8 Advance“ (Vokietija). Naudota: spinduliuotė – $\text{CuK}\alpha$, filtras – Ni, detektoriaus judėjimo žingsnis 0,02°, intensyvumo matavimo trukmė žingsnyje – 0,5 s, anodinė įtampa $U_a = 40$ kV, srovės stipris $I = 40$ mA. RSDA matavimų tikslumas $2\theta = 0,01^\circ$.

2.2.5. Vienalaikė terminė analizė

VTa atlikta „LINSEIS STA PT-1000“ (Vokietija) terminiu analizatoriumi. DSK–TGA parametrai: temperatūros didinimo greitis – 10 °C/min, temperatūros 130 intervalas – 25–945 °C, etalonas – tuščias platinos tiglis, atmosfera krosnyje – azotas N_2 , bandinio masė – 10 mg. Matavimų tikslumas ± 3 °C.

2.2.6. Diferencinė skenuojančioji kalorimetrija

Diferencinė skenuojančioji kalorimetrija (DSK) ir savitosios šiluminės talpos matavimas atlikti naudojant Netzsch DSC 214 Polyma (Vokietija). Temperatūros didinimo greitis – 5 °C/min, o intervalas – 10–50 °C. Atmosfera krosnyje – azotas N_2 , kurio srautas – 20 mL/min. Naudoti keraminiai bandinių laikikliai ir aliumininiai tigliai.

2.2.7. Piltinio tankio nustatymas

Bandinių piltinis tankis buvo nustatytas naudojant automatinį tankio matuoklį „Ultrapy 1200 e“ (Quantachrome instruments, JAV). Analizei naudojamos helio dujos. Dujų piknometro kalibravimas atliekamas naudojant mažą (7,0699 cm³) sferą. Analitinėmis svarstyklėmis 0,1 µg tikslumu buvo pasverta tiriamoji medžiaga ir suberiama į 10 cm³ tūrio bandinio celę, kuri įleidžiama į palyginamąją celę, esančią dujų piknometro viduje. Pasverto bandinio tūris turi sudaryti bent trečdalį viso celės tūrio, bet ne daugiau kaip pusė. Bandinio tankis ir tūris išreiškiami trijų matavimų aritmetiniu vidurkiu. Tankio matavimo nuokrypis yra lygus $\pm 0,003$ %.

2.2.8. Granulimetrinė analizė

Pradinių medžiagų dalelių dydis ir granulimetrija buvo nustatyti lazeriniu granulimetru CILAS 1090 LD (CILAS, Prancūzija) 0,05 – 500 µm intervale. Dispersinė fazė – suspaustas oras (2,5 bar), kietų dalelių pasiskirstymas oro sraute 12–15 %, matavimo trukmė 15 s. Iš gautų matavimo duomenų buvo apskaičiuotas savitasis paviršiaus plotas.

2.2.9. Aktyvaus CaO nustatymas

Naudojant analitines svarstyklės buvo pasvertas 1g CaO, kuris suberiamas į 250 cm³ talpos kūginę kolbutę, užpilamas 150 cm³ distiliuotu vandeniu ir įmetami 5 stikliniai karoliukai. Kolbutė per asbesto tinklėlį kaitinama 5 min, po to suspensija ataušinama iki kambario temperatūros. Į ataušintą suspensiją įlašinami 2–3 lašai indikatoriaus (fenolftaleino tirpalo). Nuolat maišant, suspensija buvo titruojama 1N HCl tirpalu tol, kol dingo rausva spalva. Aktyviojo CaO kiekis apskaičiuotas pagal formulę (9 lygtis):

$$X = \frac{N \cdot V \cdot 28,4 \cdot 100}{G \cdot 1000} \% ; \quad (9)$$

čia N – HCl normalingumas, N ; V – titravimui sunaudotas HCl kiekis, cm³; 28,4 – CaO ekvivalentas, g; G – bandinio masė, g.

2.2.10. Savitosios šiluminės talpos (Cp) nustatymas

C_p nustatyta diferenciniu skenuojančiuoju kalorimetru Netzsch DSC214 Polyma, naudojant safyro metodą, temperatūros kėlimo greitis 10 °C/min, naudoti Al tigliai, atmosfera krosnyje – azotas, kurio srautas 20 mL/s.

2.2.11. Mikrokolorimetrinė analizė

Mikrokolorimetrinė analizė atlikta TAM AIR III aparatu. Tyrimo metu buvo matuojamas hidratacijos metu išsiskyręs savitasis šilumos srautas (W/g) ir kiekis (J/g). Eksperimentai vykdyti stiklinėse ampulėse (20 ml), kurios kartu su 2 g sausų medžiagų buvo patalpintos į TAM AIR III aparatą. Nusistovėjus izoterminėms sąlygoms 25±0,1 °C temperatūroje, į ampulę supiltas 1 g distiliuoto vandens ir po to gauta suspensija intensyviai maišyta 20 s. Matavimas vykdytas 72 h, matavimų paklaida < 0,03 W/g.

2.2.12. Cemento bandinių paruošimas ir gniuždymas

Tyrimams buvo suformuoti gryno portlandcemenčio (CEM I) bei dalį jo pakeitus 5, 10 ir 15 % susintetintais priedų kiekiais bandiniai (40x40x160 mm). Suformuoti bandiniai buvo kietinti 24 valandas, esant 100 % santykinei oro drėgmei ir 20 °C temperatūrai. Išimti iš formų bandiniai buvo sumerkti į distiliuotą vandenį ir palikti hidratuotis 2 ir 28 paras. Prizmės buvo gniuždomos naudojant ELE International 250 kN Automatic Cement Compression Machine, EL39-1501/01 Autotest 250. Instrumentinei analizei bandiniai buvo suformuoti be smėlio užpildo, kietinti 2 ir 28 paras, sugniuždyti ir užpylus izopropilo spiritu, sutrinti rankiniu būdu agatinėje grūstuvėje. Vėliau bandiniai išdžiovinti 65 °C temperatūroje ir perkelti į sandarius indus.

Vandens sąnaudos normaliai tirštai tešlai nustatytos pagal LST EN 196-3:2017.

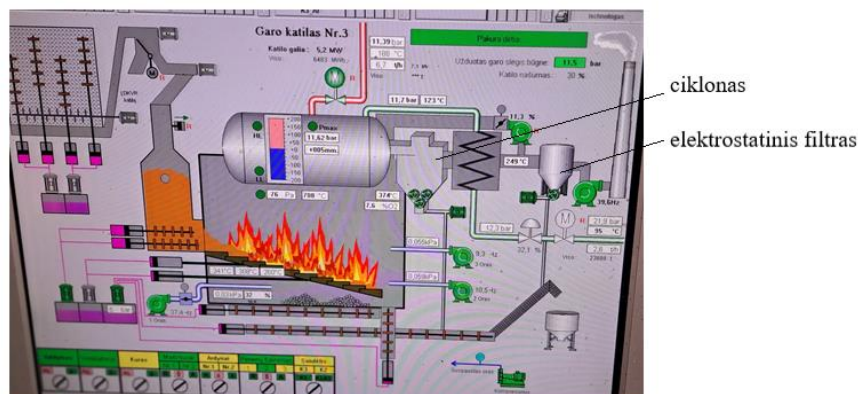
Cemento rišimosi trukmė nustatyta pagal LST EN 196-3:2017.

2.3. Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas

2.3.1. Biokuro lakiųjų pelenų sudėtis ir savybės

Biokuro lakiųjų pelenų mėginiai skirtingu laikotarpiu (šildymo sezono arba vasaros) buvo paimti iš Lietuvos Vakaruose, Pietuose ir Šiaurėje veikiančių katilinių, naudojančių tik biokurą (toliau mėginiai tekste žymimi romėniškomis didžiosiomis raidėmis I, II ir V). Lakieji biokuro pelenai buvo

surenkami tiek iš bendros dujų valymo sistemos (bandinių indeksas – b), kurioje dujos pirmiausia valomos ciklonuose, o po to elektros filtruose ir viskas patenka į bendrą talpą (2.3 pav.), tiek atskirai iš elektros filtrų (bandinių indeksas – e).



2.3 pav. Biokuro katilinių degimo dujų valymo schema

Atrinktų mėginių cheminė sudėtis pateikiama 2.3 lentelėje.

Kaip ir tikėtasi, visų bandinių cheminė sudėtis kinta labai plačiose ribose. Kadangi darbe numatyta pelenų hidroterminė sintezė, labai svarbus rodiklis yra CaO/SiO_2 (toliau – C/S) santykis tiriamuose pelenuose. Šis santykis yra 0,67 Vb ir 1,02 Ib pelenų mėginiuose iš bendros dujų valymo sistemos. El. filtruose surinktuose pelenuose Iie šis santykis yra gerokai didesnis (mažiausiai surenkama SiO_2) – 8,57.

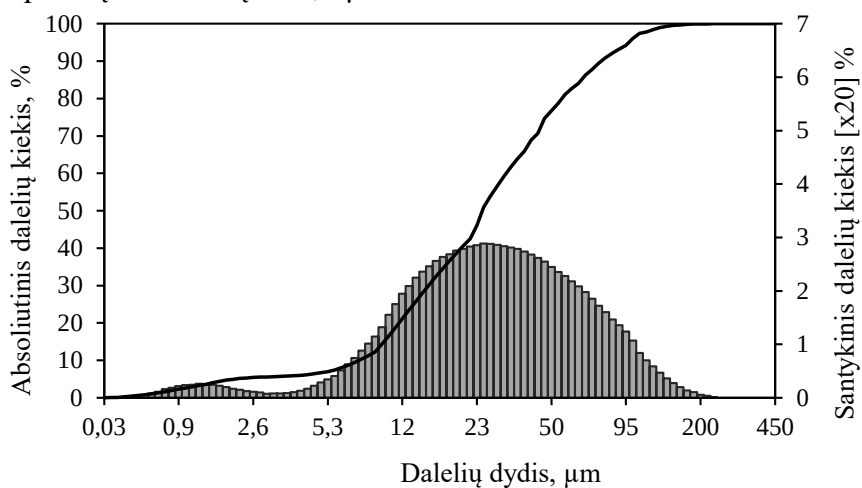
Aptariant kitų cheminių elementų kiekius pelenuose, matyti, kad daugiausia lakiuosiuose pelenuose yra K_2O , SO_3 , MgO , Al_2O_3 , P_2O_5 ir Fe_2O_3 . Iš sunkiųjų metalų didžiausios koncentracijos užfiksuotos TiO_2 , ZnO , MnO ir BaO . Bandinyje Iie šių metalų kiekis kinta nuo 1,64 % (TiO_2) iki 0,2 % (BaO), Ib – nuo 0,359 % (TiO_2) iki 0,118 % (BaO) ir Vb – nuo 0,728 % (MnO) iki 0,143 % (BaO). Kai kurie iš sunkiųjų metalų, ypač nikelis, kobaltas ir švinas, gali būti kancerogeniniai, tačiau jų koncentracija lakiuosiuose pelenuose yra labai nedidelė: bandinyje Iie 77 ppm (PbO), Ib – 0,013 % (PbO), 33 ppm (CoO) ir Vb – 80 ppm (PbO), 24,2 ppm (NiO).

2.3 lentelė. Biokuro lakiųjų pelenų cheminė sudėtis, %

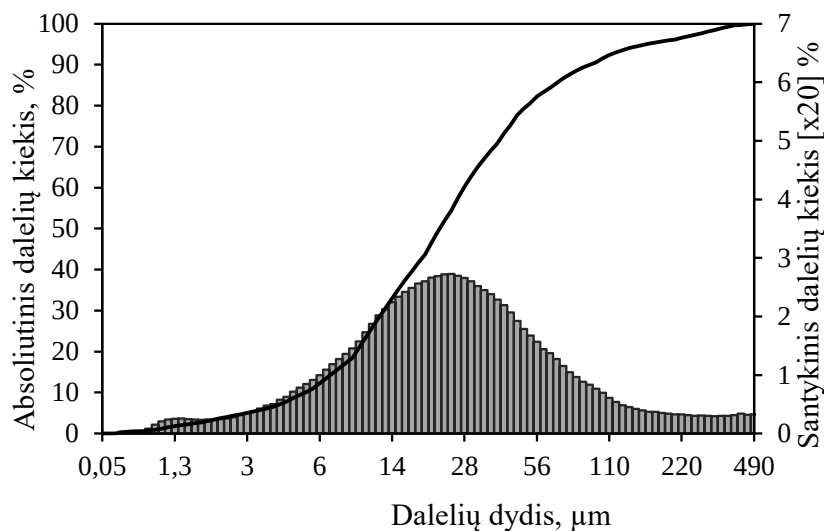
Bandinys	Ib	Ile	Vb
CaO	27,1	58,3	27,9
SiO ₂	26,5	6,8	41,6
K ₂ O	9,91	4,52	4,87
SO ₃	7,55	1,9	3,22
MgO	2,77	4,59	3,59
Al ₂ O ₃	2,64	2,85	4,23
P ₂ O ₅	2,61	2,57	2,95
Fe ₂ O ₃	1,57	1,28	3,30
Cl	1,09	1,01	0,386
Na ₂ O	0,475	0,788	0,597
TiO ₂	0,359	1,64	0,353
ZnO	0,329	0,294	0,148
MnO	0,246	0,846	0,728
BaO	0,118	0,2	0,143
SrO	0,042	0,07	0,045
WO ₃	0,04	-	-
ZrO ₂	0,026	0,013	0,03
CuO	0,02	0,023	0,02
Rb ₂ O	0,014	0,01	0,01
PbO	0,013	77 ppm	80 ppm
Br	53 ppm	0,013	-
CoO	33 ppm	-	-
NiO	-	-	24,2 ppm
CaO/SiO ₂ (C/S) santykis	1,02	8,57	0,67

Atlikus RSDA (2.4 pav.) nustatyta, kad kristalinių junginių kokybinė sudėtis kinta priklausomai nuo pelenų surinkimo būdo. Lakiuosiuose biokuro pelenuose, surinktuose iš bendros dujų valymo sistemos (Ib, Vb), identifikuojami kvarcas (SiO₂), kalcio karbonatas (CaCO₃), portlanditas (Ca(OH)₂), CaO ir MgO. Be šių pagrindinių junginių kreivėse matomi sulfatų ir fosfatų jonų turinčių junginių – arkanito (K₂SO₄) bei aliuminio fosfato (AlPO₄) ir aukštatemperatūrio junginio – akermanito (Ca₂MgSi₂O₇) difrakciniai maksimumai. Pelenuose, surinktuose elektros filtruose (Ile), kvarco smailės yra gerokai mažesnio intensyvumo nei kitose kreivėse, nes SiO₂ el. filtruose surenkama labai nedaug (6,8 %). Be kvarco, el. filtruose surinktuose pelenuose taip pat identifiukuoti portlanditas, kalcitas ir CaO. Portlandito susidarymą galima paaiškinti labai dideliu degimo proceso metu susidariusių CaO reaktyvumu, kai šis lengvai susijungia su aplinkos drėgme ir virsta portlanditu. Didesnę kristalinių junginių įvairovę pelenų, surinktų iš bendrosios dūmų valymo sistemos, sudėtyje taip pat galima paaiškinti technologiniais dūmų valymo ypatumais. Iš elektros filtrų pelenai į bendrą pelenų pašalinimo sistemą patenka per labai trumpą laiko tarpą, kurio nepakanka susidaryti naujiems kristaliniams dariniams. Paminėtina, kad bendrojoje pelenų šalinimo sistemoje pelenai

Pelenu iš bendrosios dūmų valymo sistemos ir atskirai iš elektros filtrų granulimetrinė sudėtis yra gana panaši (2.5, 2.6 pav.). Pelenu dalelių iš bendrosios dūmų valymo sistemos vidutinis skersmuo yra 23,2 μm , o pelenu iš el. filtrų – 22,5 μm .



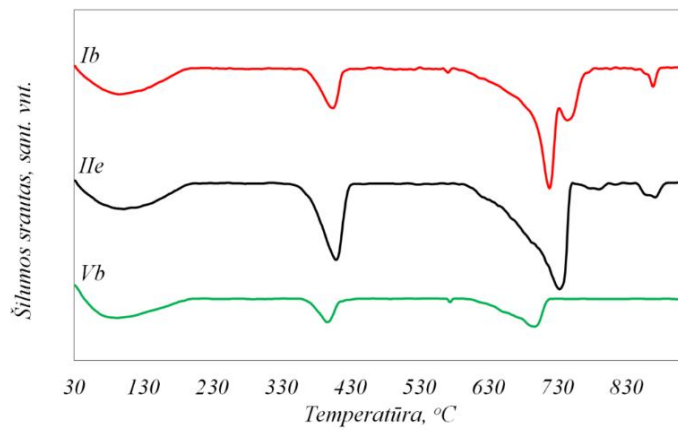
30



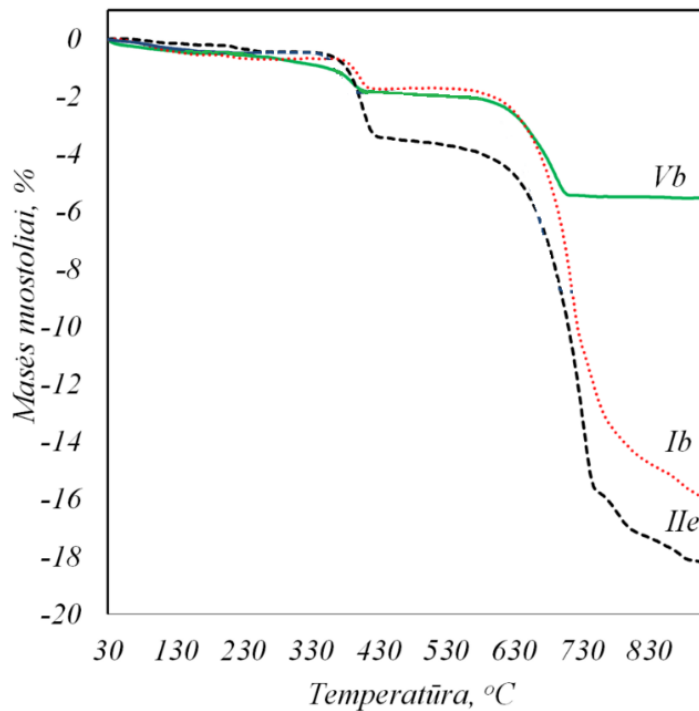
2.6 pav. Lakiųjų biokuro pelenų iš elektros filtrų (IIe) granulimetrinės sudėties kreivės

Terminės analizės duomenys (2.7 pav.) parodė tiriamųjų pelenų cheminės ir mineralinės sudėties panašumus. Pelenų iš bendrosios surinkimo sistemos (Ib ir Vb) bandinių DSK analizės kreivėse matomi endoterminiai efektai, kurių maksimumai yra ~100, 400, 573 ir 700 °C temperatūros srityse. Šios transformacijos būdingos tokiems procesams: apie 100 °C – sorbcinio vandens išgaravimui iš pelenų, 400 °C – portlandito skilimui, 573 °C – kvarco perkristalizavimui iš alfa į beta modifikaciją, o 700 °C – CaCO_3 skilimui. Bandinyje Ib matoma dar viena smailė 870 °C temperatūroje. Ši smailė gali būti siejama su apatitų tipo junginių dehidroksilinimo procesu [38]. Šis junginys nebuvo identifikuotas atliekant RSDA dėl jo silpno kristališkumo laipsnio. Endoterminė smailė 870 °C temperatūroje matoma ir bandinio iš el. filtrų (IIe) kreivėje.

Termogravimetrinės analizės duomenys (2.8 pav.) parodė, kad didžiausi masės nuostoliai kaitinimo metu susidaro bandinyje iš elektros filtrų (IIe) – 18,2 %, o mažiausi – iš bendrosios surinkimo sistemos (Vb) – 5,53 %. Visi bandiniai daugiausiai masės netenka portlandito ir kalcio karbonato skilimo metu (iki ~ 750 °C), tačiau bandiniuose, kuriuose buvo nustatyti apatitų tipo junginiai (Ib ir IIe) masės netenka ir temperatūroje, aukštesnėje už kalcito skilimą – 750–1000 °C temperatūros diapazone.



2.7 pav. Lakiųjų biokuro pelenų DSK analizės kreivės



2.8 pav. Lakiųjų biokuro pelenų TG analizės kreivės

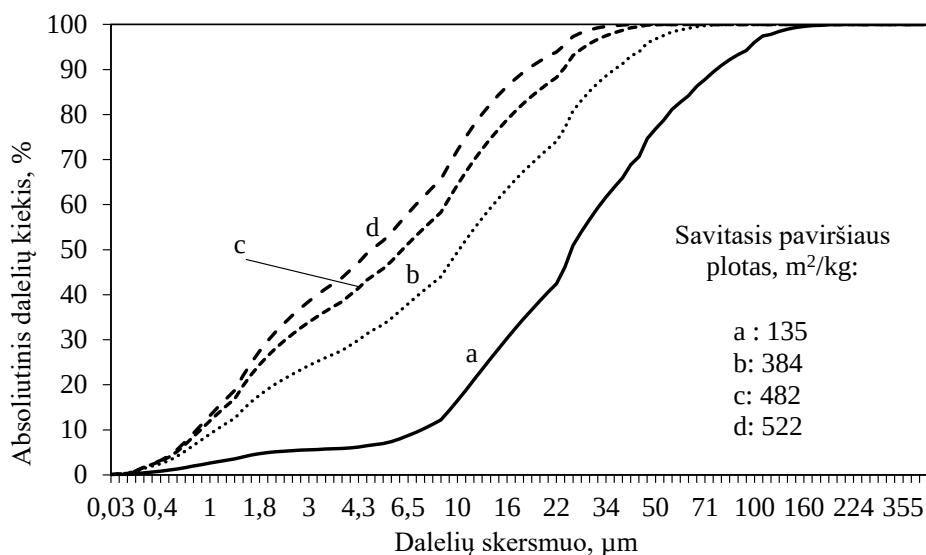
Apibendrinant visų pateiktų tyrimų rezultatus, galima teigti, kad lakieji pelenai, surinkti bendrojoje dūmų valymo sistemoje, gali būti naudojami hidroterminėi sintezei, nes C/S santykis tokiuose pelenuose kinta pakankamai neplačiose ribose (0,67–1,02).

Pelenai, surenkami elektrostatinuose filtruose, nėra tinkami hidroterminėi sintezei, nes juose yra labai mažas SiO₂ kiekis ir C/S santykis yra labai aukštas (8,57). Tačiau gali būti, kad šiuos pelenus galima panaudoti kaip papildomą CaO šaltinį, jeigu darbe bus nustatyta, kad pelenų sintezės metu reikalingas didesnis C/S santykis.

