



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Magnio sulfato gamybos atliekos panaudojimas rišamųjų medžiagų sintezei

Baigiamasis magistro projektas

Ugnė Pečiulytė

Projekto autorė

prof. dr. Rimvydas Kaminskas

Vadovas

Kaunas, 2025



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Magnio sulfato gamybos atliekos panaudojimas rišamųjų medžiagų sintezei

Baigiamasis magistro projektas

Chemijos inžinerija (6211EX020)

Ugnė Pečiulytė

Projekto autorė

prof. dr. Rimvydas Kaminskas

Vadovas

doc. dr. Irmantas Barauskas

Recenzentas

Kaunas, 2025



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Ugnė Pečiulytė

Magnio sulfato gamybos atliekos panaudojimas rišamųjų medžiagų sintezei

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.

Ugnė Pečiulytė

Patvirtinta elektroniniu būdu



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Tvirtinu:

Cheminės technologijos fakulteto dekanas

prof. dr. V. Kitrytė-Syrpa

Dekano potvarkis Nr. V25-02-22

2025 m. gegužės mėn. 20 d.

Suderinta:

Silikatų technologijos katedra

vedėjas prof. dr. R. Šiaučiūnas

2025 m. vasario mėn. 3 d.

Baigiamojo magistro projekto užduotis

Projekto tema

Magnio sulfato gamybos atliekos panaudojimas rišamųjų medžiagų

Sintzei

Darbo tikslas ir uždaviniai

Darbo tikslas: Ištirti magnio sulfato gamybos metu susidarančios pramoninės atliekos panaudojimo galimybę portlandcemenčio ir/ar geopolimerinio betono gamyboje.

Uždaviniai:

Ištirti magnio sulfato gamybos metu susidarančios pramoninės atliekos sudėtį. Parinkti nepageidaujamų priemaišų pašalinimo būdą ir pakoreguoti atliekoje esančių oksidų molinį santykį braunmillerito (tetrakalcio aliumoferito) sintzei. Išanalizuoti braunmillerito sintezės rezultatus ir įvertinti sintezės produktų pritaikomumą portlandcemenčio gamyboje. Pakoreguoti atliekoje esančių oksidų molinį santykį ir susintetinti akermanitą. Išanalizuoti akermanito sintezės rezultatus ir ištirti sintezės produktų pritaikomumą geopolimerinių betonų gamyboje.

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

prof. dr. Rimvydas Kaminskas

2025-02-03

(vadovo pareigos, vardas, pavardė, parašas)

(data)

Užduotį gavau:

Ugnė Pečiulytė

(studento vardas, pavardė)

2025-02-03

(parašas, data)

Pečulytė, Ugnė. Magnio sulfato gamybos atliekos panaudojimas rišamųjų medžiagų sintezei. Magistro baigiamasis projektas / vadovas prof. dr. Rimvydas Kaminskas; Kauno technologijos universitetas, Cheminės technologijos fakultetas.

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

Reikšminiai žodžiai: portlandcementis, braunmilleritas, geopolimeras, akermanitas, magnio sulfato gamybos atlieka, atliekos panaudojimas.

Kaunas, 2025. 62 p.

Santrauka

Šio tyrimo tikslas – įvertinti atliekų, kurios susidaro sintetinant $MgSO_4$ iš serpantinito panaudojimo galimybes cementinėse sistemose. Analizės metu nustatyta, kad atliekoje yra daug cementinėse medžiagose įprastų oksidų. Siekiant minimalaus atliekos cheminės sudėties koregavimo, vykdyta braunmillerito ir akermanito mineralų sintezė. Norint sudaryti reikiamus stechiometrinius santykius, atliekų sudėtis buvo koreguota reagentinėmis medžiagomis, braunmillerito $CaO : Al_2O_3 : Fe_2O_3$ (4 : 1 : 1) ir akermanito $CaO : MgO : SiO_2$ (2 : 1 : 2) sintezei. Norint ištirti atliekos sudėtyje esančių vandenyje tirpių sulfatų įtaką medžiagų sintezei, bandiniai buvo paruošti, tiek su išplauta, tiek ir su neišplauta atlieka. Bandiniuose paruoštuose su braunmillerito stecheometrinio oksidų santykių, sintezės tikslinis produktas nesusiformavo, tačiau akermanito sintezė buvo sėkminga. Norint įvertinti gautų medžiagų taikymo perspektyvas cementinėse sistemose, buvo analizuojamos susintetintų medžiagų hidratacijos ir geopolimerizacijos savybės, bei išmatuotas stipris gniuždant po 7 ir 28 dienų kietėjimo. Gauti rezultatai suteikė vertingos informacijos apie mechanines savybes ir modifikuotų atliekų integravimo į cementines sistemas galimybes.

Pečiulytė, Use of Magnesium Sulfate Production Waste for the Synthesis of Binding Materials. Master's Final Degree Project / supervisor prof. dr. Rimvydas Kaminskas; Chemical technology, Kaunas University of Technology.

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

Keywords: portland cement, brownmillerite, geopolymer, akermanite, magnesium sulphate production waste.

Kaunas, 2025. 62.

Summary

The aim of this research was to evaluate the feasibility of utilizing waste material, that is produced during MgSO_4 synthesis from serpentinite, in cement systems. Analytical tests revealed that the waste contains oxides commonly found in conventional cement components. In order to minimise the chemical composition adjustment of the waste, brownmillerite and akermanite minerals were synthesised. To achieve the stoichiometric ratios necessary for the synthesis of brownmillerite $\text{CaO} : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Fe}_2\text{O}_3$ (4 : 1 : 1) and akermanite $\text{CaO} : \text{MgO} : \text{SiO}_2$ (2 : 1 : 2), the waste composition was modified through the addition of chemical reagents. To assess the impact of soluble sulphates present in the waste on material synthesis, experiments were conducted using both washed and unwashed waste samples. In the case of brownmillerite, no formation was observed post-synthesis. However, akermanite was successfully synthesized under similar conditions. To determine the potential application of these materials in cement systems, hydration and geopolymerisation properties were analysed, products were prepared and tested for compressive strength after 7 and 28 days of hardening. The results provided insights into the mechanical performance and viability of integrating modified waste into cementitious compositions.

Turinys

Lentelių sąrašas	8
Paveikslų sąrašas	9
Santrumpų ir terminų sąrašas	11
Įvadas.....	13
1. Literatūros apžvalga	14
1.1. Portlandcementis (PC).....	14
1.1.1. PC gamybos apžvalga ir cheminė bei mineralinė sudėtys.....	15
1.1.2. Braunmilleritas, jo sintezė ir įtaka PC hidratacijai	17
1.2. Geopolimeriniai betonai (GPB).....	19
1.2.1. GPB hidratacija ir kietėjimas.....	21
1.3. Magnio sulfato gamybos apžvalga ir gamybos metu susidaranti atliekos	22
1.4. Akermanitas.....	24
1.4.1. Akermanitas bio-keramikoje	25
1.4.2. Akermanitas įvairiuose GPB	25
2. Tiriamoji (eksperimentinė) dalis.....	27
2.1. Medžiagos ir metodai	27
2.1.1. Naudotos medžiagos.....	27
2.1.2. Tyrimų metodai	27
2.2. Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas.	32
2.2.1. Magnio sulfato ($MgSO_4$) gamybos metu susidaranti pramoninės atliekos analizė.....	32
2.2.2. Kietafazė braunmillerito sintezė	34
2.2.3. Kietafazė akermanito sintezė naudojant atlieką	40
2.2.4. Iš atliekos susintetinto akermanito hidratacija	44
Izoterminė kalorimetrija	44
2.2.5. Iš atliekos susintetinto akermanito panaudojimas geopolimerinių produktų gamybai	46
3. Rekomendacijos.....	49
4. Darbuotojų sauga ir sveikata	51
Išvados	54
Literatūros sąrašas	55

Lentelių sąrašas

1.1 lentelė. Pagrindinės cheminės portlandcemenčio sudedamosios dalys.....	15
1.2 lentelė. Mineralai susidarantys degimo ir lydymosi metu.	15
1.3 lentelė. Elementų įtaka geopolimerų sintezei ir savybėms.	21
2.1 lentelė. Atliekos sudėtis nustatyta taikant rentgeno spindulių fluorescencijos (XRF) spektroskopiją.....	32
2.2 lentelė. Bandinių išorinių parametrų kitimas skirtingose temperatūrose	34

Paveikslų sąrašas

1.1 pav. Portlandcemenčio gamybos proceso blokinė schema	17
1.2 pav. Braunmillerito (C_4AF) gamybos proceso blokinė schema	17
1.3 pav. Medžiagų, tirtų dėl potencialaus panaudojimo geopolimerų sintezėje, kategorijos.....	20
1.4 pav. Magnio sulfato gamybos iš serpentinito blokinė schema.....	23
1.5 pav. Dalelėje vykstančios termocheminės sintezės, aukštoje temperatūroje, schema	26
2.1 pav. Braunmillerito degimo režimai; 1 – bandinys degamas iki 1300 °C, 2 - bandinys degamas iki 1200 °C, 3 - bandinys degamas iki 1100 °C temperatūroje	28
2.2 pav. Akermanito degimo režimai; 1 – bandinys degamas iki 1200 °C, 2 - bandinys degamas iki 1100 °C temperatūroje.....	29
2.3 pav. Atliekos rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės kreivės; 1 – kreivė su triukšmu, 2 – kreivė be triukšmu, M – $MgSO_4$	33
2.4 pav. Mišinio kietafazės sintezės su reagentinio geležies oksido rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės kreivės. 1 – degta 1100 °C, 2 - degta 1200 °C, 3 - degta 1300 °C. C – CaO , M – majenitas ($Ca_{12}Al_{14}O_{33}$), B – braunmilleritas (C_4AF).....	34
2.5 pav. Mišinio kietafazės sintezės iš reagentinių komponentų FT-IR analizės kreivės. 1 – degta 1100 °C, 2 - degta 1200 °C, 3 - degta 1300 °C	35
2.6 pav. Išdegto mišinio su neplauta atlieka rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės kreivės. 1 – degta 1100 °C, 2 - degta 1200 °C, 3 - degta 1300 °C. A – akermanitas ($Ca_2Mg[Si_2O_7]$), C – $CaSO_4$, M – magnetitas Fe_3O_4 , AG – augitas $(Ca,Na)(Mg,Fe,Al,Ti)(Si,Al)_2O_6$	36
2.7 pav. Mišinio kietafazės sintezės su neplauta atlieka FT-IR analizės kreivės. 1 – degta 1100 °C, 2 - degta 1200 °C, 3 - degta 1300 °C	37
2.8 pav. Išdegto mišinio su plauta atlieka rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės kreivės. 1 – degta 1100 °C, 2 - degta 1200 °C, 3 - degta 1300 °C. A – akermanitas ($Ca_2Mg[Si_2O_7]$), M – magnetitas Fe_3O_4 , AG – augitas $(Ca,Na)(Mg,Fe,Al,Ti)(Si,Al)_2O_6$, W – volastonitas $Ca_3[Si_3O_9]$, D – diopsidas $MgCaSi_2O_6$	38
2.9 pav. Mišinio kietafazės sintezės su plauta atlieka FT-IR analizės kreivės. 1 – degta 1100 °C, 2 - degta 1200 °C, 3 - degta 1300 °C	39
2.10 pav. Akermanito sintezės bandiniai, išdegti a – 1100 °C temperatūroje, b – 1200 °C temperatūroje. Viršuje – su neplauta atlieka, apačioje – su plauta atlieka	40
2.11 pav. Akermanito kietafazės sintezės su neplauta atlieka RSDA kreivės. 1 – degta 1100 °C, 2 - degta 1200 °C. C - kalcio sulfatas ($CaSO_4$), M – maghemitas ($\gamma-Fe_2O_3$), CS – dikalcio silikatas (Ca_2SiO_4), A – akermanitas ($Ca_2Mg[Si_2O_7]$), H – hematitas (Fe_2O_3), Co – kalcio oksidas (CaO), m – mervinitas ($Ca_8(Mg,Al)(SiO_4)_6O_2$), Mg – magnetitas (Fe_3O_4), MgO – periklazas (MgO), So – kvarcas (SiO_2).....	41
2.12 pav. Akermanito kietafazės sintezės su plauta atlieka RSDA kreivės. 1 – degta 1100 °C, 2 - degta 1200 °C. M - Magnio-aliuminio geležies oksidas ($MgAlFeO_4$), C - kalcio sulfatas ($CaSO_4$), L - dikalcio silikatas (Ca_2SiO_4), A – akermanitas ($Ca_2Mg[Si_2O_7]$), B – bredigitas ($Ca_7Mg(SiO_4)_4$), W – volastonitas ($CaSiO_3$), m – magnio feritas ($MgFe_2O_4$), D – diopsidas ($CaMgSi_2O_6$), CS – kalcio silikatas ($CaSiO_3$).....	42
2.13 pav. Akermanito sintetinto iš plautos atliekos FT-IR analizės kreivės. 1 – degta 1100 °C, 2 - degta 1200 °C	43
2.14 pav. Iš plautos atliekos susintetinto akermanito izoterminės kalorimetrijos rezultatai. 1 – bandinio degto 1100 °C temperatūroje hidratacija vandeniu (H_2O), 2 – bandinio degto 1200 °C temperatūroje hidratacija vandeniu (H_2O), 3 – bandinio degto 1100 °C temperatūroje hidratacija 10	

M NaOH (aq) natrio hidroksido tirpalu, 4 – bandinio degto 1200 °C temperatūroje hidratacija 10 M NaOH (aq) natrio hidroksido tirpalu	44
2.15 pav. Akermanito, susintetinto iš plautos atliekos, RSDA analizės kreivės po 3 parų hidratacijos. 1 – bandinio degto 1100 °C temperatūroje hidratacija vandeniu (H ₂ O), 2 – bandinio degto 1200 °C temperatūroje hidratacija vandeniu (H ₂ O), 3 – bandinio degto 1100 °C temperatūroje hidratacija 10 M NaOH (aq) natrio hidroksido tirpalu, 4 – bandinio degto 1200 °C temperatūroje hidratacija 10 M NaOH (aq) natrio hidroksido tirpalu. A – akermanitas (Ca ₂ MgSi ₂ O ₇), M – magnezioferitas (MgFe ₂ O ₄), C – kalcio-magnio silikatas (Ca ₅ MgSi ₃ O ₁₂), S – kalcio silikatas (CaSiO ₄), H – hematitas (Fe ₂ O ₃), E – enstatitas (MgSiO ₃)	45
2.16 pav. Bandinių stipris gniuždant po 7 ir 28 parų, kai kietafazė sintezė vykdyta skirtingose temperatūrose iš plautos pramoninės atliekos. 1 – degtas 1100 °C temperatūroje po 7 parų, 2 – degtas 1100 °C temperatūroje po 28 parų, 3 – degtas 1200 °C temperatūroje po 7 parų, 4 – degtas 1200 °C temperatūroje po 28 parų	46
2.17 pav. Akermanito, susintetinto iš plautos atliekos, RSDA analizės kreivės po 7 ir 28 parų hidratacijos. 1 – degtas 1100 °C temperatūroje po 7 parų, 2 – degtas 1100 °C temperatūroje po 28 parų, 3 – degtas 1200 °C temperatūroje po 7 parų, 4 – degtas 1200 °C temperatūroje po 28 parų. A – akermanitas (Ca ₂ MgSi ₂ O ₇), C – kalcio aluminatas (CaAl ₂ O ₄), H – hematitas (Fe ₂ O ₃), M – magnetitas (Fe ₃ O ₄), w – volastonitas (CaSiO ₃), D – diopsidas (CaMgSi ₂ O ₆), L – larnitas (Ca ₂ SiO ₄), B – bredigitas (Ca ₇ Mg(SiO ₄) ₄)	47
2.18 pav. Vienalaikės terminės analizės kreivės: bandinio, degto 1100 °C temperatūroje (a) kietėjusio 7 paras, (b) kietėjusio 28 paras; bandinio, degto 1200 °C temperatūroje (c) kietėjusio 7 paras, (d) kietėjusio 28 paras	48
3.1 pav. Geopolimerinio komponento iš magnio sulfato (MgSO ₄) gamybos atliekos technologinių procesų sekos principinė schema. 1 – autotransportas, 2 – didmaišiai, 3 – greiferinis kranas, 4 – kalcio karbonato žaliavos bunkeris su dozatoriumi, 5 – uždaro tipo sraigtinis transporteris, 6 – atliekos bunkeris su dozatoriumi, 7 – maišyklė, 8 – juostinis transporteris, 9 – lėkštinis granuliatorius, 10 – elevatorius, 11 – granulių bunkeris su dozatoriumi, 12 – šilumokaičių sistema, 13 – sukamoji krosnis, 14 – aušintuvas, 15 – rankovinis filtras, 16 – kaminas, 17 – plokštelinis transporteris, 18 – galutinio produkto silosas	50
4.1 pav. Simbolis, įspėjantis, jog NaOH yra ėsdinanti medžiaga	52

Santrumpų ir terminų sąrašas

Santrumpos:

PC – portlandcementis;

IMARC – (angl. International Market Analysis Research and Consulting Group), tarptautinė rinkos analizės tyrimų ir konsultacijų grupė;

HyCon® B – cemento miltelių priedas, veikiantis kaip selektyvi hidratacijos kontrolės priemonė;

CCUS – (angl. Carbon Capture, Usage, and Storage), anglies dioksido surinkimas, naudojimas ir saugojimas;

LC3 – (angl. Limestone Calcined Clay Cement), kalkakmenio degto molio cementas;

CSA – (angl. Calcium Sulfoaluminate Cement), kalcio sulfoaluminato cementas;

SCM – (angl. Supplementary Cementitious Materials), papildomos cementinės medžiagos;

C₃S – trikalcio silikatas;

C₂S – dikalcio silikatas;

C₃A – trikalcio aluminatas;

C₄AF – tetrakalcio aliumoferitas;

AFm – monosulfoaluminatas;

DHM – (angl. Digital Holographic Microscopy), skaitmeninė holografinė mikroskopija;

AFt – etringitas;

RM – raudonasis dumblas;

RHA – (angl. Rice Husk Ash), ryžių lukštų pelenai;

GCA – gyvavimo ciklo vertinimas;

AK – akermanitas;

HAp – hidroksiapatitas;

TCP – trikalcio fosfatas;

BFS – (angl. Blast Furnace Slag), aukštakrosnių šlakas;

CFA – (angl. Coal Fly Ash), akmens anglių pelenai;

EAFS – (angl. Electric Arc Furnace Slag), elektros lanko krosnių šlakas;

XRF – (angl. X-ray fluorescence), rentgeno spindulių fluorescencijos spektroskopija;

RSDA – rentgeno spinduliuotės difrakcinė analizė;

FT-IR – furjė transformacijos infraraudonųjų spindulių spektroskopija;

IR – infraraudonųjų spindulių spektroskopija;

TG – termogravimetrinė analizė.

Terminai:

Antropogeninis aplinkos užterštumas – žmogaus veiklos padarinys, sukeliantis aplinkoje neigiamus biologinius, cheminius, fizikinius reiškinius, kurie trikdo nuoseklią biosferos vyksmų tėkmę

Eflorescencija – tai druskų, dažniausiai baltos spalvos, nuosėdos, susidarančios ant paviršiaus, kai medžiaga iš betono ar mūro išskyrė tirpalo pavidalu ir vėliau išgaravo

Proliferacija – (lot. proles – atžala, palikuonis + fero – nešu), nediferencijuotų ar mažai diferencijuotų ląstelių daugėjimas ir jų populiacijos augimas dalijimosi būdu

Osteoblastai – (osteonas + gr. blastos – užuomazga), osteoblastocitai, žmogaus ir stuburinių gyvūnų kaulinio audinio ląstelės, gaminančios kaulo organinę dalį

Angiogenezė – procesas, kurio metu auga naujos kraujagyslės

Sinergetika – (bendrai veikiantis), mokslo šaka, tirianti sudėtingų sistemų savaiminio susitvarkymo vyksmus, dėl kurių susidaro naujos erdvinės ir laikinės struktūros

Eutektinė sistema – vienalytis, kietas dviejų ar daugiau medžiagų mišinys, sudarantis supergardelę; mišinys arba lydosi, arba kietėja žemesnėje temperatūroje nei bet kurios atskiros medžiagos lydymosi temperatūra

Netolygus tirpimas (incongruent dissolution) – (Kietosios fazės tirpinimas skystyje, kai jos sudedamosios dalys pereina į tirpalą kitomis proporcijomis nei pradinės ir susidaro nauja, kitokios cheminės sudėties fazė, vadinamas nesuderintu tirpimu

Sinergetika – (gr. synergetikos – bendrai veikiantis), mokslo šaka, tirianti sudėtingų sistemų saviorganizacijos procesus, lemiančius naujų laiko ir erdvinių struktūrų atsiradimą

Įvadas

Atsakingas vartojimas ir gamyba – tai vienas iš 17 globalių pasaulio pramonės tikslų [1]. 21 a. žmogaus gyvenimo ritmas kaip niekad greitas, ir to pasakoje gaminamas ir vartojamas labai didelis kiekis produktų, kurių gamybos, transportavimo ar vartojimo metu susidaro atliekos. Numatoma jog globalinis kietųjų atliekų kiekis 2025 m. pasieks 3,8 bilijonus tonų. (2023 m. atliekų susidarė 2,1 bilijonas tonų). 2020 m. pasaulinės atliekų tvarkymo išlaidos sudarė 252 mlrd. dolerių. Įvertinus netinkamas atliekų šalinimo praktikos pasekmes (visuomenės sveikatos pablogėjimo tikimybę, klimato kaitos pasekmes ir taršos mokesčius) suma pasiekia 361 mlrd. dolerių [2]. Atliekos sudėtis, savybės ir ekonominiai veiksniai ne visados leidžia perdirbti atliekas. Tokiu atveju reikia ieškoti alternatyvos. Viena iš jų – bendrojo perdirbimo metodas, naudojamas cemento pramonėje. Šis metodas remiasi, kuro ir pirminių žaliavų pakeitimu pramoninėmis atliekomis. Remiantis bendra atliekų tvarkymo hierarchija, bendras perdirbimas labiau pageidautinas nei atliekų šalinimas sąvartynuose. Pažymėtina, kad bendrojo perdirbimo metu nesusidaro liekanos, kurias reikėtų šalinti. Joms susidaryti nėra galimybės dėl ilgo medžiagos išlaikymo aukštoje temperatūroje, taip pat dėl organinių komponentų degimo aukštoje temperatūroje ir galiausiai dėl žaliavoje esančių kalkių absorbuojančių HF, HCl ir SO₂ dujinius komponentus. Alternatyvių žaliavų panaudojimas cemento gamyboje priklauso nuo regiono, reglamentavimo sistemos, atliekos prieinamumo, turimos įrangos, tiekimo vietos, operatorių įgūdžių ir numatytos technologijos. Bendrai pasaulyje yra daugiau kaip 180 cemento gamyklų, kuriose atliekos perdirbamos taikant bendrojo perdirbimo metodą. Šiam perdirbimui tinkamos įvairios atliekos, nuo žemės ūkio iki pramoninių atliekų. Norint užtikrinti cemento kokybę, aplinkos apsaugą, žmogaus sveikatos apsaugą ir saugos reikalavimų laikymąsi, atliekų priėmimas ir naudojimas kontroliuojamas griežtais kriterijais [3]. Reaguojant į klimato kaitos padarinius ir siekiant juos sušvelninti, sistemingai stengiamasi kurti betoną savo sudėtyje neturinti klinkerio, pagamintą vien tik iš pramoninių šalutinių produktų. Svarbiausias alternatyvus metodas, laikomas tvariu arba ekologiškų betonų gamybos būdu – tai geopolimerizacija. Geopolimerai susidaro aliumosilikatinei medžiagai (pramoniniam šalutiniam produktui) reaguojant su šarminiu aktyvatoriumi [4].

Apibendrinus, norint prisidėti prie atsakingo vartojimo ir gamybos, būtina pramonines atliekas ir šalutinius produktus panaudoti. Praktiška jas panaudoti cementinėse sistemose, gaminant portlandcemenį ir geopolimerinį betoną.

Darbo tikslas – ištirti magnio sulfato gamybos metu susidarančios pramoninės atliekos panaudojimo galimybę portlandcemenčio ir/ar geopolimerinio betono gamyboje.

Darbo tikslo įgyvendinimui sprendžiami uždaviniai:

1. Ištirti magnio sulfato (MgSO₄) gamybos metu susidarančios pramoninės atliekos sudėtį;
2. Parinkti nepageidaujamų priemaišų pašalinimo būdą ir pakoreguoti atliekoje esančių oksidų (CaO, Al₂O₃ ir Fe₂O₃) molinį santykį braunmillerito (tetrakalcio aliumoferito) sintezei.
3. Išanalizuoti braunmillerito sintezės rezultatus ir įvertinti sintezės produktų pritaikomumą portlandcemenčio gamyboje.
4. Pakoreguoti atliekoje esančių oksidų (CaO ir MgO) molinį santykį ir susintetinti akermanitą (Ca₂MgSi₂O₇).
5. Išanalizuoti akermanito sintezės rezultatus ir ištirti sintezės produktų pritaikomumą geopolimerinių betonų gamyboje.

1. Literatūros apžvalga

1.1. Portlandcementis (PC)

Portlandcementis (PC) - pasaulyje plačiausiai naudojama statybinė medžiaga, sudaranti šiuolaikinės infrastruktūros pagrindą [12], [13]. PC gamyba yra vienas iš pagrindinių klimato kaitą įtakojančių veiksnių, kadangi jo gamybos metu išmetamas CO₂ kiekis sudaro 5-8 % viso pasaulio antropogeninio CO₂ kiekio [10], [12], [13]. Pagrindiniai išmetamų teršalų šaltiniai susidaro kalkakmenio dekarbonizacijos metu (sudaro 60 % CO₂ produkcijos) ir iškastinio kuro deginimo krosnyse [7], [10]. Pasaulinės portlandcemenčio rinkos dydis 2024 m. pasiekė 2,4 mlrd. tonų. IMARC grupė prognozuoja, kad iki 2033 m. ši rinka pasieks 3,2 mlrd. tonų ir 2025-2033 m. ir augs 3,05 % [12]. Besivystančios šalys, ypač esančios Afrikoje ir Azijoje, dėl sparčios urbanizacijos susiduria su didėjančia portlandcemenčio paklausa, todėl didėja ir ekologinis spaudimas [6]. Kinijoje nutiesus vos 1 km ilgio portlandcemenčio betono dangą, išmetama 8 215,31 t CO₂, iš kurių 92,7 % (7 617,27 t) susidaro dėl žaliavų gavybos [11]. PC poveikis aplinkai neapsiriboja tik CO₂ išmetimu. Kalkakmenio gavybos dėka naikinamos buveinės ir nyksta biologinė įvairovė, ypač tuose regionuose, kuriuose plėtojama cemento pramonė [10].

Krosnyse, kuriose temperatūra siekia 1450 °C, išsiskiria ne tik CO₂, bet ir sieros dioksidas (SO₂), azoto oksidai (NO_x) ir kietosios dalelės, kurios blogina oro kokybę ir kenkia aplinkinėms ekosistemoms. Šalyse, tokiose kaip Rusija, vis dar naudojama šlapiojo metodo cemento gamybos technologija, pagal kurią išmetamų teršalų kiekis, palyginti su efektyvesnėmis sausojo gamybos būdo krosnimis (0,46 t CO₂ tonai cemento Kinijoje) yra didesnės (0,60 t CO₂ tonai cemento). Pagal numatomą įprastinės veiklos scenarijų besivystančios šalys iki 2050 m. gali išmesti 33 Gt CO₂, t. y. priartėti prie 41 Gt ribos, užbrėžtos 2°C klimato kaitos ribos, todėl būtina skubiai mažinti anglies dioksido kiekį [10].

Siekdama sumažinti poveikį aplinkai, cemento pramonė taiko kelias pagrindines strategijas. Viena iš jų, tai papildomų cementinių medžiagų (SCM) naudojimas. Vis dažniau vietoj klinkerio naudojami lakieji pelenai, šlakas ir degtas molis, dėl kurių išmetamo CO₂ kiekis sumažėja iki 46 % [8], [12], [13]. Naudojant papildomas cementines medžiagas, iššūkių neišvengiama, pavyzdžiui amoniaku užterštiems (SCR) pelenams reikia 20 dienų ramybės laikotarpio, norint išvengti cemento gamybai žalingų reakcijų [8]. Sekanti, cemento pramonės taikoma strategija – tai pažangių priedų, tokių kaip HyCon® B naudojimas. Šis hidratacijos kontrolės priedas pagerina etringito formavimąsi, padidindamas stiprį gniuždant ~50 % ir sumažindamas cemento naudojimą, LC3 (kalkakmenio degto molio cemento) mišiniuose jis pakeičia net iki 40 % (masės) PC ir sumažina CO₂ emisijas 43 % [13]. Poveikį aplinkai, taip pat, gali mažinti naudojant alternatyvu kurą, akmenis anglį krosnyse keičiant į biomasę arba kurą gautą iš atliekų. Galima taikyti dar vieną strategiją - anglies dioksido surinkimą, taikant CO₂ panaudojimo ir saugojimo (angl. CCUS) technologijas [12]. Naudojant regeneruota cemento tešlą (RCP), jei procesui naudotume švaria elektros energiją, iš RCP būtų gaminamas nulinės emisijos klinkeris, kuris turi potencialą iki 2050 m. sumažinti CO₂ emisijas 2 Gt [7]. Šia strategiją taip pat galima panaudoti geopolimerams iš įvairių atliekų, tokių kaip stiklo atliekos (sodos ir kalkių arba daug švino turinčios) ir šlaką (GGBFS) sintetinti, tokiu būdu, palyginus su PC gamyba, energijos sąnaudos sumažėja 60 %, o išmetamų teršalų kiekis – 90 %, [14].

Nors PC, dėl savo tvirtumo ir universalumo išlieka rinkoje dominuojančia medžiaga, siūlomos alternatyvos apima kalcio sulfoaluminato (CSA) cementą, hibridinius cementus [9] ir šarmu aktyvuotus cementus, dar vadinamus geopolimerais [9], [14].

Cemento pramonės tikslas - iki 2050 m. pasiekti nulinį išmetamų teršalų kiekį, tačiau vis dar yra nemažai kliūčių. Pasenusios krosnys tokiuose regionuose kaip Rusija ir Afrika sudaro technologines kliūtis neleidžiančias pasiekti norima efektyvumą [10]. Didelės CCUS (Carbon Capture, Utilisation and Storage) technologijų ir alternatyvaus kuro kainos sudaro ekonominius ribojimus diegiant technologijas besivystančiose šalyse [10], [12]. Silpna aplinkosaugos politika sparčiai augančiose šalyse nekontroliuoja išmetamų teršalų kiekio, pastebimos kontrolės ir ribojimų spragos [10]. Nors SCM, geopolimerai ir žiedinės ekonomikos metodai sušvelnina tam tikrą poveikį, norint pasiekti grynąjį nulinį išmetamųjų teršalų kiekį, reikalingos politikos reformos, technologinės investicijos ir bendradarbiavimas visoje pramonėje [9], [12], [13].

1.1.1. PC gamybos apžvalga ir cheminė bei mineralinė sudėtys

Portlandcemenčio sudedamosios dalys pateikiamos 1.1 ir 1.2 lentelėse.

1.1 lentelė. Pagrindinės cheminės portlandcemenčio sudedamosios dalys.

Pavadinimas	Minimali komponento koncentracija, %	Maksimali komponento koncentracija, %
Kalcio oksidas (CaO)	60	67
Silicio dioksidas (SiO ₂)	17	25
Aluminio oksidas (Al ₂ O ₃)	3	8
Geležies oksidas (Fe ₂ O ₃)	0,5	6
Magnio oksidas (MgO)	0,1	4
Sieros trioksidas (SO ₃)	1	3
Soda ir (arba) potašas (Na ₂ O+K ₂ O)	0,5	1,3

Aukščiau nurodytos žaliavų sudedamosios dalys degimo ir lydymosi metu, cheminių reakcijų dėka susijungia į žemiau pateiktus mineralus.

1.2 lentelė. Mineralai susidarantys degimo ir lydymosi metu.

Komponento pavadinimas	Cheminė formulė	Trumpinys
Trikalčio silikatas	3CaO·SiO ₂	C ₃ S
Dikalčio silikatas	2CaO·SiO ₂	C ₂ S
Trikalčio aluminatas	3CaO·Al ₂ O ₃	C ₃ A
Tetralčio aliumoferitas	4CaO·Al ₂ O ₃ ·Fe ₂ O ₃	C ₄ AF

Hidratacijos su vandeniu metu, trikalčio aluminatas sugeneruoja maksimalų šilumos srautą, o dikalcio silikatas minimalų. Galutinį gaminio stiprumą lemia trikalčio ir dikalcio silikatai, o ankstyvąjį stiprumą lemia greitai besihidratuojantis trikalčio aluminatas. Dikalčio silikatas prie gaminio stiprumo prisideda po 7 parų ir gali tęstis iki vienerių metų, tuo tarpu trikalčio aluminatas greitai hidratuojasi, sugeneruoja daug šilumos ir prie gaminio stiprumo per pirmas 24 valandas prisideda nedaug. Cementas, turintis mažiau C₃A, bus tvirtesnis, išskirs mažiau šilumos ir užkirs kelia įtrūkimų susidarymui [15].

PC gamyba vyksta keturiais etapais:

- žaliavų smulkinimas ir malimas;
- medžiagų sumaišymas atitinkamomis proporcijomis;
- paruošto mišinio degimas krosnyje;
- išdegusio produkto, vadinamo klinkeriu, malimas kartu su ~ 5 proc. gipso (cemento rišimosi trūkmės kontrolei).

Gamyba gali vykti sausuoju, šlapiuoju ir pusiau sausuoju būdu. Sausuoju būdu žaliavos sumalamos sausuoju būdu ir į krosnį tiekiamos sausų miltelių pavidalu. Šlapiuoju būdu žaliavos sumalamos drėgnuoju būdu ir tiekiamos į krosnį šlamo pavidalu. Galiausiai pusiau sausuoju būdu žaliavos sumalamos sausai, o prieš tiekiant į krosnį sudrėkinamos.

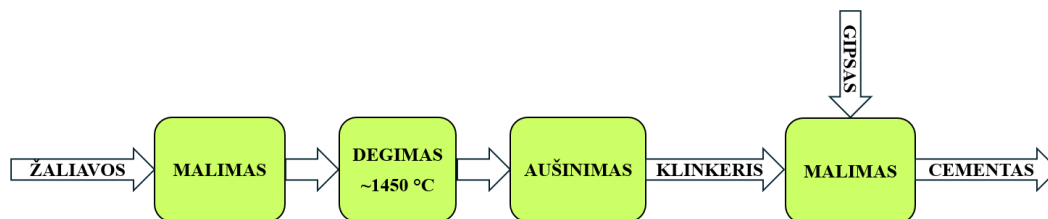
Žaliavos, naudojamos cemento gamybai, išgaunamos karjeruose. Jei uolienos kietos (klintys, skalūnai), prireikus sprogdinama. Kai kurie telkiniai kasami požeminiu būdu. Minkštesnes uolienas, pavyzdžiui, kreidą ir molį, galima kasti tiesiogiai ekskavatoriais. Iškastos žaliavos gabenamos sunkvežimiais, geležinkelio vagonais, konvejeriais arba lynais. Jos taip pat gali būti gabenamos vamzdynais šlamo pavidalo. Regionuose, kuriuose nėra pakankamai geros kokybės kalkakmenio, gali būti taikomas jų gryninimas. Putų (Froth) flotacija pašalina silicio dioksido ar aliuminio oksido perteklių ir taip pagerina kalkakmenio kokybę, tačiau tai brangus procesas ir naudojamas tik tada, kai tai neišvengiama.

Visos kietos ir trapios medžiagos susmulkinamos, dažnai dviem etapais, o paskui sumalamos, paprastai rutuliniuose arba vamzdiniuose malūnuose, kuriuose yra plieninių malimo kūnų. Priklausomai nuo naudojamo gamybos būdo, šis malimas atliekamas sausuoju arba šlapiuoju būdu, tačiau gaminant sausuoju būdu, žaliavas prieš malimą, gali tekti išdžiovinti rotacinėse džiovyklose. Minkštos medžiagos suskaidomos šlamo baseinuose, gaunama suspensija, iš kurios stambiają frakciją pašaliname ją leidami per sietus.

Konkrečiam cementui reikalinga cheminė sudėtis, apytikriai gaunam selektyviai kasant karjerus ir kontroliuojant į smulkinimo ir malimo įrenginius tiekiamas žaliavas. Tikslesnė mišinio sudėtis pasiekama imant žaliavas iš kelių partijų, kurių sudėtis yra šiek tiek skirtinga. Sausojo gamybos metodo metu šie mišiniai laikomi silosuose, o šlapijojo gamybos metodo metu naudojami šlamo rezervuarai. Sausų medžiagų maišymas silosuose užtikrinamas tiekiant suslėgtą orą. Vykstant drėgnam procesui, šlamo talpyklos maišomos mechanškai, suslėgtu oru, arba abiem būdais. Šlamos, kuriame yra 35-45 % vandens, neretai filtruojamas, vandens kiekis sumažinamas iki 20-30 %, o krosnies degimui sunaudojamo kuro sąnaudos sumažėja.

Pirmosios krosnys, kuriose cementas buvo deginamas partijomis, buvo butelinės krosnys, vėliau - kamerinės, o dar vėliau - nuolatinio degimo šachtinės krosnys, šiuo metu vyrauja sukamosios krosnys. Šios krosnys - iki 200 metrų ilgio ir šešių metrų skersmens gamyklose, taikančiose šlapiąją gamybos metodą, o sausojo gamybos būdo – trumpesnės (iki 85 m.). Jas sudaro plieninis cilindro formos korpusas, išklotas ugniai atspariomis medžiagomis. Jos lėtai sukasi apie ašį, kuri yra pasvirusios keliais laipsniais į horizontalę. Viršutiniame gale į krosnį tiekiamą žaliavą lėtai juda žemyn krosnimi iki degimo zonos. Naudojamas kuras gali būti anglies dulkės, nafta arba gamtinės dujos, įleidžiamos per vamzdį. Temperatūra degimo zonoje, svyruoja nuo 1 350 iki 1 550 °C. Paprastai krosnies gale įrengiamas šilumokaitis, šilumos nuostolių sumažinimui. Išdegęs produktas, klinkeris, patenka į aušintuvus, kur produktas atvėsinaamas.

Klinkerį galima iš karto sumalti į cementą arba sandėliuoti vėlesniam naudojimui, jis su reikiamu gipso kiekiu sumalamas į miltelius. Paruoštas cementas pneumatiniu siurbliu tiekiamas į sandėliavimo silosus, pakuojuamas [16], [17].



1.1 pav. Portlandcemenčio gamybos proceso blokinė schema

1.1.2. Braunmilleritas, jo sintezė ir įtaka PC hidratacijai

Braunmilleritas (C_4AF , $Ca_4Al_2Fe_2O_{10}$) - tai svarbi portlandcemenčio klinkerio feritinė fazė, kurios bendra išraiška atitinka $Ca_2(Al_xFe_{2-x})O_5$ ($0 \leq x \leq 1,4$) formulę [19], [22]. Jis susintetinamas aukštatemperatūros (1200 - 1350 °C) kietafazės sintezės metu, sukepent stochiometrinis kalcio karbonato ($CaCO_3$), aliuminio oksido (Al_2O_3) ir geležies oksido (Fe_2O_3) mišinys, po sukepimo staigiai ataušinama, aušinimo dėka stabilizuojama ortorombinė kristalinė struktūra [18], [20], [22]. Reaktyvumui didelę įtaką turi Al/Fe santykis, kadangi padidinus Al kiekį greitėja tirpimas, tai nulemia palyginti su Fe-O silpnesnis Al-O ryšiais [19].



1.2 pav. Braunmillerito (C_4AF) gamybos proceso blokinė schema

Kristalinę struktūrą sudaro kintantys $[AlO_4]^{5-}/FeO_4^{5-}$ tetraedrų ir $[AlO_6]^{9-}/FeO_6^{9-}$ oktaedrų sluoksniai, bei į tarpsluoksnius įsiterpę Ca^{2+} jonai [19], [22]. Pirminiai-principiniai skaičiavimai rodo, kad Ca^{2+} yra reaktyviausias komponentas, po jo seka tetraedriniai Al^{3+} ir Fe^{3+} , o oktaedriniai jonai sudarantys

tvirtus ryšius tirpsta lėčiausiai. Mösbauerio atlikta spektroskopija patvirtino, kad Fe^{3+} , medžiagoje turinčiose nedidelį Al kiekį, didžiąją dalį užima tetraedrinėje struktūroje (C_2F , $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$), padidinus Al kiekį, Fe^{3+} persiskirsto ($\text{C}_6\text{A}_2\text{F}$, $\text{Ca}_6\text{Al}_4\text{Fe}_2\text{O}_{15}$) [19].

C_4AF kontaktuojant su vandeniu vyksta netolygus tirpimas (incongruent dissolution), jo metu išsiskiria Ca^{2+} , $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, OH^- ir $\text{Fe}(\text{OH})_3$ lygiagrečiai susidaro ir amorfinis gelis, savo sudėtyje turintis Fe [18], [19], [22]. Jo hidratacijos kinetika yra lėtesnė nei trikalcio aluminato (C_3A), bet greitesnė nei silikatinių fazių (C_3S , C_2S). Sulfatų turinčioje aplinkoje (gipsas, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), C_4AF iš pradžių sudaro etringitą (AFt , $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$), kuris adsorbuodamas sulfatų kompleksus ant savo paviršiaus stabdo tolesni hidratacijos procesą [18], [21].

Hidratacijos slopinimo mechanizmas priklauso nuo sulfatinio junginio katijonų. Stipriausiai hidrataciją slopina CaSO_4 , o po to MgSO_4 ir Na_2SO_4 katijonai. Skaitmeninės holografinės mikroskopijos (DHM) matavimai rodo, kad C_4AF vandenyje tirpsta $\sim 1,74 \mu\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ greičiu, tačiau šis greitis smarkiai sumažėja sulfatų tirpaluose dėl paviršiaus pasyvacijos [18]. Kai sulfatų nebelineka, C_4AF reaguoja su likusiu etringitu ir sudaro monosulfoaluminatą (AFm , $\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{SO}_4)(\text{OH})_{12} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ir hidrogarnetą ($\text{C}_3(\text{A},\text{F})\text{H}_6$), šiose fazėse Fe^{3+} iš dalies pakeičia Al^{3+} [21], [22].

Daugiau C_4AF turintys cementai pasižymi mažesniu ankstyvuoju šilumos išsiskyrimu, palyginus su daug C_3A turinčiomis sistemomis, todėl jie tinkami stambių konstrukcijų gamybai [20], [21]. Verta paminėti, kad per didelis C_4AF kiekis ($>25\%$ masės) gali sulėtinti etringito formavimąsi, todėl sumažėja ankstyvasis stipris. Braunmillerito-belito-sulfoaluminato cementuose (BBSC) didėjantis C_4AF kiekis skatina $\text{C}_2\text{AS}_8\text{H}_2\text{O}$ (gelenito hidrato) formavimąsi, todėl didėja ilgalaikis stipris, bet ilgiau užtrunka kietėjimas [20].

C_4AF žymiai pagerina cemento atsparumą sulfatams, nes stabilizuoja etringitą ir sumažina hidratuotos matricos pralaidumą. Al/Fe santykis lemia etringito morfologiją, mažai Al turintis C_4AF (pvz., C_2F) suformuoja trumpą adatinį etringitą, o daug Al turintis C_4AF (pvz., $\text{C}_6\text{A}_2\text{F}$) - ilgas, vienodus strypelius, kurie sutankina mikrostruktūrą [22].

Chloridų surišimo atžvilgiu, mažas Al/Fe ferito (pvz., C_2F) pranoksta daug Al/Fe turinčias kompozicijas praskiestuose NaCl tirpaluose (0,1 M) dėl didesnio Fe-Fridelio druskos ($\text{Ca}_4\text{Fe}_2(\text{Cl})_2(\text{OH})_{12} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) tirpumo. Priešingai, koncentruotame NaCl (1 M) su dideliu Al/Fe kiekiu (pvz., $\text{C}_6\text{A}_2\text{F}$) dėl didesnio paviršiaus ploto ir porų tūrio, palengvinama fizinė chloridų adsorbcija [22].

Daug C_4AF turintis klinkeris sumažina sukepinimo temperatūrą iki $\sim 1250^\circ\text{C}$ temperatūros, palyginus su $\sim 1450^\circ\text{C}$ temperatūra naudojama tradicinio portlandcemenčio gamyboje, energijos sąnaudos ir CO_2 emisijos sumažėja [18], [20]. Tvarumą galima skatinti ne tik mažinant energijos sąnaudas ir CO_2 emisijas, bet ir sintezei panaudojus geležimi turtingus pramonės šalutinius produktus (boksito liekanas, piritą šlakus) [20], [22].

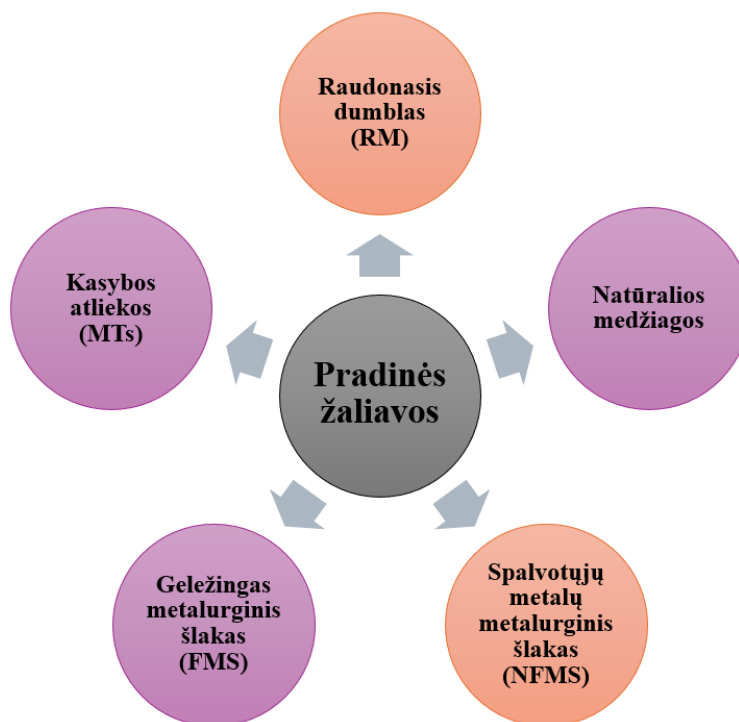
Nagrinėjant braunmillerito įtaką PC hidratacijai, lieka neatsakytų klausimų, vis dar diskutuotina C_4AF hidratacijos metu susidariusio Fe turtingo gelio tiksli sudėtis [18], [19]. Tikslinga kiekybiškiau įvertinti Fe^{3+} vaidmenį AFm/AFt fazėse [21], [22], bei atlikti cemento su dideliu C_4AF kiekiu ilgaamžiškumo tyrimus jūrinėje aplinkoje [22].

1.2. Geopolimeriniai betonai (GPB)

Geopolimerai tapo revoliucine statybinių medžiagų klase, kuri sprendžia didėjančią infrastruktūros plėtros paklausą ir neatidėliotiną poreikį mažinti įprastinio cemento gamybos poveikį aplinkai. Kadangi urbanizacija toliau išlieka globali tendencija, statybos pramonė susiduria su vis didėjančiu spaudimu spręsti šias problemas. Paprastas portlandcementis (PC) - tai pagrindinė įprastinio betono rišamoji medžiaga, kuri, kaip jau minėta, sudaro ~7 % (masės) viso pasaulio išskiriamo CO₂. Gaminant vieną toną cemento, kalkakmenio ($\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$) ir iškastinio kuro deginimo metu išsiskiriama apie vieną toną CO₂. Prognozuojama, kad iki 2030 m. cemento gamyba pasieks 5 mlrd. tonų per metus, pasekmės aplinkai reikšmingos ir skatina mokslininkus kurti tvarias alternatyvas, tokias kaip geopolimerus, galinčius gerokai sušvelninti poveikį aplinkai [4].

Geopolimerų koncepciją pirmą kartą pristatė Džozefas Davidovitsas (Joseph Davidovits) praėjusio amžiaus septintajame dešimtmetyje įtvirtindamas naują požiūrį į cementinių medžiagų kūrimą, paremta ne tradicine portlandcemenčio sinteze, o didelį aliumosilikatų kiekį turinčius pramonės šalutinius produktus šarminiu aktyvavimu. Skirtingai nuo PC, kurio gamybai reikia reikšmingo kiekio energijos, naudojamos klinkerio gamybos reakcijoms, geopolimerai susidaro vykstant geopolimerizacijos procesui. Geopolimerizacijos metu vyksta polikondensacijos reakcijos, kurios metu susidaro trimatis aliumosilikatų tinklas, o šis esminis skirtumas leidžia geopolimerinėms medžiagoms pasiekti artimas arba net geresnes eksploatacines savybes, bei panaudoti pramonines atliekas ir mažinti energijos sąnaudas [4].

Didžiąją geopolimerų gamybos žaliavų dalį sudaro pramonės šalutiniai produktai, kuriuose gausu silicio ir aliuminio oksidų, įprastai šie šalutiniai produktai būtų laikomi atliekomis [4], [24]. Dažniausiai naudojama žaliava - tai šalutinis anglies degimo šiluminėse elektrinėse produktas, lakieji pelenai (FA), kurie pagal cheminę sudėtį priskiriami F klasei (mažai kalcio) arba C klasei (daug kalcio). F klasės lakieji pelenai, turintys daug SiO₂ (35-60 %) ir Al₂O₃ (10-30 %), dėl savo stikliškumo ir reaktyvumo ypač tinka geopolimerizacijai [4]. Kita svarbi žaliava - tai šalutinis geležies ir plieno gamybos produktas, aukštakrosnių šlakas (BFS), maltas granuliuotas aukštakrosnių šlakas (GGBFS) yra reaktyviausios formos dėl savo amorfinės struktūros ir didelio CaO kiekio [4], [28]. Cheminę BFS sudėtį paprastai sudaro 30-45 % SiO₂, 8-20 % Al₂O₃ ir 30-50 % CaO, todėl jis yra puikus, kalciumu turtingas, geopolimerų gamybos pirmtakas [4]. Metakaolinas (MK-750) gaminamas degant 750 °C temperatūroje kaolinito molį, taip gaunama labai reaktyvi aliumosilikatinė medžiaga, idealiai tinkanti didelio grynumo geopolimerams sintetinti [26]. Raudonasis dumbblas (RM) - boksito perdirbimo atlieka, kurioje yra iki 60 % geležies oksido (Fe₂O₃), gali būti panaudojama geležies-sialato geopolimerams sintetinti [25]. Sėkmingai geopolimerų sintezei panaudotos ir kitos atliekos, tokios kaip ryžių lukštų pelenai (RHA), mineralinės vatos gamybos dulkės ir įvairūs metalurgijos šlakai [24], [27], [28].



1.3 pav. Medžiagų, tirtų dėl potencialaus panaudojimo geopolimerų sintezėje, kategorijos

Geopolimerizacijos procesas apima kelis etapus. Pirmiausia paruošiamas šarminis tirpalas, toliau vykdomas maišymas ir aktyvinimas, šarminis tirpalas kontaktuoja su aliumosilikatinia žaliava, susidaro reaktyvūs monomerai. Sekančiame žingsnyje ištirpę komponentai polimerizuojasi ir susidaro oligomerai, kurie jungiasi į trimatį geopolimerinį tinklą. Galiausiai, šlako pagrindu pagamintos sistemos kietinamos aplinkos temperatūroje, o pelenų 60-90 °C temperatūroje [4], [26].