2.3.2. Malimo trukmės įtaka biokuro pelenų mineralinei sudėčiai

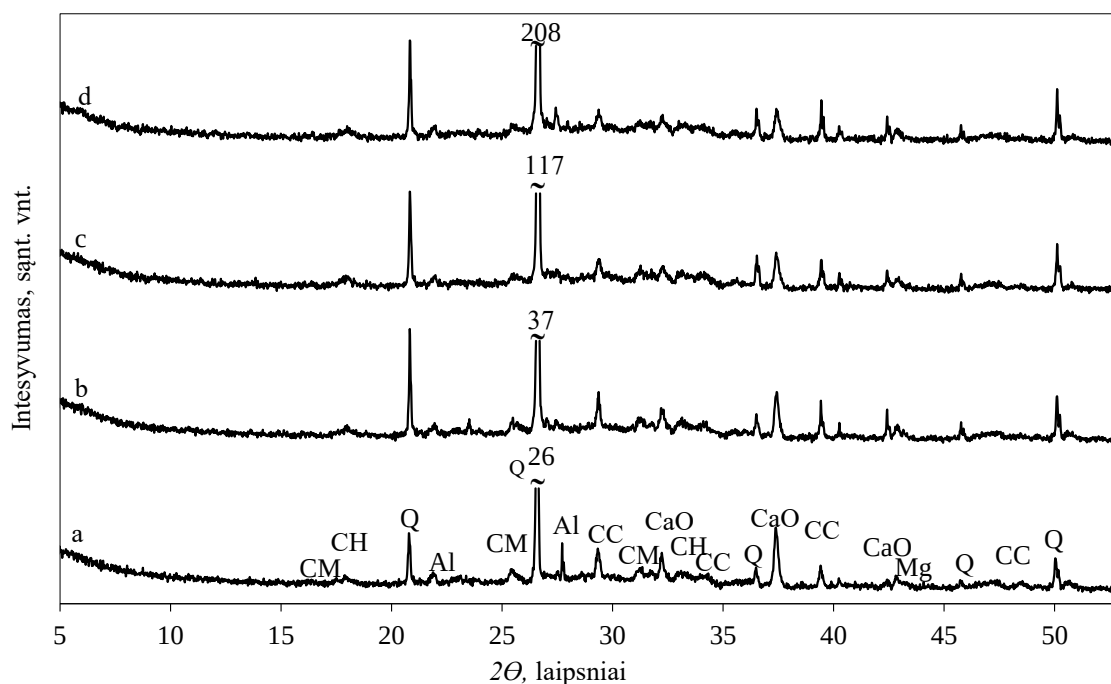
Kadangi medžiagų sintezei yra svarbi naudojamų medžiagų granulimetrinė sudėtis, sekančiame tyrimų etape buvo nustatyta malimo parametrų įtaka biokuro pelenų mineralinei sudėčiai. Šiems tyrimams pasirinkti pelenai iš bendrosios valymo sistemos (indeksas Vb). Biokuro pelenai buvo malami vibraciniame malūne 950 aps./min greičiu nuo 1 iki 7 min.

Po biomasės lakiųjų pelenų malimo 1, 3 ir 7 minutes, ištyrus granulimetrinę sudėtį (2.9 pav.), nustatytas nuoseklus pelenų dalelių vidutinio dydžio mažėjimas, ilgėjant malimo trukmei. Malus 1 min. pelenuose vyravo 10 – 34 μm , 3 min. 6,5 – 22 μm , o 7 min. 6 – 17 μm dydžio dalelės.



2.9 pav. Dalelių dydžio pasiskirstymas po biomasės lakiųjų pelenų malimo, min: a – 0; b – 1; c – 3; d – 7

Atlikus RSDA (2.10 pav.) nustatyta, kad malimo trukmė neturi didelės įtakos pelenų mineralinei sudėčiai. Tačiau pastebima, jog ilgėjant malimo trukmei susidaro nežymiai didesnio intensyvumo difrakcinės kreivės, būdingos kvarcui. Tai gali būti siejama su smulkesnėmis kvarco dalelėmis, susidarančiomis malimo metu. Todėl padidėjo difrakcijos smailių intensyvumas. Kita vertus, kitų komponentų, pavyzdžiui, kalcio oksido ir portlandito, difrakciniai atspindžiai ilgėjant malimo trukmei nežymiai mažėja (tikėtina, dalinai amorfizuojasi).

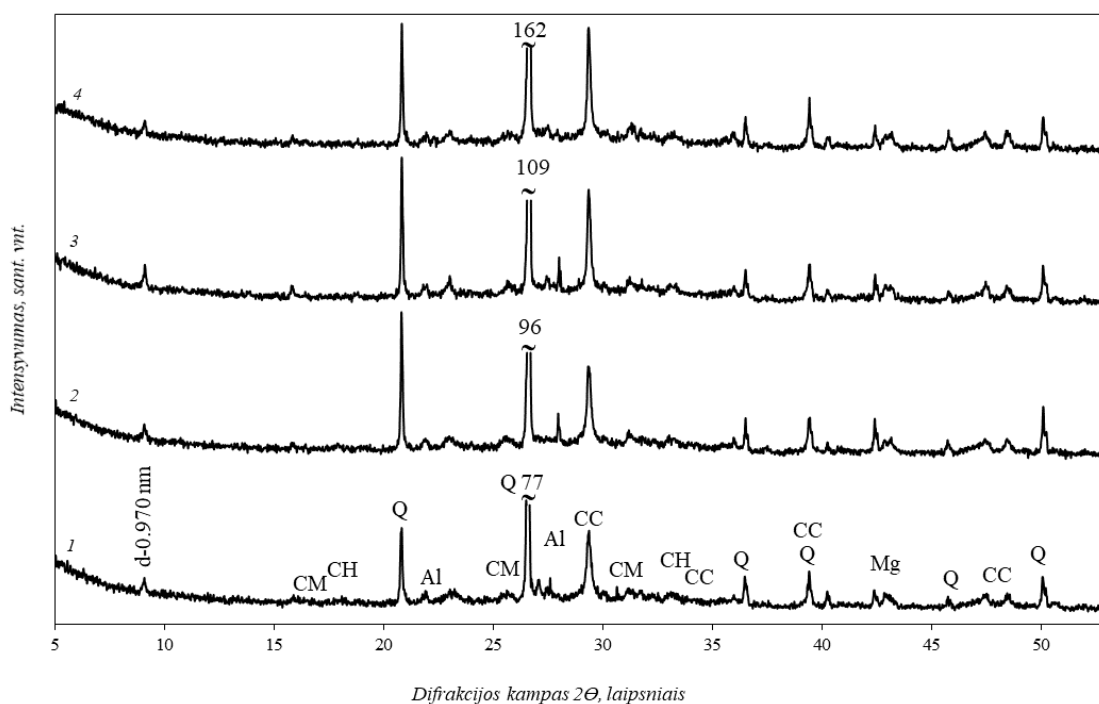


2.10 pav. RSDA kreivės po biomasės lakiųjų pelenų malimo, min: a – 0; b – 1; c – 3; d – 7. Indeksai: Q – kvarcas; CaO – kalcio oksidas; Mg – magnio oksidas; Al – aliuminio fosfatas (AlPO_4); CH – portlanditas; CC – kalcitas; CM – akermanitas ($\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$)

2.3.3. Vandens kiekio įtaka skirtingos malimo trukmės pelenų plovimui

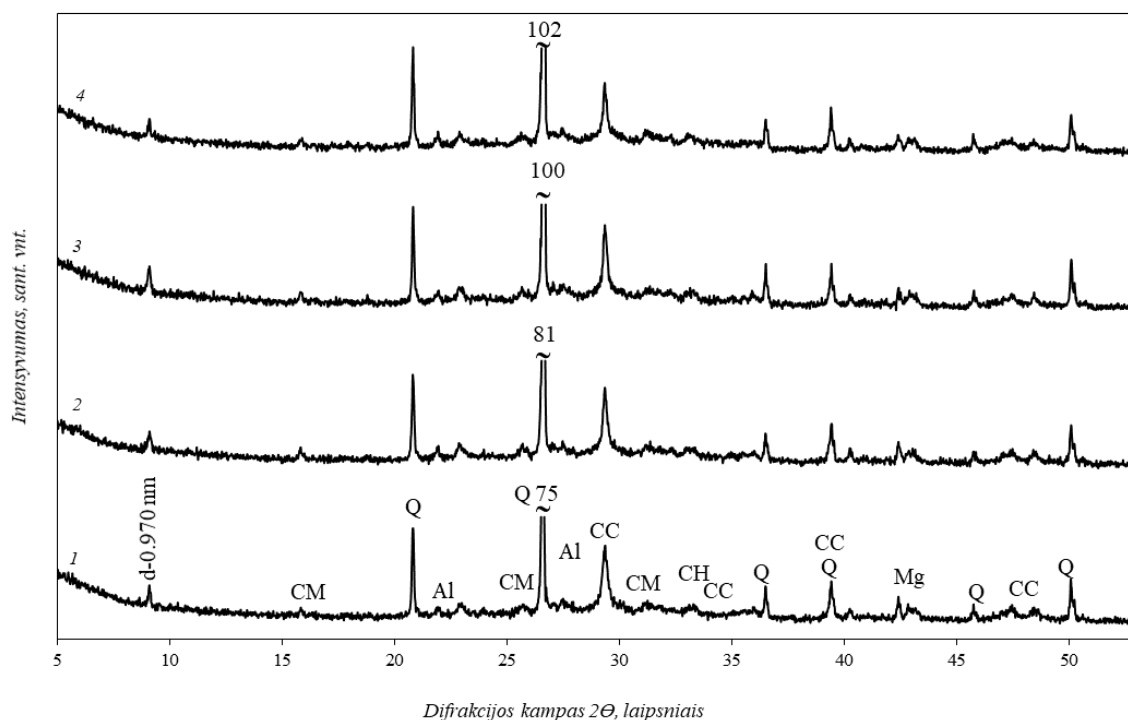
Toliau buvo tiriamas skirtingo V/K poveikis lakiųjų biokuro pelenų plovimui. Pelenai malti 1 min arba 7 min 950 aps./min greičiu. Malti pelenai užpilami distiliuotu vandeniu, palaikant 4 skirtingus V/K santykius: 5, 10, 20 ir 50. Pelenai nemaišomoje suspensijoje 20 °C temperatūroje išlaikomi 24 h ir nufiltruojami per popierinį filtrą. Filtratas surenkamas, o pelenai dedami į džiovyklą, kurioje džiovinami 24 h 50 °C temperatūroje. Išdžiovinti pelenai homogenizuojami naudojant agatinę grūstuvę. Taip paruoštiems pelenams buvo atlikta RSDA, siekiant nustatyti, ar V/K plovimo metu turėjo įtaką pelenų mineralinei sudėčiai.

Pirmiausia buvo atlikta 1 min. 950 aps./min greičiu maltų pelenų RSDA (2.11 pav.). Nustatyta, kad didėjant V/K santykiui, didėja kvarco difrakcinių smailių intensyvumas, tačiau kitų junginių smailių intensyvumas lieka beveik nepakitęs. Tikėtina, kad išsiplovus kitoms medžiagoms, tiriamuosiuose pelenuose atitinkamai padidėja kvarco santykinis kiekis. Kuo didesnis V/K santykis, tuo galimai daugiau išsiplovė tirpiųjų medžiagų ir kreivėse identifikuotas didesnis kvarcui būdingų atspindžių intensyvumas.



2.11 pav. 1 min maltų biokuro lakiųjų pelenų RSDA kreivės po bandinių plovimo, kai V/K: 1 – 5; 2 – 10; 3 – 20; 4 – 50. Indeksai: Q – kvarcas; Mg – magnio oksidas; Al – aliuminio fosfatas (AlPO_4); CH – portlanditas; CC – kalcitas; CM – akermanitas ($\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$)

Atlikus 7 min maltų pelenų RSDA (2.12 pav.) taip pat nustatytas kvarco difrakcinių atspindžių intensyvėjimas, tačiau šis efektas yra silpnesnis, lyginant su 1 min maltais pelenais, tikėtina, dėl dalies kvarco amorfizavimo. Matoma, jog kitų junginių difrakciniai atspindžiai, nepriklausomai nuo V/K santykio, išlieka panašaus intensyvumo.



2.12 pav. 7 min 950 aps./min greičiu maltų biokuro lakiųjų pelenų RSDA kreivės, kai V/K: 1 – 5; 2 – 10; 3 – 20; 4 – 50. Indeksai: Q – kvarcas; Mg – magnio oksidas; Al – aliuminio fosfatas (AlPO_4); CH – portlanditas; CC – kalcitas; CM – akermanitas ($\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$)

Siekiant nustatyti elementus, kurie yra išplaunami iš biomasės lakiųjų pelenų, buvo atliktas skystosios terpės, likusios po pelenų plovimo, ICP-MS tyrimas. Filtrato, gauto iš pelenų suspensijos, kai pelenai buvo malami 1 min 950 aps./min greičiu, elementinės analizės rezultatai pateikti 2.4 lentelėje. Nustatyta, kad išplaunamas kalio, natrio ir magnio kiekis didėja, didėjant V/K santykiui nuo 5 iki 20, o toliau didinant V/K santykį iki 50, šių išplaunamų elementų kiekis sumažėja. Daugiausiai iš katijonų iš pelenų išplaunama kalcio, o kitų elementų (geležies, titano ir aliuminio) kiekis filtrate rodo beveik tiesiogiai proporcingą padidėjimą didėjant V/K santykiui. Iš anijonų fosforo išplaunama labai nedaug, kas rodo, kad junginiai, kurių sudėtyje yra fosforo, yra netirpūs. O junginiai, kurių sudėtyje yra sieros anijonų, yra gana tirpūs, nes sieros išplaunama daugiausiai iš visų elementų ($5650 \mu\text{g}$ iš 1 g pelenų, kai V/K yra 50).

2.4 lentelė. Biokuro lakiųjų pelenų filtrato ICP – MS duomenys, gauti naudojant 1 min maltą medžiagą, esant skirtingam V/K santykiui (*S nustatytas RSFA)

V/K santykis	Išplautas komponento kiekis iš 1 g sausų pelenų, μg								
	K^+	Ca^{2+}	Na^+	Fe^{3+}	Ti^{4+}	Mg^{2+}	Al^{3+}	P	S
5	697,2	265,2	200,2	18,0	1,2	0,6	0,1	0,4	2500
10	893,5	756,8	262,2	49,2	3,5	2,6	0,6	0,4	3800
20	1101,7	2465,1	335,1	152,0	11,0	11,4	2,2	0,6	4750
50	1007,2	3063,7	294,2	189,9	13,7	10,1	7,8	-	5650

2.5 lentelėje pateikti ICP-MS analizės rezultatai, kai pelenai buvo malti 7 min, esant 950 aps./min greičiui. Tendencijos iš esmės išliko tos pačios, nors akivaizdu, kad į filtratą išsiskyrė gerokai didesnis

natrio ir sieros kiekis. Išplaunamų geležies ir kalcio kiekių sumažėjimą galima paaiškinti tuo, kad intensyvaus malimo metu dalis šių elementų aktyvuojasi ir gali įsijungti į netirpių pelenų mineralų sudėtį.

2.5 lentelė. Biokuro lakiųjų pelenų filtrato ICP – MS duomenys gauti naudojant 7 min maltą medžiagą, esant skirtingam V/K santykiui

V/K santykis	Išplautas komponento kiekis iš 1 g sausų pelenų, µg								
	K ⁺	Ca ²⁺	Na ⁺	Fe ³⁺	Ti ⁴⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	P	S
5	1069,3	161,3	465,6	10,0	2,0	1,3	0,1	0,1	4800
10	950,4	488,7	421,2	34,3	4,3	1,2	-	0,5	6700
20	1476,0	2763,6	666,7	157,7	12,6	3,8	0,1	-	8200
50	1127,3	2396,0	488,3	135,4	15,5	14,5	11,3	-	9500

Bendras skirtingą trukmę maltų ir esant skirtingam V/K iš lakiųjų biokuro pelenų išsiplovusių jonų kiekis yra pateikiamas 2.6 lentelėje.

2.6 lentelė. Bendras išsiplovusių jonų kiekis iš lakiųjų biokuro pelenų, maltų 1 ir 7 min 950 aps./min greičiu, esant skirtingam V/K

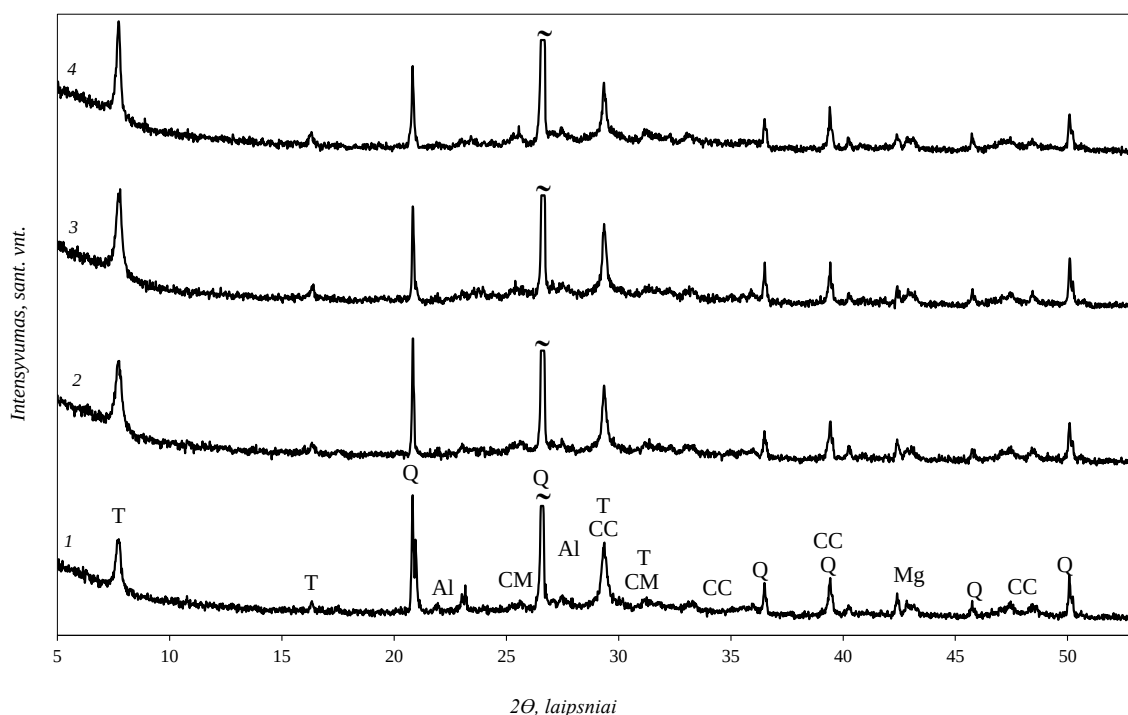
Malimo trukmė, min	V/K santykis	Išsiplovusių jonų kiekis, masės %
1	5	0,36
	10	0,67
	20	0,88
	50	1,02
7	5	0,65
	10	0,86
	20	1,32
	50	1,36

Apibendrinant šios dalies tyrimų rezultatus galima teigti, kad biokuro lakiųjų pelenų malimas gerokai padidina pelenų savitąjį paviršiaus plotą, tačiau nepakeičia jų mineralinės sudėties. Biokuro lakiųjų pelenų plovimas taip pat nėra efektyvus metodas cheminės ar mineralinės šių pelenų sudėties modifikavimui. Net iš ypač smulkiai sumaltų ($S_{pav} = 522 \text{ m}^2/\text{kg}$) pelenų, plaunant juos dideliu vandens kiekiu ($V/K = 50$), išsiplauna tik 1,38 % jonų nuo visos lakiųjų pelenų masės. Daugiausiai iš katijonų išplaunama K⁺, Ca²⁺ ir Na⁺, o iš anijonų – SO₄²⁻. Katijonų ar anijonų išplovimas ir perėjimas į skystąją terpę gali turėti įtakos hidroterminio apdorojimo eigai ir gaunamų sintezės produktų kokybinei ir kiekybinei sudėčiai.

2.3.4. Malimo/plovimo įtaka pelenų, kurių C/S yra lygus 0,67, hidroterminės sintezės procesui

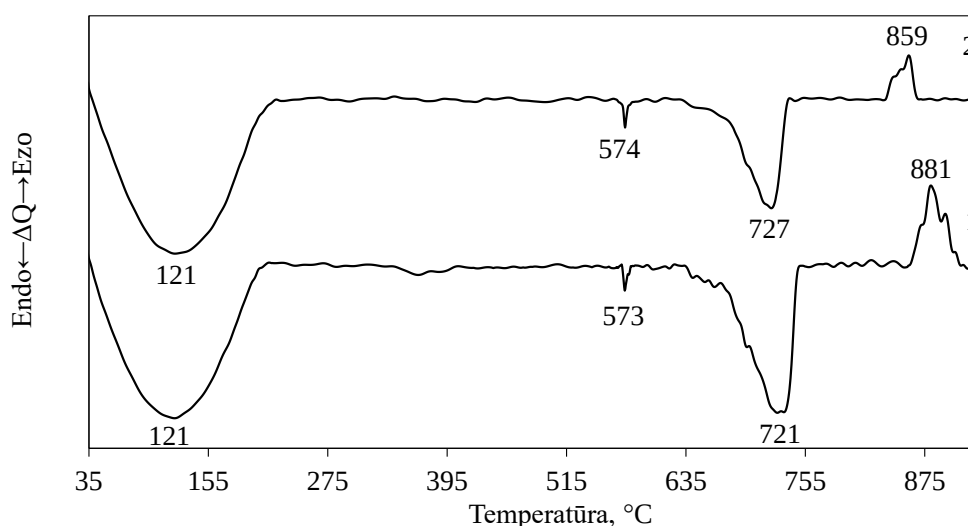
Siekiant įvertinti malimo ir/arba plovimo įtaką biomasės lakiųjų pelenų reakcingumui sintetinant kalcio hidrosilikatus izoterminėmis sąlygomis, tyrimams buvo pasirinkti pelenai su C/S moliniu santykiu = 0,67 (Vb, 2.4 lent.). Iš šių pelenų ir vandens buvo paruoštos suspensijos, kurios skirtingą išlaikymo trukmę hidrotermiškai apdorotos 200 °C temperatūroje.

Pirmajame tyrimų etape naudoti trumpiausia malti biomasės lakieji pelenai A1 (2.2 lent.) ($S_{\text{pav}} = 385 \text{ m}^2/\text{kg}$). Ištirta, kad minėtame mišinyje, esant 200°C temperatūrai vykstantys sintezės procesai yra gana intensyvūs, nes jau po 2 h izoterminio išlaikymo RSDA kreivėje identifikuotas susidaręs naujadaras – tobermoritas, kuriam būdingi šie tarpplotkštiminiai atstumai: $d = 1,130; 0,548; 0,308; 0,298; 0,282; 0,184 \text{ nm}$ (2.13 pav., 1 kr.). Taip pat identifikuojami dalis nesureagavusių pradinėje žaliavoje esančių junginių – kvarco, kalcio karbonato bei akermanito, aliuminio fosfato, magnio oksido pėdsakai. Ištirta, kad pailginus izoterminio išlaikymo trukmę iki 16–72 h, tobermoritui būdingų difraccinių maksimumų intensyvumas padidėja apie 2 kartus (2.13 pav., 2–4 kr.). Paminėtina, kad kvarcui būdingų difraccinių smailių intensyvumas ženkliai sumažėjo. Šis faktas patvirtina, kad tobermorito susidarymas vyksta ilginant hidroterminio apdorojimo trukmę net iki 72 h. Be to, kiti pradiniai biomasės lakiuosiuose pelenuose esantys kristaliniai junginiai KHS susidarymo procesuose nedalyvauja, nes minėtų kristalinių fazių difraccinių smailių intensyvumas nepakito visomis tirtomis eksperimento sąlygomis (2.13 pav., 1–4 kr.).



2.13 pav. Iš biomasės lakiųjų pelenų A1 gautų sintezės produktų RSDA kreivės po izoterminio apdorojimo 200°C temperatūroje, kai išlaikymo trukmė, h: 1 kr. – 2; 2 kr. – 4; 3 kr. – 24; 4 kr. – 72. Čia Q – kvarcas; T – tobermoritas; Mg – magnio oksidas; Al – aliuminio fosfatas (AlPO_4); CC – kalcitas; CM – akermanitas ($\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$)

Gauti RSDA rezultatai buvo patvirtinti VTA duomenimis. DSK kreivėje matomas platus endoterminis efektas, kurio maksimumas pasiekiamas $\sim 121^\circ\text{C}$ temperatūroje, yra būdingas adsorbcinio ir struktūrinio vandens pašalinimui iš sintezės produktų (2.14 pav.). Šio proceso šiluma proporcingai didėja nuo $167,4 \text{ J/g}$ iki $182,4 \text{ J/g}$ ilgėjant sintezės trukmei (2.14 pav., 2.7 lent.). Analogiška šio proceso metu masės nuostolių didėjimo tendencija stebima ir analizuojant TGA duomenis, kurios vertė didėja nuo $1,71 \%$ iki $2,76 \%$ atitinkamai (2.7 lent.).