Geopolimerai pasižymi keliomis savybėmis pranokstančiomis, įprastinius PC [4], [23], [25]. Jų mechaninis stipris svyruoja nuo 40 iki 120 MPa, o kai kurių geležimi turtingų geopolimerų stipris viršija 100 MPa. Jie pasižymi ankstyvu stiprio augimu, 50 % galutinio stiprumo pasiekama per 24 valandas [4], [25]. Geopolimerai, taip pat, pasižymi išskirtiniu šiluminiu atsparumu, jie termiškai atsparūs iki 1200 °C temperatūros, todėl gali būti naudojami atsparumo ugniai reikalaujančiose konstrukcijose [23], taip pat jie pasižymi cheminiu atsparumu, nejautrus rūgščių ir sulfatų poveikiui, todėl tinkami naudoti agresyvioje aplinkoje [4]. Kaip minėta, palyginus su PC, geopolimerai turi mažesnę įtaką aplinkai, kadangi jų gamybos metu išsiskiria 80 - 90 % mažiau CO₂ dujų [4], [24].

Dėl unikalių geopolimerų savybių juos galima panaudoti įvairiai [4], [26]. Statybose jie naudojami surenkamiems elementams, 3D spausdintuvu atspausdintoms konstrukcijoms ir infrastruktūros projektams, tokiems kaip tiltai ir keliai. Specialiosios taikymo sritys apima ugniai atsparias dangas, aukštomis temperatūroms atsparias medžiagas ir pavojingų atliekų hermetizaciją. Istoriniai projektai, tokie kaip Australijos Globalių pokyčių institutas (2013 m.) ir West Wellcamp oro uostas (2014 m.), yra pirmieji geopolimerinio betono statybos pavyzdžiai [4].

Nepaisant jų privalumų, išlieka keli iššūkiai [4], [27], [28]. Nepastovi šalutinių produktų, naudojamų geopolimerų sintezei, sudėtis apsunkina geros ir pastovios kokybės produkto gamybą, taip pat dirbant su šarminiais aktyvatoriais, stiprus dėmesys, dėl aukštos šarmingumo vertės, skiriamas saugai. Verta paminėti, kad jaučiama universalių geopolimerinio betono kodų ir specifikacijų stoka. Ateities

perspektyvos apima mechaninio aktyvavimo metodo taikymą, geležimi turtingų žaliavų, tokių kaip, spalvotųjų metalų šlakų, naudojimą, taip pat receptūrų kietėjančių aplinkos sąlygomis kūrimą ir ilgaamžiškumo charakteristikų užtikrinimą taikant nanomodifikaciją (pvz., nano-SiO₂) [25], [28]. Moksliniams tyrimams įveikus dabartinius apribojimus, geopolimerai gali vaidinti vis svarbesnį vaidmenį pasaulinėje statybos pramonėje, kadangi siūlo perspektyvų kelią į anglies dioksido neutralizavimo infrastruktūros plėtrą [4], [24], [26].

1.2.1. GPB hidratacija ir kietėjimas

Kaip jau minėta, geopolimerizacijos mechanizmą sudaro trys pagrindiniai etapai, kurie vyksta aliumosilikatinės žaliavos aktyvavimo šarmu metu [4].

Tirpimo etapas prasideda, kai šarminis tirpalas (NaOH/KOH + Na₂SiO₃) suardo Si-O ir Al-O ryšius tokiuose pirmtakuose, kaip lakieji pelenai, šlakas ar metakaolinas. Pagrindinės reakcijos apima šių ryšių skilimą, todėl susidaro reaktyvūs silikatų ir aluminatų junginiai [4]. Šiam procesui reikalingas pH > 12 [26], jam įtakos turi temperatūra (20-90 °C), turinti įtakos tirpimo greičiui [4].

Toliau vyksta oligomerų susidarymas ir polikondensacija, kai ištirpusios Si ir Al komponentai susijungia į sialato (Si-O-Al) oligomerus. Šie oligomerai polikondensuojasi, sudarydami trimatį aliumosilikatinį tinklą. Reakciją galima pavaizduoti kaip ištirpusių natrio silikato ir aluminato rūšių polimerizaciją į kietą geopolimero struktūrą, išsiskiriant vandeniui [4]. Susidariusi gelio fazė priklauso nuo kalcio kiekio, natrio aliumosilikato hidratas (N-A-S-H) dominuoja mažai kalcio turinčiose sistemose (pvz., lakieji pelenai), o kalcio aliumosilikato hidratas (C-A-S-H) susidaro daug kalcio turinčiose sistemose, pavyzdžiui, šlako pagrindo geopolimeruose [4], [26].

Galiausiai, vykstant polikondensacijai ir garuojant laisvam vandeniui, vyksta kietėjimas ir mikrostruktūros susidarymas [4]. Priklausomai nuo kietėjimo sąlygų, jei polimerizacija vyksta lėtai, gali susidaryti kristalinės fazės, tokios kaip ceolitai [26].

Skirtingai nuo įprasto portlandcemenčio (PC), kuris kietėja dėl hidratacijos, sudarydamas C-S-H gelius, geopolimerai pagrinde kietėja dėl polikondensacijos. Tačiau kalcio turtingos sistemos (pvz., geopolimerai šlako pagrindu) pasižymi hibridine elgsena, sudarydamos ir C-A-S-H gelius (dėl Ca²⁺), ir N-A-S-H tinklus [26]. Priešingai, mažai kalcio turinčios sistemos, pavyzdžiui, pelenų geopolimerai, priklauso tik nuo N-A-S-H gelio formavimosi [4].

1.3 lentelė. Elementų įtaka geopolimerų sintezei ir savybėms.

Elementas	Vaidmuo geopolimerizacijoje	Poveikis savybėms	Šaltinis
Si	- Sudaro silikatų oligomerus (Q ₄ , Q ₃ vienetai) - Didelis Si/Al santykis didina stiprumą, bet lėtina kietėjimą	↑ stiprumas, ↑ patvarumas	[4]
Al	- Tetraedrinis Al ⁴⁺ šarminėje terpėje - Optimalus Si/Al = 2 struktūrinėms reikmėms	↑ Struktūrinis stabilumas	[4]
Ca	- Spartina kietėjimą (formuoja C-A-S-H gelius) - Ca perteklius sukelia staigų stingimą	↑ ankstyvasis stiprumas, ↓ apdirbamumas	[4], [26]
Fe	- Sudaro ferosialatinius ryšius (Fe-O-Si-O-Al) - Didelis Fe ₂ O ₃ kiekis (>30 %) gali trukdyti polimerizacijai	↓ Reaktyvumas (jei kristalinis)	[25]

Elementas	Vaidmuo geopolimerizacijoje	Poveikis savybėms	Šaltinis
Na/K	- Įkrovos balanseriai aliumosilikatų tinkle - Na ⁺ reakcija vyksta greičiau nei K ⁺	↑ Tirpimo greitis	[4]
Mg	- Inertiškas daugumoje sistemų (įstrigęs akermanite) - Gali sumažinti apdirbamumą	Neturi reikšmingo poveikio	[4]
S	- Šlake susidaro gipsas, galintis sukelti eflorescenciją	↓ Ilgaamžiškumas (jei >1%) arba ↓ Patvarumas (jei >1%)	[24]
Nesudegusi anglis	- Absorbuoja šarmus, mažina reaktyvumą	↓ stiprumas, ↑ poringumas	[4]

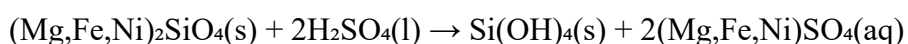
Apibendrinus geopolimerų sintezei naudingi elementai yra Si, Al, Na ir K, o nenaudingi Ca (staigiai sustingsta), Fe (jei kristalinis, stabdo polimerizaciją) ir nesudegusi anglis, galiausiai inertiniams elementams priklauso Mg (melilito struktūroje) ir Ti (raudonajame dumble).

Geopolimerų kietėjimo procesui ir galutinėms savybėms didelę įtaką daro keli pagrindiniai veiksniai. Labai svarbus vaidmuo tenka aktyvatoriaus tipui, natrio silikatas (Na₂SiO₃), išlaikant optimalų SiO₂/Na₂O santykį (1,2-1,6), suteikia geriausią tvirtumą, naudojant tik NaOH paprastai sudaromos silpnės ir poringos struktūros [26]. Kietėjimo sąlygos taip pat turi didelės įtakos geopolimerizacijos procesui, 60-90 °C temperatūroje vykstanti šiluminė kietėjimo reakcija pagreitina pelenų pagrindu pagamintų geopolimerų reakciją, tuo tarpu šlako turintys mišiniai dėl reakciją spartinančių kalcio savybių gali efektyviai kietėti aplinkos temperatūroje [4], [23]. Ne mažiau svarbi ir žaliavų sudėtis, nes didelis amorfinės fazės kiekis didina reaktyvumą, o kristalinės fazės, tokios kaip kvarcas ir mulitas, lėtina tirpimo procesą [4], [25].

Geopolimerų kietėjimo metu, keletas techninių iššūkių, išlieka. Dėl Na⁺/K⁺ išplovimo atsirandančios eflorescencijos didelio šarmingumo sistemose tebėra problematiškos [26]. Nemažą kalcio kiekį turintys šlakai, dažnai pasižymi staigiu sukietėjimu [4], o dėl greitos polikondensacijos gali atsirasti nepageidaujamas gaminio susitraukimas ar įtrūkimas [23]. Norint sumažinti šių veiksnių neigiamą poveikį, būtina kruopščiai kontroliuoti procesą ir žaliavų sudėtį, jei elementai, tokie kaip geležis ir nesudegusi anglis, nekontroliuojami, jie gali neigiamai įtakoti eksploatacines savybes, todėl optimizavus atliekų pagrindo geopolimerų gamybą, jie gali būti pritaikyti statybų sektoriuje [4], [24], [26].

1.3. Magnio sulfato gamybos apžvalga ir gamybos metu susidaranti atliekos

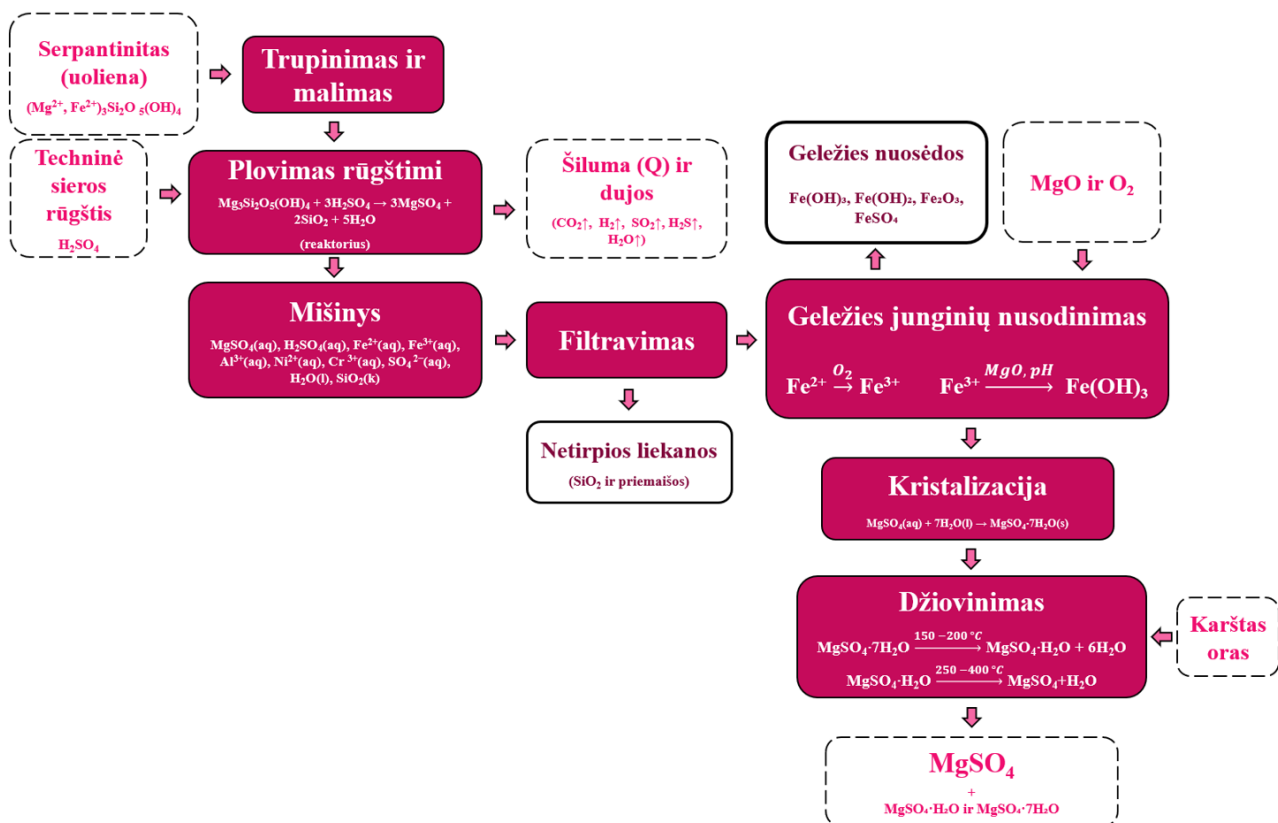
Magnio sulfatas (MgSO₄) paprastai gaminamas silikatinis mineralus su didele magnio koncentracija veikiant rūgštimi, įprastai oliviną [(Mg,Fe,Ni)₂SiO₄] arba serpentinitą [Mg₃Si₂O₅(OH)₄], veikiant sieros rūgštimi (H₂SO₄). Bendrą cheminę reakciją galima užrašyti taip:



Šio proceso metu gaunamas didelė koncentracija magnio sulfato (MgSO₄) turinti suspensija, jo sudėtyje yra kietųjų liekanų, kurių didžiąją dalį sudaro amorfinis silicio dioksidas (Si(OH)₄) ir kitos neištirpusios mineralinės frakcijos. Didelį susirūpinimą aplinkai kelia ištirpusi geležis (Fe) ir nikelis (Ni), kurie lieka tirpale kaip priemaišos kurias reikia pašalinti prieš MgSO₄ kristalizaciją [29].

Gaminant MgSO₄ iš magnio silikatų susidaro keli pirminiai atliekų srautai, įskaitant sąlyginai didelę Fe koncentraciją turintį dumblą, daug silicio dioksido turinčias liekanas ir rūgštines nuotekas.

Neutralizuojant MgO arba NaOH, Fe^{2+} oksiduojasi iki Fe^{3+} ir nusėda kaip $\text{Fe}(\text{OH})_3$ arba getitas ($\text{FeO}(\text{OH})$), esant pH 6-7. Šiame dumble taip pat yra Ni, Cr ir kitų sunkiųjų metalų pėdsakų. Neištirpusi silikatinė matrica, su daug silicio dioksido ir joje likusiu Fe ir Ni, atskiriama filtruojant [29], [32], [34]. Neutralizacijos proceso metu susidaro rūgštinės nuotekos, kuriose yra sulfatų ir mikroelementų likučių, todėl jas reikia toliau valyti, taip siekiant sumažinti susidarančių atliekų kiekį [30], [32]. Šių atliekų sudėtis panaši į kitų pramonės šalutinių produktų sudėtį, tokių kaip, po boksitų perdirbimo gaunamo raudonojo dumblo (jame gausu Fe_2O_3 , Al_2O_3 ir mikroelementų), plieno šlako (jame yra CaO, FeO ir sunkiųjų metalų) ir akmens anglių pelenų (juos sudaro aliumosilikatai ir išplaunami oksianionai, tokie kaip As, Cr ir Mo) [30], [31].



1.4 pav. Magnio sulfato gamybos iš serpentinito blokinė schema

Netinkamas Fe turtingų atliekų tvarkymas kelia didelį pavojų aplinkai. Šarminio filtrato susidarymas yra labai svarbus, kadangi $\text{Fe}(\text{OH})_3$ turtingos atliekos sąveikaudamos su lietaus vandeniu gali išskirti hiperšarminį (pH > 11) filtratą, kuris mobilizuoja toksiškus oksianijonus, tokius kaip Cr(VI), As(V) ir V(V) [30]. Sunkieji metalai, tokie kaip Ni ir Cr, jei nėra išgaunami, gali kauptis dirvožemyje ir vandens sistemose, tap keldami grėsmę ekosistemoms ir žmonių sveikatai [30], [34]. Sausas ir nuo drėgmės izoliuotas silicio dioksido ir daug Fe turinčių atliekų kaupimas taip pat kelia riziką pabloginti oro kokybę, dėl išmetamų kietųjų dalelių. Ilgalaikę ekologinę žalą, dėl netinkamo pramoninių atliekų tvarkymo pabrėžianti 2010 m. įvykusi nelaimė Vengrijoje, išsiliejus Ajkos raudonajam purvui [30].

Dabartinėse atliekų tvarkymo strategijos apima pasyviuosius ir aktyviuosius apdorojimo metodus. Pasyvieji metodai, tokie kaip įrengtos pelkės, neutralizuoja šarminius filtratus ir adsorbuoja metalus pasitelkus mikroorganizmų veiklą ir organines medžiagas, o natūralus, didele Fe koncentraciją turinčių atliekų, vėdinimas palaipsniui mažinant pH ir atliekas karbonizuoja. Aktyvus apdorojimas apima stabilizavimo ir (arba) kietinimo metodus, tokius kaip, cemento ar geopolimerų hermetizaciją,

siekiant imobilizuoti sunkiuosius metalus [30], [31]. Selektyvus nusodinimas leidžia nuosekliai išgauti $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (pH ~4), $\text{Al}(\text{OH})_3$ (pH ~5) ir $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (pH >10), o tirpiklių ekstrakcija naudojant fosforo organinius junginius (pvz., P507) leidžia iš filtrato išgauti Fe ir Ni [32], [34].

Išteklių naudojimo iniciatyvomis siekiama atliekas paversti vertingais produktais. Geležimi turtingas dumblas gali būti perdirbamas į magnetitą (Fe_3O_4), kuris, pasitelkus magnetinį atskyrimą, gali būti panaudojamas geležies ir plieno gamyboje [32], [34], arba panaudotas kaip adsorbentas nuotekų valyme, taip veiksmingai šalinant As, Cr ir fosfatus [30], [34]. Silicio dioksido nuosėdomis galima pakeisti smėlį betono ar keramikos gamyboje, taip taikant žiedinę statybos praktiką [31], [34].

Nepaisant progreso, iššūkių vis dar išlieka. Didelis sieros rūgšties sąnaudos, verčia naudoti alternatyvias apiplovimo medžiagas, tokias kaip perdirbtos rūgštys [32], [33]. Terminis serpentino aktyvinimas (400-500 °C), iš jo išskiriant Mg, reikalauja daug energijos ir yra ekonomiškai nekonkurencingas [33], [34], o mikroelementų (Ni ir Cr) nusodinimas, mažina proceso efektyvumą. Procesą galima patobulinti, padidinus selektyvumą, tai galima padaryti naudojant jonų mainų dervas arba kompleksodarius. Ateityje pirmenybė turėtų būti teikiama įvairių metodų apjungimui, pavyzdžiui, naudojant mineralinio karbonizavimo sujungimą ir metalų išgavimą vienu metu, ir taip kompensuojant sąnaudas [31], [34], taip pat gyvavimo ciklo vertinimui (GCA), siekiant kiekybiškai įvertinti grynąjį CO_2 sumažėjimą [31]. Dar labiau optimizuoti selektyvų metalų išgavimą galima pasitelkus pažangias atskyrimo technologijas, tokias kaip membraninį filtravimą ir biologinį blukinimą [32], [34].

1.4. Akermanitas

Akermanitas ($\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$) yra pagrindinė mineralinė fazė pramoniniuose šalutiniuose produktuose [37]. Jis yra biologiškai aktyvus Ca-Mg silikatas, gaunamas iš silicio pagrindo keramikos likučių kartu su CaO ir MgO pirmtakais [36]. Akermanitas taip pat turi potencialą būti panaudotas gaminant tvarias cementines medžiagas [38]. Jis gali būti sintetinamas sausais metodais arba drėgnais cheminiais metodais, nors siekiant paprastumo dažniau taikomas sausasis metodas [36]. Akermanitas pasižymi didesniu mechaniniu tvirtumu, lėtesniu skilimu biologiniuose skysčiuose ir biologiniu aktyvumu dėl jonų (Ca, Mg, Si) išsiskyrimo. Plačiausiai akermanitas naudojamas kaulų transplantatų gamyboje ir audinių inžinerijoje, dėl gebėjimo paspartinti kaulų regeneraciją [35], [36].

Akermanitas gali būti sintetinamas įvairiais metodais, įskaitant sausos ir drėgnos sintezės metodus. Sausieji metodai, pavyzdžiui, greitas planetinis rutulinis malimas, dažniau naudojami dėl jų paprastumo ir veiksmingumo. Palyginus su drėgnaisiais cheminiais sintezės metodais, pavyzdžiui, koloidinės sintezės, nusodinimo, drėgnojo degimo sintezės ir hidroterminiais metodais, geriau kontroliuojama dalelių forma ir dydis, tačiau susiduriama su sunkumais, susijusiais su mastelio keitimu ir kristališkumo bei fazės grynumo išlaikymu. Kietafazė sintezė - tai sausasis metodas, leidžiantis iš ekonomiškų žaliavų gaminti daugiau kristalinės sudėties turinti akermanitą, tačiau dažnai susidaro didesnės dalelės, o taikant mechanocheminius metodus gali būti mažo fazės grynumo [36]. Alternatyviai akermanito keramiką galima išgauti termiškai apdorojant silikono dervas, kurių sudėtyje yra CaO ir MgO pirmtakų, o kristalizacijos laipsniui ir fazės grynumui didelės įtakos turi apdorojimo temperatūra ir užpildo dydis - nano užpildai leidžia akermanitą formuoti žemesnėje temperatūroje (900 °C), o mikro užpildai reikalauja aukštesnės temperatūros (1100 °C) ir dažnai susidaro tokios priemonės kaip valastonitas ir mervinitas, kurios taip pat biologiškai suderinamos. Optimalūs AK sintezės rezultatai pasiekiami naudojant nano dydžio užpildus 1100 °C temperatūroje,

taip gaunama 85 % (masės) akermanito ir nedideli šalutinių produktų kiekiai (9 % mervinito ir 6 % valastonito). Siekiant suformuoti monolitinius keraminius kompozitus, pasižyminčius geresnėmis mechaninėmis savybėmis, į masę gali būti įterpti hidroksiapatito milteliai, o tam priedų deriniai (pvz., H62C polimeras, nano dydžio CaCO_3 ir mikro dydžio $\text{Mg}(\text{OH})_2$) gali sudaryti labai aktyvų akermanito struktūras, sukeliant putojimą žemose temperatūrose, po kurio seka kietafazė sintezė 1100 °C temperatūroje [35]. Nepaisant šlapiųjų metodų privalumų, jų sudėtingumas ir laiko sąnaudos skatina ieškoti hibridinių sintezės metodų, pavyzdžiui, mechanocheminės koloidinės sintezės, siekiant įveikti fazių grynumo ir mastelio apribojimus. Ateities perspektyvos - tai mišrūs metodai (pvz., mechanocheminis koloidinis metodas) kurie gali padėti išspręsti fazių grynumo ir mastelio problemas [36].

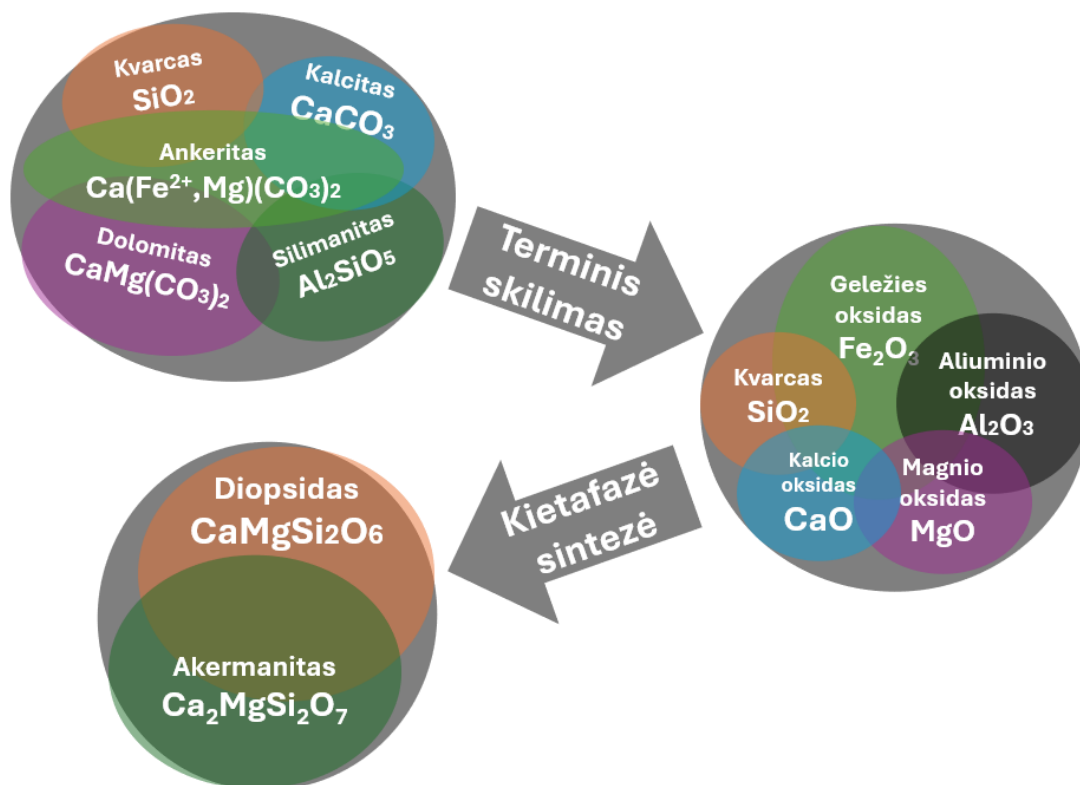
1.4.1. Akermanitas bio-keramikoje

Akermanitas ($\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ arba 2CaO-MgO-2SiO_2) kartu su diopsidu ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$) yra vienas iš labiausiai paplitusių biologiškai aktyvių Ca-Mg silikatų. Palygintus su valastonito pagrindu pagaminta keramika, Ca-Mg silikatai, tokie kaip akermanitas, paprastai pasižymi didesniu mechaniniu tvirtumu ir lėtesniu skilimu biologiniuose skysčiuose, o jų tirpimo produktai, kurie yra joniniai gali skatinti ląstelių proliferaciją [35]. Akermanitas (AK), biokeramikoje, kurios sudėtyje yra Ca, Mg ir Si, sulaukė didelio dėmesio dėl savo kontroliuojamo skilimo greičio ir mechaninių savybių, todėl jį yra perspektyvu naudoti kaulų rekonstrukcijoje. Keramika, klasifikuojama kaip neorganinės nemetalinės kietosios medžiagos, sudarytos iš tokių elementų kaip anglis, deguonis, silicis ar germanis, dažnai vertinama dėl savo biologinio suderinamumo. Bioaktyvioji keramika, tokia kaip AK, gali jungtis su kauliniu audiniu susidarant hidroksiapatito (HAp) sąsajos sluoksniui, kuris pagerina kaulų gijimą. Tarp Ca-silikatų pagrindu pagamintų keramikų, įskaitant valastonitą, diopsidą, bredigitą, mervinitą, monticelitą, hardistonitą ir bagdaditą, akermanitas išsiskiria kaip bioaktyvioji keramika, pasižyminti aukšta lydymosi temperatūra ir išskirtiniu tvirtumu, bei kietumu. Ca, Mg ir Si jonų išsiskyrimas iš AK skatina kalcio nusodinimą, osteoblastų diferenciaciją ir angiogenezę, bei kaulų regeneraciją. Tyrimai, pavyzdžiui, Zanetti ir kt., parodė, kad AK struktūros pasižymi stipresnių kaulų formavimusi palyginti su trikalčio fosfato (TCP) struktūromis, o AK joniniai produktai skatina ląstelių proliferaciją. Be to, Liu ir kt. pabrėžė, kad sinergetinis Mg ir Si poveikis akermanite pagerina kraujagyslių ir skeleto augimą net osteoporozės sąlygomis. AK dėl savo unikalios sudėties ir gebėjimo stimuliuoti kaulo regeneraciją yra bioaktyvi medžiaga. Ateities perspektyvos - optimizuojant žaliavų dydį ir pirmtakų derinius (pvz., nano- CaCO_3 + mikro- $\text{Mg}(\text{OH})_2$) galima padidinti medžiagos aktyvumą ir grynumą klinikiniam naudojimui [36].

1.4.2. Akermanitas įvairiuose GPB

Akermanitas ($\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$) yra pagrindinė mineralinė fazė pramoniniuose šalutiniuose produktuose, tokiuose kaip aukštakrosnių šlakas (BFS), akmens anglių pelenai (CFA) ir elektros lanko krosnių šlakas (EAFS), jo reaktyvumas šiuose produktuose daro didelę įtaką geopolimerizacijos procesams ir gaunamoms medžiagų savybėms. BFS ir CFA didžiąją dalį sudaro akermanitas kartu su gelenitu ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$) ir mulitu ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$), jis vakuuminės karboterminės redukcijos metu skyla į Fe-Si lydinius ir kalcio aluminatą ($\text{CaO-xAl}_2\text{O}_3$), taip palengvindamas CO_2 absorbciją (iki 241 kg vienai BFS tonai) ir aliuminio oksido išgavimą (80. 61 % efektyvumas) [37]. Ši transformacija išryškina akermanito potencialą tapti pirmtaku tvarių cementinių medžiagų gamyboje, kadangi išlaisvinti CaO ir MgO dalyvauja šarmų aktyvuotose reakcijose. EAFS pagrindu pagamintuose geopolimeruose, kai jis aktyvuojamas NaOH/ Na_2SiO_3 tirpalais, akermanito kristalinė struktūra padidina mechaninį

stiprumą, susiformuoja tanki kalcio silikato hidrato (C-S-H) gelio mikrostruktūrą. Ji ypač lengvai susiformuoja esant optimalioms kietėjimo sąlygoms, tokioms kaip 98 % santykinė oro drėgmė, 80 °C temperatūra ir 12 valandų išlaikymo trukmė, tokiu atveju pasiekiamas gniuždymo stipris gali siekia iki 22 MPa (2 mokslinis straipsnis iš kitos dalies). Mg^{2+} akermanite atlieka dvejopą vaidmenį, jis stabilizuoja aukštatemperatūrines fazes (pvz., diopsidą ir špinelį) ir keičia gelio susidarymo kinetiką. 1200-1300 °C temperatūroje akermanitas reaguoja su SiO_2 ir MgO , sudarydamas diopsidą ($CaMgSi_2O_6$) arba išlieka stabilia faze, priklausomai nuo Ca:Mg:Si stechiometrijos [39].



1.5 pav. Dalelėje vykstančios termocheminės sintezės, aukštoje temperatūroje, schema

Akmens anglių deginimo sistemose, akermanitui skylant aukštesnėje nei 1000 °C temperatūroje, susidaro periklazas (MgO) ir reaktyvusis CaO , kurie dalyvauja eutektiniuose lydiniuose (pvz., Mg-Al-Fe-Si-Ca sistemose), mažina pelenų lydymosi temperatūrą ir blogina šlakų susidarymą katiluose [40]. Tokia elgsena pabrėžia būtinybę kruopščiai termiškai apdoroti geopolimerus, siekiant išvengti žalingų fazinių perėjimų. Akermanito hidratacijai įtakos turi Ca^{2+} ir Mg^{2+} įtraukimas į geopolimerų gelius, Ca^{2+} skatina susisiekančių aliumosilikatų tinklų kūrimą, o Mg^{2+} gali stabdyti tirpimą arba sudaryti antrines fazes, pavyzdžiui, hidrotalcitą, esant aukštam pH. Taigi mineralo stabilumas šarminiuose aktyvatoriuose priklauso nuo Si/Al santykio ir kietėjimo temperatūros, o Mg^{2+} perteklius gali lemti mažiau reaktyvių liekanų susidarymą. Nepaisant šių iššūkių, akermanito turtingi šlakai yra perspektyvi geopolimerų žaliava, jei jų sudėtis pritaikyta sudaryti subalansuoto reaktyvumą ir ilgaamžiškumą. Ateityje tikslinga kurti strategijas mažinančias polinkį formuoti žemo lydymosi fazes aukštoje temperatūroje ir pagerinti akermanito hidraulinės savybes (pvz., Fe^{3+} pakeitimas) [37], [39].

2. Tiriamoji (eksperimentinė) dalis

2.1. Medžiagos ir metodai

2.1.1. Naudotos medžiagos

Naudotos medžiagos, jų charakteristikos ir sudėtis:

- kalcio karbonatas (CaCO_3), 99 % grynumo, baltos spalvos, miltelių pavidalo medžiaga;
- aliuminio hidroksidas ($\text{Al}(\text{OH})_3$), 99 % grynumo, baltos spalvos, miltelių pavidalo medžiaga;
- geležies (III) oksidas (Fe_2O_3), 99 % grynumo, raudonai rudos spalvos, miltelių pavidalo medžiaga;
- natrio hidroksidas (NaOH), 99 % grynumo, baltos spalvos, granulių pavidalo medžiaga;
- distiliuotas vanduo (H_2O);
- pramoninė atlieka, susidaranti magnio sulfato (MgSO_4) gamybos metu, rudos spalvos, miltelių pavidalo medžiaga;

2.1.2. Tyrimų metodai

Vandenyje tirpių komponentų išplovimas

Vandenyje tirpių komponentų išplovimo tyrimo metodas paprastai apima tirpiklio (pvz., vandens arba druskų tirpalų, tokių kaip 0,5 M K_2SO_4 arba 0,01 M CaCl_2) parinkimą, kad iš kietųjų medžiagų kontroliuojamu būdu, esant tam tikroms sąlygoms, pavyzdžiui, pH, temperatūrai ir maišymo laikui, būtų išskirtos tirpios medžiagos. Dažniausiai naudojami pakietinės ekstrakcijos arba kolonelinio išplovimo bandymai, kai kietos būsenos mėginys sumaišomas su tirpikliu, o išplautas filtratas analizuojamas taikant tokius metodus kaip fluorescencinė spektroskopija arba cheminiai tyrimai ištirpusiems komponentams kiekybiškai nustatyti. Siekiant suprasti mobilizacijos mechanizmus, įvertinami pagrindiniai parametrai, tokie kaip tirpiklio tirpumas, tirpiklio ir kietosios medžiagos santykis ir išplovimo kinetika (pvz., tirpimas, difuzija ir masės pernaša). Procesas taip pat gali apimti statinio arba dinaminio išplovimo protokolus, siekiant įimituoti aplinkos ar pramonės scenarijus, o rezultatai interpretuojami naudojant tokius modelius kaip Nernsto-Planko lygtys arba termodinaminės pusiausvyros skaičiavimai [41].

Magnio sulfato (MgSO_4) gamybos metu susidaranti pramoninės atlieka buvo plaunama distiliuotu vandeniu santykiu 1:20, t.y. 50 g medžiagos plaunama 1 litru vandens. Plovimas buvo vykdomas naudojant magnetinę maišyklę, 30 minučių išlaikant 50 °C temperatūrą. Po plovimo kietoji fazė buvo atskirta nuo skystosios vakuuminiu filtravimu, naudojant Büchnerio piltuvą. Nuosėdos džiovinamos laboratorinėje džiovykloje 55 °C temperatūroje ne trumpiau kaip 24 valandas. Visiškai išdžiovinta medžiaga rankiniu būdu susmulkinama agatinėje grūstuvėje ir persijota per 85 μm sieta.

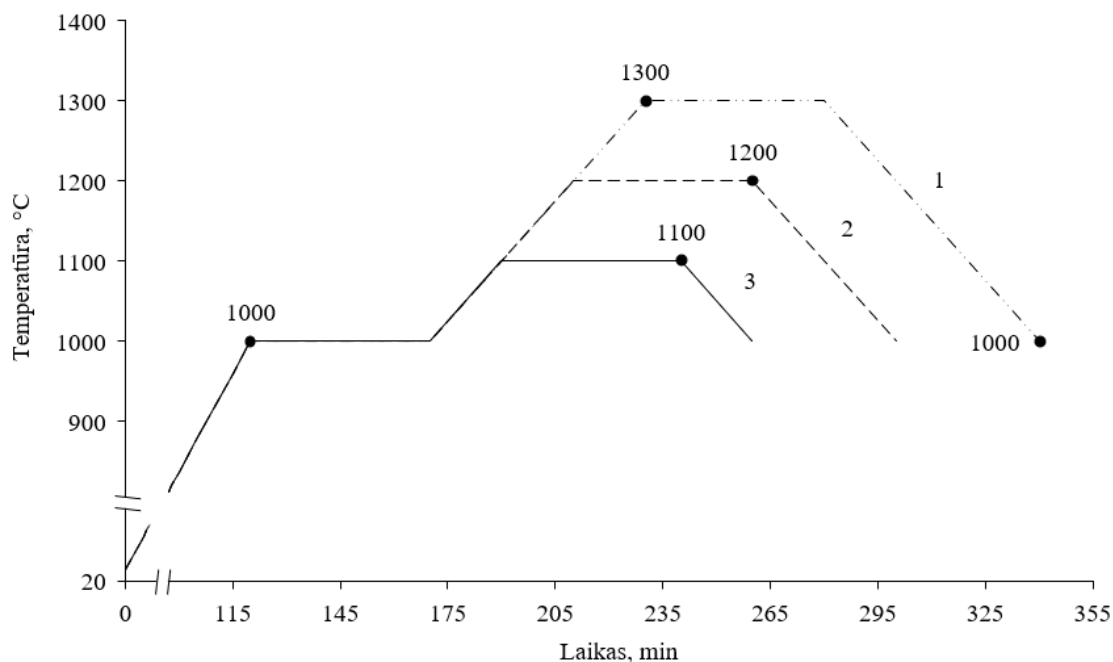
Kietafazė sintezė (Brounmilleritas ir Akermanitas)

Kietafazės sintezės būdas apima cheminio skilimo reakcijas, kai kaitinant kietųjų reagentų mišinį susidaro naujos sudėties kietoji medžiaga ir dujos. Šis metodas dažniausiai naudojamas sudėtingiems oksidams iš paprastų oksidų, karbonatų, nitratų, hidroksidų, oksalatų, alkoksidų ir kitų metalų druskų gaminti. Paprastai procedūra apima kelis atkaitinimo etapus su keliais tarpiniais malimo etapais, siekiant padidinti mišinio homogeniškumą ir sumažinti miltelių dalelių dydį. Dėl papildomo malimo milteliai taip pat tampa aktyvesni vėlesniuose terminio apdorojimo etapuose (t. y. aktyvesni sukepimo stadijoje). Kietafazė sintezė palyginti nebrangi ir jai reikia paprastos aparatūros [42].

Braunmillerito (C_4AF) kietafazė sintezė. Apskaičiuoti stochiometriniai $CaCO_3$, $Al(OH)_3$ ir reagentinio Fe_2O_3 kiekiai, reikalingi braunmillerito sintezei, santykiu 4:1:1 ($4CaO-Al_2O_3-Fe_2O_3$). Pasverti 3 bandiniai, kurių kiekvieno tikslinė masė 60 g. Žaliavų milteliai kruopščiai homogenizuojami maišyklėje 5 minutes. Baigus homogenizavimą mišiniai sudrėkinti distiliuotu vandeniu, 3 % vandens nuo sausos masės (2 ml vandens vienam bandiniui), siekiant užtikrinti kokybišką supresavimą. Presuota metalinėje cilindro formos formoje ir 25 MPa slėgiu. Sutankinti cilindro formos bandiniai degami krosnyje – 1100 °C, 1200 °C ir 1300 °C temperatūrose, siekiant ištirti fazių kitimą ir sukepimo procesą esant skirtingoms terminėms sąlygoms.

Analogiškai apskaičiuojami ir pasveriami bandiniai su magnio sulfato ($MgSO_4$) gamybos metu susidaranti pramonine atlieka, prieš ir po plovimo. Prieš naudojant neplautą atlieką ja malame diskiniame malūne 2 min., plauta atlieka prieš naudojimą nemalama, nes ji jau susmulkinta agatinėje grūstuvėje ir persijota per 85 μm sieta. Stechiometriniai pridedamų $CaCO_3$ ir $Al(OH)_3$ kiekiai apskaičiuojami pagal atliekoje esantį Fe_2O_3 kiekį.

Bandiniai su pramonine atlieka paruošiami ir degami analogiškai. Tikslūs degimo parametrai tam tikroje temperatūroje pavaizduoti (2.1 pav.) grafike.



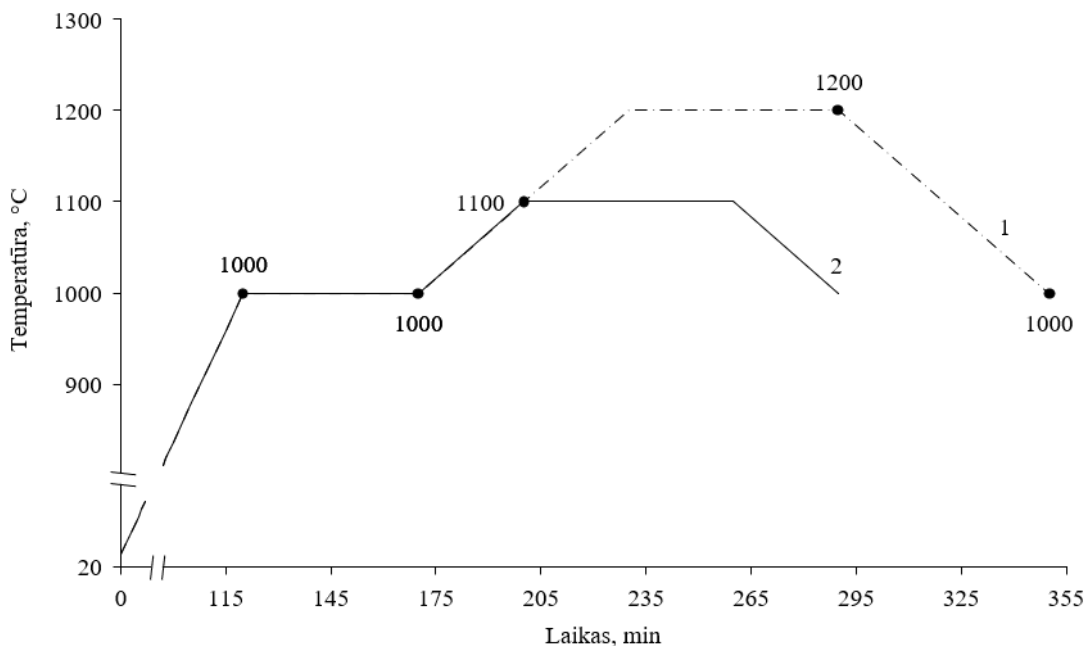
2.1 pav. Braunmillerito degimo režimai; 1 – bandinys degamas iki 1300 °C, 2 - bandinys degamas iki 1200 °C, 3 - bandinys degamas iki 1100 °C temperatūroje

Dvi valandas temperatūra keliama iki 1000 °C, bandiniai šioje temperatūroje išlaikomi 1h, po to temperatūra vėl keliama 20 min. iki 1100 °C, 40 min iki 1200 °C ir 1 valandą iki 1300 °C. Pasiėkus bandinių sintezei numatytą temperatūrą, jie dar išlaikomi šioje temperatūroje 1 valandą. Bandiniai išimami 1000 °C temperatūroje ir greitai aušinami ventiliatoriumi.

Akermanito ($Ca_2Mg[Si_2O_7]$) kietafazė sintezė. Apskaičiuoti stecheometriniai CaO , MgO ir SiO_2 kiekiai, reikalingi akermanito sintezei, santykiu 2:1:2. Kadangi atliekoje MgO/SiO_2 santykis atitinka reikiamą akermanito sintezei, pridedama tik reagentinio $CaCO_3$. ir atliekos prieš, ir po plovimo kiekiai, reikalingi akermanito sintezei, santykių 1:2 ($CaO-2Fe_2O_3$). Pasverti 2 bandiniai su atlieka

prieš ir 2 bandiniai su atlieka po plovimo, kurių kiekvieno tikslinė masė 60 g. Žaliavų milteliai kruopščiai homogenizuojami maišyklėje 5 minutes. Baigus homogenizavimą mišiniai sudrėkinti distiliuotu vandeniu, 3 % vandens nuo sausos masės (2 ml vandens vienam bandiniui), siekiant užtikrinti kokybišką supresavimą. Presuota metalinėje cilindro formos formoje ir 25 MPa slėgiu. Sutankinti cilindro formos bandiniai degami krosnyje – 1100 °C ir 1200 °C temperatūrose, siekiant ištirti fazių kitimą ir sukepinimo procesą esant skirtingoms terminėms sąlygoms.

Tikslūs degimo parametrai tam tikroje temperatūroje pavaizduoti (2.2 pav.) grafike.



2.2 pav. Akermanito degimo režimai; 1 – bandinys degamas iki 1200 °C, 2 - bandinys degamas iki 1100 °C temperatūroje

Akermanito degimo režimas yra analogiškas braunmillerito degimui, tačiau po vienos valandos temperatūra pradeda kilti, 30 min. kol pasiekia 1100 °C ir 60 min. iki 1200 °C temperatūros.

Rentgeno spindulių fluorescencijos (XRF) spektroskopija

XRF, arba rentgeno spindulių fluorescencija, yra analizės metodas, naudojamas medžiagų elementinei sudėčiai nustatyti. Jis patikimas ir medžiagos neardantis metodas, bandinių paruošimas minimalus, o kartais ir visai nereikalingas. Tinka kietiems, skystiems ir miltelių pavidalo mėginiams tirti. Priklausomai nuo analizatoriaus, kokybinės analizės atveju aprėpiamų elementų diapazonas prasideda nuo anglies (6), o kiekybinės analizės atveju - nuo fluoro (9). Didžiausias aprėpiamas elementas pagal atominį skaičių yra americis (95). Rentgeno spindulių fluorescencijos analizės metodas pagrįstas mėginyje esančių atomų sužadinimu. Skirtingai nuo optinėje spektroskopijoje, sužadinimo metu sąveikaujama ne su valentiniais, o su vidinio sluoksnio elektronais. Rentgeno spindulių fluorescencijos procesas prasideda nuo sužadinimo (arba pirminės) rentgeno spinduliuotės, kuri paprastai generuojama naudojant rentgeno vamzdelį. Šis sužadinimo rentgeno spindulys atsimuša į atomo vidinio apvalkalo elektroną ir išmuša elektroną iš atomo. Atsilaisvinusią vietą užpildo elektronas iš kito išorinio apvalkalo ir išspinduliuojama fluorescencinė spinduliuotė. Šios spinduliuotės energija būdinga konkrečiam atomui ir parodo, koks atomas yra mėginyje [44].

Analizė bandiniams atlikta spektrometru Bruker X-ray S8 Tiger WD, naudojant SPECTRAPlus QUANT EXPRESS programą inertinėje helio (He) aplinkoje su 34 mm, kolimatoriumi naudojant „Full Analysis“ metodiką.

Rentgeno spinduliuotės difrakcinė analizė (RSDA)

Tiriant kietuosius kūnus, neretai tenka remtis rentgeno spindulių difrakcija kristalinėse medžiagose, ši savybė leidžia atlikti įvairius tyrimus, pradedant medžiagų kokybine analize ir baigiant kristalinės gardelės defektų nustatymu. Rentgeno spindulių difrakcinė analizė (RSDA) yra medžiagos neardantis tyrimo metodas, kuris suteikia informacijos apie medžiagos kristalografiją, cheminę sudėtį ir fizines savybes. Ji pagrįsta monochromatinių rentgeno spindulių ir kristalinio bandinio interferencija. Rentgeno elektromagnetinės spinduliuotės bangos ilgis sąlyginai trumpas, todėl jis atitinka atstumą tarp kristalinės gardelės esančių atomų ir sudaro difrakciją. Krentant rentgeno spindulių pluoštui į bandinį, spinduliai paveikti atomai, tampa antrinių sferinių bangų šaltiniais. Difrakciniai (antriniai sferiniai) spinduliai aptinkami, apdorojami ir suskaičiuojami. Skirtingais kampais išsisklaidžiusių spindulių intensyvumas medžiagoje atvaizduojamas grafikuose. Miltelių pavidalo, supresuotos ir iš metalų sudarytos polikristalinės medžiagos tiriamos, nustatant difrakcinius maksimumus, smailių intensyvumą ir jų padėtį (nusakoma Braggo kampu θ arba tarp plokštuminiu atstumu d). Kiekviena medžiagos fazė, dėl specifinės medžiagos cheminės sudėties ir atomų išsidėstymo, sukuria unikalų difrakcinį modelį [45], [46].

Difrakcinius maksimumus aprašo Braggo lygtis:

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

čia:

θ – rentgeno spindulių kritimo ir atspindžio kampas,

λ – bangos ilgis,

d – tarp plokštuminių atstumas,

n – sveikasis skaičius, spektro eilės numeris [47].

Mineralinė sudėtis buvo nustatyta naudojantis difraktometru D8 Advance (Bruker'io AXS, Karlsruhe, Vokietija). RSDA analizė bandiniams atlikta naudojant vario (Cu) anodą, kurio bangos ilgis siekia 1,5406 Å, taikytas 2Theta (Coupled TwoTheta/Theta) skenavimo režimas, žingsnio trukmė – 38,4 sekundės.

Furjė transformacijos infraraudonųjų spindulių (FT – IR) spektroskopija

Infraraudonųjų spindulių spektroskopija - tai infraraudonųjų spindulių šviesos, sąveikaujančios su molekule, analizė. Ją galima analizuoti trimis būdais: matuojant absorbciją, emisiją ir atspindį. Šis metodas dažniausiai naudojamas organinėje ir neorganinėje chemijoje. Chemikai jį naudoja funkcinėms grupėms molekulėse nustatyti. IR spektroskopija matuoja atomų virpesius ir pagal tai nustato funkcinės grupės. Paprastai stipresni ryšiai ir lengvi atomai virpės dideliu dažniu (bangų skaičiumi) [48]. Elektromagnetinė spinduliuotė erdvėje sklinda, pernešdama tam tikrą elektromagnetinės energijos kiekį. Ši energija yra proporcinga jos svyravimų dažniui ν , kurį su bangos ilgiu λ sieja šviesos greitis c . Todėl šviesos banga (arba fotonas) turi tuo daugiau energijos E , kuo didesnis dažnis arba kuo mažesnis bangos ilgis. Dėl istorinių priežasčių spektroskopininkai taip pat naudoja bangų skaičių $\tilde{\nu}$, kuris apibrėžiamas kaip atvirkštinis bangos ilgis. Bangų skaičius yra tiesiogiai proporcingas fotono energijai ir išreiškiamas atvirkštiniais centimetrais (cm^{-1}).

Svarbiausi spektroskopijoje naudojami fizikiniai parametrai ir juos atitinkančios lygtys:

$$\nu = \frac{c}{\lambda}; \quad E \propto \nu \propto \frac{1}{\lambda}; \quad \bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c}$$

čia:

ν – dažnis;

λ – bangos ilgis;

c – šviesos greitis;

E – energija;

$\bar{\nu}$ – bangos skaičius [49].