2.14 pav. Sintezės produktų DSK kreivės, gautų iš biomasės lakiųjų pelenų A1, po izoterminio išlaikymo 200 °C temperatūroje, kai trukmė, h: 1 kr. – 2; 2 kr. – 72

2.7 lentelė. Sintezės produktų, gautų iš biomasės lakiųjų pelenų (A1, $S_{pav} = 385 \text{ m}^2/\text{kg}$) terminių efektų duomenys

Izoterminio išlaikymo trukmė, h	Terminių efektų temperatūriniai intervalai, °C					
	30–200 °C		650–750 °C		820–900 °C	
	TG, %	DSK, J/g	TG, %	DSK, J/g	TG, %	DSK, J/g
2	1,71	-167,4	3,39	-111,3	0,027	29,5
4	2,68	-180,2	2,99	-86,5	0,028	24,0
24	2,70	-181,6	2,82	-78,1	0,026	16,3
72	2,76	-182,4	2,60	-68,6	0,024	11,7

Taigi šie rezultatai patvirtino, kad ilginant izoterminio išlaikymo trukmę sintezės produktuose didėja struktūriškai sujungto vandens kiekis. Antrasis endoterminis efektas (574 °C), būdingas kvarco modifikacijos virsmui iš α į β , patvirtino dalinai nesureagavusio kvarco buvimą sintezės produktų sudėtyje net po ilgiausios izoterminio išlaikymo trukmės. DSK kreivėse identifikuojamas (650–750 °C) endoterminis efektas, būdingas kalcito skilimui. Šio proceso šiluma mažėja nuo 111,3 J/g iki 68,6 J/g, ilgėjant sintezės trukmei. Be to, mažėjant šio terminio efekto šilumai, DSK kreivėse stebimas endoterminio virsmo maksimalios temperatūros poslinkis į aukštesnių temperatūrų sritį nuo ~721 iki ~727 °C. Ilginant izoterminio išlaikymo trukmę, taip pat mažėja masės nuostoliai bei atitinkamai nesureagavusio kalcito kiekis sintezės produktuose: nuo 3,39 % (perskaičiavus į CaCO_3 kiekį – 7,7 %) iki 2,60 % (perskaičiavus į CaCO_3 kiekį – 5,9 %) (2.7 lent.).

Paskutinis egzoterminis efektas (820–900 °C temperatūros intervale) būdingas amorfinių junginių, tokių kaip C-S-H (I) ir/arba C-S-H (II) perkristalizavimui į kalcio silikatus. Šiems pusiau amorfinės struktūros junginiams (tiek C-S-H (I), tiek ir C-S-H (II)), būdingi tie patys difrakciniai maksimumai, todėl jų atskyrimas/identifikavimas pagal RSDA duomenis nėra įmanomas. Pagal literatūrinius duomenis [39], C-S-H (II) terminis virsmas į kalcio silikatus vyksta aukštesnėje temperatūroje, nei C-S-H (I), todėl ilginant izoterminio išlaikymo trukmę stebimas šio egzoterminio efekto virsmo maksimalios temperatūros poslinkis į žemesnių temperatūrų sritį nuo ~881 iki ~859 °C. Taip pat

stebimas tendencingas proceso šilumos mažėjimas nuo 29,5 J/g iki 11,7 J/g, tačiau masės nuostoliai ilgėjant sintezės trukmei išlieka beveik nepakitę ~ 0,024–0,028 %. Šie gauti rezultatai leidžia teigti, kad sintezės pradžioje produktuose vyrauja pusiau kristalinis C-S-H (II), kuris ilgėjant sintezės trukmei pradeda persikristalizuoti į C-S-H (I).

Siekiant įvertinti izoterminio išlaikymo trukmės įtaką sunkiųjų metalų ekstrakcijai į vandeninę terpę, buvo atlikta skystosios terpės analizė, matuojant sunkiųjų metalų koncentraciją (2.8 lent.). Atlikti matavimai parodė, kad tik 5 sunkieji metalai nustatyti skystojoje terpėje, o kitų elementų kiekis buvo mažesnis nei minimali aptinkama riba. Didžiausias tiek pavienių, tiek bendras jų kiekis nustatytas po trumpiausios sintezės trukmės (po 2 valandų izoterminio išlaikymo). Didžiausias nustatytas vario jonų kiekis, kuris po 2 valandų sintezės yra 1,08 mg Cu²⁺/l. Atlikti matavimai parodė, kad ilginant izoterminio išlaikymo trukmę mažėja pavienių sunkiųjų metalų kiekis skystoje terpėje. Tikėtina, kad pagrindinė priežastis yra didesnis kiekis susidarantių KHS, į kurių struktūrą papildomai terpiasi šie proceso pradžioje identifikuojami sunkiųjų metalų jonai (2.8 lent.).

2.8 lentelė. Sunkiųjų metalų koncentracijos pokyčiai A1 sistemos skystojoje terpėje, esant skirtingai izoterminio išlaikymo trukmei

Izoterminio išlaikymo trukmė, h	Cu ²⁺	Pb ²⁺	Zn ²⁺	Mn ²⁺	P ⁵⁺
	Skystojoje terpėje, mg/l				
2	1,080	0,183	0,084	0,0011	0,190
4	0,08	0,018	0,071	0,0010	0,033
24	0,072	0,016	0,053	0,0010	0,036
72	0,068	0,010	0,045	<0,0001	0,035

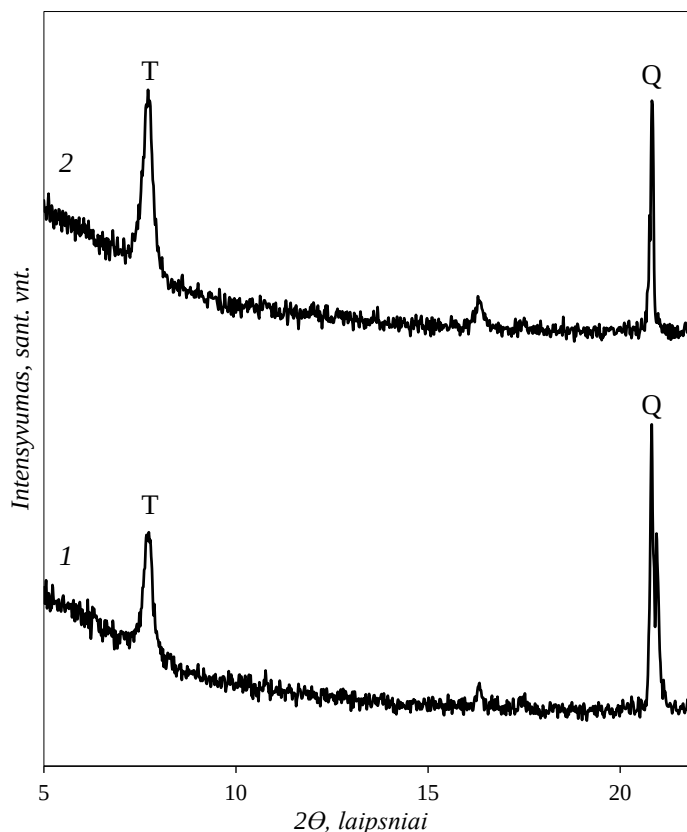
Siekiant įvertinti, koks absoliutinis sunkiųjų metalų kiekis yra atpalaiduojamas iš pradinės žaliavos (biomasės lakiųjų pelenų), skystojoje terpėje išmatuotos koncentracijos buvo perskaičiuotos į oksidų kiekį (2.9 lent.). Gauti skaičiavimai parodė, kad biomasės lakiuosiuose pelenuose esančių sunkiųjų metalų oksidai yra labai stabilūs ir praktiškai netirpūs, nes didžiausias disociavusio vario oksido kiekis yra 13,5 ppm, kai jo kiekis biomasės lakiuosiuose pelenuose yra 200 ppm (0,2 masės %) (2.9 lent.).

2.9 lentelė. A1 sistemos skystojoje terpėje disociavusių oksidų kiekis, esant skirtingai izoterminio išlaikymo trukmei

Izoterminio išlaikymo trukmė, h	CuO	PbO	ZnO	MnO	P ₂ O ₅
	ppm				
2	13,5	1,971	1,047	0,014	4,351
4	1,0	0,194	0,885	0,013	0,756
24	0,9	0,172	0,660	0,013	0,825
72	0,85	0,108	0,561	0,001	0,802

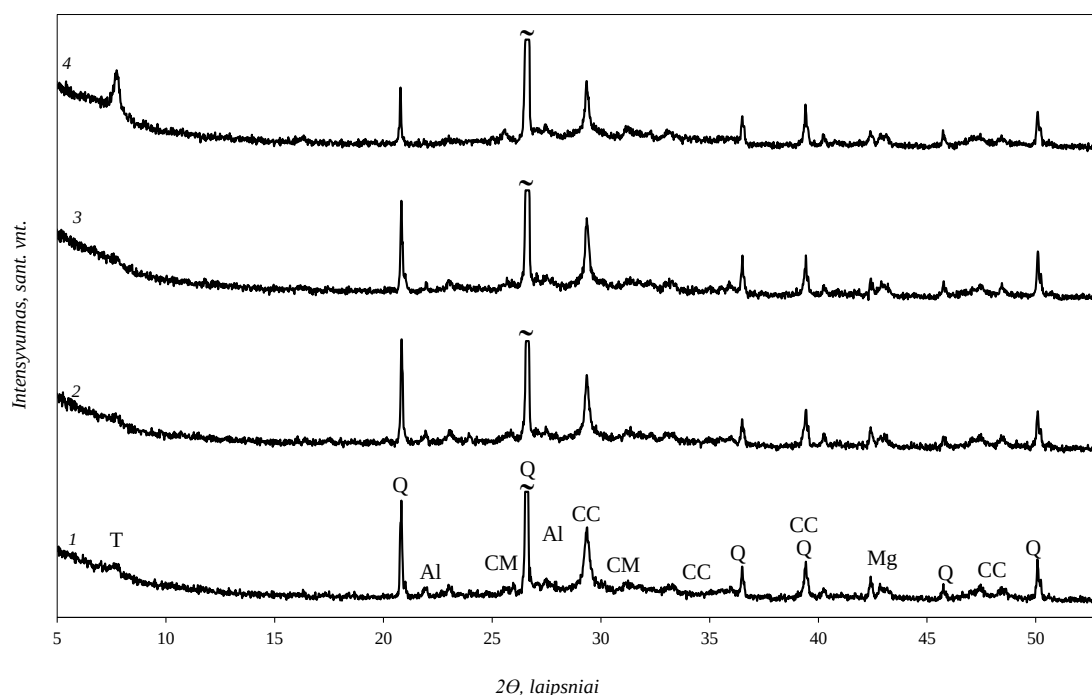
Siekiant įvertinti malimo įtaką biomasės lakiųjų pelenų reakcingumui, formuojant kalcio hidrosilikatus izoterminėmis sąlygomis, buvo atlikta hidroterminė sintezė naudojant smulkiausiai maltus biomasės lakiuosius pelenus (bandinys A2, 2.2 lent.). Nustatyta, kad A2 bandinyje po 2 h izoterminio išlaikymo vykstantys sintezės procesai yra analogiški kaip ir prieš tai tirtame (A1) (2.15 pav., 1 kr.), nes RSDA kreivėje identifikuojamas tas pats susidaręs naujadaras – tobermoritas (2.15 pav., 2 kr.). Reikia paminėti, kad pradinio mišinio smulkumas turi neženkliai įtaką KHS kristalizacijos

procesui, nes, nepaisant pagrindinės tobermorito smailės intensyvumo padidėjimo beveik du kartus, kvarco difrakcinės smailės intensyvumas sumažėja tik apie 10 procentų. Šis faktas rodo, kad produktuose iš smulkiausio (A2) bandinio didėja tobermorito kristališkumas, o ne jo kiekis.



2.15 pav. Sintezės produktų RSDA kreivės iš skirtingo smulkumo biomasės lakiųjų pelenų po izoterminio išlaikymo 200 °C temperatūroje 2 h: A1 –1 kr., A2 – 2 kr. Čia Q – kvarcas; T – tobermoritas

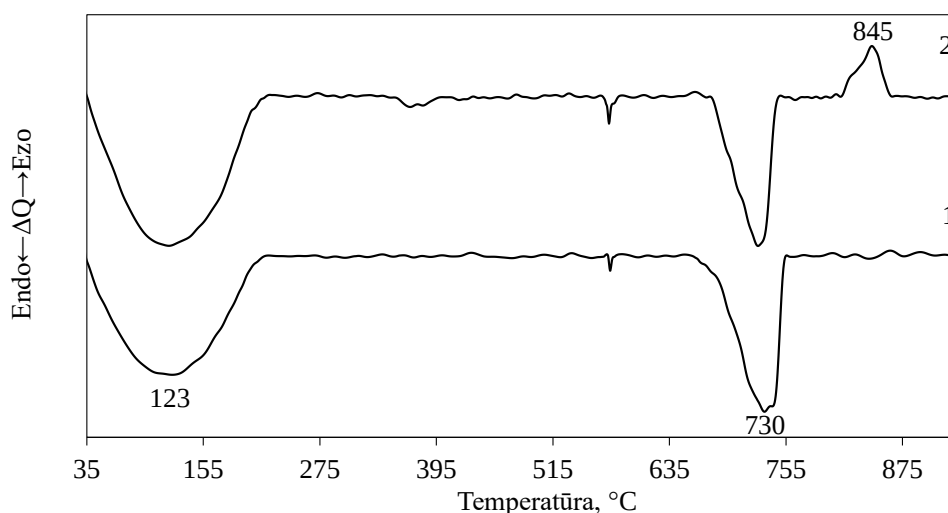
Sekančiame tyrimų etape buvo ištirta pradinės žaliavos biomasės lakiųjų pelenų plovimo įtaka KHS susidarymui hidroterminės sintezės sąlygomis. Šiam tikslui buvo naudoti 1 min malti ir po to plauti ($V/K=5$) biomasės lakieji pelenai (A3, 2.2. lent.). Gauti rezultatai parodė, kad biomasės lakiųjų pelenų plovimas stabdo tobermorito kristalizacijos procesą, nes po 2 h izoterminio išlaikymo sintezės produktuose buvo aptikti tik minėtam junginiui būdingų difrakcinių smailių pėdsakai bei beveik nepakitęs būdingos kvarcui smailės intensyvumas (2.16 pav., 1 kr.). Pailginus sintezės trukmę nuo 4 h iki 24 h, RSDA kreivėse stebimas difrakcijos smailių intensyvumas išliko nepakitęs, lyginant su bandiniais po 2 h izoterminio išlaikymo (2.16 pav., 1–3 kr.). Nustatyta, kad tik ženklus izoterminio išlaikymo trukmės ilginimas (net iki 72 h) turi dalinai teigiamą įtaką tobermorito susidarymui, nes pastebimas šiam junginiui būdingų smailių intensyvumo neženklaus padidėjimas (2.16 pav., 4 kr.). Taip pat RSDA kreivėje stebimos mažesnio intensyvumo kvarcui būdingos smailės. Pažymėtina, kad pradiniam mišinyje esančių kristalinių junginių difrakcinių maksimumų intensyvumas išliko toks pat visomis tirtomis eksperimento sąlygomis.



2.16 pav. Sintezės produktų, gautų iš biomasės lakiųjų pelenų A3, RSDA kreivės po izoterminio išlaikymo 200 °C temperatūroje, kai trukmė, h: 1 kr. – 2; 2 kr. – 4; 3 kr. – 24; 4 kr. – 72. Čia Q – kvarcas; T – tobermoritas; Mg – magnio oksidas; Al – aliuminio fosfatas (AlPO_4); CC – kalcitas; CM – akermanitas ($\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$)

VTa rezultatai patvirtino, kad tobermorito ir kitų KHS susidarymas plautuose bandiniuose vyksta ženkliai lėčiau nei neplautuose. Pirmojo terminio efekto, būdingo struktūrinio vandens pašalinimui iš sintezės produktų, metu (~123 °C temperatūroje) proceso šiluma proporcingai didėja nuo 144,2 J/g iki 179,0 J/g ilgėjant sintezės trukmei, tačiau tiek proceso šiluma, tiek masės nuostoliai šio virsmo metu (2.17 pav., 2.10 lent.) yra mažesni nei A1 produktuose. Pagal TGA duomenis buvo apskaičiuotas kalcio karbonato kiekis sintezės produktuose, kurio kiekis yra didesnis nei A1 sintezės produktuose (visomis tirtomis sąlygomis), nes ilginant izoterminio išlaikymo trukmę masės nuostoliai A3 sistemoje mažėja nuo 4,14 % (perskaičiavus į CaCO_3 kiekį – 9,4 %) iki 3,05 % (perskaičiavus į CaCO_3 kiekį – 6,9 %) (2.10 lent.).

A3 sistemoje gautų sintezės produktų po 2 h izoterminio išlaikymo trukmės DSK kreivėje taip pat neidentifikuotas egzoterminis efektas 820–900 °C temperatūros intervale, būdingas C-S-H (I) ir/arba C-S-H (II) perkristalizavimui į kalcio silikatus. Šis faktas patvirtina, kad po 2 val. sintezės trukmės minėti KHS nesusidaro. Ilginant izoterminio išlaikymo trukmę iki 4–72 h, minėtas teminis virsmas jau yra identifikuojamas sintezės produktuose, o proceso šiluma tendencingai didėja nuo 5,61 J/g iki 21,65 J/g. Nustatyta, kad šio egzoterminio efekto virsmo maksimali temperatūra beveik nekinta (~841–844 °C), ilginant izoterminio išlaikymo trukmę. Šie gauti rezultatai leidžia teigti, kad po 4 h sintezės produktuose pradeda formotis pusiau kristalinis C-S-H (I), kurio kiekis, ilgėjant sintezės trukmei, didėja.



2.17 pav. Sintezės produktų, gautų iš biomasės lakiųjų pelenų A3, DSK kreivės po izoterminio išlaikymo 200 °C temperatūroje, kai trukmė, h: 1 kr. – 2; 2 kr. – 72

2.10 lentelė. Sintezės produktų, gautų iš biomasės lakiųjų pelenų A3, terminių efektų duomenys

Izoterminio išlaikymo trukmė, h	Terminių efektų temperatūriniai intervalai, °C					
	30–200 °C		650–750 °C		820–900 °C	
	TG, %	DSK, J/g	TG, %	DSK, J/g	TG, %	DSK, J/g
2	0,51	-144,2	4,14	-131,1	-	-
4	1,46	-174,7	3,54	-120,4	0,0003	5,61
24	1,82	-176,3	3,31	-101,3	0,026	10,2
72	2,24	-179,01	3,05	-87,56	0,045	21,65

Atlikta skystosios terpės analizė parodė (2.11 lent.), kad, kaip ir neplautų pelenų atveju, didžiausia koncentracija nustatyta vario jonų, kurių kiekis po 2 valandų sintezės yra 0,702 mg Cu²⁺/L, tačiau ši vertė yra mažesnė nei neplautame bandinyje. Kitų sunkiųjų metalų jonų vertės taip pat yra artimos neplautų bandinių. Pastebimas skirtumas nuo A1 sistemos, kad ilginant izoterminio išlaikymo trukmę, pavienių sunkiųjų metalų kiekis skystojoje terpėje beveik nekinta. Šis skirtumas gali būti paaiškinamas beveik nedidėjančiu KHS kiekiu, ilginant izoterminio išlaikymo trukmę A3 sistemoje.

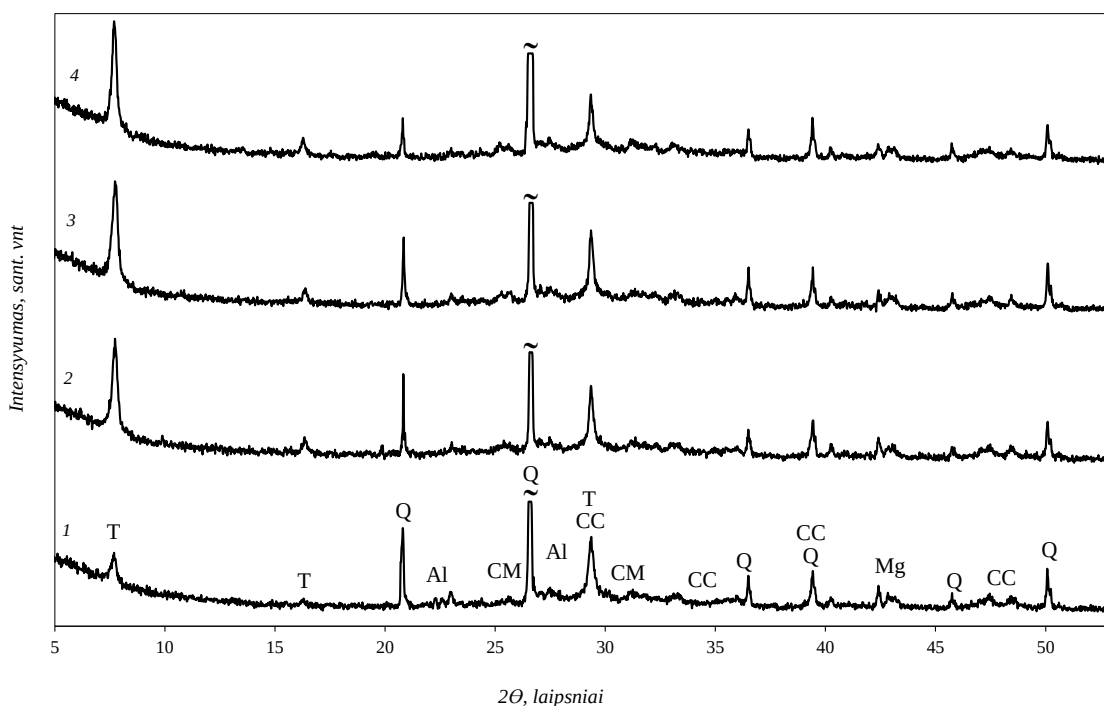
2.11 lentelė. Sunkiųjų metalų koncentracijos pokyčiai A3 sistemos skystojoje terpėje, esant skirtingai izoterminio išlaikymo trukmei

Izoterminio išlaikymo trukmė, h	Cu ²⁺	Pb ²⁺	Zn ²⁺	Mn ²⁺	P ⁵⁺
	Skystoje terpėje, mg/l				
2	0,702	0,072	0,040	0,0010	0,189
4	0,401	0,025	0,040	0,0015	0,177
24	0,380	0,022	0,039	0,0022	0,169
72	0,337	0,017	0,039	0,004	0,161

Apibendrinant gautus rezultatus galima teigti, kad pradinė biomasės lakiųjų pelenų žaliava be papildomo plovimo yra tinkama KHS sintezei, tačiau pradinės žaliavos C/S molinis santykis yra mažesnis (C/S=0,67) nei susidarantys sintezės produktai: tobermoritas (C/S=0,83) bei C-S-H (I)

(C/S=0,83–1,3) ir/arba C-S-H (II) (C/S=1,3–2). Todėl sekančiame tyrimu etape buvo paruoštas mišinys, kuriame prie pradinės biomasės lakiųjų pelenų žaliavos (A1) pridėta CaO ir kurio bendras C/S molinis santykis yra 0,83 (mišinys A4).

Nustatyta, kad pradinio mišinio C/S molinio santykio padidėjimas iki 0,83 turi įtakos KHS kristalizacijos procesui, lyginant su mažesnio baziškumo sistema (2.18 pav.). Po 2 h izoterminio išlaikymo RSDA kreivėje stebimi mažesnio intensyvumo tobermoritui būdingi maksimumai (2.18 pav., 1 kr.), tačiau 120 °C temperatūroje esančio endoterminio efekto šiluma (172 J/g) ir masės nuostoliai (1,97 %) yra neženkiai didesni, nei A1 sistemoje (2.12 lent.). Šis faktas patvirtina, kad sintezės pradžioje (2 h) susidarančiuose produktuose vyrauja mažiau kristaliniai KHS, kurių egzistavimą (C-S-H (I) ir/arba C-S-H (II)) taip pat patvirtina egzoterminis virsmas 820–900 °C temperatūros intervale.