Bandinių FT – IR visiško atspindžio spektrai užrašyti Frontier spektrofotometru (Perkin Elmer, JAV). Nedidelis kiekis bandinio prispaustas prie deimanto kristalo plokštelės ir užrašytas spektras bangų srities intervale nuo 4000 iki 560 cm^{-1} . Skenavimų skaičius – 6, skiriamoji geba – 4 cm^{-1} . Duomenys apdoroti Spectrum programa.

Izoterminė kalorimetrija (hidratacijos kinetika)

Kalorimetrija naudojama perduoto šilumos kiekio (į bandinį arba iš jo) matavimui, šilumos mainai vyksta tarp bandinio ir sukalibruoto objekto (kalorimetro). Kadangi kalorimetras sukalibruotas, daviklių fiksuojamas temperatūros pokytis paverčiamas šilumos kiekiu. Norint išmatuoti šilumos perdavimą taikant šį metodą, reikia apibrėžti sistemą (medžiagą ar medžiagas, kuriose vyksta cheminis ar fizikinis pokytis) ir jos aplinką (kitus matavimo įrangos komponentus, skirtus šilumai tiekti arba šalinti). Žinant aplinkos šiluminę talpą ir kruopščiai išmatavus sistemos ir aplinkos mases bei jų temperatūras prieš procesą ir po jo, galima apskaičiuoti šilumos perdavimą.

Kalorimetras yra prietaisas, naudojamas cheminio ar fizikinio proceso šilumos kiekiui matuoti [50]. Mėginys įdedamas į ampulę, kuri liečiasi su šilumos srauto jutikliu ir šilumokaičiu. Bandiniui išskyrus arba suvartojus šilumą, srauto jutiklyje susidaro temperatūros gradientas kuris generuoja įtampą. Išmatuota įtampa yra proporcinga daviklio išmatuojamam šilumos srautui ir mėginyje vykstančio proceso greičiui. Signalai registruojami realiu laiku, nepertraukiamai. Visi mėginiai turi etaloną su analogišku šilumos srauto jutikliu. Matuojant šilumos srautą, bet kokie temperatūros svyravimai, sutampantys mėginyje ir etalone pašalinami. Tokia sandara leidžia labai tiksliai nustatyti šilumos srautą [51].

Idealiu atveju, kalorimetre šiluma perduodama tarp dviejų medžiagų A ir B, kalorimetras ir jo aplinka šilumos nei praranda, nei įgauna. Tokiomis idealiomis sąlygomis grynasis šilumos pokytis yra lygus nuliui, o medžiagos A gauta šiluma yra lygi medžiagos B prarastai šilumai:

$$q_A + q_B = 0; \quad q_A = -q_B.$$

q_A – medžiagos A sugeneruojamas šilumos kiekis,

q_B – medžiagos B sugeneruojamas šilumos kiekis [45].

Izoterminė kalorimetrija atlikta naudojant TAM AIR III kalorimetą, esant pastoviai 25 °C temperatūrai. Tirti 2 miltelių pavidalo bandiniai, kuriuose yra akermanito susintetinto iš plautos

MgSO₄ sintezės atliekos. Dalis vieno ir kito bandinio miltelių, buvo hidratuota distiliuotu vandeniu (H₂O), o kita šių bandinių dalis, 10 M NaOH tirpalu 91 valandą. Hidratacija atlikta naudojant „Admix Ampoule“ ampules, maišant rankiniu būdu.

Šarmu aktyvuotų geopolimerų sintezė

Geopolimerizacijos mechanizmas priklauso nuo aliumosilikatinių pradinių medžiagų ir šarminio aktyvatoriaus. Pasiūlyta daug geopolimerų susidarymo mechanizmų. Gluchovskis (1980) aprašė geopolimerizacijos mechanizmą, susidedantį iš dviejų etapų, žaliavų skilimo ir susidariusio produkto kondensacijos. Žaliavų skilimas vyksta suardant kovalentinius ryšius tarp Al-O-Si ir Si-O-Si naudojant šarminį tirpalą, kurio metu susidaro koloidinė fazė. Geopolimerizacijos mechanizmas taip pat gali būti aiškinama kaip ištirpusio silicio dioksido ir aliuminio oksido judėjimo nuo dalelių paviršiaus į tarpdalelinę erdvę, gelio fazės išsivystymas ir gelio fazės sukietėjimas [43].

Pasverti 2 miltelių pavidalo bandiniai, kuriuose yra akermanito susintetinto iš plautos MgSO₄ sintezės atliekos. Bandinio degto 1100 °C temperatūroje masė 27,34 g, jis aktyvuojamas 10 ml, 10 M NaOH tirpalu, tuo tarpu bandinio degto 1200 °C temperatūroje masė 28,28 g ir jis aktyvuojamas 7 ml, 10 M NaOH tirpalu. Miltelių ir tirpalo sudaryta plastiška masė (pagal EN 196-3) įtepama į metalinę formą, ir 24 val. kietinama 60 °C temperatūroje. Po to bandiniai perkeliama į sandarą indą ir kietinami 7 ir 28 paras 70 °C temperatūroje. Kiekvienam bandymui suformuota po 3 kubo formos bandinius iš miltelių, degtų 1100 °C ir 1200 °C temperatūroje.

Stiprio gniuždant nustatymas

Stipris gniuždant nustatytas ELLE Autotest presu. Gniuždymo greitis – 2,4 kg/s.

Dalelių dydžio pasiskirstymas

Lazeriniu dalelių dydžio analizatoriumi (CILAS 1090 LD) buvo nustatytas dalelių dydžio pasiskirstymas ir medžiagų savitasis paviršiaus plotas intervale nuo 0,1 iki 500 mm. Kietųjų dalelių pasiskirstymas oro sraute buvo 12e15 mas. Suslėgtas oras (5000 mbar) buvo naudojamas kaip dispersinė fazė. Matavimo trukmė – 15 s.

Vienalaikė termogravimetrija – diferencinė skenuojamoji kalorimetrija (VTA)

VTA analizė atlikta naudojant NETZSCH STA 409 PC LUXX analizatorių. Krosnies aplinka – oras, temperatūra didinama 15 °C/min. intervale 30 – 1000 °C, etalonas – Pt/Rh tiglis.

2.2. Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas.

2.2.1. Magnio sulfato (MgSO₄) gamybos metu susidarančios pramoninės atliekos analizė

Siekiant įvertinti magnio sulfato (MgSO₄) gamybos metu susidarančios pramoninės atliekos pritaikomumą cementinėse sistemose, atlikta cheminės sudėties analizė XRF metodu plautai ir neplautai medžiagai. Atlieka buvo plaunama siekiant sumažinti tikėtiną tirpių komponentų žalingą įtaką gaminių sintezės procesui, rezultatai pateikiami 2.1 lentelėje.

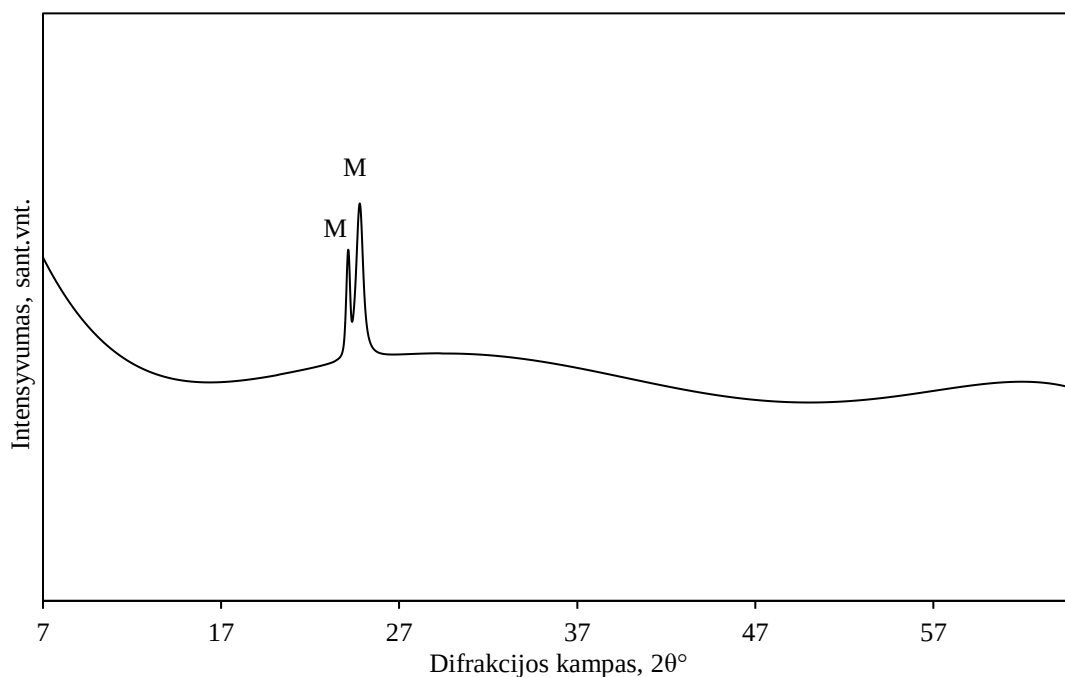
2.1 lentelė. Atliekos sudėtis nustatyta taikant rentgeno spindulių fluorescencijos (XRF) spektroskopiją.

Elementas	Vertė prieš plovimą	Vertė po plovimo	Skirtumas (plauta-neplauta)	Matavimo vnt.
Si	21,0	23,7	2,7	%

Elementas	Vertė prieš plovimą	Vertė po plovimo	Skirtumas (plauta-neplauta)	Matavimo vnt.
S	6,58	0,79	-5,79	%
Mg	8,51	6,29	-2,22	%
Fe	8,96	12,0	3,04	%
Ca	1,25	0,56	-0,69	%
Al	0,70	0,88	0,18	%
Cr	0,28	0,37	0,09	%
Ni	0,28	0,38	0,1	%
Mn	0,13	0,17	0,04	%
Ho	0,02	-	-	%
Ti	0,01	0,02	0,01	%
Zn	56,56	71,66	15,1	PPM
Cu	51,561	77,16	25,60	PPM
Sr	15,92	-	-	PPM
Tb	0,97	-	-	PPM

Cheminiėje sudėtyje matome reikšmingą kiekį elementų, naudojamų įvairių cementinių sistemų gamyboje (Si, Mg, Fe, Ca, Al), taip pat pastebimas reikšmingas 6,58 % sieros kiekis, kuris po plovimo sėkmingai sumažintas iki 0,79 %. Dalinai išsiplovė kalcio ir magnio turintys junginiai.

Kristaliniams junginiams identifikuoti atlikta RSDA analizė. Analizės rezultatai pateikti (2.3 pav.) Remiantis RSDA analizės rezultatais galime teigti, kad didžioji dalis medžiagos yra amorfinė (platus bukis 17–40 2θ difrakcijos kampe), o kristalinę fazę atliekoje sudaro po gamybos ne iki galo atskirtas produktas - $MgSO_4$.



2.3 pav. Atliekos rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės kreivės; 1 – kreivė su triukšmu, 2 – kreivė be triukšmu, M – $MgSO_4$

Dalelių dydžio pasiskirstymo analizės rezultatai rodo, kad didžioji dalis dalelių yra 8 – 10 μm , o jų dydis neviršija 40 μm .

2.2.2. Kietafazė braunmillerito sintezė

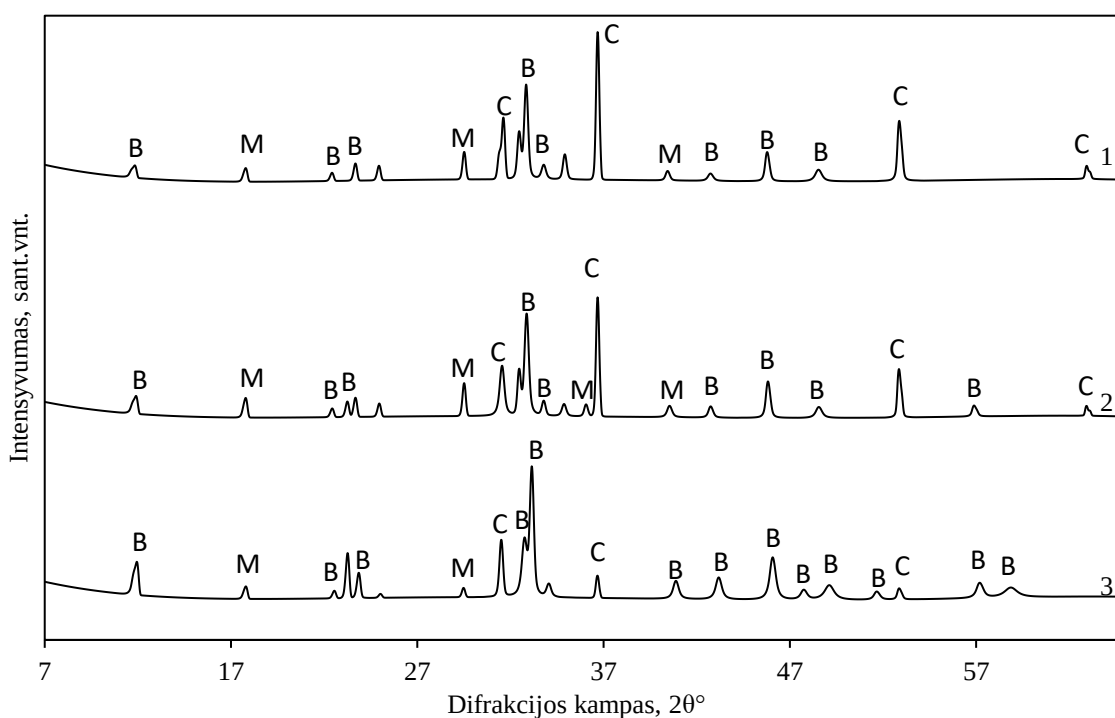
Siekiant įvertinti magnio sulfato (MgSO_4) gamybos metu susidarancios pramoninės atliekos pritaikomumą cementinėse sistemose, nuspręsta susintetinti labiausiai atliekos sudėtį atitinkantį klinkerio mineralą - braunmilleritą. Buvo atlikta braunmillerito kietafazė sintezė iš reagentinių CaCO_3 , $\text{Al}(\text{OH})_3$ ir Fe_2O_3 mišinio. Pakoregavus sudėtį iki reikiamo stecheometrinio santykio, vėlesniuose bandymuose į mišinį pridedama pramoninės atliekos miltelių prieš plovimą ir šios atliekos miltelių po plovimo. Visi bandiniai buvo degami 1100 $^{\circ}\text{C}$, 1200 $^{\circ}\text{C}$ ir 1300 $^{\circ}\text{C}$ temperatūrose. Bandinių išorinių parametrų kitimas degimo metu pateiktas 5 lentelėje.

2.2 lentelė. Bandinių išorinių parametrų kitimas skirtingose temperatūrose

Medžiaga	Temperatūra, $^{\circ}\text{C}$		
	1100	1200	1300
	Susitraukimas, mm/m		
Reagentinė	59	80	Sukepė
Su plauta atlieka	74	95	Išsilydė
Su neplauta atlieka	68	108	Išsilydė

Kietafazė braunmillerito sintezė naudojant reagentinius komponentus

Įvykdžius kietafazę sintezę 1100 $^{\circ}\text{C}$, 1200 $^{\circ}\text{C}$ ir 1300 $^{\circ}\text{C}$ temperatūrose, naudojant reagentinius komponentus, buvo atlikta sintezės produktų RSDA analizė. Analizės rezultatai pateikti (2.4 pav.).

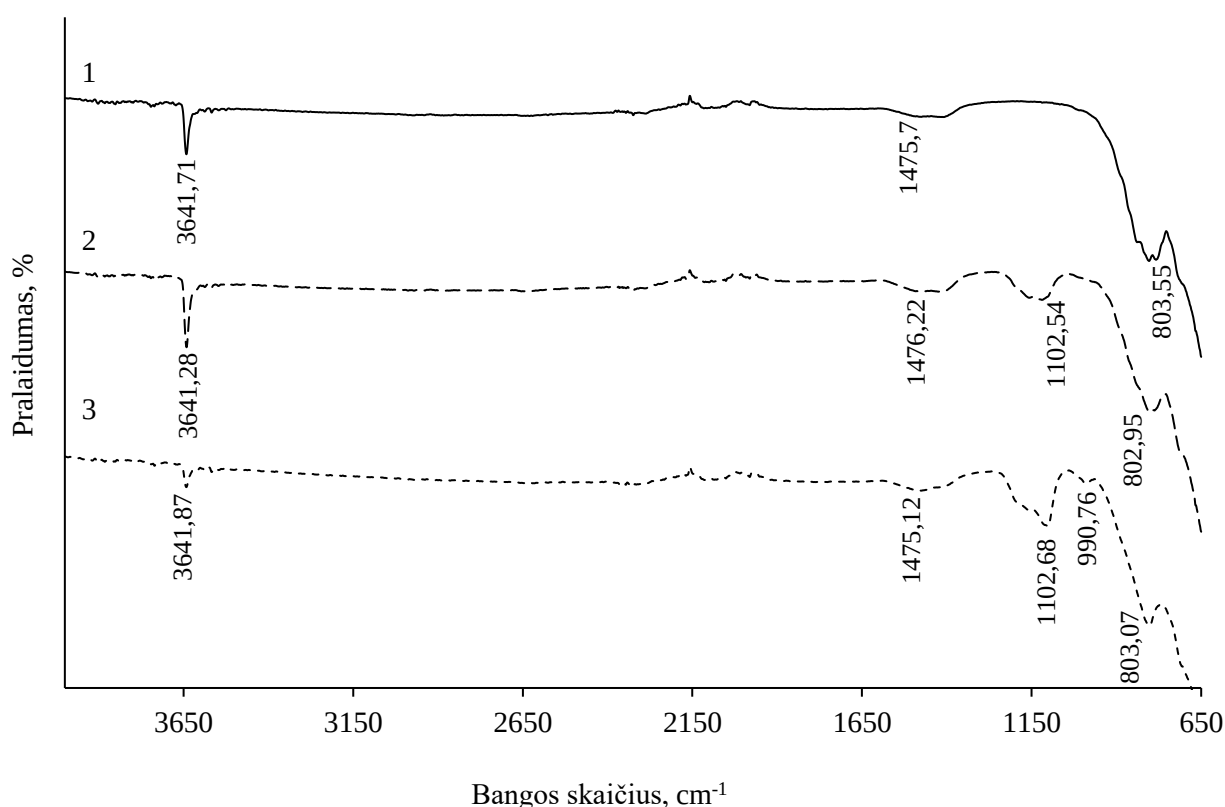


2.4 pav. Mišinio kietafazės sintezės su reagentinio geležies oksido rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės kreivės. 1 – degta 1100 $^{\circ}\text{C}$, 2 - degta 1200 $^{\circ}\text{C}$, 3 - degta 1300 $^{\circ}\text{C}$. C – CaO, M – majenitas ($\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$), B – braunmilleritas (C_4AF)

Suformuotas bandinys degamas 1 valandą 1100 °C temperatūroje, jis degimo metu išlaiko savo formą, bei nežymiai susitraukia. RSDA rezultatai (2.4 pav., 1 kr.), suteikia informaciją apie bandinyje likusi nesureagavusi CaO, susidariusi tetrakalcio aliumoferito tarpinį junginį – majenitą ($\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$) ($d = 0,489, 0,300, 0,268, 0,194, 0,148$ nm.), bei braunmillerito formavimosi pradžią ($d = 0,727, 0,279, 0,268, 0,264, 0,181$ nm).

Suformuotas bandinys degamas 1 valandą 1200 °C temperatūroje, degimo metu išlaiko savo formą, palyginus su degimo 1100 °C temperatūroje rezultatais, jis labiau susitraukė (5 lent.) ir sukietėjo. Atlikta sintezės produktų rentgenodifrakcinė analizė (2.4 pav., 2 kr.) indikuoja, kad išdegtą mišinį sudarantys junginiai išlieka tokie patys: kalcio oksidas, majenitas bei tetrakalcio aliumoferitas. Esminis skirtumas tarp 1200 °C temperatūroje ir žemesnėje temperatūroje vykstančios sintezės – tai padidėja tetrakalcio aliumoferito ir sumažėja nesureagavusio kalcio oksido smailių intensyvumas.

Bandinio degimo temperatūrai siekiant 1300 °C, RSDA rezultatuose pateikiami difrakciniai maksimumai, indikuojantys tetrakalcio aliumoferitą ($d = 0,726, 0,278, 0,267, 0,264, 0,181$ nm ir kt.), bei smailės nurodančios nežymų kalcio oksido ir majenito priemaišų kiekį (2.4 pav., 3 kr.). 1300 °C temperatūroje išdegtame reagentinių komponentų mišinyje dominuoja susidariusi braunmillerito fazė.



2.5 pav. Mišinio kietafazės sintezės iš reagentinių komponentų FT-IR analizės kreivės. 1 – degta 1100 °C, 2 – degta 1200 °C, 3 - degta 1300 °C

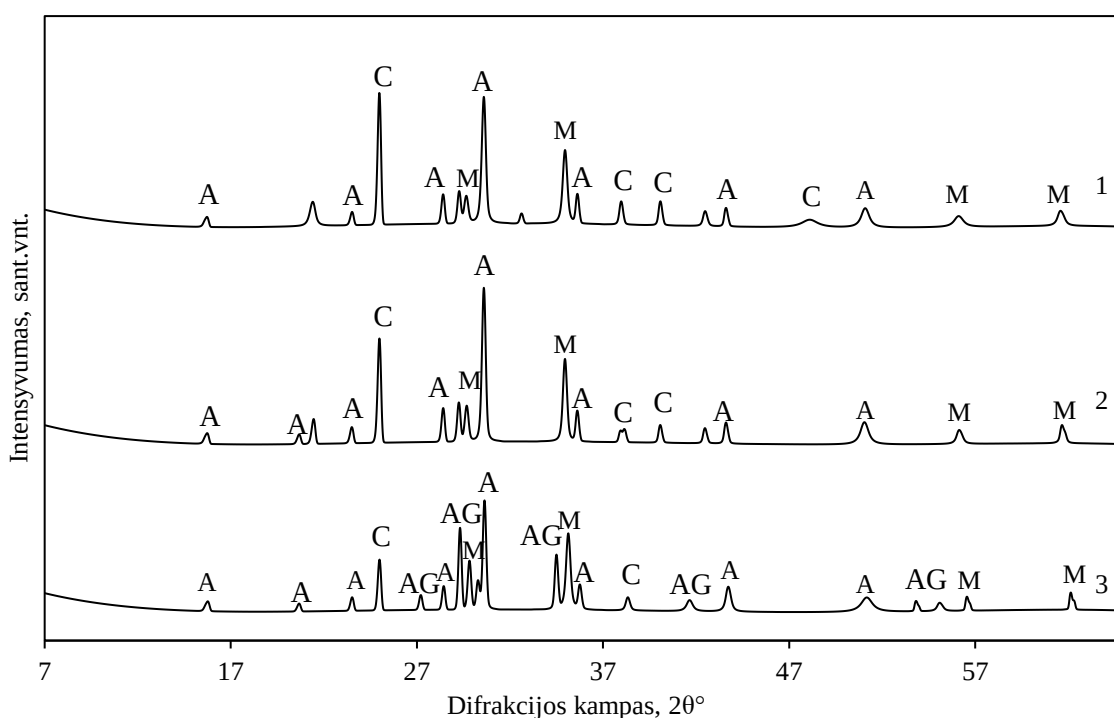
RSDA duomenų patikimumą patvirtina IR spektrinės analizės rezultatai. Visose IR spektrinės analizės kreivėse (2.5 pav.) identifikuojama absorbcijos juosta, esanti ~ 1475 cm^{-1} srityje, būdinga CaCO_3 . Identifikuotas junginys susidaro atmosferiniam CO_2 jungiantis su bandiniuose esančiu aktyvios formos, laisvu CaO [52]. Analogiškai, CaO prisijungiant drėgmę iš aplinkos, 3641 cm^{-1} dažnių srityje identifikuota siaura absorbcijos juosta, būdinga Ca(OH)_2 . IR spektrų absorbcijos

juostos ~ 803 ir $\sim 1102\text{ cm}^{-1}$ minimumai indikuoja $[\text{AlO}_4]^{4-}$ tetraedrų tetrakalcio aliumoferite deformacinius svyravimus. Minėti absorbcijos juostos minimumai $1100\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje degtame bandinyje – neidentifikuojami (2.5 pav., 1 kr.), $1200\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje degtame bandinyje (2.5 pav., 2 kr.) – išplaukę, o $1300\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje degtame bandinyje – jie ryškūs ir lengvai identifikuojami (2.5 pav., 3 kr.).

Apžvelgus rezultatus galima teigti, jog $1100\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje susidaro tetrakalcio aliumoferito tarpinis junginis – majenitas (CA) ir prasideda braunmillerito formavimasis. $1200\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje – tetrakalcio aliumoferito (C_4AF) susidarymas intensyvėja, o $1300\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje – tampa dominuojančia faze.

Kietafazė braunmillerito sintezė naudojant neplautą atlieką

Įvykdžius kietafazę sintezę $1100\text{ }^\circ\text{C}$, $1200\text{ }^\circ\text{C}$ ir $1300\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūrose, naudojant pramoninės atliekos miltelius, buvo atlikta sintezės produktų RSDA analizė. Analizės rezultatai pateikti (2.6 pav.).