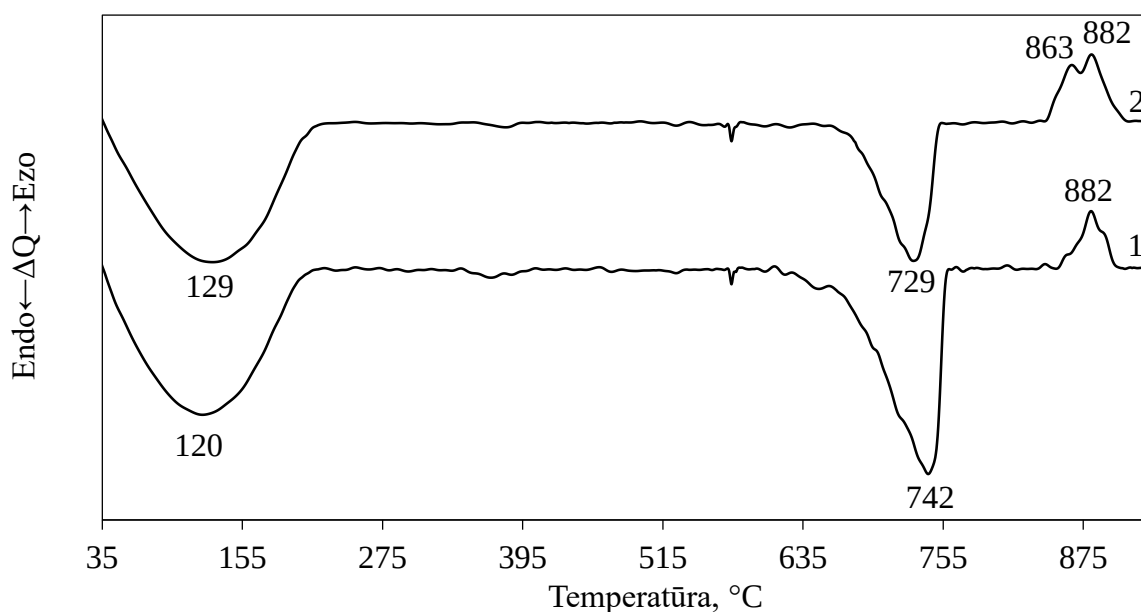


2.18 pav. Mišinio A4 sintezės produktų RSDA kreivės po izoterminio išlaikymo 200 °C temperatūroje, kai trukmė, h: 1 kr. – 2; 2 kr. – 4; 3 kr. – 24; 4 kr. – 72. Čia Q – kvarcas; T – tobermoritas; Mg – magnio oksidas; Al – aliuminio fosfatas (AlPO₄); CC – kalcitas; CM – akermanitas (Ca₂MgSi₂O₇)

2.12 lentelė. A4 mišinio sintezės produktų terminių efektų duomenys

Izoterminio išlaikymo trukmė, h	Terminių efektų temperatūriniai intervalai, °C					
	30–200 °C		650–750 °C		820–900 °C	
	TG, %	DSK, J/g	TG, %	DSK, J/g	TG, %	DSK, J/g
2	1,97	-172,9	5,40	-194,8	0,03	23,31
4	2,02	-160,2	4,81	-180,05	0,02	35,29
24	2,52	-172,4	3,72	-149,34	0,04	39,90
72	2,88	-189,5	3,37	-104,8	0,04	41,51

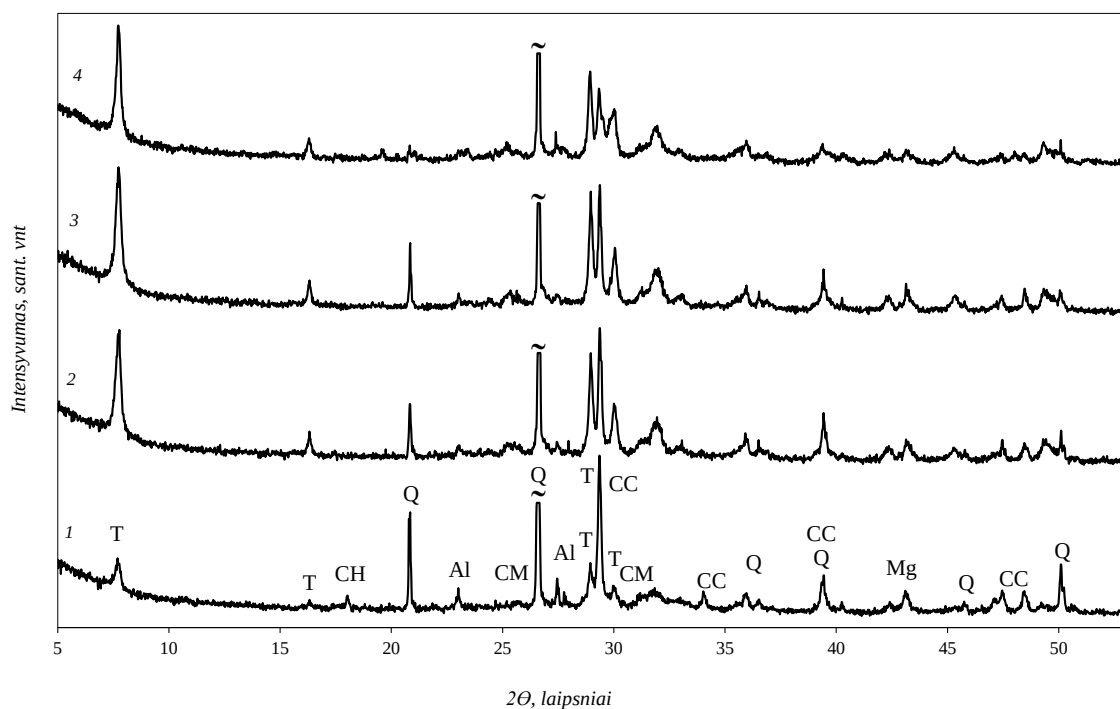
Kitas svarbus parametras, kuris gali patvirtinti, kad proceso pradžioje CaO dalyvauja KHS susidarymo procese, yra kalcio karbonato kiekis: siekiant gauti pradinį mišinį, kurio C/S molinis santykis būtų 0,83, į pelenus buvo įmaišytas 6,3 masės % CaO kiekis (apskaičiuotas nuo bendro pradinio pelenų kiekio), t. y. visoje sistemoje buvo 6 procentai CaO. Taigi, jeigu hidroterminės sintezės metu papildomas CaO nedalyvauja KHS reakcijoje, jis hidratuojasi ir/arba karbonizuoja (dėl ore esančio CO₂ tarpusavio sąveikos). DSK/TGA duomenys parodė, kad portlandito skilimui būdingas efektas neidentifikuotas (2.19 pav.), o kalcio karbonato skilimui būdingi masės nuostoliai yra 5,4 % (perskaičiavus į CaCO₃ kiekį – 12,27 %). Minėta vertė yra net 2 kartus mažesnė nei maksimalus galintis susidaryti kalcio karbonato kiekis, pilnai karbonizuojantis visam į pradinį mišinį įdėtam CaO. Taigi gauti duomenys parodė, kad jau proceso pradžioje papildomai įdėtas CaO dalyvauja KHS kristalizacijos procesuose.



2.19 pav. Mišinio A4 sintezės produktų DSK kreivės, kai trukmė, h: 1 kr. – 2; 2 kr. – 72

Ilginant izoterminio išlaikymo trukmę, stebimas tolimesnis tobermorito kristalizacijos procesas, kurio metu didėja tobermoritui būdingų difrakcinių maksimumų intensyvumas bei mažėja kvarco smailių intensyvumas. Adsorbcinio ir struktūrinio vandens pašalinimo proceso šiluma taip pat proporcingai didėja nuo 173 J/g iki 189 J/g, kaip ir masės nuostoliai nuo 1,97 % iki 2,88 % (2.12 lent.). Visos minėtos vertės yra didesnės nei A1 sistemoje. Tuo pačiu sintezės trukmės ilgėjimas turi teigiamą įtaką kalcio karbonato sureagavimui bei C-S-H (I) ir/arba C-S-H (II) kristalizacijos procesui, nes po 72 h, kalcio karbonato skilimui būdingi masės nuostoliai yra tik 3,37 % (perskaičiavus į CaCO₃ kiekį – 7,6 %), o kalcio silikatų susidarymui būdinga šiluma yra ~42 J/g.

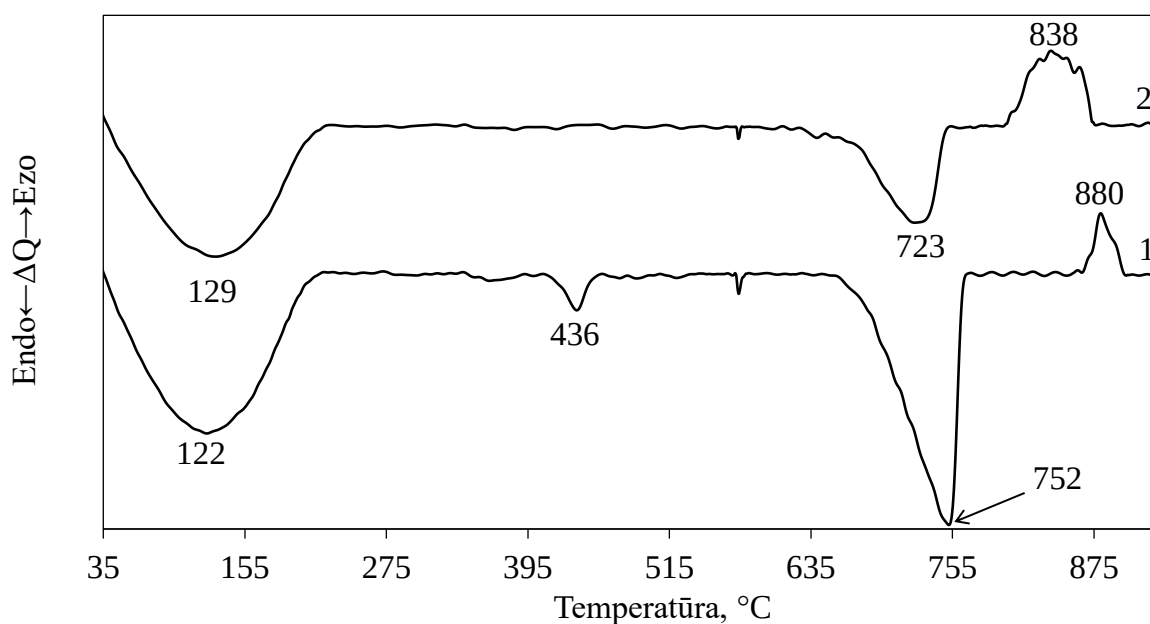
Taigi pradinio mišinio baziškumo padidinimas turi teigiamos įtakos KHS kristalizacijai. Todėl nuspręsta pradinio mišinio baziškumą padidinti dar daugiau, kad bendras molinis santykis C/S būtų lygus 1,0 (mišinys A5, 2.2 lent.).



2.20 pav. Mišinio A5 sintezės produktų RSDA kreivės, kai trukmė, h: 1 kr. – 2; 2 kr. – 4; 3 kr. – 24; 4 kr. – 72. Čia Q – kvarcas; T – tobermoritas; Mg – magnio oksidas; Al – aliuminio fosfatas (AlPO_4); CC – kalcitas; CM – akermanitas ($\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$); CH – portlanditas

Šioje sistemoje sintezės pradžioje (2 h) vyrauja tokie pat junginiai, kaip ir A4 sistemoje, bei identifikuojami portlandito pėdsakai (2.20 pav., 1 kr.). Šio junginio egzistavimą patvirtina DSK stebimas endoterminis efektas, kuris būdingas portlandito skilimui (2.21 pav., 1 kr.). Pagal TGA analizės rezultatus apskaičiuotas portlandito kiekis yra 1,2 %. Ištirta, kad jau po 4 h izoterminio išlaikymo portlanditas pilnai sureaguoja (2.13 pav.), taip pat mažėja nesureagavusio kalcio karbonato kiekis.

Didėjančio KHS kiekis patvirtinamas RSDA kreivėse augančiu tobermorito difrakcinių maksimumų intensyvumu, didėjančiais pirmo endoterminio efekto masės nuostoliais ir didėjančia egzoterminio proceso šilumos verte ilgėjant sintezės trukmei.



2.21 pav. A5 mišinio sintezės produktų DSK kreivės, kai trukmė, h: 1 kr. – 2; 2 kr. – 72

2.13 lentelė. Mišinio A5 sintezės produktų terminių efektų duomenys

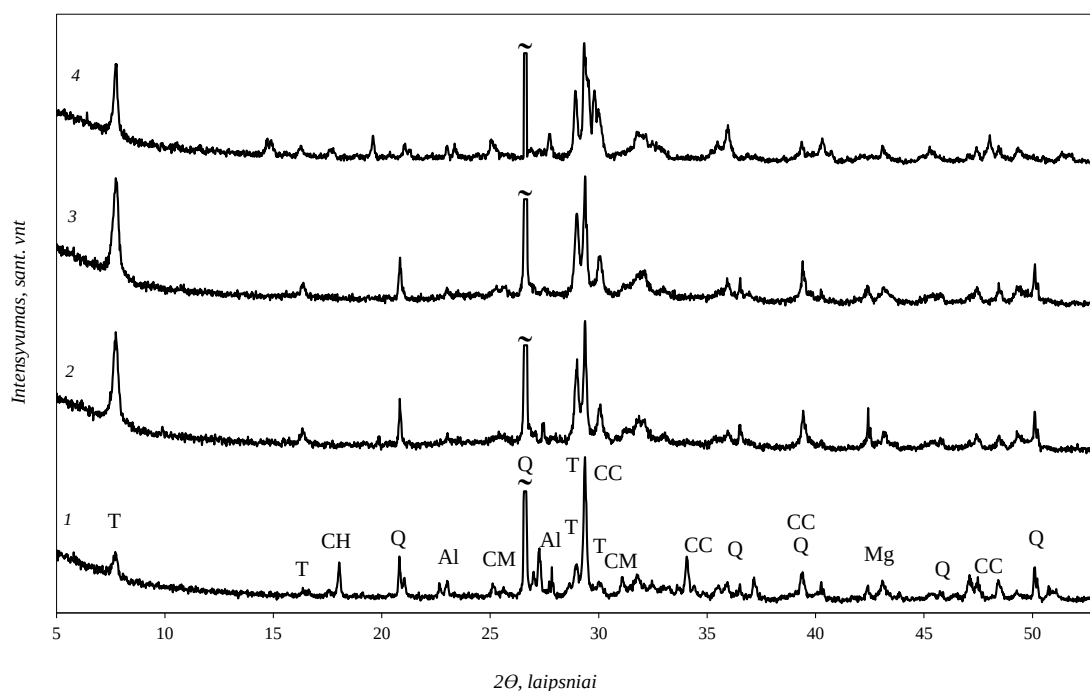
Izoterminio išlaikymo trukmė, h	Terminių efektų temperatūriniai intervalai, °C							
	30–200 °C		400–500 °C		650–750 °C		820–900 °C	
	TG, %	DSK, J/g	TG, %	DSK, J/g	TG, %	DSK, J/g	TG, %	DSK, J/g
2	1,43	-198,2	0,29	-12,1	6,82	-203,9	0,02	18,97
4	2,2	-180,9	-	-	5,91	-180,3	0,02	24,55
24	3,12	-175,3	-	-	4,58	-132,92	0,01	30,10
72	3,20	-170,2	-	-	2,88	-87,88	0,02	62,14

Beveik visas papildomai įdėtas CaO pilnai sureaguoja, nes po 72 h sintezės, kalcio karbonato skilimui būdingi masės nuostoliai yra tik 2,88 % (perskaičiavus į CaCO₃ kiekį – 6,5 %), ir šis kiekis yra tik 0,6 procentais (CaCO₃) didesnis nei grynoje sistemoje A1.

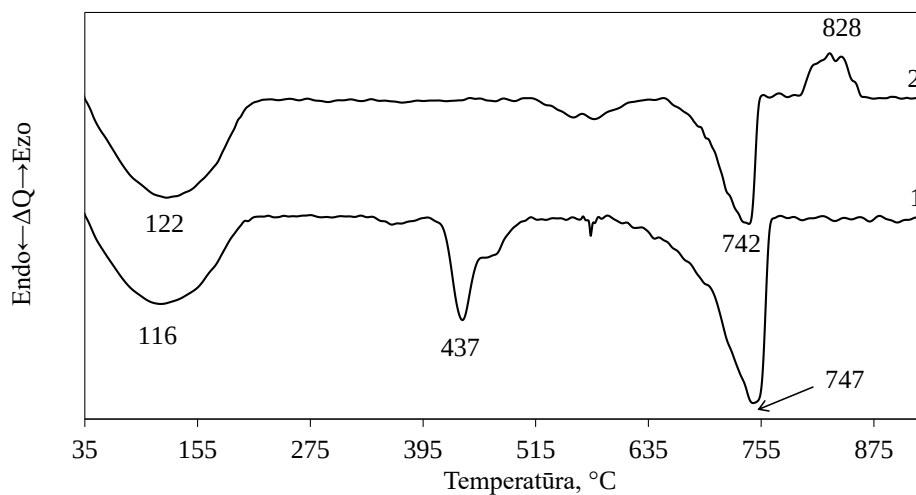
Sekančiame tyrimų etape pasirinkta padidinti C/S santykį mišinyje iki 1,50 (mišinys A6, 2.2 lent.). Iširta, kad padidinus pradinio mišinio C/S molinio santykį iki 1,50 ir jį 2 h hidrotermiškai apdorojus 200 °C temperatūroje susidaro tik tobermorito pėdsakai (2.22 pav., 1 kr.), o DSK kreivėje (2.23 pav., 1 kr.) nėra identifikuojamas 820–900 °C temperatūros intervale egzoterminis virsmas, būdingas C-S-H (I) ir/arba C-S-H (II)) persikristalizavimui.

Taip pat sintezės pradžioje (2 h) identifikuotas ženklus nesureagavusios papildomos CaO žaliavos sudėtyje turinčių junginių kiekis: 6,8 % portlandito ir 16,05 % kalcio karbonato (apskaičiuota iš TGA duomenų) (2.14 lent.). Ilginant sintezės trukmę iki 72 h didėja tobermoritui būdingų difrakcinių maksimumų intensyvumas ir formuojasi pusiau kristaliniai KHS (C-S-H (I) ir/arba C-S-H (II)) (2.23 pav., 2 kr., 2.14 lent.).

Iširta, kad po 4 h pilnai sureaguoja portlanditas, o po 72 h kalcio karbonato kiekis sumažėja net iki 8,4 % (apskaičiuotas pagal TGA duomenis) (2.14 lent.).



2.22 pav. Mišinio A6 sintezės produktų RSDA kreivės po izoterminio išlaikymo 200 °C temperatūroje, kai trukmė, h: 1 kr. – 2; 2 kr. – 4; 3 kr. – 24; 4 kr. – 72. Čia: Q – kvarcas; T – tobermoritas; Mg – magnio oksidas; Al – aliuminio fosfatas (AlPO_4); CC – kalcitas; CM – akermanitas ($\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$); CH – portlanditas



2.23 pav. Mišinio A6 sintezės produktų DSK kreivės po izoterminio išlaikymo 200 °C temperatūroje, kai trukmė, h: 1 kr. – 2; 2 kr. – 72

2.14 lentelė. Mišinio A6 sintezės produktų terminių efektų duomenys

Izoterminio išlaikymo trukmė, h	Terminių efektų temperatūriniai intervalai, °C							
	30–200 °C		400–500 °C		650–750 °C		820–900 °C	
	TG, %	DSK, J/g	TG, %	DSK, J/g	TG, %	DSK, J/g	TG, %	DSK, J/g
2	1,1	-129,4	1,66	-81,81	7,06	-246,3	-	-
72	2,2	-160,1	-	-	3,71	-122,43	0,025	38,52

Apibendrinant šios dalies tyrimų rezultatus, galima teigti, kad trumpiausiai malti (1 min) biomasės lakieji pelenai yra tinkama žaliava KHS sintezei, o tolimesnis pradinės žaliavos malimas/smulkinimas beveik neturi įtakos šiam procesui. Tačiau biomasės lakiųjų pelenų plovimas stabdo tobermorito ir kitų KHS kristalizacijos procesus. C/S molinio santykio padidėjimas iki 1,0 pridėjant CaO sintezės pradžioje tik dalinai dalyvauja KHS susidaryme, tačiau ilginant izoterminio išlaikymo trukmę, jis skatina KHS susidarymą.

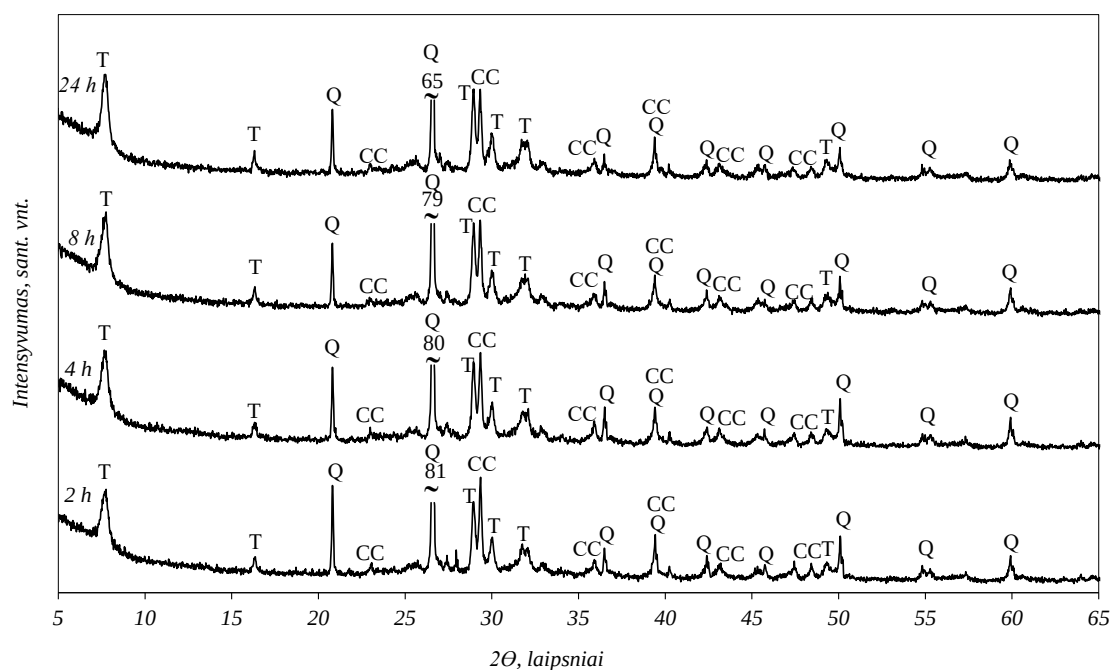
2.3.5. Hidroterminė sintezė iš pelenų, kurių C/S yra lygus 1,0, ir pelenų mišinių, kurių C/S santykis yra lygus 1,0 ir 1,5

Buvo atlikta trijų bandinių hidroterminė sintezė, kurių izoterminio išlaikymo trukmė 200 °C temperatūroje buvo 2, 4, 8 ir 24 val. 2.15 lentelėje pateikiama šių medžiagų abreviatūra.