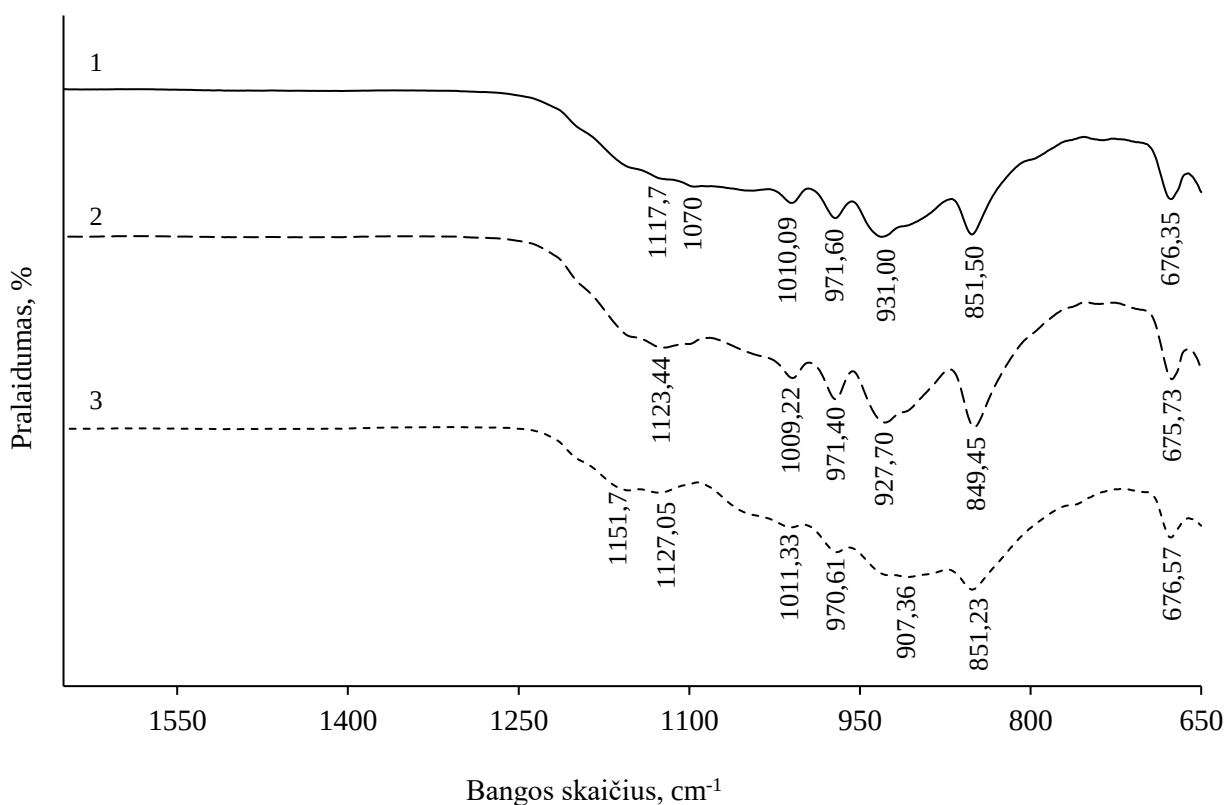
2.6 pav. Išdegto mišinio su neplauta atlieka rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės kreivės. 1 – degta $1100\text{ }^\circ\text{C}$, 2 – degta $1200\text{ }^\circ\text{C}$, 3 – degta $1300\text{ }^\circ\text{C}$. A – akermanitas ($\text{Ca}_2\text{Mg}[\text{Si}_2\text{O}_7]$), C – CaSO_4 , M – magnetitas (Fe_3O_4), AG – augitas ($(\text{Ca},\text{Na})(\text{Mg},\text{Fe},\text{Al},\text{Ti})(\text{Si},\text{Al})_2\text{O}_6$)

Suformuotas bandinys degamas 1 valandą $1100\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje, jis degimo metu išlaiko savo formą, bei nežymiai susitraukia. RSDA kreivė (2.6 pav., 1 kr.) rodo kalcio sulfato (CaSO_4), magnetito (Fe_3O_4), bei akermanito ($\text{Ca}_2\text{Mg}[\text{Si}_2\text{O}_7]$) formavimąsi.

Suformuotas bandinys degamas 1 valandą $1200\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje degimo metu išlaiko savo formą. Palyginus su degimo $1100\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje rezultatais, jis labiau sukepa ir sukietėja (x lent.). Atlikta sintezės produktų rentgenodifrakcinė analizė (2.6 pav., 2 kr.) parodė, kad išdegtą mišinį sudarantys junginiai išlieka tokie patys: kalcio sulfatas, magnetitas bei akermanitas. $1200\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje degto

bandinio RSDA kreivėje pastebimas padidėjęs akermanito ir sumažėjęs kalcio sulfato smailių intensyvumas.

Degimo temperatūrą pakėlus iki 1300 °C, bandinys neišlaikė savo formos ir išsilydė. RSDA analizės kreivėje matomi difrakciniai maksimumai būdingi kalcio sulfatui (CaSO_4), magnetitui (Fe_3O_4), akermanitui ($\text{Ca}_2\text{Mg}[\text{Si}_2\text{O}_7]$) bei augitui $(\text{Ca},\text{Na})(\text{Mg},\text{Fe},\text{Al},\text{Ti})(\text{Si},\text{Al})$ (2.6 pav., 3 kr.). 1300 °C temperatūroje su atliekos milteliais išdegtame mišinyje dominuoja akermanito ir augito fazės.



2.7 pav. Mišinio kietafazės sintezės su neplauta atlieka FT-IR analizės kreivės. 1 – degta 1100 °C, 2 - degta 1200 °C, 3 - degta 1300 °C

RSDA duomenis patvirtina IR spektrinės analizės rezultatai. 1100 °C temperatūroje degtame bandinyje identifikuojamos absorbcijos juostos, esančios $\sim 1010\text{ cm}^{-1}$ ir $\sim 971\text{ cm}^{-1}$ srityse (2.7 pav., 1 kr.). Šios juostos būdingos akermanitui, 1010 cm^{-1} identifikuoja (Si–O–Si) ryšių virpesius, o 971 cm^{-1} – (Si–O) ryšių virpesius. 1070 cm^{-1} ir 965 cm^{-1} absorbcijos juostos būdingos augitui, jos identifikuoja (Si–O) virpesius grandininėje struktūroje. Sulfatams būdingos absorbcijos juostos patenka į $\sim 1120\text{ cm}^{-1}$ sritį ir nusako (S–O ν_3) ryšių virpesius [54].

1200 °C temperatūroje degto bandinio rezultatuose pastebimas silikatinių junginių absorbcijos juostos išryškėjimas, sulfato absorbcijos juostos intensyvumo sumažėjimas (2.7 pav., 2 kr.).

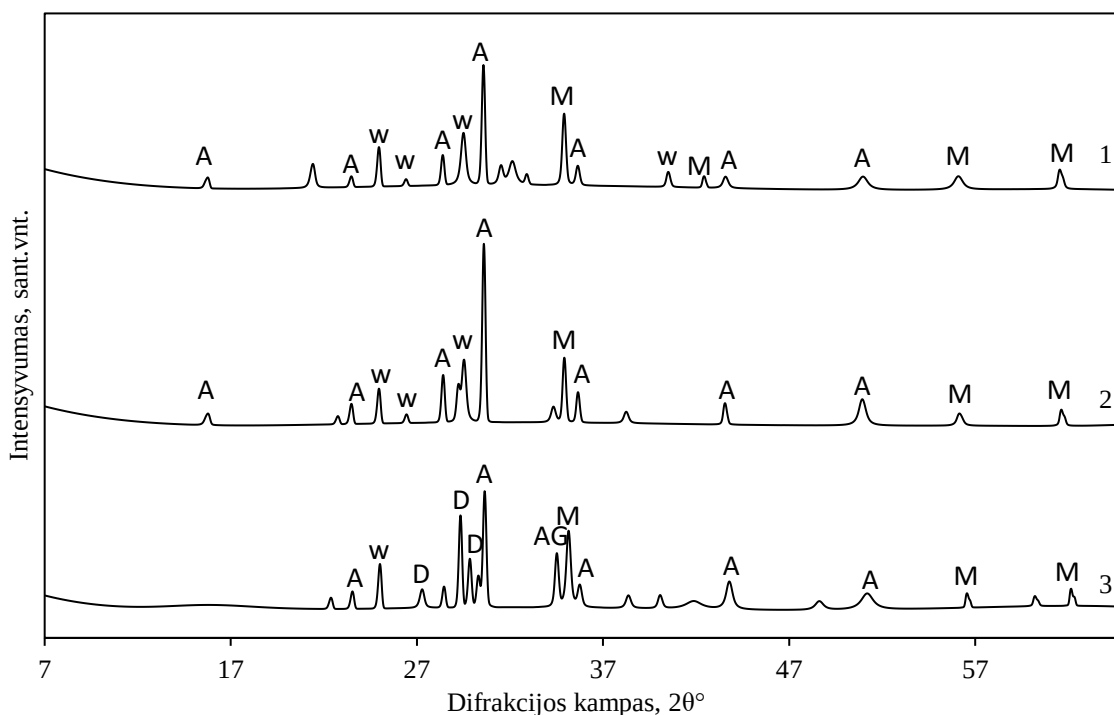
1300 °C temperatūroje degtame bandinyje – akermanito ir augito absorbcijos juostos dar labiau išryškėja, kol tuo tarpu sulfato juostos 1100 cm^{-1} nusakančios (S–O ν_3) ryšių virpesius ir 676 cm^{-1} nusakančios (S–O ν_4) ryšių virpesius, dar labiau sunyksta (2.7 pav., 3 kr.).

Apžvelgus rezultatus galima teigti, jog kylant temperatūrai nuo 1100 °C iki 1300 °C, kietafazės sintezės metu kristalizuojasi akermanitas ir augitas, o anhidritas palaipsniui suyra (2.7 pav.). FT - IR

rezultatuose fiksuojamas silikatų spektro juostos išryškėjimas ir sulfato juostos nykimas. 1200 °C temperatūroje – akermanito ir augito susidarymas intensyvėja, o baigus degimą, 1300 °C temperatūroje – akermanitas ir augitas tampa dominuojančiomis fazėmis.

Kietafazė braunmillerito sintezė naudojant atlieką po plovimo

Įvykdžius kietafazę sintezę 1100 °C, 1200 °C ir 1300 °C temperatūrose su išplautos pramoninės atliekos milteliais, buvo atlikta sintezės produktų RSDA analizė. Analizės rezultatai pateikti (2.8 pav.).

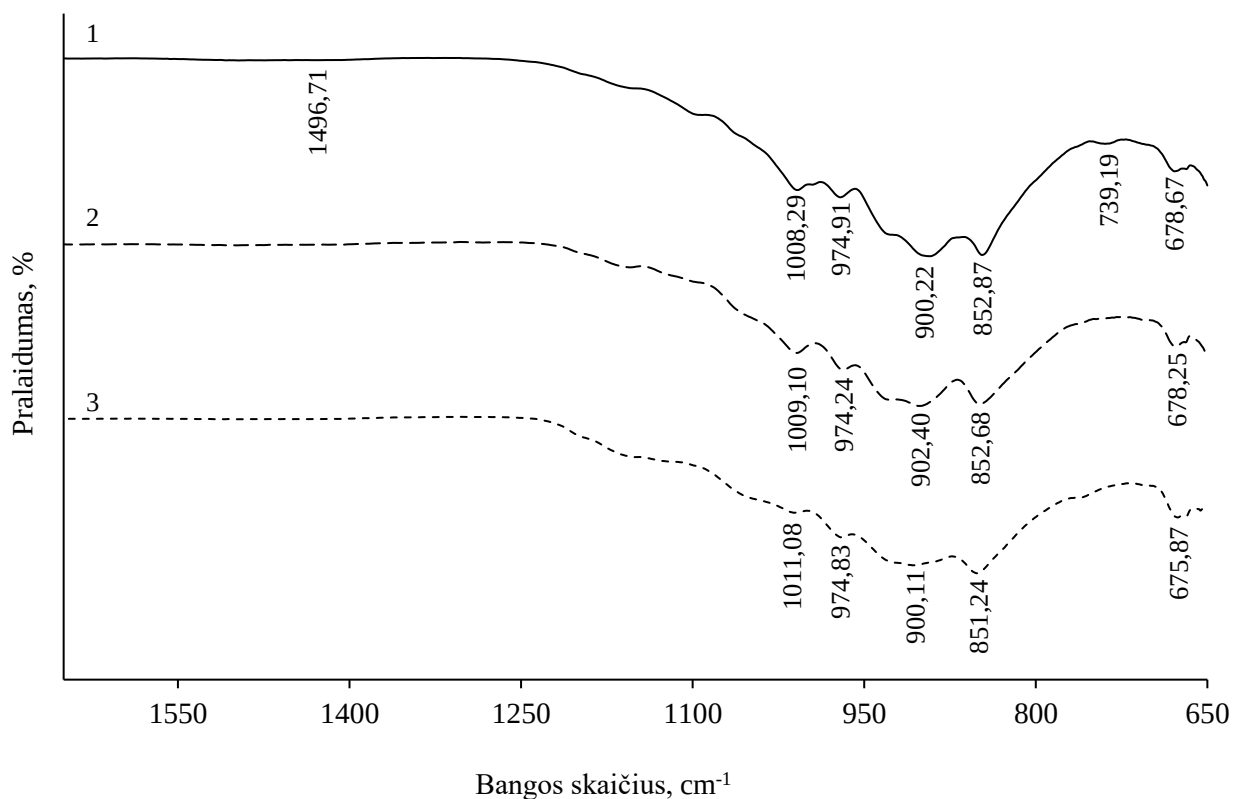


2.8 pav. Išdegto mišinio su plauta atlieka rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės kreivės. 1 – degta 1100 °C, 2 - degta 1200 °C, 3 - degta 1300 °C. A – akermanitas ($\text{Ca}_2\text{Mg}[\text{Si}_2\text{O}_7]$), M – magnetitas Fe_3O_4 , AG – augitas $(\text{Ca},\text{Na})(\text{Mg},\text{Fe},\text{Al},\text{Ti})(\text{Si},\text{Al})_2\text{O}_6$, W – volastonitas $\text{Ca}_3[\text{Si}_3\text{O}_9]$, D – diopsidas $\text{MgCaSi}_2\text{O}_6$

Suformuotas bandinys degtas 1 valandą 1100 °C temperatūroje, jis degimo metu išlaikė savo formą, bet nežymiai susitraukė (x lent.). RSDA rezultatai (2.8 pav., 1 kr.) parodė volastonito, magnetito (Fe_3O_4), augito bei akermanito ($\text{Ca}_2\text{Mg}[\text{Si}_2\text{O}_7]$) formavimąsi šiame bandinyje.

Suformuotas bandinys degtas 1 valandą 1200 °C temperatūroje degimo metu išlaikė savo formą, bet, palyginus su degimo 1100 °C temperatūroje rezultatais, jis labiau sukepė ir sukietėjo. Atlikta sintezės produktų rentgenodifrakcinė analizė (2.8 pav., 2 kr.) parodė, kad išdegtą mišinį sudarantys junginiai išlieka tie patys: volastonitas, magnetitas, augitas bei akermanitas. 1200 °C temperatūroje pastebimas padidėjęs akermanito ir sumažėjęs volastonito smailių intensyvumas.

Degimo temperatūrai pasiekus 1300 °C, bandinys neišlaikė savo formos ir išsilydė. Analizės metu RSDA kreivėje gauti difrakciniai maksimumai identifikuoja magnetitą (Fe_3O_4), akermanitą ($\text{Ca}_2\text{Mg}[\text{Si}_2\text{O}_7]$), augitą $(\text{Ca},\text{Na})(\text{Mg},\text{Fe},\text{Al},\text{Ti})(\text{Si},\text{Al})_2\text{O}_6$, bei diopsidą ($\text{MgCaSi}_2\text{O}_6$) (2.8 pav., 3 kr.). 1300 °C temperatūroje bandinio su plautais atliekos milteliais išdegtame mišinyje dominuoja diopsido ir augito fazės.



2.9 pav. Mišinio kietafazės sintezės su plauta atlieka FT-IR analizės kreivės. 1 – degta 1100 °C, 2 - degta 1200 °C, 3 - degta 1300 °C

Didėjant sintezės temperatūrai nuo 1100 °C iki 1300 °C, FTIR spektre pastebimi aiškūs fazių pokyčiai. 1100 °C temperatūroje bandinio spektre matoma ryški $\sim 900 \text{ cm}^{-1}$ (Si – O) ryšių virpesių absorbcijos juosta priskiriama volastonitui [55], tačiau didėjant temperatūrai ši juosta silpnėja ir ties 1300 °C temperatūra beveik išnyksta, kas rodo šio junginio suirimą. Diopsidas ir augitas – identifikuojamas iš intensyvios $\sim 965\text{--}970 \text{ cm}^{-1}$ absorbcijos juostos matomos 1100 °C temperatūroje, nusakančios (Si–O) ryšių virpesius (2.9 pav., 1 kr.). Ši absorbcijos juosta spektre dar labiau išryškėja temperatūrai kylant iki 1200 °C, ir tokiu būdu indikuoja šių fazių kiekio augimą (2.9 pav., 2 kr.). Visose kreivėse atsiranda akermanitui būdingos $\sim 974 \text{ cm}^{-1}$ ir $\sim 852 \text{ cm}^{-1}$ juostos, kurios intensyviausios yra 1200 °C temperatūroje degtame bandinyje (2.9 pav., 2 kr.). Galime teigti, kad akermanito fazei susidaryti palankiausia yra 1200 °C temperatūra. Žemų bangų skaičių srityje visose trijose kreivėse matoma $\sim 680 \text{ cm}^{-1}$ juosta, priskiriama magnetitui – tai liudija magnetito fazės susidarymą prieš pasiekiant 1100 °C temperatūrą ir išlikimą pasiekus 1300 °C temperatūrą.

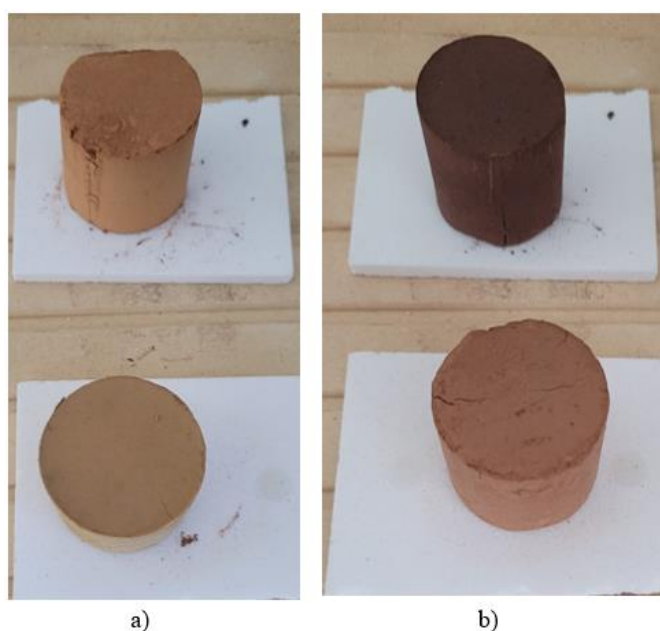
Apibendrinant gautus rezultatus galima teigti, kad magnio sulfato gamybos metu susidaranti pramoninės atlieka nėra tinkama klinkerio mineralo – braunmillerito sintezei. Dėl didelio priemaišų kiekio šios atliekos sudėtyje, sintezės metu formuojasi tarpiniai junginiai – volastonitas ir akermanitas. Palankiausioje braunmillerito sintezei temperatūroje (1300 °C), dėl atliekos amorfiškumo, bandinys išsilydo, o jame susiformuoja aukštatemperatūriai junginiai – diopsidas ir augitas. Geležies oksidas, esantis atliekos sudėtyje, net iki 1300 °C sintezės temperatūros nesudaro braunmillerito kristalų, o išlieka magnetito pavidale.

2.2.3. Kietafazė akermanito sintezė naudojant atlieką

Įvertinus atliktų tyrimų rezultatus, sekančiame etape buvo nuspręsta sintetinti atliekos cheminei sudėčiai artimiausią, geopolimerinių betonų gamybai bei biologinių audinių inžinerijoje naudojamą mineralą – akermanitą. Ši sintezės kryptis pasirinkta todėl, kad akermanitas susidarė ir ne stecheometriniais akermanitui oksidų santykiais sintetinant braunmilleritą. Pramoninės atliekos prieš plovimą ir po plovimo sudėtys buvo koreguojamos iki reikalingo akermanitui stecheometrinio santykio ($2\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$), papildomai pridedant CaCO_3 . Visi bandiniai buvo degami $1100\text{ }^\circ\text{C}$, ir $1200\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūrose. Bandinių išorinių parametrų kitimas degimo metu pateiktas 6 lentelėje, o vaizdas po sintezės (2.10 pav.).

6 lentelė. Akermanito sintezės bandinių išorinių parametrų kitimas skirtingose temperatūrose

Bandinys	Degimo temperatūra, $^\circ\text{C}$	Susitraukimas, mm/m
Su neplauta atlieka	1100	67
	1200	139
Su plauta atlieka	1100	84
	1200	100

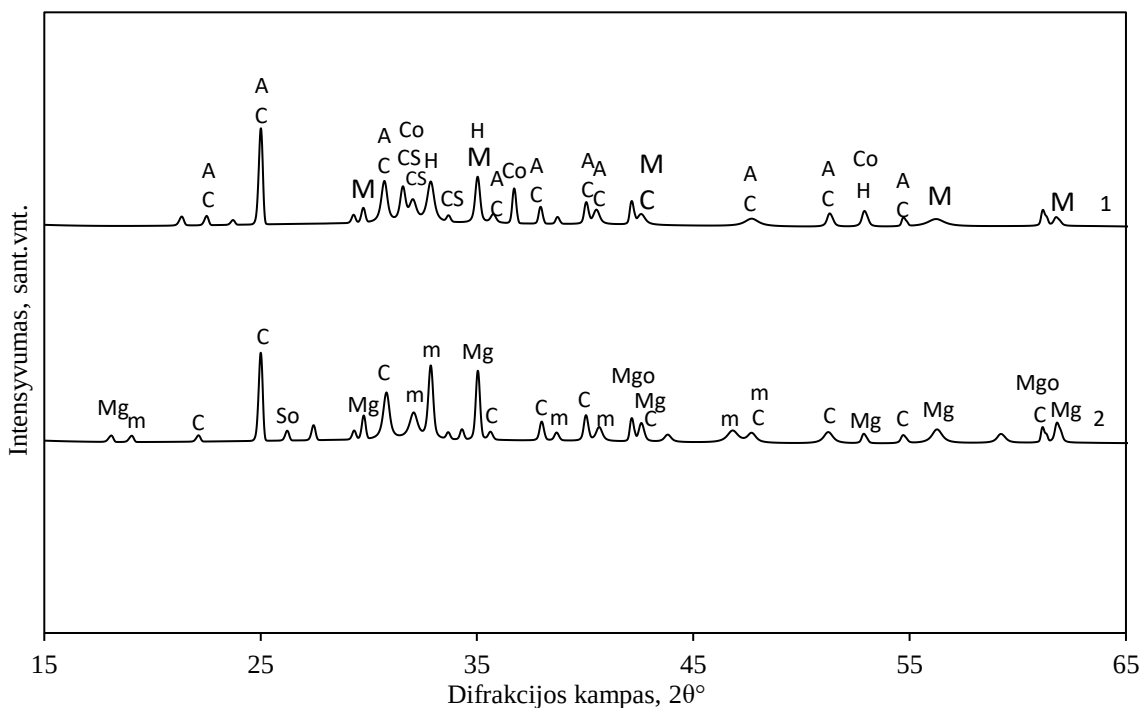


2.10 pav. Akermanito sintezės bandiniai, išdegti a – $1100\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje, b – $1200\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje.

Viršuje – su neplauta atlieka, apačioje – su plauta atlieka

Akermanito sintezė naudojant neplautą atlieką

Įvykdžius sintezę $1100\text{ }^\circ\text{C}$ ir $1200\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūrose su neplauta atlieka, buvo atlikta sintezės produktų RSDA analizė. Analizės rezultatai pateikti (2.11 pav.).



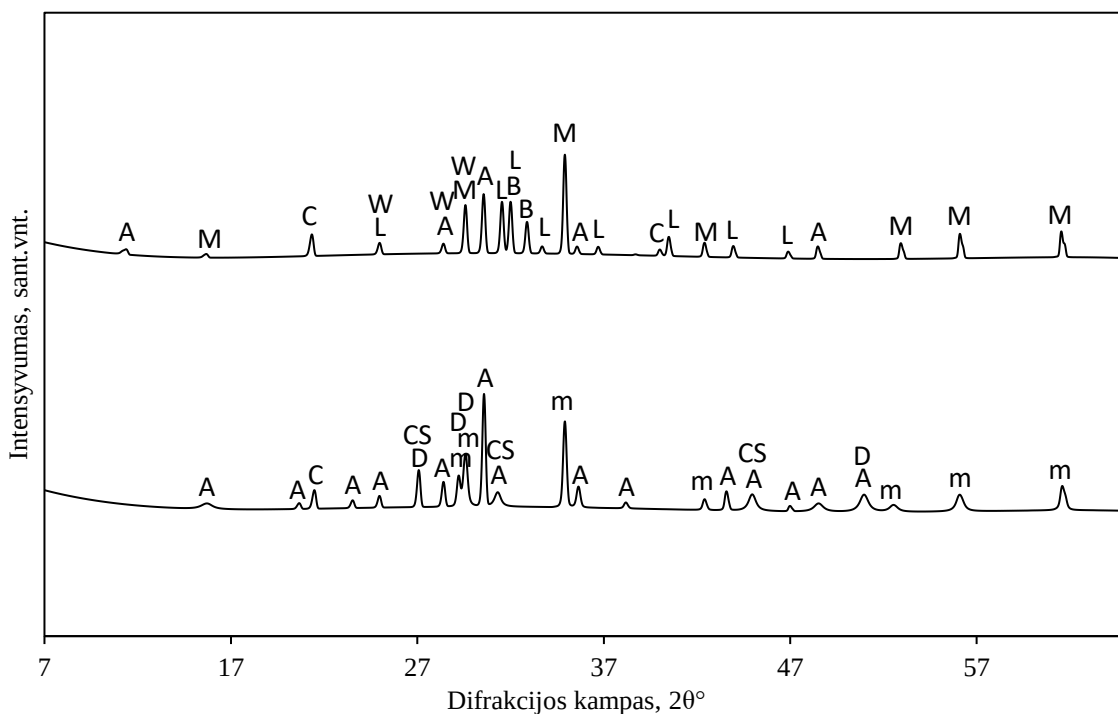
2.11 pav. Akermanito kietafazės sintezės su neplauta atlieka RSDA kreivės. 1 – degta 1100 °C, 2 - degta 1200 °C. C - kalcio sulfatas (CaSO_4), M – maghemitas ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), CS – dikalcio silikatas (Ca_2SiO_4), A – akermanitas ($\text{Ca}_2\text{Mg}[\text{Si}_2\text{O}_7]$), H – hematitas (Fe_2O_3), Co – kalcio oksidas (CaO), m – mervinitas ($\text{Ca}_8(\text{Mg},\text{Al})(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$), Mg – magnetitas (Fe_3O_4), MgO – periklazaras (MgO), So – kvarcas (SiO_2)

1100 °C temperatūroje išdegtas bandinys degimo metu išlaikė savo formą bei nežymiai susitraukė. RSDA kreivėje (2.11 pav., 1 kr.) identifikuojamos kalcio sulfato, maghemito, dikalcio silikato, akermanito ir nesureagavusių hematito bei kalcio oksido smailės.