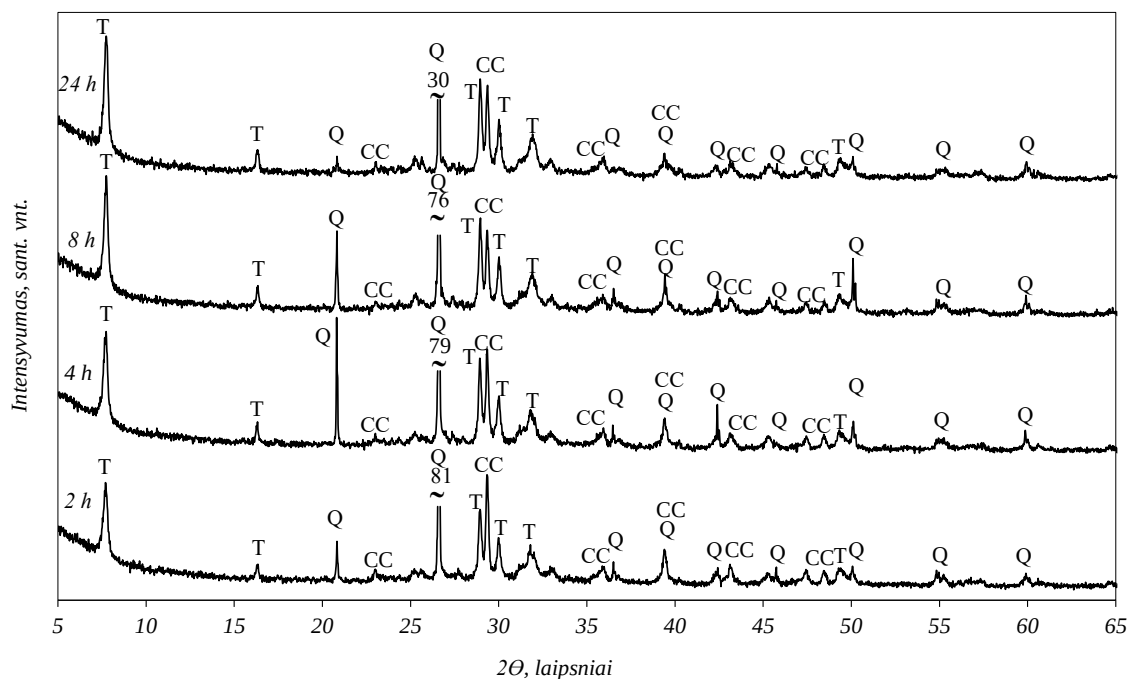
2.15 lentelė. Bandinių abreviatūra

Bandinys	Abreviatūra	C/S santykis
Lakieji pelenai iš bendrosios dujų valymo sistemos (Ib pelenai 1.1.2 lent.)	S1	1,02
Lakiųjų pelenų mišinys iš bendrosios dujų valymo sistemos ir el. filtrų (Vb ir IIe pelenai 1.1.2 lent.)	AR1	1
Lakiųjų pelenų mišinys iš bendrosios dujų valymo sistemos ir el. filtrų (Vb ir IIe pelenai 1.1.2 lent.)	AR1.5	1,5

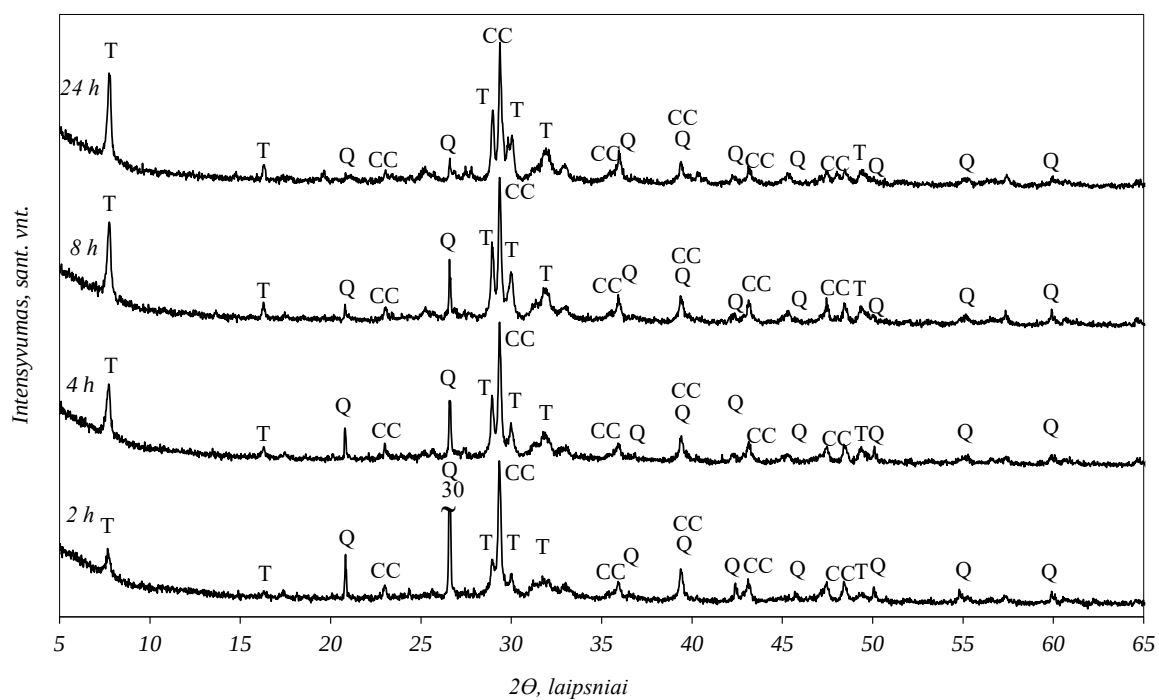
Nustatyta, kad po 2 valandų hidroterminio apdorojimo visuose pelenų mėginiuose susiformavo tobermoritas (2.24–2.26 pav.). Prailginus sintezės trukmę iki 4, 8 ir 24 valandų, tobermorito difrakcijos smailių intensyvumai padidėjo tik nežymiai (2.24–2.26 pav., 2–4 kr.). O kvarco charakteringų difrakcijos maksimumų intensyvumai šiek tiek mažėjo. Svarbu pažymėti, kad tik vienas žaliavos (pelenų) kristalinis junginys – kalcio karbonatas – liko sintezės produktuose visomis eksperimento sąlygomis. Tai rodo, kad pelenų hidroterminio apdorojimo rezultate gaunamas produktas, sudarytas tik iš kvarco, kalcito ir kalcio hidrosilikatų (tobermorito).



2.24 pav. Skirtingą trukmę hidrotermiškai apdorotų biokuro lakiųjų pelenų mėginio S1 RSDA kreivės.
Indeksai: Q – kvarcas; CC – kalcitas; T – tobermoritas

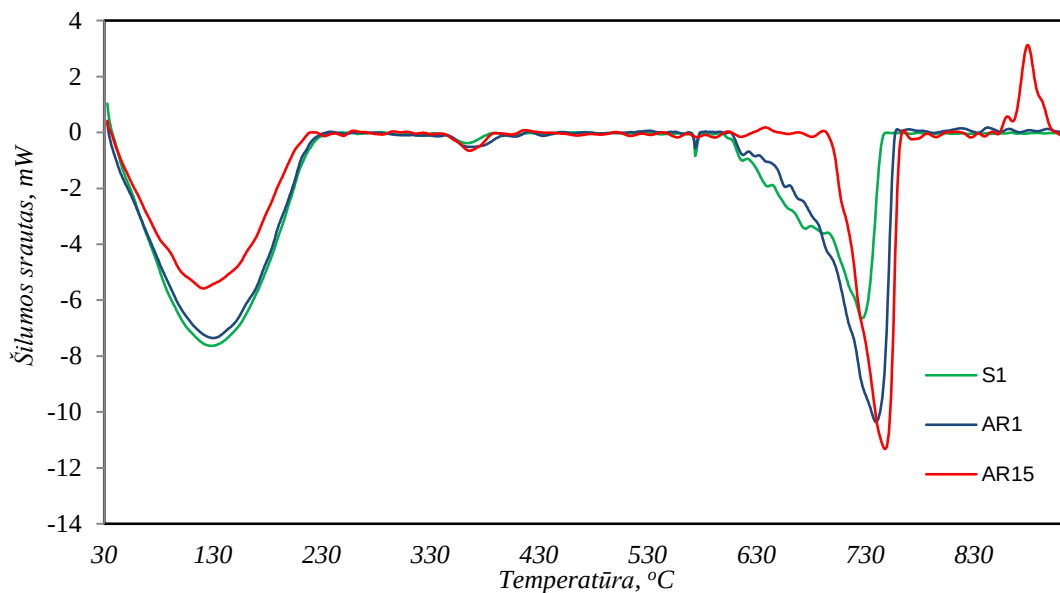


2.25 pav. Skirtingą trukmę hidrotermiškai apdorotų biokuro lakiųjų pelenų mėginio AR1 RSDA kreivės.
Indeksai: Q – kvarcas; CC – kalcitas; T – tobermoritas

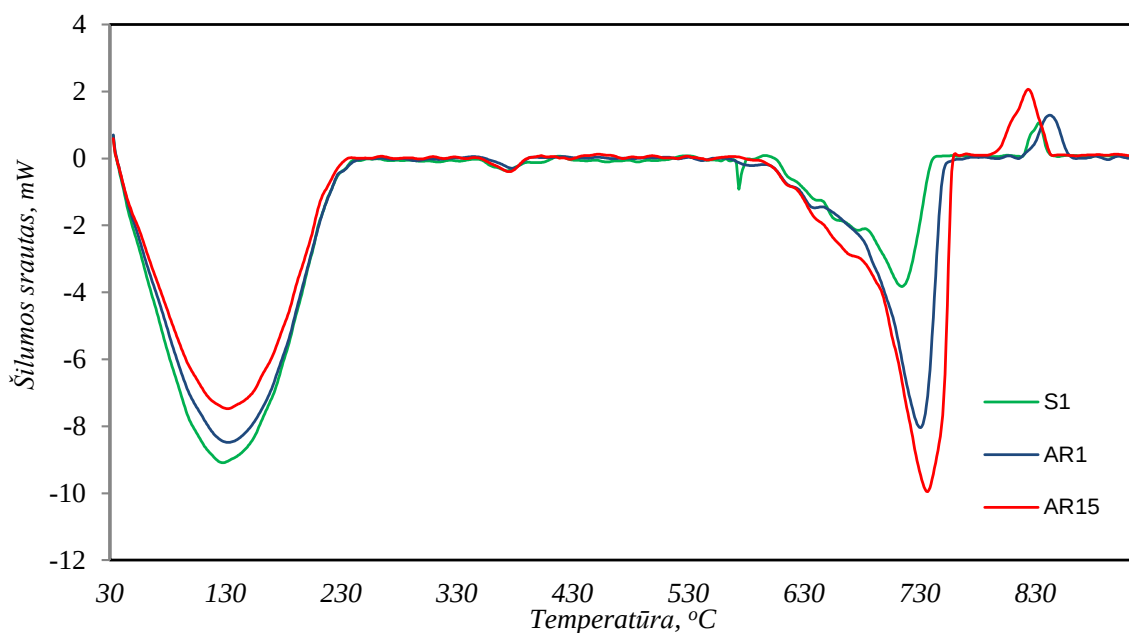


2.26 pav. Skirtingą trukmę hidrotermiškai apdorotų biokuro lakiųjų pelenų mėginio AR1.5 RSDA kreivės. Indeksai: Q – kvarcas; CC – kalcitas; T – tobermoritas

Šį teiginį patvirtino VTA rezultatai (2.27, 2.28 pav., 2.15 lent.).



2.27 pav. Bandinių DSK analizės kreivės po 2 h hidroterminio apdorojimo



2.28 pav. Bandinių DSK analizės kreivės po 24 h hidroterminio apdorojimo

Visuose 2 valandas hidrotermiškai apdorotų bandinių DSK kreivėse (2.27 pav.) matomos keturios endoterminės smailės. Trys smailės parodo medžiagų, identifikuotų rentgeno difrakcijos metodu, terminius virsmus. Endoterminė smailė su maksimumu 132 °C temperatūroje yra priskiriama absorbuoto/struktūrinio vandens pašalinimui iš sintezės produktų, kuri taip pat yra būdinga tobermorito daliniam skilimui [40], 573 °C smailė parodo kvarco rekristalizaciją iš alfa į beta modifikaciją, o 730 °C smailė būdinga CaCO_3 skilimui. Be šių aprašytų smailių, visų mėginių DSK kreivėse matoma kita neintensyvi endoterminė smailė 350–390 °C temperatūros diapazone. Ši smailė yra būdinga hidrogranatų skilimui [41], kurie dėl savo amorfinės formos nebuvo identifikuoti RSDA metodu.

Pagrindinis skirtumas tarp DSK kreivių pobūdžio yra egzoterminis efektas, pasireiškiantis ~ 845 °C temperatūroje, kuris pasirodo mėginio AR1.5 kreivėje. Ši smailė būdinga dalinai kristalinių arba amorfinių kalcio hidrosilikatų su mažesniu CaO/SiO_2 santykiu (C-S-H(I)) persikristalinimui į volastonitą [42]. Tai rodo, kad sintezės produktuose gali formuotis ne tik kristaliniai, bet ir amorfiniai kalcio hidrosilikatai, kurie nėra nustatomi RSDA metodu. Po 24 valandų sintezės volastonito rekristalizacijos smailė jau matoma visų mėginių DSK kreivėse (2.28 pav.). Bandinyje AR 1.5 ankstyvesnis amorfinių kalcio hidrosilikatų susidarymas gali būti susijęs su pradinių medžiagų pobūdžiu. Šis mėginys turi didžiausią kiekį lakiųjų pelenų iš el. filtrų, kurių rentgeno difrakcijos kreivėje buvo nustatyti amorfiniai junginiai.

Kadangi tikslinis sintezės produktas buvo kalcio hidrosilikatas, 2.16 lentelėje pateikti TG analizės duomenys apie visų hidrotermiškai apdorotų mėginių masės nuostolius 50–200 °C temperatūroje.

2.16 lentelė. Bandinių masės nuostolių 50–200 °C TGA duomenys po skirtingos sintezės trukmės, h

Bandinys	Sintezės trukmė, h			
	2	4	8	24
	Masės nuostoliai, %			
S1	3,51	4,05	4,20	4,14
AR1	3,97	4,53	4,60	4,66
AR1.5	2,42	3,08	3,38	3,75

Kaip matyti iš pateiktų duomenų, kalcio hidrosilikatai susidaro jau po 2 valandų hidroterminio apdorojimo. Prailginus sintezės trukmę iki 24 valandų, naujai susidariusių kalcio hidrosilikatų kiekis šiek tiek padidėja. Didžiausi masės nuostoliai kalcio hidrosilikatų skilimo metu fiksuojami mėginyje AR1, o mažiausi – mėginyje AR 1.5. Gali būti, kad C/S = 1,5 yra per didelis santykis tobermorito formavimuisi, o amorfinio C-S-H kiekis nekompensuoja mažesnio tobermorito kiekio. Kita vertus, 2 valandos yra pakankama hidroterminio apdorojimo 200 °C temperatūroje trukmė kalcio hidrosilikatų formavimuisi. Šiek tiek didesnis šių junginių kiekis, susidaręs pratęsus sintezės trukmę, neatstoja energijos sąnaudų, reikalingų sintezės procesui.

Taip pat buvo nustatyta skystosios terpės, likusios po sintezės produktų filtravimo, sudėtis. ICP-MS analizės rezultatai po 2 valandų hidroterminio apdorojimo pateikti 2.17 lentelėje.

2.17 lentelė. Komponentų koncentracija skystojoje terpėje po 2 h hidroterminio apdorojimo

Komponentas	AR1	AR1.5	S1
Koncentracija	masės %		
SO ₃	0,8	0,923	0,413
K ₂ O	1,63	1,853	4,278
Na ₂ O	0,388	0,377	0,303
CaO	0,000374	0,00143	0,00313
Koncentracija	ppm		
MgO	0,55	0,55	3,517
P ₂ O ₅	0,996	0,618	0,779
PbO	0	0,119	0,0754
TiO ₂	-	-	-
Al ₂ O ₃	18,237	90,572	0,661
SrO	0,171	0,2	0,165
CuO	1,613	0,475	0,432
ZnO	0,312	0,424	0,174
BaO	0,156	0,341	0,413
MnO	-	-	-
Fe ₂ O ₃	0,486	0,307	-
Iš viso išplauta iš pelenų, %	2,817	3,164	4,998

Kaip matyti iš lentelės duomenų, hidroterminės sintezės metu į skystąją terpę daugiausiai pereina labiausiai tirpūs komponentai – SO₃, K₂O, Na₂O ir CaO. Visų kitų komponentų, taip pat ir sunkiųjų

metalų, koncentracija skystojoje terpėje yra itin maža. Bendras pelenų hidroterminio apdorojimo metu išplautų medžiagų kiekis didžiausias yra S1 mėginyje, kuriame buvo daugiausia K_2O .

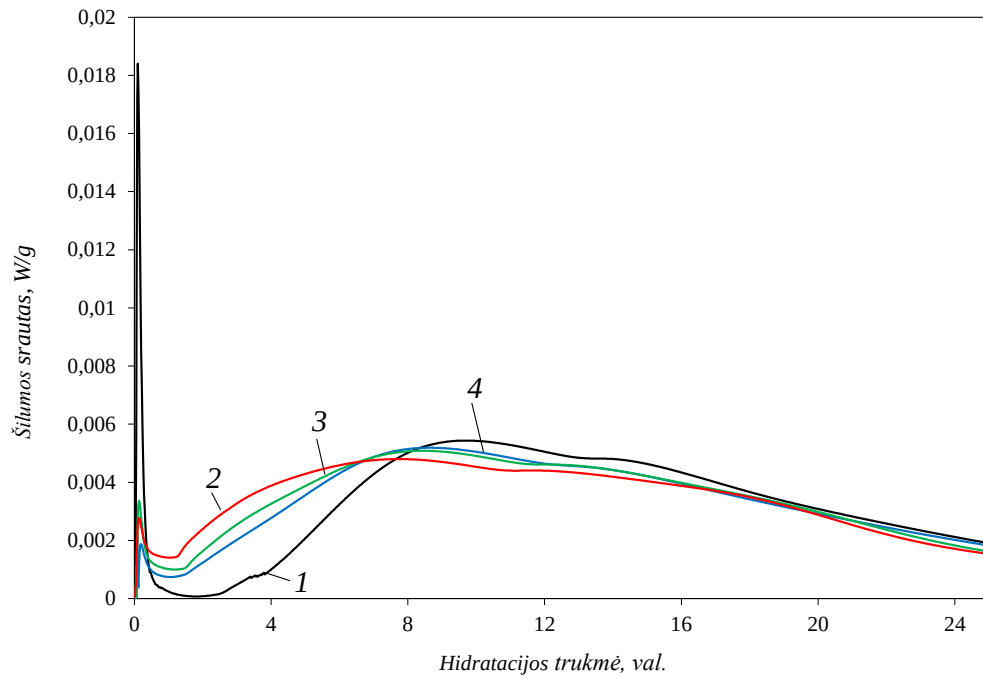
2.3.6. Susintetinto pelenų priedo įtaka cemento hidratacijai ir kietėjimui

Šiame tyrimų etape buvo nustatyta hidrotermiškai apdorotų lakiųjų pelenų iš bendrosios pelenų surinkimo sistemos įtaka cemento hidratacijai ir kietėjimui. Pradiniams tyrimams pasirinktas susintetintas mišinys A5 (2.2 lent.), kuriame prie biokuro lakiųjų pelenų papildomai buvo pridėta CaO , kad mišinio C/S molinis santykis būtų lygus 1,0. Analizuoti bandiniai kuriuose 5, 10 ir 15 % cemento kiekio buvo pakeista susintetintu priedu.

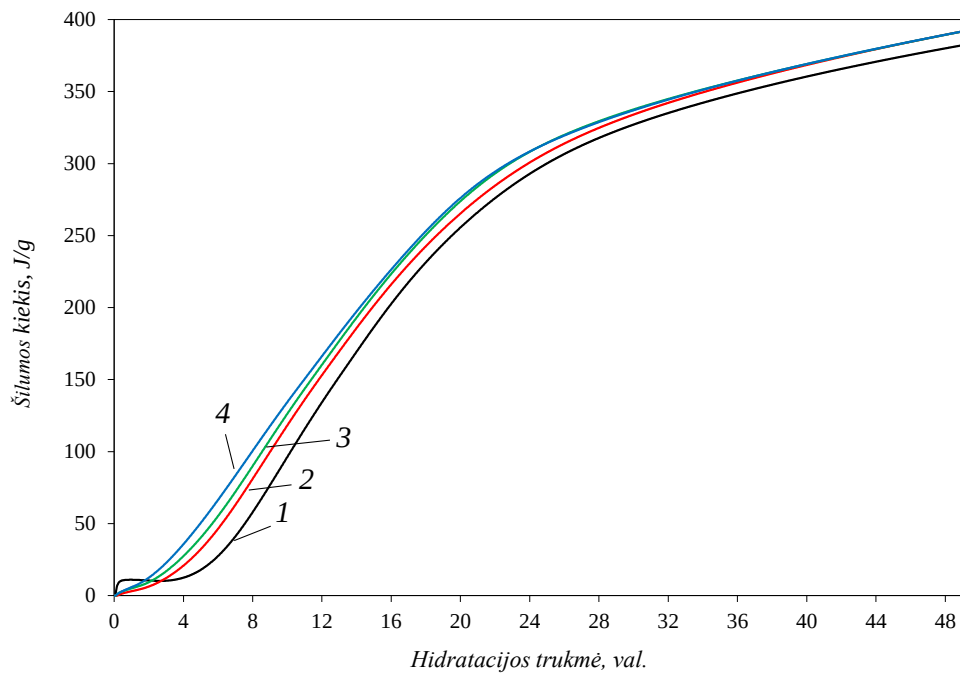
Sintetinio priedo įtakos ankstyvajai cemento hidratacijai įvertinimui buvo atlikti hidratacijos metu išsiskiriančios šilumos srauto ir kiekio matavimai (2.29, 2.30 pav.). Bandinių hidratacijos metu išsiskyrusio šilumos srauto kreivėse identifikuoti trys šilumos srauto maksimumai: pirmasis – trunkantis iki 1 val., antrasis – pasiekiamas per 6–8 val., o trečiasis (nežymus) – po ~13 val. nuo hidratacijos pradžios. Pirmojo intensyvaus šilumos išsiskyrimo metu vyksta intensyvus mineralų tirpimas; antrojo metu – C_3S hidratacija, $C-S-H$ ir CH susidarymas; trečiojo – aluminatinių junginių reakcijos (pvz., etringito, susidarymas).

Nustatyta, kad visuose bandiniuose su priedu indukcinis periodas trunka gerokai trumpiau, o antrasis šilumos srauto išsiskyrimo maksimumas pasiekiamas anksčiau nei gryno portlandcemenčio bandinyje (2.29 pav.). Nors intensyviausias antrojo šilumos srauto maksimumas identifikuotas portlandcementyje be priedų, tačiau didesnis bendras išsiskyrusios šilumos kiekis nustatytas bandiniuose su priedu (2.30 pav.). Be to, antrasis maksimumas pasiekiamas apie 8 % anksčiau lyginant su portlandcemenčio bandiniu: gryno cemento po 9 h, o su bet koku kiekiu priedo apie 8,3 h. Tai rodo, kad C_3S intensyviausia hidratacija baigiasi apie 0,7 h greičiau nei portlandcementyje. Šie duomenys rodo, kad susintetintas lakiųjų pelenų priedas spartina pradinę portlandcemenčio hidrataciją. Intensyvesnę pradinę cemento su priedais hidrataciją galima paaiškinti tuo, kad pridedami sintetinti pelenai veikia kaip cemento hidratų kristalizacijos centrai, nes jų sudėtyje jau yra portlandito, tobermorito ir kitų kristalinių junginių.

Analizuojant cemento ir cemento su priedu hidratacijos metu susidarančių kristalinių junginių sudėtį RSDA metodu nustatyta, kad visuose bandiniuose dominuoja portlanditui, etringitui ir nehidratuotiems kalcio silikatams būdingi difrakciniai atspindžiai.



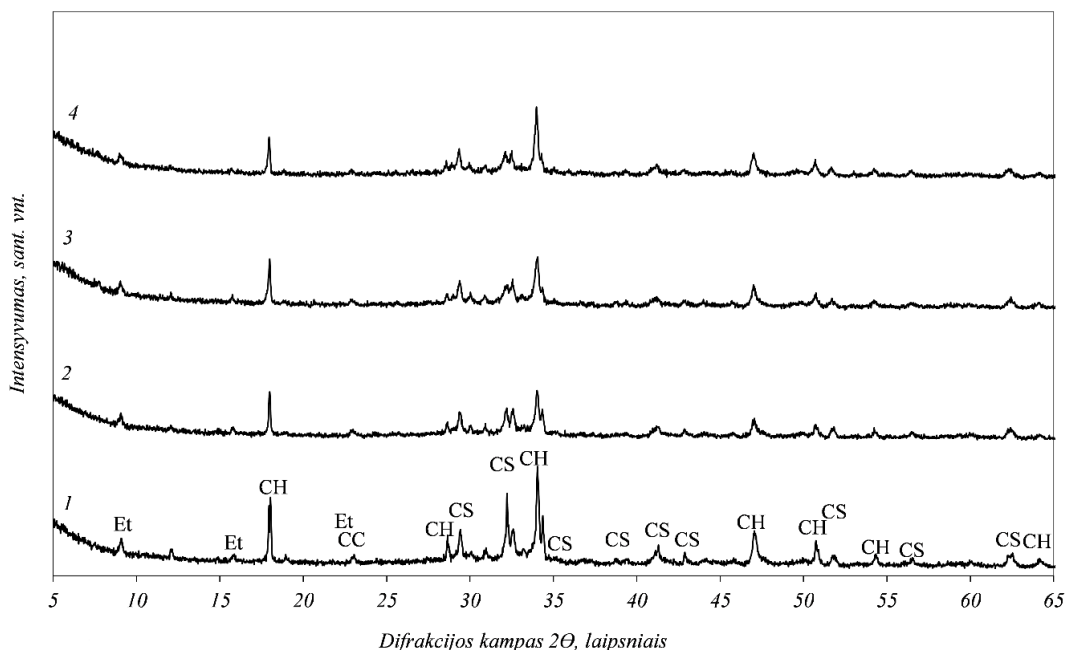
2.29 pav. Cemento hidratacijos metu išsiskyrusio šilumos srauto kreivės, kai priedo kiekis, %: 1 – 0; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 15



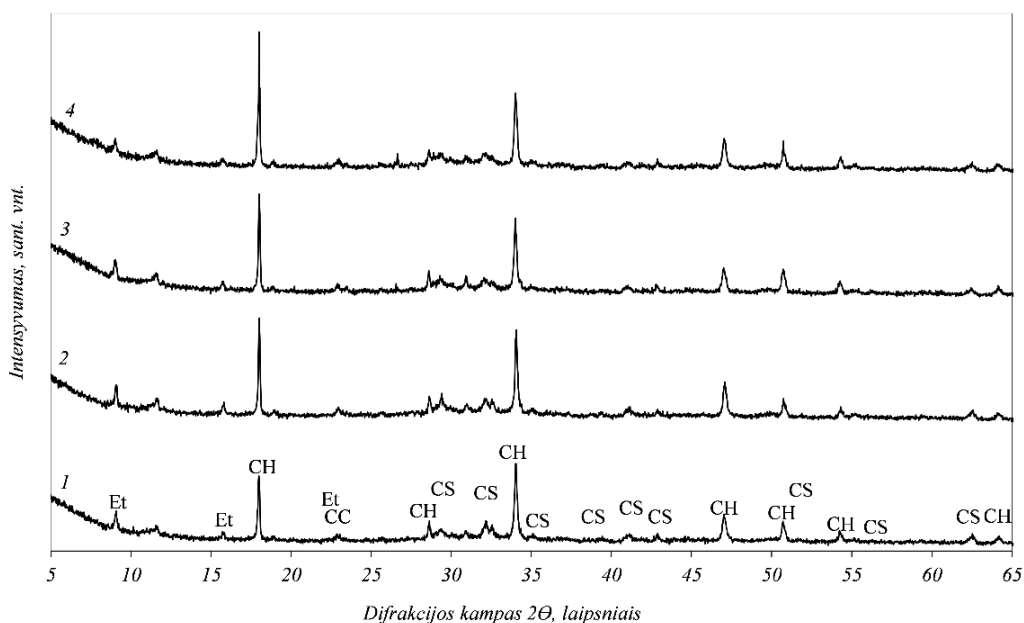
2.30 pav. Cemento hidratacijos metu išsiskyrusio šilumos kiekio kreivės, kai priedo kiekis, %: 1 – 0; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 15

Po 2 parų bandinių hidratacijos portlanditui būdingi atspindžiai yra intensyviausi bandiniuose be priedo (2.31 pav.). Tai galima paaiškinti tuo, jog nepaisant cemento hidrataciją spartinančio priedų poveikio, bandiniuose su priedu reaguoja mažesnis kalcio silikatų kiekis (praskiedimo efektas) ir

hidratacijos eigos paspartinimas nekompensuoja šio efekto poveikio. Todėl didinant priedo kiekį bandiniuose, portlandito kreivių intensyvumas proporcingai mažėja. Pažymėtina, kad po 28 parų bandinių hidratacijos jau matoma priešinga tendencija – visuose bandiniuose su priedu portlandito smailių intensyvumas yra didesnis nei portlandcemenčio bandiniuose (2.32 pav.). Tai gali būti susiję tiek su didesniu portlandito kiekiu, tiek su aukštesniu šio junginio kristališkumo laipsniu bandiniuose su priedais.

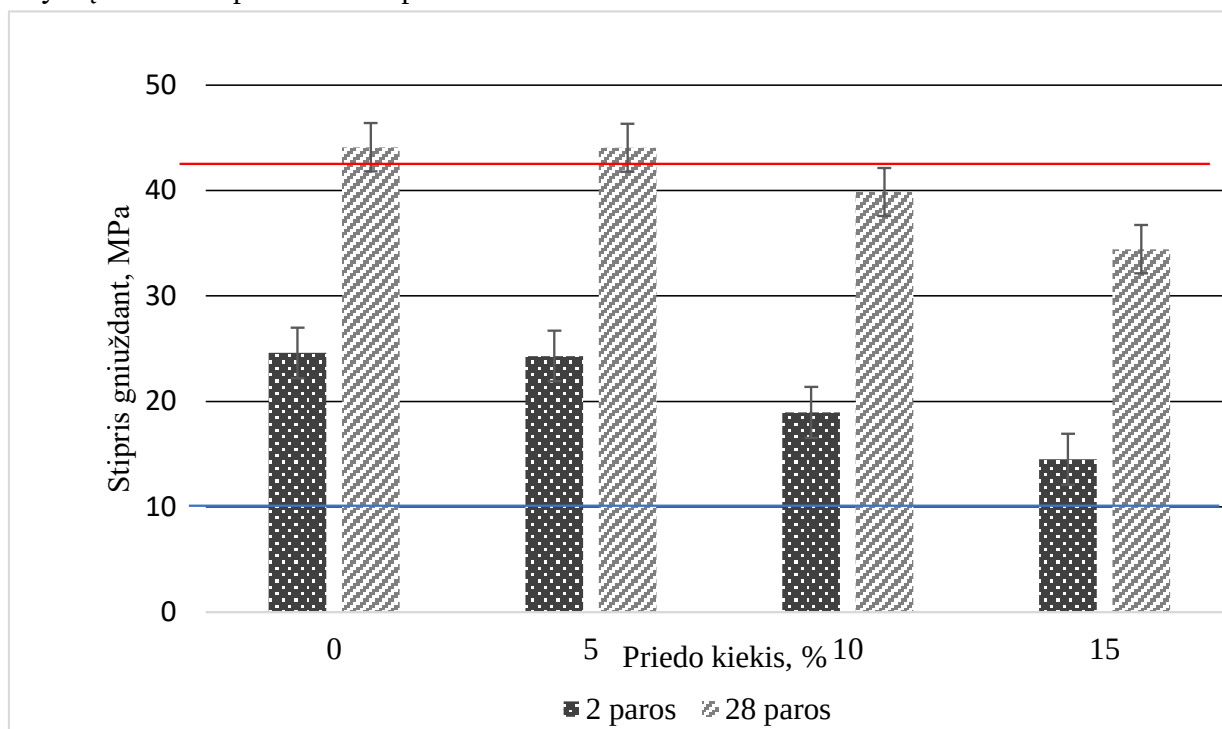


2.31 pav. Bandinių RSDA kreivės po 2 parų kietėjimo, kai cimente priedo kiekis, %: 1 – 0; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 15



2.32 pav. Bandinių RSDA kreivės po 28 parų kietėjimo, kai cimente priedo kiekis, %: 1 – 0; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 15

Toliau buvo nustatytas bandinių stipris gniuždant. Stiprio gniuždant po 2 ir 28 parų hidratacijos bandymų rezultatai pateikti 2.33 pav.



2.33 pav. Bandinių stipris gniuždant po 2 ir 28 parų hidratacijos

Po 2 parų hidratacijos bandinio su 5 % priedo stipris gniuždant (24,30 MPa) yra beveik toks pat kaip gryno cemento (24,60 MPa). Tai rodo, kad tiriamojo priedo pagreitinta cemento hidratacija kompensuoja bandinių stiprio sumažėjimą dėl mažesnio cemento kiekio (t.y. dėl cemento praskiedimo efekto). Didinant priedo kiekį iki 10 ir 15 %, bandinių stipris gniuždant gerokai sumažėja, tačiau atitinka EN 197-1:2011 standarto reikalavimus cementui 42,5 N ir yra didesnis nei 10 MPa.

Po 28 parų kietėjimo bandinio, kuriame 5 % portlandcemenčio pakeista tiriamuoju priedu, stipris gniuždant yra toks pat, kaip ir portlandcemenčio bandinio (44,1 MPa), ir atitinka minėto standarto reikalavimus cementui 42,5 N. Visų kitų bandinių su priedais stipris gniuždant mažėja tiesiogiai proporcingai pridedamo priedo kiekiui ir yra mažesnis nei 42,5 MPa.

Kaip matyti iš pateiktų preliminarinių rezultatų, hidrotermiškai apdoroti biokuro lakieji pelenai, kurių C/S buvo padidintas iki 1,0 pridedant papildomą CaO kiekį, gali būti panaudoti kaip priedas cementui. Tačiau šie sintezės produktai buvo gauti pridedant papildomą reagentinę medžiagą, o tai padidina sintezės kaštus. Todėl kitame tyrimų etape buvo nustatyta hidrotermiškai apdorotų tik lakiųjų pelenų ir susintetintų lakiųjų pelenų mišinio, kurių C/S santykis lygus 1,0 ir 1,5 (2.15 lent.), įtaka cemento hidratacijai ir kietėjimui.

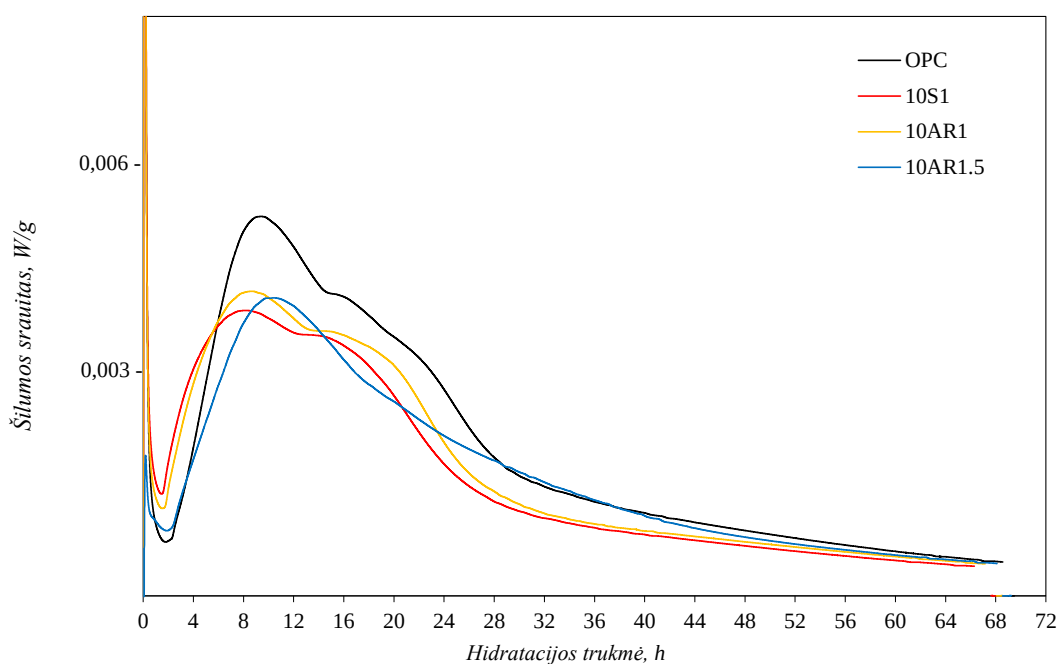
Cemento tešlos bandiniai buvo suformuoti 5–15 masės % portlandcemenčio pakeičiant sintetiniais priedais (S1, AR1 ir AR1.5). 2.18 lentelėje pateikta cemento tešlos bandinių sudėtis ir pagrindinės savybės.

2.18 lentelė. Portlandcemenčio tešlos su priedais normali konsistencija ir rišimosi trukmė

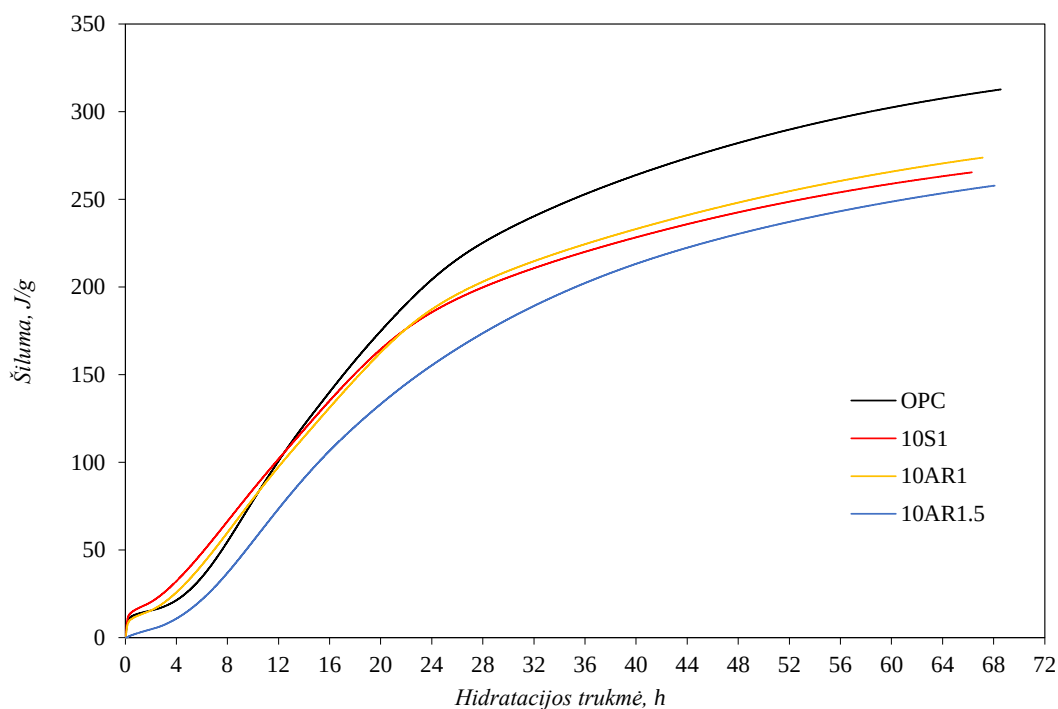
Komponentas, %				Abreviatūra	Normali konsistencija, V/K	Rišimosi trukmė (min)	
Portlandcementis	S1	AR1	AR1.5			Pradžia	Pabaiga
100	-	-	-	OPC	0,28	84	136
90	10	-	-	10S1	0,36	80	165
90	-	10	-	10AR1	0,34	85	170
90	-	-	10	10AR1.5	0,32	120	175

Kaip matyti iš 2.18 lentelės duomenų, normalios konsistencijos cemento tešlos, kuriose yra priedų, vandens poreikis yra didesnis nei gryno cemento tešlos. Tai galima paaiškinti susintetintų priedų sorbcinėmis savybėmis, dėl kurių padidėja vandens poreikis. Visų bandinių su priedais rišimosi trukmė buvo šiek tiek ilgesnė, nei gryno portlandcemenčio. Ilgesnė rišimosi trukmė mėginiuose su priedais gali būti susijusi su padidėjusiu sulfatų kiekiu tiriamuosiuose biomasės lakiuosiuose pelenuose.

Susintetintų priedų įtakai ankstyvam portlandcemenčio hidratacijos procesui įvertinti buvo atlikta mikrokalorimetrinė analizė. Analizė buvo atlikta su gryno portlandcemenčio mėginiu ir bandiniais, kuriuose 10 % portlandcemenčio masės buvo pakeista priedais S1, AR1 ir AR1.5. Tyrimo rezultatai pateikti 2.34 ir 2.35 pav.



2.34 pav. Mėginių mikrokalorimetrinės analizės šilumos srauto rezultatai

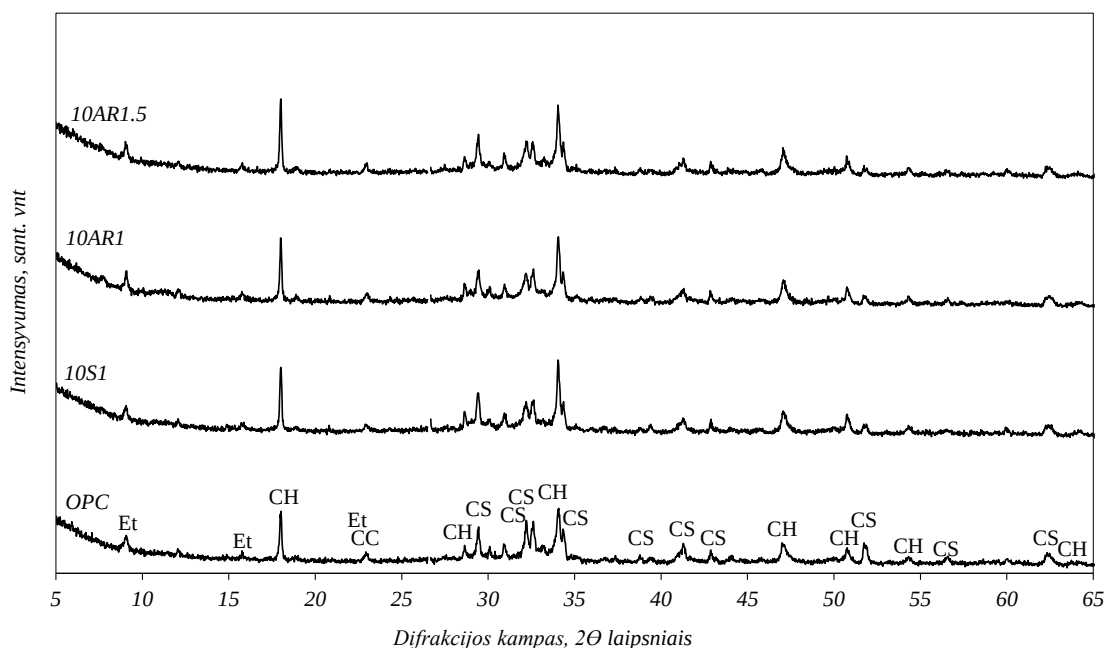


2.35 pav. Mėginių mikrokalorimetrinės analizės bendros išsiskyrusios šilumos rezultatai

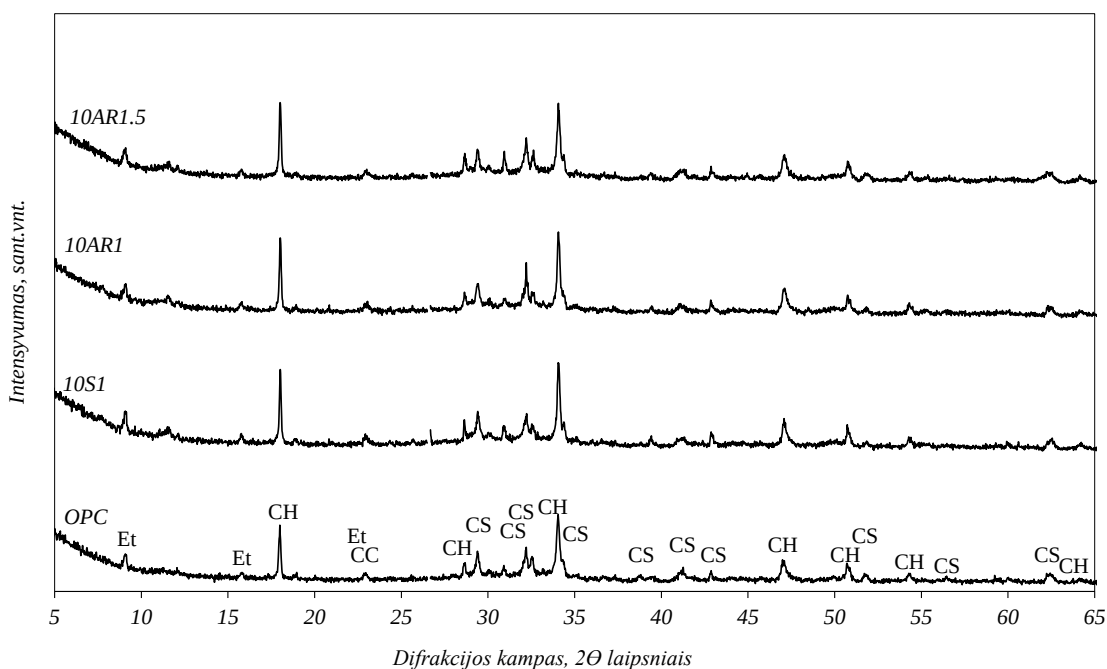
Didžiausias šilumos srauto intensyvumas nustatytas portlandcementyje be priedų. Tačiau mėginiuose su priedais indukcinis periodas prasidėjo anksčiau nei OPC mėginyje ir yra gerokai trumpesnis, ypač 10S1 ir 10AR1 mėginiuose (2.34 pav.). Šiuose mėginiuose antroji šilumos emisijos smailė, susijusi su kalcio silikatų hidratacija, taip pat atsiranda per trumpesnę laikotarpį nuo hidratacijos pradžios, o AR1.5 mėginyje pasiekama tuo pačiu metu kaip ir OPC mėginyje. Bandiniuose su priedais šilumos išsiskyrimo srauto smailių pasislinkimas į trumpesnės trukmės pusę rodo C_3S hidratacijos pagreitėjimą ankstyvuoju periodu. Tačiau šis pagreitėjimas nekompensuoja C_3S hidratacijos reakcijos laipsnio sumažėjimo, nes bandiniuose su priedais reaguoja mažiau C_3S ir daugiau bendros hidratacijos šilumos išsiskiria iš cemento be priedų mėginio (2.35 pav.).

2 ir 28 dienas hidratuotų mėginių RSDA kreivės pateiktos 2.36 ir 2.37 pav. Visų bandinių kreivėse identifikuojami įprasti cemento hidratai – etringitas ir portlanditas ($Ca(OH)_2$). Be to, bandiniuose matomos nehidratuotiems kalcio silikatams (C_3S , C_2S) ir kalcitui ($CaCO_3$) būdingos smailės. Nors visų bandinių RSDA kreivės po 2 parų hidratacijos (2.36 pav.) yra panašios, tačiau yra pastebimas portlandito ir nehidratuotų kalcio silikatų smailių intensyvumo skirtumas. Lyginant su gryno cemento bandiniu, bandiniuose su priedais matomas didesnis portlandito ir mažesnis nehidratuotų kalcio silikatų smailių intensyvumas. Ta pati tendencija išlieka ir po 28 parų hidratacijos (2.37 pav.), tačiau šiose RSDA kreivėse paminėti smailių intensyvumo skirtumai nėra tokie ryškūs.

VTA rezultatai pateikti 2.38, 2.39 paveiksluose ir 2.19 lentelėje. Po 2 parų hidratacijos kaip ir po 28 parų hidratacijos, visų mėginių DSK kreivių profiliai yra labai panašūs, šiek tiek skiriasi tik smailių intensyvumas.