Pakėlus degimo temperatūrą iki 1200 °C, bandinys degimo metu išlaikė savo formą, sukepė ir sukietėjo (2.11 pav, b). Atlikta sintezės produktų rentgenodifrakcinė analizė parodė, kad šiame bandinyje akermanitui būdingos smailės išnyko, o identifikuoti kalcio sulfato, mervinito, magnetito, periklazo ir kvarco difrakciniai maksimumai (2.11 pav., 2 kr.). Taigi, akermanito sintezei naudojant neplautą pramoninę atlieką, tikslinis produktas nėra gaunamas.

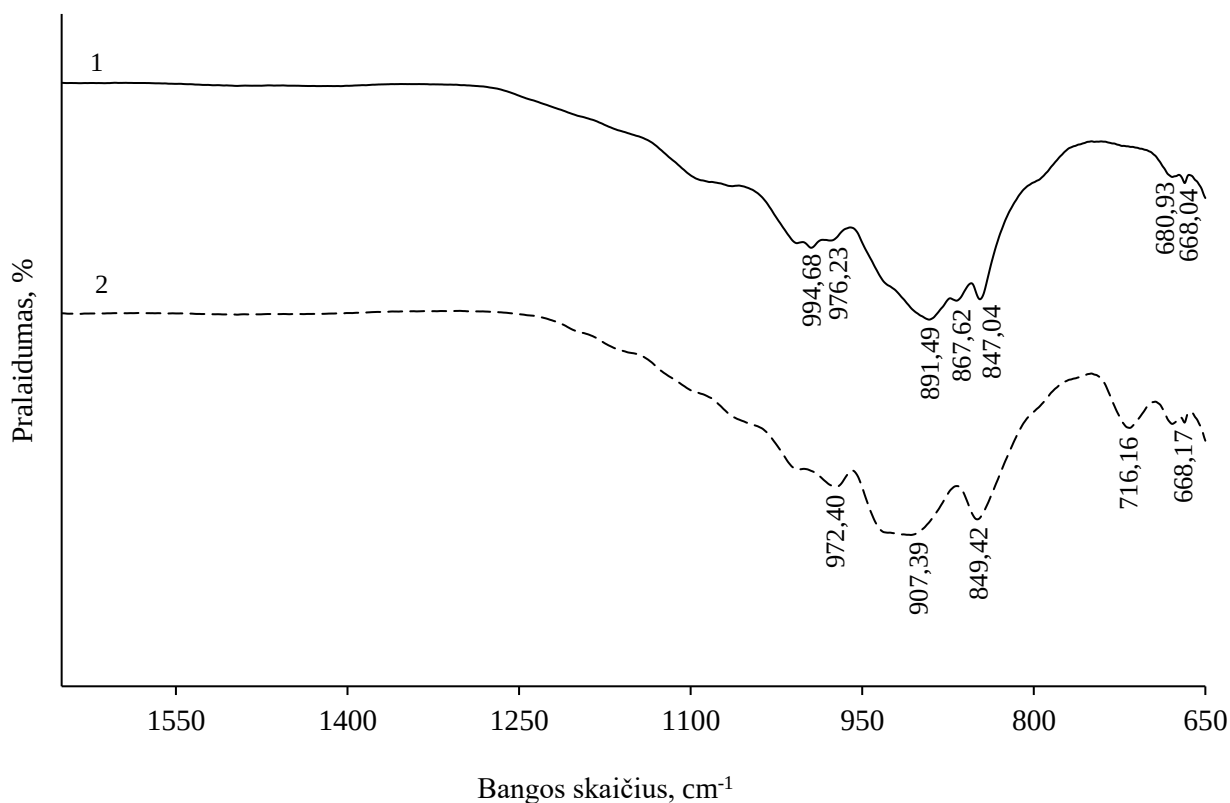
Akermanito sintezė naudojant pramoninės atliekos miltelius po plovimo

Įvykdžius sintezę 1100 °C ir 1200 °C temperatūrose naudojant plautą atlieką, buvo atlikta sintezės produktų RSDA analizė. Analizės rezultatai pateikti (2.12 pav.).



2.12 pav. Akermanito kietafazės sintezės su plauta atlieka RSDA kreivės. 1 – degta 1100 °C, 2 - degta 1200 °C. M - Magnio-aluminio geležies oksidas (MgAlFeO_4), C - kalcio sulfatas (CaSO_4), L - dikalcio silikatas (Ca_2SiO_4), A – akermanitas ($\text{Ca}_2\text{Mg}[\text{Si}_2\text{O}_7]$), B – bredigitas ($\text{Ca}_7\text{Mg}(\text{SiO}_4)_4$), W – volastonitas (CaSiO_3), m – magnio feritas (MgFe_2O_4), D – diopsidas ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$), CS – kalcio silikatas (CaSiO_3)

Bandinys degtas 1100 °C temperatūroje išlaikė savo formą bei nežymiai susitraukė. RSDA rezultatai (2.12 pav., 1 kr.), parodė, kad šiame bandinyje susiformavo magnio-aluminio geležies oksidas, kalcio sulfatas, dikalcio silikatas, akermanitas, bredigitas ir volastonitas. Pakėlus sintezės temperatūrą iki 1200 °C, bandinys taip pat išlaikė savo formą, sukepė, tačiau susitraukė ženkliai mažiau, nei bandinys su neplauta atlieka (6 lent.). Atlikta sintezės produktų rentgeno difrakcinė analizė parodė, kad šiame bandinyje susidarė tik akermanitas, magnio feritas, diopsidas ir kalcio silikatas (2.12 pav., 2 kr.). 1200 °C temperatūroje išdegtame mišinyje su plauta atlieka dominuoja magnio ferito ir akermanito junginiai. Todėl galima teigti, kad naudojant plautą pramoninę atlieką galima susintetinti akermanito junginį, tačiau gaunamas ne grynas produktas, o akermanito mišinys su magnio ferito, diopsido ir kalcio silikato priemaišomis.



2.13 pav. Akermanito sintetinto iš plautos atliekos FT-IR analizės kreivės. 1 – degta 1100 °C, 2 - degta 1200 °C

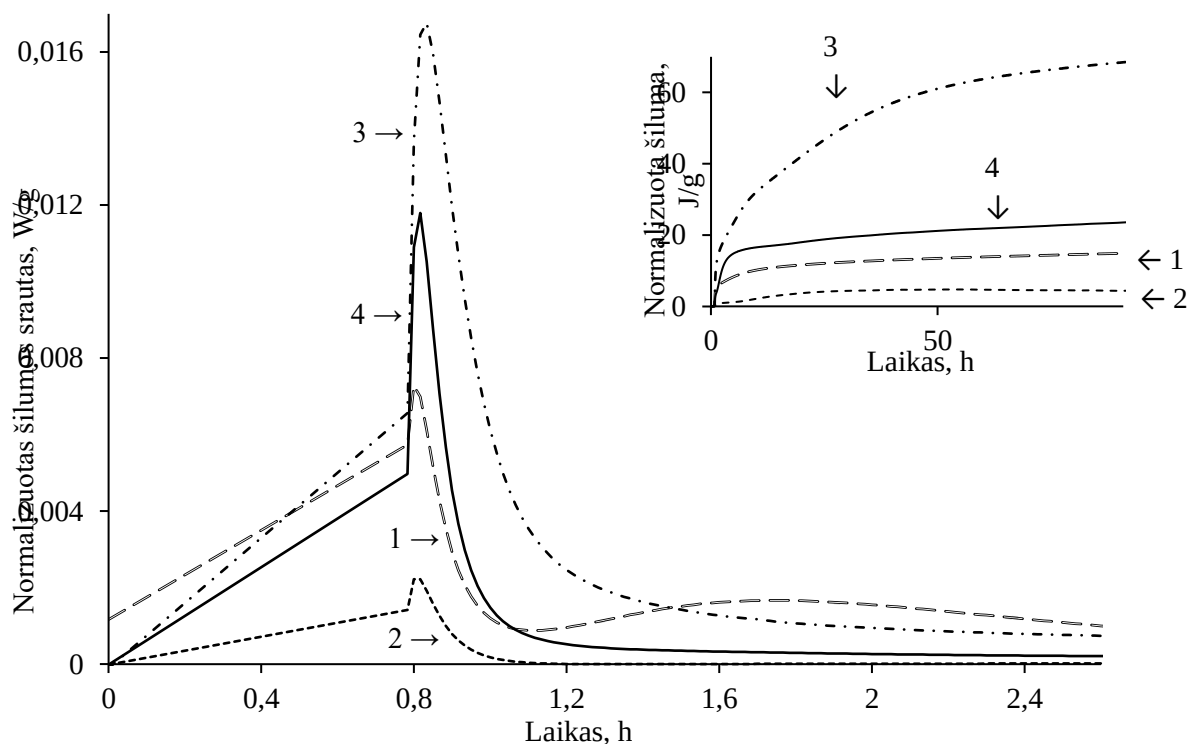
RSDA duomenis patvirtina IR spektrinės analizės rezultatai. FT-IR analizė atliekama bandiniui sintetintam iš plautos pramonines atliekos (2.13 pav.).

1100 °C temperatūroje degto bandinio (2.13 pav., 1 kr.) FT - IR spektrui būdingos kelios persidengiančios absorbcijos juostos, atspindinčios daugelį fazių. Pavyzdžiui, ~995–976 cm⁻¹ diapazono juostos siejamos su akermanito ir kitų kalcio silikatų (pvz., dikalcio silikato ar bredigito) Si–O ryšių virpesiais. Taip pat 1100 °C mėginio spektre matoma ryški ~680 cm⁻¹ juosta, būdinga sulfato junginiui (CaSO₄; SO₄²⁻ deformacijos (v₄) virpesiui), kuri 1200 °C mėginio spektre išnyksta dėl plovimo metu ženkliai sumažinto sulfato kiekio (2.13 pav., 2 kr.). Pakėlus temperatūrą iki 1200 °C (kreivė 2), spektras supaprastėja – fazėms išnykus arba pakitus, absorbcijos juostos tampa aštresnės ir ryškesnės. Atsiranda nauji ryškūs ~972 ir 907 cm⁻¹ absorbcijos juostos minimumai, būdingi susidariusio diopsido Si–O ryšių virpesiams. Akermanito ~974 cm⁻¹ juostos intensyvumas sumažėja, tuo tarpu volastonito absorbcija ~900–850 cm⁻¹ diapazone santykinai išryškėja. Bandinio degto 1200 °C temperatūroje spektre, išryškėja nauja ~716 cm⁻¹ absorbcijos juosta, sietina su diopsido ir volastonito Si–O–Si deformaciniais virpesiais. Temperatūrai padidėjus nuo 1100 °C iki 1200 °C, aukštatemperatūrinėms fazėms (pvz., diopsidui, magnio feritui, volastonitui) atsiranda būdingos juostos arba išryškėja esamos, o žemesnėje temperatūroje stabilių fazių juostos sunyksta. Apibendrinus rezultatus galima teigti, kad bandinio degto 1200 °C temperatūroje spektro profilis paprastesnis ir pasižymi aiškesnėmis absorbcijos juostomis.

2.2.4. Iš atliekos susintetinto akermanito hidratacija

Izoterminė kalorimetrija

Norint nustatyti kietafazės sintezės produkto tinkamumą geopolimerinių betonų gamybai, buvo atliktas izoterminės kalorimetrijos tyrimas (2.14 pav.).



2.14 pav. Iš plautos atliekos susintetinto akermanito izoterminės kalorimetrijos rezultatai. 1 – bandinio degtos 1100 °C temperatūroje hidratacija vandeniu (H_2O), 2 – bandinio degtos 1200 °C temperatūroje hidratacija vandeniu (H_2O), 3 – bandinio degtos 1100 °C temperatūroje hidratacija 10 M NaOH (aq) natrio hidroksido tirpalu, 4 – bandinio degtos 1200 °C temperatūroje hidratacija 10 M NaOH (aq) natrio hidroksido tirpalu

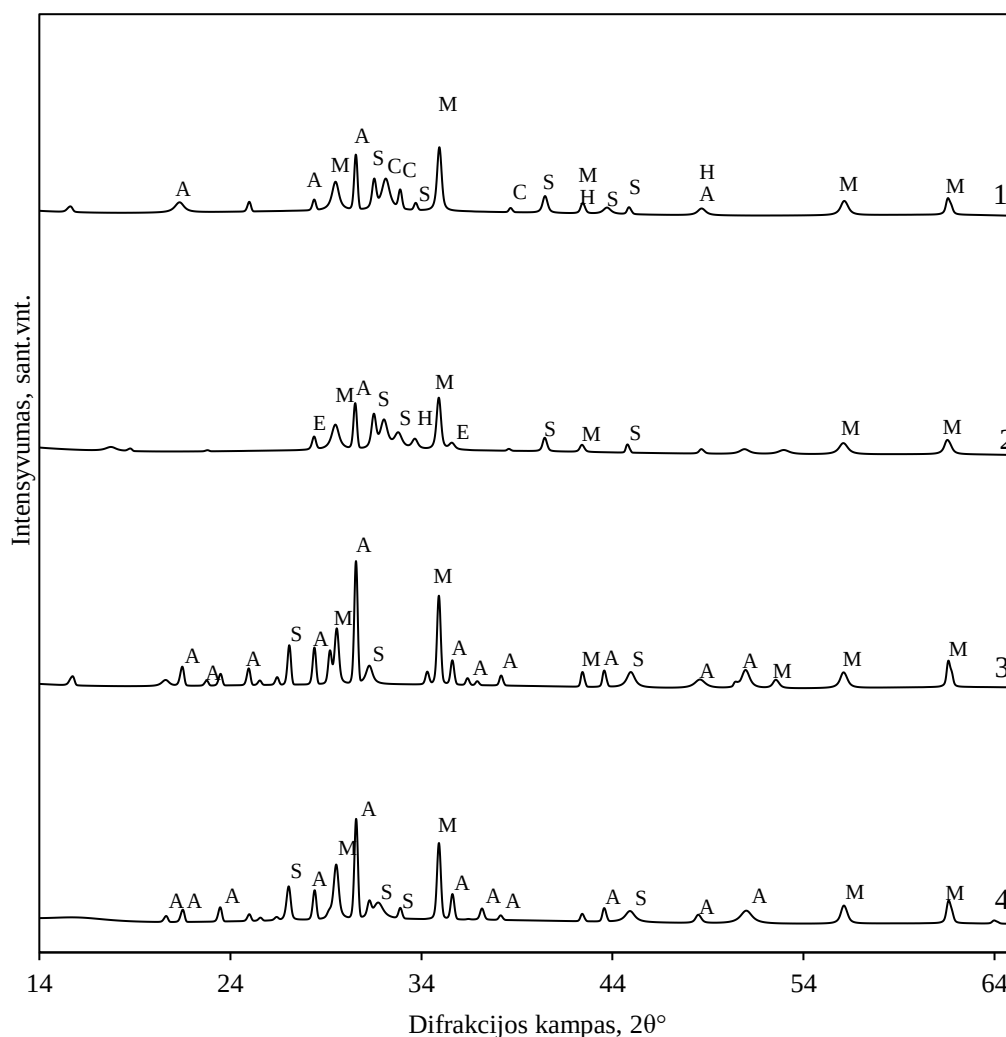
Abiejų skirtingose temperatūrose degtų bandinių šilumos išsiskyrimo srauto kreivėse, šiuos bandinius hidratuojant vandenyje, matoma šilumos išsiskyrimo kreivės smailė po 50 min nuo reakcijos pradžios. Ši smailė susijusi su sulfatų/aluminatų, kurie identifikuoti RSDA kreivėse (2.14 pav.), hidratacija ir yra gerokai intensyvesnė 1100 °C temperatūroje degtos bandinio. Matomai tai susiję su tuo, kad žemesnėje temperatūroje susidaręs anhidritas yra hidrauliškai aktyvesnis. Be to, 1100 °C temperatūroje degtos bandinio kreivėje matoma ir antroji, ne toks ryški, kreivės banga maždaug po 2 val. nuo hidratacijos pradžios. Ši šilumos išsiskyrimo padidėjimas gali būti susijęs su dikalcio silikato (Ca_2SiO_4) hidratacija. Šį teiginį patvirtina tai, kad dikalcio silikatas buvo identifikuotas tik 1100 °C temperatūroje degtame bandinyje (2.14 pav.).

Gerokai intensyvesnės šilumos išsiskyrimo srauto kreivės matomos bandinius hidratuojant natrio hidroksido (10M) tirpale. Abiejų bandinių šilumos išsiskyrimo kreivės maksimumas pasiekiamas po 1 val. nuo reakcijos pradžios. Bandinys, degtas 1100 °C temperatūroje ir (2.14 pav., 3 kr.), hidratuojasi intensyviausiai ir pasiekama 0,016 W/g šilumos srauto maksimali vertė. Bandinys degtas 1200 °C temperatūroje (2.14 pav., 4 kr.), taip pat rodo intensyvų, tačiau šiek tiek žemesnį maksimumą, pasiekiamą ties 0,012 W/g. Ši smailė yra susijusi su Si ir Al polimerizacija, kad susidarytų alumosilikato oligomerai, kurie polimerizuoja, susidarant geopolimeriniams

fragmentams, iš kurių toliau susidarys polimeriniai geliai ar kristalizuotos fazės. Šios smailė intensyvumas, arba geopolimerizacijos pikas, daugiausiai nusako būsimą geopolimero stiprumą [56], [57].

Apibendrinant rezultatus galima teigti, kad hidratuojasi visi bandiniai, tačiau procesas vyksta greičiau ir intensyviau, kai hidratacija vyksta su 10 M natrio hidroksido tirpale, o bandiniai degti žemesnėje, 1100 °C temperatūroje.

1.4.2. RSDA analizė



2.15 pav. Akermanito, susintetinto iš plautos atliekos, RSDA analizės kreivės po 3 parų hidratacijos. 1 – bandinio degto 1100 °C temperatūroje hidratacija vandeniu (H₂O), 2 – bandinio degto 1200 °C temperatūroje hidratacija vandeniu (H₂O), 3 – bandinio degto 1100 °C temperatūroje hidratacija 10 M NaOH (aq) natrio hidroksido tirpalu, 4 – bandinio degto 1200 °C temperatūroje hidratacija 10 M NaOH (aq) natrio hidroksido tirpalu. A – akermanitas (Ca₂MgSi₂O₇), M – magnezioferitas (MgFe₂O₄), C – kalcio-magnio silikatas (Ca₅MgSi₃O₁₂), S – kalcio silikatas (CaSiO₄), H – hematitas (Fe₂O₃), E – enstatitas (MgSiO₃)

Visų hidratuotų bandinių RSDA kreivėse 25–35 2θ difrakcijos kampo intervale matomas „Halo“ bukis, būdingas amorfiniams junginiams. Šio difrakcinės kreivės kauburėlio susidarymas įrodo, kad bandiniai hidratuojasi, susidarant naujiems amorfiniams junginiams. Šis bukis ypač gerai matomas bandiniuose, hidratuotuose natrio šarmo tirpalu, o mažiausiai pastebimas bandinio, degto 1200 °C

temperatūroje ir hidratuoto vandenyje, kreivėje (2.15 pav., 2 kr.). Aptariamo „Halo“ bukties prigimtis vandenyje hidratuotuose ir paveiktuose natrio šarmo tirpalu bandiniuose yra skirtinga. Bandiniams hidratuojantis vandenyje, amorfiniai junginiai susidaro hidratuojantis kalcio-aliumo-silikatiniais junginiais, o jų sudėtis gali kisti nuo kalcio hidrosilikatų iki kalcio hidroaluminatų. Tuo tarpu paveikus bandinius natrio šarmo tirpalu, naujos amorfinės fazės susidaro dėl geopolimerizacijos. Ši amorfinė fazė dažniausiai yra struktūriškai netvarkingas aliuminio silikatinis gelis, kuris dažnai vaizduojamas kaip N-A-S-(H) [58].

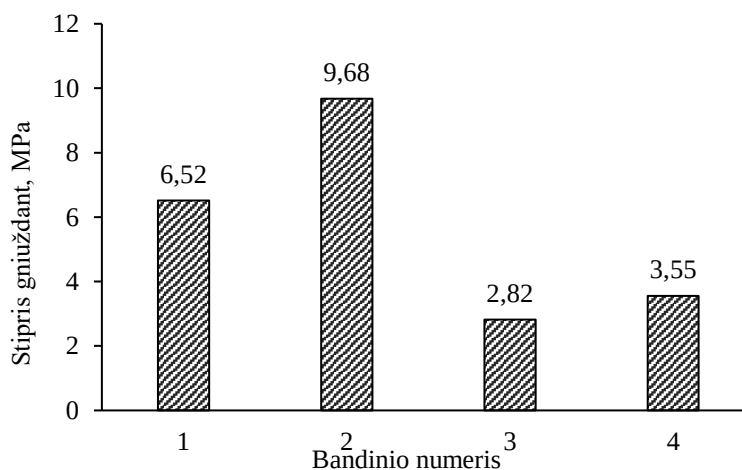
1100 °C temperatūroje degto, vandenyje hidratuoto bandinio RSDA kreivėje (2.15 pav., 1 kr.). matomos nežymios smailės, būdingos hidratuotam kalcio sulfatui ir majenitui. Tai patvirtina, kad hidratacijos šilumos išsiskyrimo kreivėje užfiksuotas maksimumas susijęs su sulfatų/aluminatų hidratacija. Tuo tarpu 1200 °C temperatūroje degto, vandenyje hidratuoto bandinio kreivėje identifikuojamas tik hidratuotas kalcio sulfatas.

Visose RSDA kreivėse išlieka ir visų kristalinių junginių, identifikuočių po sintezės, smailės.

Apibendrinus galima teigti, kad sintezės produktai intensyviau hidratuojasi šarminėje aplinkoje, o vandenyje hidratacija vyksta labai lėtai, be to, hidratacinio požiūriu aktyvesni yra bandiniai, degti žemesnėje temperatūroje (1100 °C).

2.2.5. Iš atliekos susintetinto akermanito panaudojimas geopolimerinių produktų gamybai

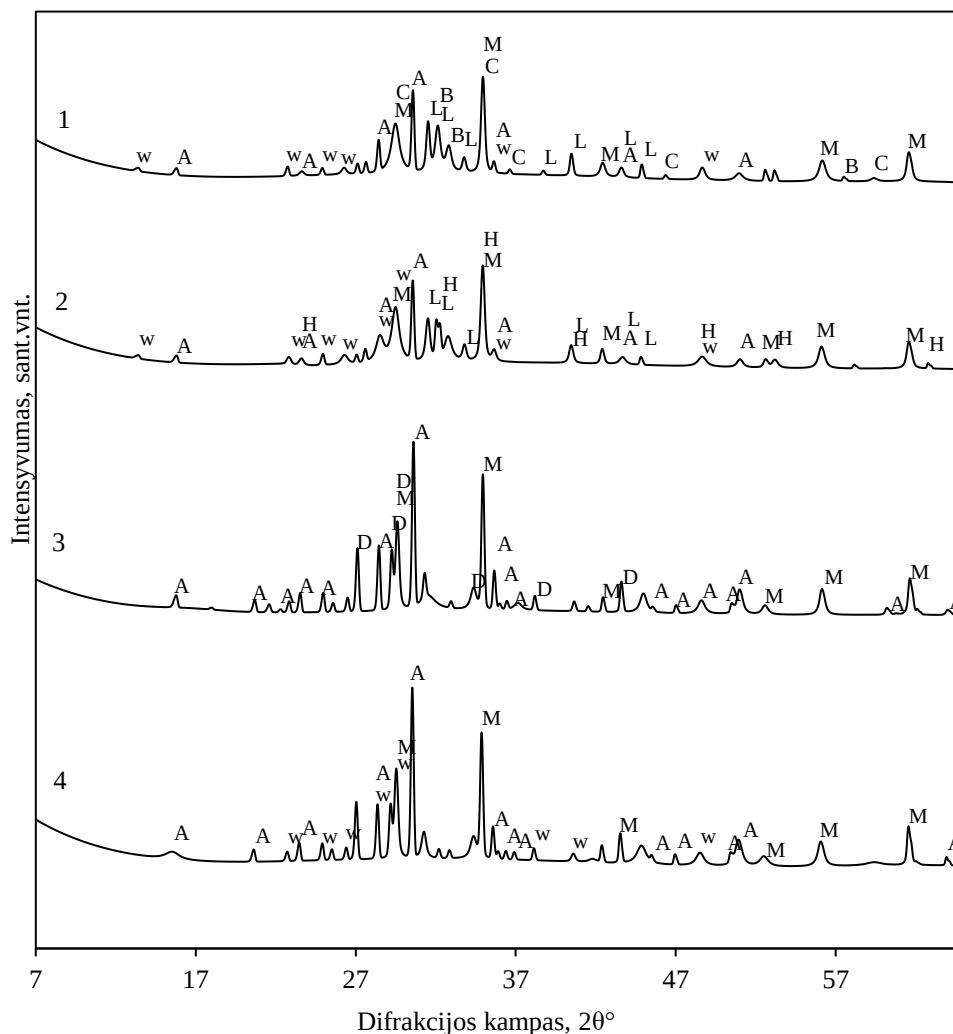
Stipris gniuždant leidžia įvertinti medžiagos gebėjimą atlaikyti apkrovas ir užtikrinti konstrukcijų saugumą bei ilgaamžiškumą. Nustačius šį parametą, įvertinamas galutinio gaminio naudingumas ir pritaikomumas. Bandinių, kietintų 10 M natrio hidroksido tirpale, stiprio gniuždant tyrimo rezultatai pateikti (2.16 pav.).