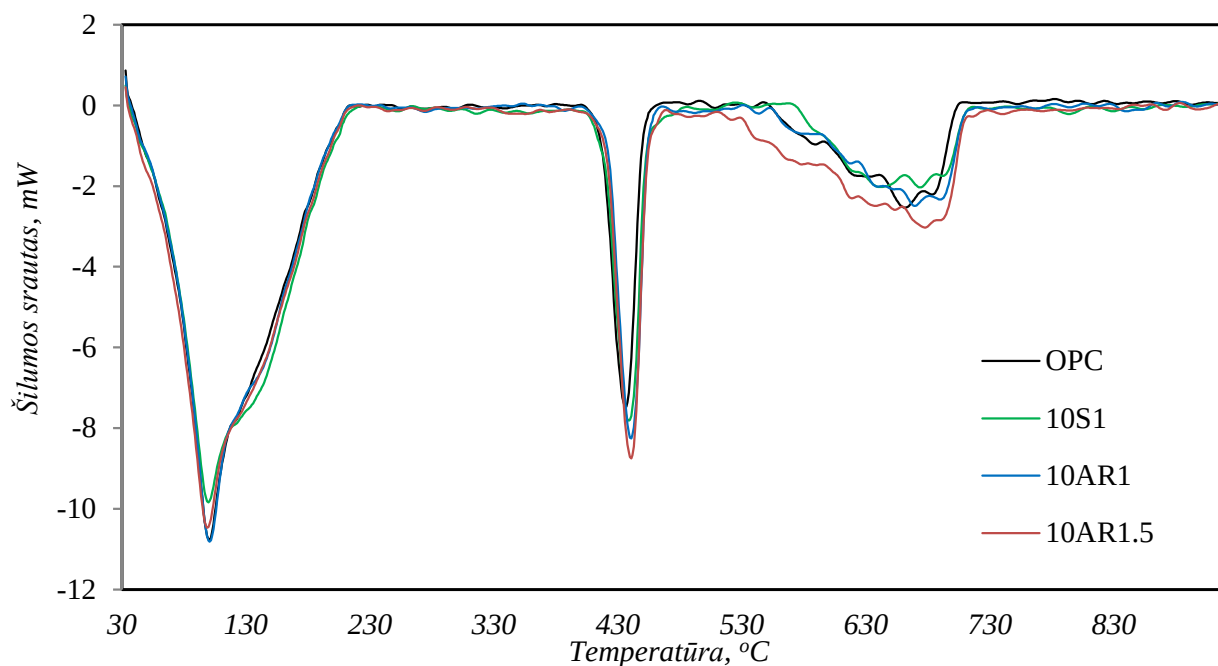
2.36 pav. Bandinių, hidratuotų 2 dienas, RSDA kreivės. Indeksai: CC – kalcitas; E – etringitas; CH – portlanditas; CS – nehidratuoti kalcio silikatai



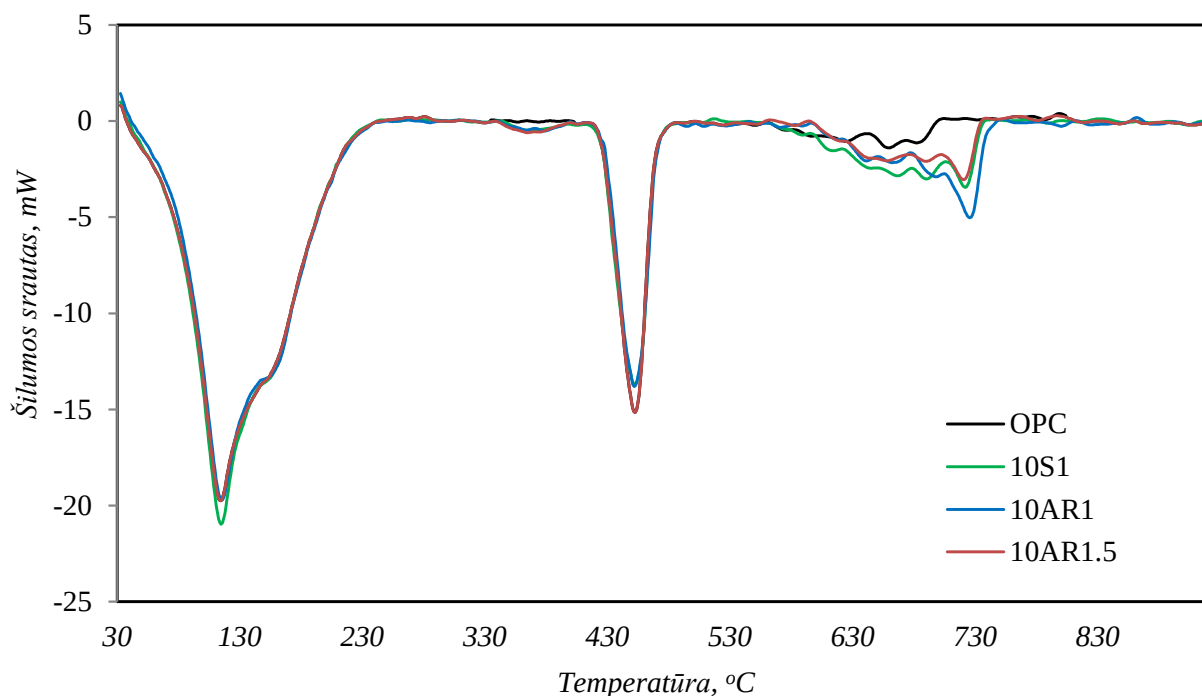
2.37 pav. Bandinių, hidratuotų 28 dienas, RSDA kreivės. Indeksai: CC – kalcitas; E – etringitas; CH – portlanditas; CS – nehidratuoti kalcio silikatai

Temperatūros intervale nuo 30 iki 950 °C stebimos trys endoterminės smailės (2.38 pav.) Smailė 50–220 °C temperatūros srityje yra susijusi su pagrindinių cemento hidratų (CSH, etringito, kalcio hidroaluminatų, hidrogranatų) skilimu, smailė prie ~ 450 °C rodo portlandito skilimą, o smailė 650–750 °C temperatūros srityje rodo kalcito irimą [43]. DSK kreivių pobūdis išlieka toks pat ir po 28

parų bandinių hidratacijos (2.39 pav.), tačiau išryškėja vienas skirtumas. Visų mėginių su priedais DSK kreivėse atsiranda silpnas endoterminis efektas 350–390 °C temperatūros intervale. Šis efektas buvo matomas ir lakiųjų pelenų bandinių DSK kreivėse po hidroterminio apdorojimo. Kaip minėta aukščiau, ši smailė yra būdinga hidrogranatų skilimui, ir šis efektas parodo, kad tirtieji priedai taip pat skatina ir hidrogranatų susidarymą kietėjančiame cemento.



2.38 pav. DSK analizės rezultatai po 2 parų bandinių hidratacijos



2.39 pav. DSK analizės rezultatai po 28 parų bandinių hidratacijos

* – be paties priedo masės nuostolių

2.19 lentelė. Bandinių TGA rezultatai po 2 ir 28 parų bandinių hidratacijos

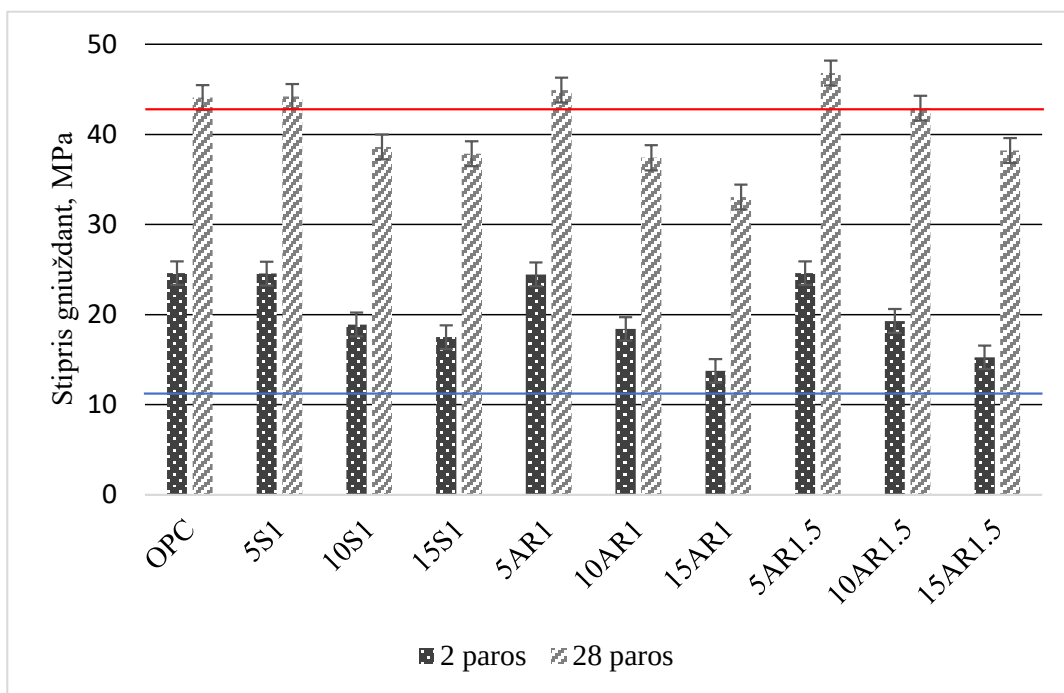
Bandinys	Trukmė, paromis					
	2			28		
	Temperatūros intervalas, °C					
	50–220	~450	570–750	90–220	~450	570–750
	masės nuostoliai, %					
OPC	7,04	2,01	2,40	8,90	2,80	2,85
10S1	7,40/7,05*	2,19	2,41	9,41/9,06*	2,55	3,63
10AR1	7,74/7,35*	1,88	2,73	9,01/8,62*	2,76	3,82
10AR1.5	7,28/7,04*	2,47	3,41	8,9/8,76*	2,87	3,36

* – be paties priedo masės nuostolių

2.19 lentelėje pateikti bendri bandinių masės nuostoliai 50–220 °C temperatūroje ir bandinių masės nuostoliai atmetus paties priedo masės nuostolius, nes priedai šioje temperatūroje netenka dalies savo masės dėl KHS dehidracijos. Po 2 parų hidratacijos bandinio be priedo ir bandinių su 10 % S1 ir AR1.5 priedų masės nuostoliai šioje temperatūroje yra vienodi, o bandinio su AR1 priedu masės nuostoliai yra didesni. Tai rodo, kad bandiniuose su priedais net ir esant mažesniai cemento kiekiui, šių bandinių hidratacijos metu susiformuoja toks pat arba didesnis pagrindinių cemento hidratų kiekis. Tą pačią tendenciją po 2 parų hidratacijos galima pastebėti ir bandinių masės nuostoliuose portlandito skilimo metu 450 °C temperatūroje. Bandinių su S1 ir AR1.5 priedais masės nuostoliai šioje temperatūroje yra didesni nei gryno cemento bandinio, o bandinio su AR1 priedu masės nuostoliai yra šiek tiek mažesni. Apibendrinant galima teigti, kad visi tirtieji priedai skatina kalcio silikatų hidrataciją, tačiau bandiniuose su priedais S1 ir AR1.5 susidaro daugiau portlandito, o bandinyje su AR1 priedu – kalcio hidrosilikatų.

Po 28 parų bandinių hidratacijos ši tendencija tampa mažiau pastebima. Didžiausi masės nuostoliai 50–220 °C temperatūroje nustatyti bandinyje be priedų ir 10S1 bandinyje, tačiau didžiausi masės nuostoliai ~450 °C temperatūroje išlieka 10AR1.5 bandinyje. Todėl galima teigti, kad pradinio hidratacijos periodu (iki 2 parų) tirti priedai skatina portlandcemenčio hidrataciją, tačiau hidratacijos trukmei pailgėjus iki 28 parų, ši įtaka tampa mažiau pastebima dėl bandiniuose su priedais reaguojančio mažesnio cemento kiekio.

2.40 paveiksle pateikti skirtingą trukmę kietėjusių portlandcemenčio bandinių su skirtingais priedais stiprio gniuždant duomenys.



2.40 pav. Portlandcemenčio bandinių su skirtingais priedais stipris gniuždant po 2 ir 28 parų hydratacijos

Po 2 parų hydratacijos bandinių su 5 % visų priedų stipris gniuždant yra panašus į gryno cemento (24,60 MPa) ir svyruoja nuo 24,55 iki 24,60 MPa. Didėjant priedų kiekiui iki 15 % visų bandinių su priedais stipris gniuždant mažėja, lyginant su gryno cemento bandiniu, nepriklausomai nuo pridėto priedo. Reikia atkreipti dėmesį į tai, kad visų tirtųjų bandinių stipris gniuždant po 2 parų kietėjimo atitinka EN 197-1:2011 standarto reikalavimus ir yra didesnis nei 10 MPa. Po 28 parų kietėjimo visi bandiniai, kuriuose 5 % portlandcemenčio pakeista tiriamaisiais priedais, stipris gniuždant yra šiek tiek didesnis (44,2–44,8 MPa) nei portlandcemenčio bandinio (44,1 MPa) ir atitinka minėto standarto reikalavimus cementui 42,5 N. Šio standarto reikalavimus taip pat atitinka ir bandinio su 10 % AR1.5 priedu stipris gniuždant. Visų kitų bandinių su priedais stipris gniuždant mažėja tiesiogiai proporcingai pridedamo priedo kiekiui ir yra mažesnis nei 42,5 MPa.

Pabaigoje buvo nustatyta sunkiųjų metalų koncentracija skystosios terpės, kurioje kietėjo cemento bandiniai, sudėtis. ICP-MS analizės rezultatai po 28 parų bandinių kietėjimo pateikti 2.20 lentelėje.

2.20 lentelė. Komponentų koncentracija skystoje terpėje po 28 parų bandinių kietėjimo

Bandinys	OPC	10S1	10AR1	10AR1.5
Koncentracija	mg/L			
P	0,008	0,018	0,024	0,019
Cr	0,023	0,022	0,021	0,020
Cd	-	-	-	-
Cu	0,064	0,064	0,064	0,065
Zn	0,056	0,065	0,041	0,042
Mn	-	-	-	-
Co	0,008	0,008	0,008	0,008
Fe	-	-	-	-
Pb	0,027	0,032	0,028	0,031

Kaip matyti iš lentelės duomenų, bandinių su susintetintais priedais skystosios terpės sudėtis nesiskiria nuo cemento be priedų sudėties, o tai dar kartą patvirtina, kad visi sunkieji metalai yra įterpiami į sintezės produktų sudėtį.

Apibendrinant šio skyriaus tyrimus galima daryti išvadą, kad, įvertinus cemento gamybos apimtis, biomasės lakiaisiais pelenais po jų hidroterminio apdorojimo galima pakeisti 5–10 % įprastinio portlandcemenčio, ir taip tvariai panaudoti didelę šių atliekų dalį.

3. Inžinerinė dalis

Šiame skyriuje pateiktos tiriamojo darbo metu gautų rezultatų pritaikymo/įdiegimo rekomendacijos, kai apdirbamos žaliavos kiekis per metus – 2 000 t. Portlandcemenčio priedo iš biomasės lakiųjų pelenų sintezės technologinių procesų sekos principinė schema pateikta 1 priede.

3.1. Portlandcemenčio priedo gamybos procesų seka

Į didmaišius supakuoti biomasės lakieji pelenai transportuojami į įmonę sunkvežimiais su priekaba 1. Iš priekabų jie iškraunami autokrautuvais ir tiltiniu kranu 2 perkeliama į sandėliavimo aikštelę arba ištuštinami į žaliavų priėmimo bunkerį su 10 mm vibraciniu 1 kW galios sietu 3. Ant sieto susikaupusios dalelės ar priemaišos kanalu nukreipiamos į gamybinių atliekų konteinerį. Žaliavos toliau juostiniu transporteriu su uždengimu 4 (išvengiama dulkėjimo) tiekiamos į žaliavų bunkerius 5. Iš šių bunkerių paimami mėginiai kokybinės ir kiekybinės analizės atlikimui. Iš bunkerių pelenai svoriniais dozatoriais tiekiami ant juostinio transporterio su uždengimu 6, kuris pelenus nukreipia į tarpinį bunkerį 7. Iš tarpinio bunkerio 7 žaliavos transportuojamos į 30 kW rutulinį malūną su keraminiais malimo kūnais 8. Iš rutulinio malūno pelenai byra į buferinę dėžę, o iš jos į tarpinį bunkerį 9. Iš tarpinio bunkerio svoriniais dozatoriais malti pelenai patenka ant juostinio transporterio 10 ir toliau transportuojami ant vibracinių 0,08 mm 1 kW sietų, o iš jų sukrenta į tarpinius bunkerius 11. Iš tarpinių bunkerių pelenai svoriniais dozatoriais ir latakais transportuojami į demineralizuoto vandens talpas su propeleriniais maišytuvais 12 ($V/K = 5$), kiekvienas maišytuvas yra 18 kW galios; vanduo į maišytuvus tiekiamas išcentrinio siurbliu 13. Iš talpų 12 pelenų suspensija toliau peristaltiniu siurbliu 14 vamzdynu transportuojama į tarpinę talpyklą su 0,08 mm vibraciniu sietu 15. Iš šios talpyklos peristaltiniu siurbliu pelenų suspensija toliau tiekama į autoklavinius sumaišymo reaktorius 16. Hidroterminė sintezė juose vykdoma 2 h 200 °C temperatūroje. Po sintezės iš autoklavų priedo suspensija peristaltiniu siurbliu toliau tiekama į 10 kW būgninį slėginį filtrą 17. Čia atskirta kietųjų dalelių masė toliau tiekama į sraigtinį transporterį 18, o filtratas tiekiamas į nuotekų tinklą. Sraigtinio transporteriu 18 drėgna priedo masė toliau tiekama į vibracinį bunkerį su svoriniu dozatoriumi 19, kuriuo toliau dozuoja į būgninę džiovyklą 20. Išdžiovinti priedo milteliai per buferinę dėžę toliau patenka į sraigtinį transporterį su šilumokaičiu 21. Sraigtiniame transporteryje su šilumokaičiu ataušintas priedas toliau tiekiamas į produkcijos bunkerį 22, o karštas vanduo iš transporterio transportuojamas į patalpų ar vandens šildymo sistemą. Bunkerių ir rutulinio malūno pakrovimo vietose, taip pat būgninės džiovyklos dulkės susiurbiamos šešiais 0,5 kW oro siurbliais ir nusodinamos ciklone 23. Iš šio ciklono stambesnės dulkės grąžinamos į gamybą. Iš ciklono ištekančios smulkių dulkių ir dujų srautas toliau patenka į karščiui atsparų rankovinį filtrą 24. Jame nusodintos smulkios dulkės grąžinamos į gamybą. Iš rankovinio filtro išeinantis dujų srautas patenka į elektrostatinį filtrą 25. Jame surenkami suodžiai ir pelenai (jei būgninėje džiovykloje deginamas kuras), kurie utilizuojami pavojingų atliekų surinkėjų. Nuo kietųjų dalelių išvalytos dujos pro kaminą 26 išmetamos į aplinkos orą.

3.2. Priedo gamybos rekomendacijos

Kadangi vandens ir lakiųjų pelenų suspensijos pH lygis gali būti stipriai šarminis, parenkant įrangą ypač svarbu į tai atsižvelgti kai kuriuose projektuojamos gamybos linijos etapuose.

Suspensijos tūrio/masės debitas sąlyginai nedidelis. Suspensijos transportavimui galima naudoti peristaltinius siurblius, kadangi jie neišvysto didelio slėgio ir tinka mažo debito srautų transportavimui. Jie taip pat tinka pumpuoti abrazyvias suspensijas dėl švelnaus, lėto veikimo. Be to,

šie siurbiai gali dirbti ir sistemoje nesant transportuojamos medžiagos, tad tinka esant nepastoviam srautui. Apart vidinės žarnos, peristaltinių siurbių detalės tiesiogiai nekontaktuoja su transportuojama suspensija. Taip išvengiama daugelio komponentų dėvėjimosi. Rekomenduotina naudoti EDPM (angl. *ethylene propylene diene monomer*) gumines žarnas. Tokių žarnų temperatūros tolerancija siekia iki 130 °C, tad suspensiją iš autoklavų į būgninę džiovyklą galima transportuoti mažai atvėsusią (sutaupoma šilumos energija džiovinant produktą).

Ne mažiau svarbu parinkti tinkamą medžiagą vamzdynui, kuriuo bus transportuojama vandens/pelenų(priedo) suspensija. Patikimiems, ilgaamžiškiems gamybos procesams rekomenduotina vamzdyno medžiaga: 316L klasės nerūdijantis plienas. Šios klasės plieno sudėtyje yra molibdeno ir mažesnis anglies kiekis, todėl jis atsparesnis korozijai nei dažnai naudojamas 304 klasės chromo/nikelio turintis nerūdijantis plienas.

Į gamybą grąžinamoms dulkėms surinkti ir į atmosferą išleidžiamoms dujoms išvalyti rekomenduotina pirmiausia naudoti cikloną. Jame būtų surenkamos stambiausios dalelės, o dulkių/dujų srautas šiek tiek atvėstų. Toliau smulkiausios dulkių dalelės turėtų būti surenkamos iki 204 °C temperatūrai atspariuose aramidiniuose rankoviniuose filtruose. Šie filtrai taip pat yra atsparūs erozijai. Galiausiai smulkiausios kietosios dalelės ir kiti pavojingi junginiai turėtų būti surenkami elektrostatinuose filtruose.

Ne mažiau svarbūs ir aplinkosauginiai tokios gamybos aspektai. Privaloma atlikti išmetamų dujų ir gamybinių nuotekų monitoringą. Jei portlandcemenčio priedo sintezei pasirenkama naudoti užterštas biomasės žaliavas, privaloma atlikti papildomus tyrimus apie tokio produkto ir jo gamybos poveikį aplinkai.

4. Darbuotojų sauga ir sveikata

Šiame skyriuje glaustai pateiktos saugaus darbo rekomendacijos ir taisyklės gaminant priedą portlandcemenčiui tiek laboratorijoje, tiek pramonėje. Šiame darbe naudojami biomasės lakieji pelenai buvo gauti iš biomasės deginimo katilinių. Siekiant pagaminti priedą cementui, šie pelenai buvo apdoroti hidroterminės sintezės būdu. Šis metodas apima pelenų ir demineralizuoto vandens kaitinimą uždaroje talpoje (autoklave) esant aukštai temperatūrai (apie 200 °C) ir slėgiui.

4.1. Fizikiniai profesinės rizikos veiksniai

Aukšta temperatūra – hidroterminės sintezės metu autoklave temperatūra siekia iki 200 °C. Kontaktas su karštais paviršiais gali sukelti nudegimus.

Padidintas slėgis – autoklavuose susidaro aukštas garų slėgis. Netinkamas vožtuvų veikimas gali sukelti sproginimą.

Triukšmas – malimo įranga gali skleisti didelį triukšmą (>80 dBA), sukeliantį klausos pažeidimus ilgalaikės ekspozicijos metu.

Be šių veiksnių, ypatingą riziką kelia ir automatizuotų gamybos linijų bei transporto priemonių judėjimas įmonės teritorijoje.

4.2. Fiziniai/ergonominiai profesinės rizikos veiksniai

Pasikartojantys judesiai prižiūrint įrenginius, valant juos, įkraunant ir iškraunant produkciją, žaliavas. Dirbant prie kompiuterio, reikia daryti pertraukas pagal higienos normose nurodytas rekomendacijas.

Sunkių maišų, kibirų kėlimas be pagalbinių priemonių (nugarkaulio ir raumenų pažeidimų rizika). Neviršyti vienam asmeniui rekomenduojamo kelti svorio.

Akinimas – reiškinys, sukeliantis matomumo pablogėjimą, kada regėjimo lauke atsiranda pernelyg ryškių objektų, prie kurių akys nėra prisitaikiusios. Darbo patalpose, kuriose nuolat dirbama, kiek įmanoma, turi būti užtikrintas natūralus apšvietimas, atitinkantis darbuotojų saugos ir sveikatos reikalavimus.

4.3. Cheminiai profesinės rizikos veiksniai

Šiame poskyryje bus aprašomos šios darbe naudotos pavojingos cheminės medžiagos: portlandcementis (CEM I 42,5 N), kalcio oksidas ir biomasės lakieji pelenai.

4.3.1. Portlandcementis (CEM I 42,5 N)

Ši medžiaga labai šarminė (pH > 13), gali sukelti odos ir akių nudegimus. Jame esantys Cr(VI) ir SiO₂ dulkės gali būti kancerogeniški bei sukelti kvėpavimo takų pažeidimus.

Pavojingumo frazės: H318 – smarkiai pažeidžia akis; H315 – dirgina odą; H317 – gali sukelti alerginę odos reakciją; H335 – gali dirginti kvėpavimo takus.

Atsargumo frazės: P102 – laikyti vaikams neprieinamoje vietoje; P280 – mūvėti apsaugines pirštines/dėvėti apsauginius drabužius/naudoti akių (veido) apsaugos priemones; P305+P351+P338+P310 – patekus į akis: atsargiai plauti vandeniu kelias minutes. Išimti kontaktinius

lėšius, jeigu jie yra ir jeigu lengvai galima tai padaryti. Toliau plauti akis. Nedelsiant skambinti į APSINUODIJIMŲ KONTROLĖS IR INFORMACIJOS BIURĄ arba kreiptis į gydytoją; P302+P352+P333+P313 – patekus ant odos: plauti dideliu kiekiu muilo ir vandens. Jei sudirginama oda arba ją išberia: Kreiptis į gydytoją; P261+P304+P340+P312 – stengtis neįkvėpti dulkių/dūmų/dujų/rūko/garų/aerolio. ĮKVĖPUS: išnešti nukentėjusį į gryną orą: jam būtina ramybė ir padėtis, leidžianti laisvai kvėpuoti. Pasijutus blogai, skambinti į APSINUODIJIMŲ KONTROLĖS IR INFORMACIJOS BIURĄ arba kreiptis į gydytoją; P501 – turinį/talpyklą išmesti laikantis vietinių reikalavimų.

Gesinimo priemonės: įprastinis cementas yra nedegus.

Specialūs medžiagos ar mišinio keliama pavojai: cementas nėra degus ar sprogstantis ir neskatina kitų junginių bei medžiagų sprogimo.

Patarimai gaisrininkams: cementas nekelia gaisro pavojaus. Nereikia specialių apsaugos priemonių ugniagesiams [44].

4.3.2. Kalcio oksidas (negesintos kalkės, CaO)

Pavojingumo frazės: H315 – dirgina odą; H318 – smarkiai pažeidžia akis; H335 – gali dirginti kvėpavimo takus.

Atsargumo frazės: P102 – laikyti vaikams neprieinamoje vietoje; P280 – mūvėti apsaugines pirštines/dėvėti apsauginius drabužius/naudoti akių (veido) apsaugos priemones; P305+P351+P338 – patekus į akis: kelias minutes atsargiai plauti vandeniu. Išimti kontaktinius lėšius, jeigu jie yra ir jeigu lengvai galima tai padaryti. Toliau plauti akis; P310 – nedelsiant skambinti į APSINUODIJIMŲ KONTROLĖS IR INFORMACIJOS BIURĄ arba kreiptis į gydytoją; P302+P352 – patekus ant odos: plauti dideliu kiekiu muilo ir vandens; P261 – stengtis neįkvėpti dulkių/dūmų/dujų/rūko/garų/aerolio; P304+P340 – ĮKVĖPUS: išnešti nukentėjusį į gryną orą: jam būtina ramybė ir padėtis, leidžianti laisvai kvėpuoti; P501 – medžiagą/pakuotę šalinti pagal vietinių taisyklių reikalavimus.

Gesinimo priemonės: produktas nėra degus, gaisro gesinimo priemonės turi būti parenkamos įvertinant aplink degančių medžiagų savybes. Ugniai gesinti naudokite sausų miltelių, putų arba CO₂ ugnies gesintuvą. Gaisro gesinimui nerekomenduojama naudoti vandenį.

Specialūs medžiagos ar mišinio keliama pavojai: kalcio oksidas reaguoja su vandeniu ir išskiria šilumą. Tai gali kelti pavojų degiai medžiagai.

Patarimai gaisrininkams: vengti kalcio oksido dulkėjimo, nenaudoti vandens dulkėjimo sumažinimui. Naudokite kvėpavimo aparatą. Apsauginės priemonės turi būti parenkamos pagal kitų degančių medžiagų savybes [45].

4.3.3. Biomasės lakieji pelenai

Pavojingumo frazės: H314 – smarkiai nudegina odą ir pažeidžia akis.

Atsargumo frazės: P260 – neįkvėpti dulkių/dūmų/dujų/rūko/garų/aerolio; P280 – mūvėti apsaugines pirštines/dėvėti apsauginius drabužius/naudoti akių (veido) apsaugos priemones;

P303+P361+P353 – PATEKUS ANT ODOS (arba plaukų): Nedelsiant nuvilkti visus užterštus drabužius. Odą nuplauti vandeniu (arba čiurkšle).

Gesinimo priemonės: ugniai gesinti naudokite sausų miltelių, putų arba vandens ugnies gesintuvą.

Specialūs medžiagos ar mišinio keliami pavojai: gali išsiskirti toksiški dūmai.

Patarimai gaisrininkams: gaisro gesinimui naudokite tinkamą apsauginę įrangą, kvėpavimo aparatą, visiškai kūną dengiančius drabužius [46].

Darbe naudotų pavojingų cheminių medžiagų pavojingumo piktogramos nurodytos 4.1 ir 4.2 paveiksluose.



4.1 pav. Portlandcemenčio ir kalcio oksido pavojaus piktogramos [45]



4.2 pav. Biomasės lakiųjų pelenų pavojaus piktograma [46]

4.4. Psichosocialiniai profesinės rizikos veiksniai

Dirbant su pavojingomis cheminėmis medžiagomis, taip pat su aukštos temperatūros ir slėgio įranga, darbuotojai gali patirti stresą. Personalo atrankos darbuotojui svarbu ne tik tinkamai įspėti naujus darbuotojus apie darbdavio keliamus reikalavimus ir supažindinti su būsimomis rizikomis, bet ir reguliariai pateikti jiems darbuotojo klausimynus. Gana svarbu kritiškai vertinti priekabiavimo bei smurto darbo aplinkoje atvejus.

4.5. Kolektyvinės ir asmeninės apsaugos priemonės

Rizikos ir kolektyvinės apsaugos priemonės: leidžiamas ribas viršijantis triukšmo lygis – apsauginės ausinės (su radijo ryšiu arba be); dulkių įkvėpimas – efektyvi dulkių ištraukimo sistema, dulkės valomos drėgnomis priemonėmis; viršijamas slėgis ar temperatūra įrenginyje – darbuotojų (operatorių) perspėjimo sistema (signalizacija), slėgio vožtuvai, temperatūros jutikliai. Autoklavo eksploatacija vykdoma tik pagal gamintojo instrukcijas.

Rizikos ir asmeninės apsaugos priemonės: dulkių įkvėpimas – P3 respiratoriai arba PAPR; cheminis kontaktas su medžiagomis – atsparios nitrilinės pirštinės, chalatas ar kita speciali apranga; akių pažeidimai – apsauginiai akiniai arba viso veido skydas; nudegimų rizika (autoklavas) – šilumai atsparios pirštinės, speciali apranga.

Išvados

1. Nustatyta, kad skirtinguose biomasės lakiuosiuose pelenuose vyrauja CaO ir SiO_2 , o C/S santykis kinta nuo 0,67 iki 8,57. Taip pat identifikuoti K_2O , SO_3 , MgO , Al_2O_3 , P_2O_5 , Fe_2O_3 , TiO_2 , ZnO , MnO ir BaO . Didžiąją mineralinės pelenų sudėties dalį sudaro arkanitas, aliuminio fosfatas ir akermanitas. Vidutinis dalelių skersmuo ($\sim 50\%$) kinta nuo $23,2\ \mu\text{m}$ iki $22,5\ \mu\text{m}$.
2. Atlikus mišinių su skirtingu C/S santykiu (1,0 ir 1,5) hidroterminės sintezės produktų sudėčių analizę, nustatyta, jog kalcio hidrosilikatai susidarė jau po 2 valandų hidroterminio apdorojimo $200\ ^\circ\text{C}$ temperatūroje. Sintezės produktuose vyravo tobermoritas, kvarcas ir kalcitas.
3. Tinkamiausias susintetintas priedas cementui spartina pradinę portlandcemenčio hidrataciją maždaug 8% dėl paspartėjusios C_3S reakcijos su vandeniu. Dėl to visuose bandiniuose su priedu indukcinis periodas sutrumpėja.
4. Nustatyta, kad bandinių po 28 parų hidratacijos su 5% priedu stipris gniuždant panašus į gryno cemento ($44,1\ \text{MPa}$) ir svyruoja nuo $44,2$ iki $44,8\ \text{MPa}$. Tai rodo, kad priedo pagreitinta cemento hidratacija kompensuoja bandinių stiprio sumažėjimą dėl mažesnio cemento kiekio. Visų kitų bandinių su priedais stipris gniuždant mažėja tiesiogiai proporcingai pridedamo priedo kiekiui ir yra mažesnis nei $42,5\ \text{MPa}$. Nustatyta, jog nors pradinis hidratacijos periodas (iki 2 parų) tirti priedai skatina portlandcemenčio hidrataciją, tačiau hidratacijos trukmei pailgėjus iki 28 parų, ši įtaka tampa mažiau pastebima dėl bandiniuose su priedais reaguojančio mažesnio cemento kiekio.

Literatūros sąrašas

1. OLATOYAN O. J., A. M. KAREEM, A. U. ADEBANJO, S. O. A OLAWALE ir K. T. ALAO. Potential use of biomass ash as a sustainable alternative for fly ash in concrete production: A review. *Hybrid Advances* [interaktyvus]. December 2023, vol. **4** [žiūrėta 2025-05-25]. Prieiga per: Science Direct.
2. WEN J., B. WANG, Z. DAI, X. SHI, Z. JIN ir kiti. New insights into the green cement composites with low carbon footprint: The role of biochar as cement additive/alternative. *Resources, Conservation and Recycling* [interaktyvus]. October 2023, vol. **197** [žiūrėta 2025-05-25]. Prieiga per: Science Direct.
3. TORRES-ORTEGA R., D. TORRES-SANCHEZ ir T. LOPEZ-LARA. Mechanical properties of hydraulic concretes with partial replacement of Portland cement by pozzolans obtained from agro-industrial residues: A review. *Heliyon* [interaktyvus]. January 2025, vol. **11**(1) [žiūrėta 2025-05-25]. Prieiga per: Science Direct.
4. YAO G., H. WAN, G. TANG, X. GAO, K. ZHANG ir kt. Effect of gypsum on low-heat Portland cement early mechanical properties and hydration in the presence of DEIPA. *Construction and Building Materials* [interaktyvus]. October 2024, vol. **449** [žiūrėta 2025-05-25]. Prieiga per: Science Direct.
5. NASIRY M. K., M. N. WAHDAT ir I. INAM. Comparative Analysis of the Chemical Compositions of Afghani Ghorri and various Pakistani Cement Brands used in Afghanistan. *KPU International Journal of Engineering & Technology* [interaktyvus]. March 2022, vol. **2** [žiūrėta 2025-05-25]. Prieiga per: ResearchGate.
6. CHATTOPADHYAY B. Genetically-Enriched Microbe-Facilitated Self-Healing Nano-Concrete. *Smart Nanoconcretes and Cement-Based Materials: Properties, Modelling and Applications* [interaktyvus]. Elsevier, January 2020, 461–483 [žiūrėta 2025-05-25]. Prieiga per: Science Direct.
7. WANG P., L. Y. W. KE, H. L. WU ir C. K. Y. LEUNG. Effects of water-to-cement ratio on the performance of concrete and embedded GFRP reinforcement. *Construction and Building Materials* [interaktyvus]. October 2022, vol. **351** [žiūrėta 2025-05-25]. Prieiga per: Science Direct.
8. MARCHON D. ir R. J. FLATT. Mechanisms of cement hydration. *Science and Technology of Concrete Admixtures* [interaktyvus]. Elsevier, 2016, 129-145 [žiūrėta 2025-05-25]. Prieiga per: Science Direct.
9. LIU Z., L. LI, J. GAO; Y. LI, B. LOU ir kiti. Frost-Related Damage of Portland Cement Pastes at Early Age. *Journal of Materials in Civil Engineering* [interaktyvus]. April 2023, vol. **35** [žiūrėta 2025-05-25]. Prieiga per: ResearchGate.
10. ZUNINO F. ir K. SCRIVENER. The influence of sulfate addition on hydration kinetics and C-S-H morphology of C3S and C3S/C3A systems. *Cement and Concrete Research* [interaktyvus]. October 2022, vol. **160** [žiūrėta 2025-05-25]. Prieiga per: ResearchGate.
11. ZHENG Q., C. LIANG, J. JIANG, X. LI ir S. LI. Alite hydration at the single grain level. *Cement and Concrete Composites* [interaktyvus]. November 2023, vol. **144** [žiūrėta 2025-05-25]. Prieiga per: Science Direct.

12. DE BRITO J. ir R. KURDA. The past and future of sustainable concrete: A critical review and new strategies on cement-based materials. *Journal of Cleaner Production* [interaktyvus]. January 2021, vol. **281** [žiūrėta 2025-05-25]. Prieiga per: Science Direct.
13. BENAMEUR S. A., H. SIAD, M. LACHEMI ir Y. HOUMADI. Development of sustainable self-healing engineered cementitious composites incorporating maximum amounts of natural pozzolan. *Construction and Building Materials* [interaktyvus]. December 2024, vol. **456** [žiūrėta 2025-05-25]. Prieiga per: Science Direct.
14. BECERRA-DUITAMA J. A. ir D. ROJAS-AVELLANEDA. *Engineering and Applied Science Research* [interaktyvus]. 2022, vol. **49** [žiūrėta 2025-05-25]. Prieiga per: <https://ph01.tci-thaijo.org/index.php/easr>.
15. YUAN Q., Z. LIU, K. ZHENG ir C. MA. Chapter 3 - Portland Cement Concrete. *Civil Engineering Materials* [interaktyvus]. Elsevier, 2021, 59–204 [žiūrėta 2025-05-25]. Prieiga per: Science Direct.
16. FODE T. A., Y. A. C. JANDE ir T. KIVEVELE. Effect of Natural Pozzolana on Physical and Mechanical Properties of Concrete. *Advances in Civil Engineering* [interaktyvus]. February 2024, vol. **2024** [žiūrėta 2025-05-25]. Prieiga per: ResearchGate.
17. FELIX M. S., R. U. H. ZAMORA, M. A. A. RUBIO, C. C. GALLARDO ir J. M. H. RAMIREZ. Sustainable Low-Carbon Cement: Performance Enhancement with Calcined Natural Pozzolans Through Compressive Strength, Porosity, and Microstructural Analysis. *Materials* [interaktyvus]. April 2025, vol. **18** [žiūrėta 2025-05-25]. Prieiga per: PubMed Central.
18. AMRAN M., A. M. ONAIZI, R. FEDIUK, N. I. VATIN, R. S. M RASHID ir kiti. Self-Healing Concrete as a Prospective Construction Material: A Review. *Materials* [interaktyvus]. April 2022, vol. **15** [žiūrėta 2025-05-25]. Prieiga per: PubMed Central.
19. LIU S., G. XIONG, K. ZHAO, L. HAO, Y. SU ir kiti. Mechanism of organic additives-induced carbonation activators on affecting cement mortars. *Cement and Concrete Composites* [interaktyvus]. November 2024, vol. **154** [žiūrėta 2025-05-25]. Prieiga per: Science Direct.
20. PESCE G. L., C. PESCE ir M. MOLINARI. Effects of Organic Additives on Portlandite Microstructure during CaO Hydration. *MATEC Web of Conferences* [interaktyvus]. September 2024, vol. **403** [žiūrėta 2025-05-25]. Prieiga per: ResearchGate.
21. WANG Q., W. HUANG, J. WANG, F. LONG, Z. FU ir kiti. Stabilization and crystallization mechanism of amorphous calcium carbonate. *Journal of Colloid and Interface Science* [interaktyvus]. February 2025, vol. **680** [žiūrėta 2025-05-25]. Prieiga per: Science Direct.
22. WU L., X. CHEN, G. ZHANG, W. YANG ir Q. WU. Mineralization and morphology control of CaCO₃ induced by glutamic acid derivatized carbon dots. *Journal of Crystal Growth* [interaktyvus]. September 2023, vol. **618** [žiūrėta 2025-05-25]. Prieiga per: Science Direct.
23. LU M., Y. XIA, J. YAN ir L. WANG. Wet carbonation of MSWI fly ash for sustainable limestone calcined clay cement-type composites. *Cement and Concrete Composites* [interaktyvus]. February 2025, vol. **156** [žiūrėta 2025-05-25]. Prieiga per: Science Direct.
24. SHEN X., H. HE, C. HE, B. LI, W. LUO ir kiti. Low-carbon blended cement containing wet carbonated municipal solid waste incineration fly ash and mechanically activated coal fly ash. *Case Studies in Construction Materials* [interaktyvus]. December 2024, vol. **21** [žiūrėta 2025-05-25]. Prieiga per: Science Direct.

25. CHEN J., R. WANG, Z. CHEN, P. ZHANG, X. LIN ir kiti. Insights into closed-wet ultrasonic carbonation of MSWI fly ash: Carbon sequestration, heavy metals stabilization, and PCDD/Fs migration and degradation. *Journal of Environmental Management* [interaktyvus]. January 2025, vol. **373** [žiūrėta 2025-05-25]. Prieiga per: Science Direct.
26. SIRICO A., P. BERNARDI, B. BELLETTI, C. SCIANCALEPORE, D. MILANESE ir kiti. Environmental and Mechanical Analysis of Low-carbon Concrete with Vittrified MSW Incineration Bottom Ash as Cement Replacement. *Structural Concrete* [interaktyvus]. January 2024, vol. **25** [žiūrėta 2025-05-25]. Prieiga per: Wiley.
27. TIU E. S. K., S. N. RAMAN, D. KONG ir M. SOFI. Towards decarbonization in the building industry: Understanding the hydration mechanism of cementitious binders with the incorporation of coal bottom ash. *Journal of Building Engineering* [interaktyvus]. June 2025, vol. **103** [žiūrėta 2025-05-25]. Prieiga per: Science Direct.
28. HASHIM A. A., A. I. AL-MOSAWI ir S. A. ABDULSADA. Investigating the mechanical properties, durability, microstructure, and embodied CO₂ emissions of silica fume-infused sustainable concrete. *International Journal of Applied Ceramic Technology* [interaktyvus]. April 2025 [žiūrėta 2025-05-25]. doi: 10.1111/ijac.15136. Prieiga per: Wiley.
29. NI C., Q. WU, Z. YU ir X. SHEN. Hydration of Portland cement paste mixed with densified silica fume: From the point of view of fineness. *Construction and Building Materials* [interaktyvus]. February 2021, vol. **272** [žiūrėta 2025-05-25]. Prieiga per: Science Direct.
30. MANJU M. ir H. JEEVAN. Study of Early Age Properties and Behaviour of Concrete with GGBS as Partial Replacement of Cement. *Science, Technology and Arts Research Journal* [interaktyvus]. July 2016, vol. **4** [žiūrėta 2025-05-25]. Prieiga per: ResearchGate.
31. JOZIĆ D., B. LJUBIČIĆ, A. PETROVIĆ, A. ČOVIĆ ir S. JURADIN. The Influence of GGBFS as an Additive Replacement on the Kinetics of Cement Hydration and the Mechanical Properties of Cement Mortars. *Buildings* [interaktyvus]. 2023, vol. **13** [žiūrėta 2025-05-25]. Prieiga per: MDPI.
32. APPEL A., K. TANDON, U. KUEPPERS ir T. STENGEL. Effect of Volcanic Ash Used as Supplementary Cementitious Materials on Mortar Strength and Durability. In book: *4th fib International Conference on Concrete Sustainability* [interaktyvus]. December 2024, 340–347 [žiūrėta 2025-05-25]. Prieiga per: ResearchGate.
33. CALDERONI D., D. GASTALDI, V. MERLO, L. PELLINO, F. CANONICO ir kiti. Etna volcanic ash as new sustainable supplementary cementitious material. *Journal of Building Engineering* [interaktyvus]. October 2024, vol. **95** [žiūrėta 2025-05-25]. Prieiga per: Science Direct.
34. KHAN K., M. N. AMIN, M. USMAN, M. IMRAN, M. A. AL-FAIAD ir kiti. Effect of Fineness and Heat Treatment on the Pozzolanic Activity of Natural Volcanic Ash for Its Utilization as Supplementary Cementitious Materials. *Crystals* [interaktyvus]. February 2022, vol. **12** [žiūrėta 2025-05-25]. Prieiga per: MDPI.
35. FODE T. A., Y. A. CHANDE JANDE ir T. KIVEVELE. Effects of different supplementary cementitious materials on durability and mechanical properties of cement composite – Comprehensive review. *Heliyon* [interaktyvus]. July 2023, vol. **9** [žiūrėta 2025-05-25]. Prieiga per: Science Direct.
36. VAIČIENĖ M., J. MALAIŠKIENĖ ir Q. MAQBOOL. The Impact of Milled Wood Waste Bottom Ash (WWBA) on the Properties of Conventional Concrete and Cement Hydration. *Materials* [interaktyvus]. September 2023, vol. **16** [žiūrėta 2025-05-25]. Prieiga per: MDPI.

37. YANG Y.; K. TAKASU, H. SUYAMA, X. JI, M. XU ir kiti. Comparative Analysis of Woody Biomass Fly Ash and Class F Fly Ash as Supplementary Cementitious Materials in Mortar. *Materials* [interaktyvus]. July 2024, vol. **17** [žiūrėta 2025-05-25]. Prieiga per: MDPI.
38. TÕNSUAADU K., K. A. GROSS, L. PLÜDUMA ir M. VEIDERMA. A Review on the Thermal Stability of Calcium Apatites. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* [interaktyvus]. November 2011, vol. **110** [žiūrėta 2025-05-25]. Prieiga per: ResearchGate.
39. RODRIGUEZ E. T., K. GARBEV, D. MERZ, L. BLACK ir I.G. RICHARDSON. Thermal stability of C-S-H phases and applicability of Richardson and Groves' and Richardson C-(A)-S-H(I) models to synthetic C-S-H. *Cement and Concrete Research* [interaktyvus]. January 2017, vol. **93** [žiūrėta 2025-05-25]. Prieiga per: White Rose.
40. CHEN M., L. LU, S. WANG, P. ZHAO, W. ZHANG ir kiti. Investigation on the formation of tobermorite in calcium silicate board and its influence factors under autoclaved curing. *Constr. Build. Mat.* [interaktyvus]. 2017, vol. **143**, 280–288 [žiūrėta 2025-05-25]. Prieiga per: MDPI.
41. PYTEL Z. Synthesis of hydrogarnets in the system $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2\text{-SiO}_2\text{-CaO-H}_2\text{O}$ under hydrothermal conditions. *Építőanyag. J. Silic. Based Compos. Mater.* [interaktyvus]. June 2019, vol. **71** [žiūrėta 2025-05-25]. Prieiga per: ResearchGate.
42. GINEIKA A., R. SIAUCIUNAS ir K. BALTAKYS. Synthesis of wollastonite from AlF_3 -rich silica gel and its hardening in the CO_2 atmosphere. *Scientific Reports* [interaktyvus]. Decemeber 2019, vol. **9** [žiūrėta 2025-05-25]. Prieiga per: Nature.
43. KAMINSKAS R., D. MONSTVILAITE ir V. VALANCIENE. Influence of low-pozzolan activity calcined mica clay on hydration and hardening of Portland cement. *Advances in Cement Research* [interaktyvus]. June 2018, vol. **30** [žiūrėta 2025-05-25]. Prieiga per: ICE Virtual Library.
44. AB AKMENĖS CEMENTAS. Cemento saugos duomenų lapas. Pagal REACH reglamentą (EB) Nr.1907/2006. Peržiūra atlikta 2022-01-28.
45. UAB IMLITEX INDUSTRY. Kalcio oksidas. Saugos duomenų lapas. Pagal reglamentą 1907/2006/EB – REACH ir keitimą 2015/830/EB. Peržiūrėta 2019-01-23.
46. BWSC GENERATION SERVICES UK LTD. Biomass Ash (Fly Ash). Safety Data Sheet. According to Regulation (EC) No. 1907/2006 (REACH) with its amendment Regulation (EU) 2015/830. Revision date: 01/08/2016.

Priedai

1 priedas. Portlandcemenčio priedo iš biomasės lakiųjų pelenų sintezės technologinių procesų sekos principinė schema