2.16 pav. Bandinių stipris gniuždant po 7 ir 28 parų, kai kietafazė sintezė vykdyta skirtingose temperatūrose iš plautos pramoninės atliekos. 1 – degtas 1100 °C temperatūroje po 7 parų, 2 – degtas 1100 °C temperatūroje po 28 parų, 3 – degtas 1200 °C temperatūroje po 7 parų, 4 – degtas 1200 °C temperatūroje po 28 parų

Palyginus su bandiniais degtais 1200 °C temperatūroje, 1100 °C temperatūroje degti bandiniai pasižymi didesniu stipriu gniuždant – po 7 parų stipris gniuždant pasiekia 6,52 MPa, o po 28 parų 9,68 MPa. 1200 °C temperatūroje degtų bandinių stipris gniuždant po 7 parų siekia vos 2,82 MPa, o po 28 parų – 3,55 MPa.

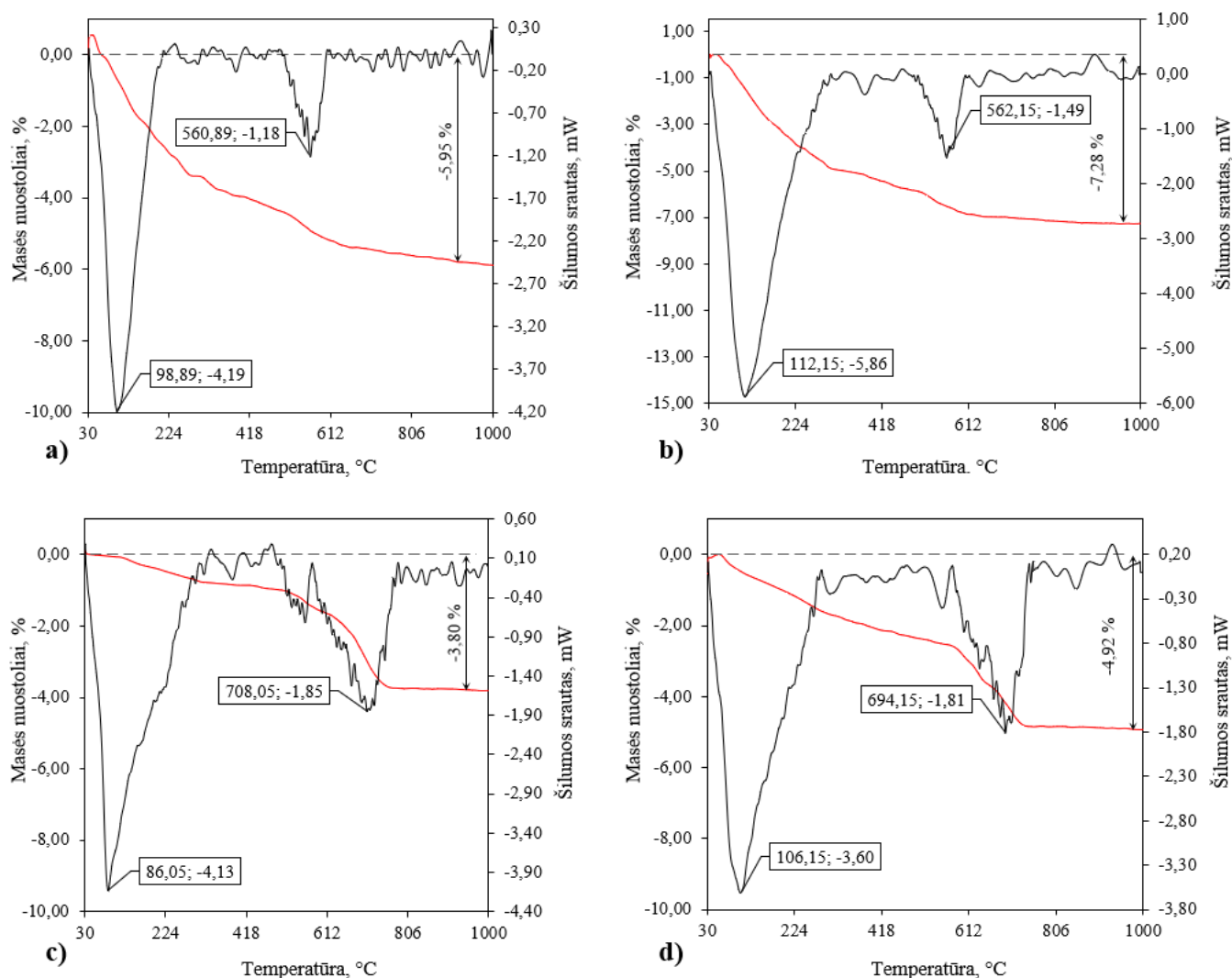
Apibendrinant galima daryti išvadą, kad geresnis produktas susidaro, kai kietinamas bandinys, sintetintas 1100 °C temperatūroje iš plautos atliekos. Laikantis šių sąlygų susintetintas geopolimeras bėgant laikui toliau kietėja, ir jo stipris gniuždant didėja.



2.17 pav. Akermanito, susintetinto iš plautos atliekos, RSDA analizės kreivės po 7 ir 28 parų hidratacijos. 1 – degtas 1100 °C temperatūroje po 7 parų, 2 – degtas 1100 °C temperatūroje po 28 parų, 3 – degtas 1200 °C temperatūroje po 7 parų, 4 – degtas 1200 °C temperatūroje po 28 parų. A – akermanitas ($\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$), C – kalcio aluminatas (CaAl_2O_4), H – hematitas (Fe_2O_3), M – magnetitas (Fe_3O_4), w – volastonitas (CaSiO_3), D – diopsidas ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$), L – larnitas (Ca_2SiO_4), B – bredigitas ($\text{Ca}_7\text{Mg}(\text{SiO}_4)_4$)

Atlikus 7 ir 28 paras kietintų bandinių RSDA analizę galima konstatuoti, kad visos kreivės išlaiko analogišką pobūdį, kaip ir po 3 parų kietėjimo (2.17 pav., 3, 4 kr.). Išlieka visiems kristaliniams junginiams būdingos smailės, tačiau esminis skirtumas matomas „Halo“ bukio srityje. Šio bukio intensyvumas, ilgėjant kietėjimo trukmei, didėja. Be to, jis yra žymiai intensyvesnis 1100 °C temperatūroje degtų bandinių kreivėse. Iš kitos pusės, šiame bandinyje visų kristalinių junginių smailės yra mažesnio intensyvumo, kas parodo, kad dalis šių junginių dalyvauja polimerizacijos reakcijose. Iš to galima daryti išvadą, kad kietafazės sintezės metu 1100 °C temperatūroje bandiniuose išlikę reaktyvūs silikatai (larnitas, bredigitas ir kt.) ir nedidelis nesureagavusių oksidų kiekis sudaro polimerizacijai palankias sąlygas, o 1200 °C temperatūroje susiformavusios stabilesnės fazės (diopsidas, magnezioferitas, magnetitas) riboja aktyvumą ir polimerizacijos procesą.

Ši teiginį patvirtina vienalaikės terminės analizės rezultatai (2.18 pav.).



2.18 pav. Vienalaikės terminės analizės kreivės: bandinio, degto 1100 °C temperatūroje (a) kietėjusio 7 paras, (b) kietėjusio 28 paras; bandinio, degto 1200 °C temperatūroje (c) kietėjusio 7 paras, (d) kietėjusio 28 paras

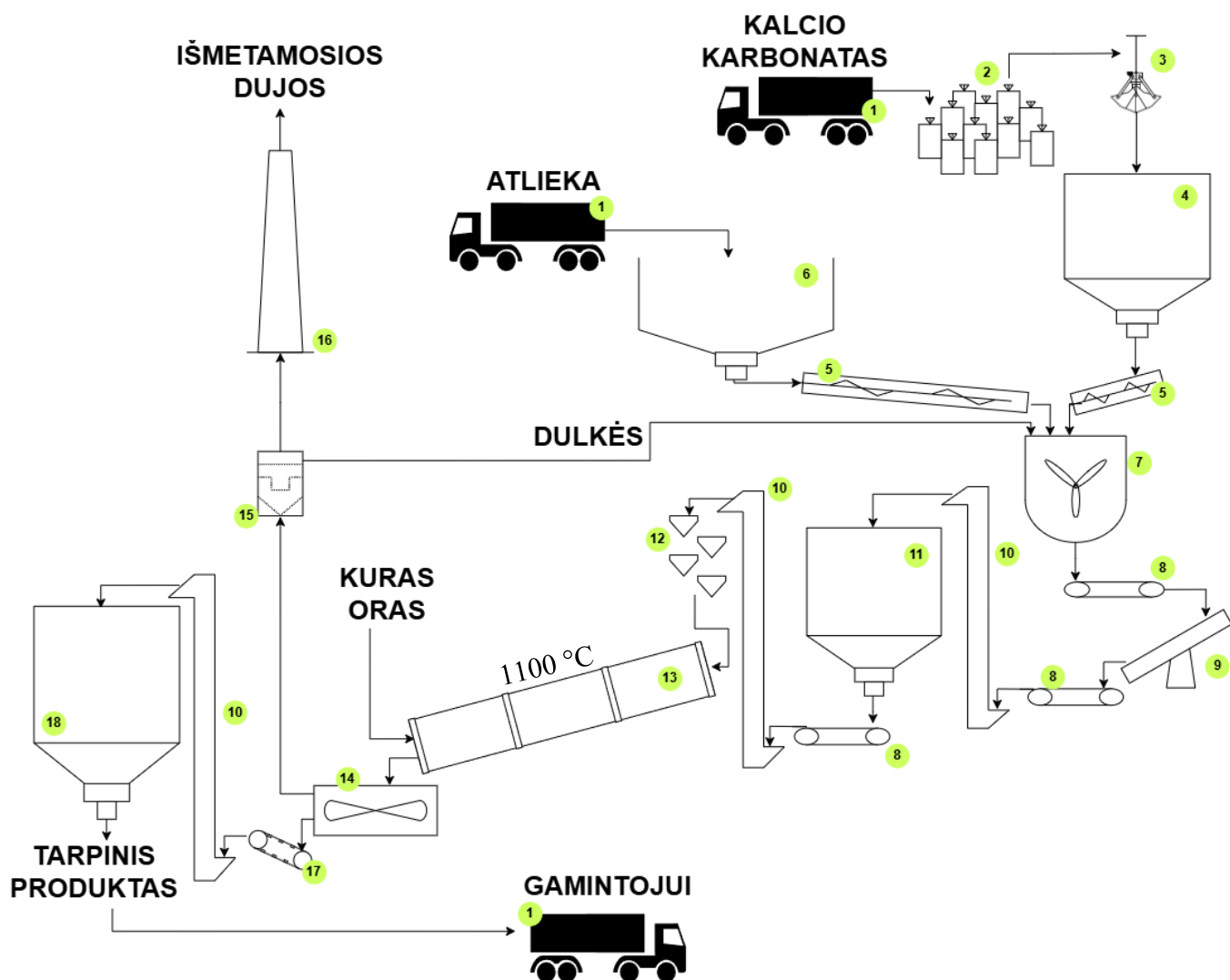
Skirtingą trukmę kietėjusių bandinių, degtų 1100 °C temperatūroje, DSK analizės kreivėse matomos dvi endoterminės smailės, o bandinių, degtų 1200 °C temperatūroje – trys. Visų bandinių pirmoji endoterminė smailė (iki 250 °C) yra susijusi su chemiškai sujungto vandens pašalinimu. Antroji (~ 560 °C) ir trečioji (~ 700 °C) smailės susijusios su ceolitų arba geopolimerų sudedamųjų komponentų skilimu [59].

Termogravimetrinės analizės (TG) duomenys rodo, kad bendri 1100 °C temperatūroje degtų bandinių masės nuostoliai po 7 parų kietėjimo sudaro 5,95 %, tuo tarpu 1200 °C temperatūroje degtų – tik 3,8 %. Kietėjimo trukmei pailgėjus iki 28 parų, 1100 °C temperatūroje degtų bandinių masės nuostoliai išauga iki 7,28 %, o 1200 °C temperatūroje degtų – iki 4,9 %. Didesni masės nuostoliai, bandiniams prarandant chemiškai sujungtą vandenį bei skylant ceolitams arba geopolimerams, parodo didesnę šių junginių kiekį bandiniuose. Taigi, terminės analizės duomenys patvirtino, kad kietėjant bandiniams, degtiems žemesnėje temperatūroje, susidaro daugiau cementuojančių junginių, kurie suteikia bandiniams didesnę stiprumą.

3. Rekomendacijos

Magnio sulfato gamybos metu susidaranti atlieka, turtingą geležies ir magnio oksidais, rekomenduojama nuodugniai ištirti, kad būtų galima nustatyti tikslią jo sudėtį ir identifikuoti visas priemaišas, kurios gali turėti įtakos tolesniam perdirbimui ir susintetintų cementinių medžiagų eksploatacinėms savybėms. Naudinga sintetinti tikslines mineralines medžiagas, kurios atitinka atliekų cheminę sudėtį, nes chemiškai suderinama forma leidžia integruoti atliekas į cementines sistemas. Atitinkamai žaliavos mišinio sudėtis turėtų būti kruopščiai koreguojama, kad būtų pasiektas optimalus stecheometrinis santykis pageidaujamoms mineralinėms fazėms susidaryti. Tyrimų rezultatai parodė, kad akermanitas ($\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$) yra perspektyvi medžiaga, tinkama cementinių sistemų susidarymui, kurią galima sintetinti iš minėtų atliekų. Žemesnėje temperatūroje ($1100\text{ }^\circ\text{C}$) susintetintas akermanitas, kartu su magnio-aluminio geležies oksidu, bei dikalcio silikatu gali būti vertingas geopolimerinių betono rišiklių pirmtakas. Iš tiesų, geopolimerinės rišamosios medžiagos, kurių sudėtyje yra šių junginių, pasižymėjo geromis gniuždymo stiprio savybėmis 7 ir 28 parų laikotarpiu, o tai rodo šio metodo perspektyvumą ir eksploatacines savybes. Be to, kadangi atlieka jau yra smulkūs ir drėgni milteliai, nereikia jokio papildomo pirminio apdirbimo (pvz., tolesnio malimo ar džiovinimo), o tai supaprastina visą procesą. Sintezės metu siekiant užtikrinti vienodą reaktyvumą ir geresnę sukepimo proceso kontrolę, atlieką reikia kruopščiai homogenizuoti su kitomis žaliavomis, o po to granuluoti. Rekomenduojama degimo temperatūra yra $1100\text{ }^\circ\text{C}$, tačiau išlieka tikimybė, kad optimali krosnies temperatūra gali kisti, atsižvelgus į atliekų sudėties kintamumą. Po kietafazės sintezės krosnyje svarbus kontroliuojamas aušinimas, siekiant užtikrinti, kad susiformavusios mineralinės fazės stabilizuotųsi ir būtų išvengta nepageidaujamų ar metastabilių fazių susidarymo. Susintetintą akermanito mišinį su kitais junginiais rekomenduojama naudoti kaip geopolimerinio betono komponentą, kartu su kitais pramonės šalutiniais produktais (pvz., lakiaisiais pelenais ar šlaku), taip siekiant dar labiau pagerinti rišamosios medžiagos savybes dėl sinergetinio šių medžiagų tarpusavio poveikio. Būtina atlikti tolesnius tyrimus, siekiant ištirti akermanito ir įvairių kitų žaliavų ar aktyvatorių sąveiką geopolimerinėse sistemose, taip būtų galima optimizuoti mišinių sudėtys ir eksploatacinius rezultatus.

Pagrindinės technologijos dalys yra žaliavų sumaišymas, granuliavimas ir degimas. Principinė technologinė schema, su standartiniu įrenginių žymėjimu [60], pateikiama (3.1 pav.) paveikslėlyje. Atvežtos žaliavos iškraunamos ir sandėliuojamos bunkeriuose su dozatoriais. Sudozuotos žaliavos per transporterių sistemą tiekiamos į maišyklę, kurioje yra sumaišomos. Toliau žaliavų mišinys yra tiekiamas į granuliatorių, iš kurio granulės per juostinį transporterį ir elevatorių pakeliamos į granulių bunkerį su dozatoriumi. Pagal numatytą krosnies našumą granulės per šilumokaičių sistemą tiekiamos į sukamąją krosnį. Išdegtos granulės staigia ataušinamos aušintuve, iš kurio per juostinį transporterį ir elevatorių pakeliamos į galutinio produkto silosą. Iš šio siloso produktas tiekiamas geopolimerinių betonų gamintojui.



3.1 pav. Geopolimerinio komponento iš magnio sulfato (MgSO_4) gamybos atliekos technologinių procesų sekos principinė schema. 1 – autotransportas, 2 – didmaišiai, 3 – greiferinis kranas, 4 – kalcio karbonato žaliavos bunkeris su dozatoriumi, 5 – uždaro tipo sraigtinis transporteris, 6 – atliekos bunkeris su dozatoriumi, 7 – maišyklė, 8 – juostinis transporteris, 9 – lėkštinis granulatorius, 10 – elevatorius, 11 – granulių bunkeris su dozatoriumi, 12 – šilumokaičių sistema, 13 – sukamoji krosnis, 14 – aušintuvas, 15 – rankovinis filtras, 16 – kaminas, 17 – plokštelinis transporteris, 18 – galutinio produkto silosas

4. Darbuotojų sauga ir sveikata

Darbuotojų saugos ir sveikatos teisė remiasi tuo, kad rizika turi būti pašalinama arba kontroliuojama šaltinyje. Laboratorinei aplinkai taikomas Darbuotojų saugos ir sveikatos direktyvos 89/391/EEB reikalaujančios iš anksto vertinti pavojus, organizuoti darbą, tiekti mokymus bei nuolat tobulinti priemones. Cheminėms medžiagoms galioja 98/24/EB direktyva, įpareigojanti taikyti, ribines cheminio užterštumo vertes ir patalpų vėdinimą, o 89/656/EEB reglamentuoja individualias apsaugos priemones, kurios ypač svarbios dirbant su įvairia įranga.

7 lentelė. Specifiniai teisės aktai laboratorijoms [61][62][63]

Sritis	Teisės aktas	Pagrindiniai reikalavimai
Cheminės medžiagos	Direktyva 98/24/EB	Rizikos pakeitimas, oro stebėsenos, ribinės koncentracijos
Asmeninė apsauga (AAP)	Reglamentas 2016/425/ES	AAP atitikties reikalavimai ir sertifikavimas
Mašinos ir įranga	Mašinų direktyva 2006/42/EB	Saugos reikalavimai projektavimo ir naudojimo metu
Triukšmas	Direktyva 2003/10/EB	85 dB(A) – veiksmų riba, 87 dB(A) – maksimali leistina vertė

Dirbant laboratorijoje būtina mūvėti pirštines, dėvėti apsauginius akinius, chalata ir respiratorių. Bandymams buvo naudojami įvairūs laboratoriniai indai. Naudojami indai nepažeisti, be įtrūkimų ir švarūs. Prieš kaitinant ar pilant karštus skysčius į indą, būtina įsitikinti, kad naudojami indai yra tinkami kaitinimui arba pagaminti iš grūdinto stiklo.

Neigiamą poveikį sveikatai gali turėti įvairūs veiksniai. Atliekant tyrimus buvo naudojamas diskinis malūnas, abrazyviniai diskai sukasi aukštomis apsuksomis, todėl įrenginys statomas triukšmą slopinančioje patalpoje, o operatorius dėvi III klasės ausines. Perkaitus guoliams ar susidarius metalo kibirkščiavimui svarbu iš karto atjungti maitinimą, palaukti visiško sustojimo ir tik tuomet atverti dangčius. Jaučiant degančios izoliacijos kvapą, būtina išjungti pagrindinį jungiklį, patalpą išvėdinti ir tik patikrinus izoliacijos varžą vėl įjungti. Hidraulinis presas kelia pirštų ar galūnių prispaudimo riziką. Prispaudus, nedelsiant spaudžiamas avarinis stabdis. Aukštatemperatūroje krosnyse, kurių darbinė temperatūra viršija 1 300 °C, pagrindinį pavojų sukelia karšti paviršiai, refrakterių įtrūkimai bei elektros kilmės gaisrai. Dirbant naudojamos aluminizuotos karščiui atsparios pirštinės, veido skydelis. Pastebėjus temperatūros šuolį arba suveikus aliarmui atjunginama elektra, aktyvuojamas gaisrinis signalas. Žiauninio trupintuvo triukšmo lygis 95–108 dBA, jis sukelia vibravimą, ir dulkių debesis su silicio oksido kristalais, kurie padidina silikozės riziką. Įrenginys statomas ant antivibracinių atramų, norint išvengti dulkių žalos patalpa vėdinama HEPA filtru. Kai darbo metu vis tiek viršijamas kvėpuojamo silicio oksido ribinis 0,1 mg m⁻³ lygis, darbuotojai naudoja P3 filtrus [64], [65], [66].

Dirbama su medžiagomis kurios, kelia ūmią ar ilgalaikę žalą sveikatai. Tiriamos atliekos sudėtyje gausu Fe₂O₃, MgO, SO₃, SiO₂, CaO, Al₂O₃, Cr₂O, NiO, MnO ir kitų oksidų. Chromo ir nikelio oksidai pagal CLP reglamentą priskiriami 1B kategorijos kancerogenams, o mangano junginių įkvepiamos frakcijos ribinė vertė siekia 0,2 mg Mn m⁻³. Dirbant MgO aplinkoje, kai jo koncentracija viršija 10 mg m⁻³ gali sukelti metalų garų karščiavimą. Darbuotojai dėvi PAPR gaubtus su P3 filtrais, 0,4 mm storio nitrilines pirštines, antistatinius kombinezonus ir batus [65], [66], [67]. Kalcio karbonatas (CaCO₃). (EB) Nr. 1272/2008 reglamentas nurodo, kad medžiaga

nepavojinga, laikoma „trikdančiomis dulkėmis“. Patekus ant drabužių, nusiimkite drabužius. Jeigu pateko ant odos, nuplaukite ją švriu vandeniu. Patekus į akis, skalaukite jas švriu vandeniu, išsiimkite kontaktinius lęšius. Jeigu prarijote kalcio karbonato, skalaukite burną vandeniu, išgerkite dvi stiklines vandens. Pasijautus blogai, kreipkitės į gydytoją. Patekus medžiagos į kvėpavimo takus, išeikite į lauką ir kvėpuokite gryną orą. Poveikis trumpalaikis – mechaninis kvėpavimo takų dirginimas, dirbant pakanka FFP2 kaukės ir sandarių apsauginių akinių [64], [68]. Aliuminio hidroksidas $Al(OH)_3$ didelėmis dozėmis siejamas su alveolių proteinoze, dulkės degios, tad patalpose palaikoma < 50 % santykinė drėgmė ir įžeminami įrenginiai. Naudojamos P3 kaukės, antistatiniai įrankiai bei ATEX vakuuminiai siurbliai [69], [70]. Natrio hidroksidas priskiriamas ėsdinančioms medžiagoms. Privaloma dėvėti apsaugines pirštines, PVC prijuostė, veidą dengianti skydelį ir hermetiškus apsauginius akinius. Apsipylus NaOH nuplaunamas tekančiu vandeniu mažiausiai 15 min, užteršti rūbai nusirengiami, kreipiamasi į gydytoją [65], [71], [72].



4.1 pav. Simbolis, įspėjantis, jog NaOH yra ėsdinanti medžiaga

Po kietafazės sintezės susmulkintas akermanito-volastonito mišinys vidutiniškai šarminis. Galima nedidelė plaučių fibrozės rizika. Dirbama su P3 kaukėmis, rankos tepamos apsauginiais kremais. Plaunant magnio sulfato atliekas susidarančios nuotekos dažnai rūgštinės ar šarminės, jose kaupiasi tirpūs Cr(VI) ir Ni jonai. Nuotekos kaupiamos sandariose talpose, matuojamas pH, neutralizuojama iki 6–8, analizuojamas ištirpusių metalų kiekis, darbuotojai dėvi EN 374-3 nepralaidžias pirštines, visą veidą dengiantį skydą ir cheminėms medžiagoms atsparų apsiaustą.

8 lentelė. Cheminių medžiagų sukeltos rizikos ir sauga [64], [68].

Medžiaga	Pavojus	Apsauga
Cr/Ni turinčios atliekos	Vėžys, neurotoksinis poveikis	P3 respiratoriai, nitrilinės pirštinės
Kalcio karbonatas	Dulkės, dirginimas	FFP2 kaukė, apsauginiai akiniai
Natrio hidroksidas	Ėsdinamosios nudegimai	Butilo pirštinės, veido skydas
Aliuminio hidroksidas	Plaučių ligos	FFP3/PAPR, drėgmės kontrolė (<50%)

9 lentelė. Įpareigojamieji ženklai [74].

Ženklavimas	Aprašymas	Ženklavimas	Aprašymas
	Privaloma naudoti apsauginius akinius ISO 7010		Privaloma dėvėti apsauginį šalną ISO 7010

Ženklimas	Aprašymas	Ženklimas	Aprašymas
	Privaloma naudoti klausos apsaugos priemonės ISO 7010		Privaloma naudoti kvėpavimo takų apsaugos priemonės ISO 7010
	Privaloma avėti apsauginę avalynę ISO 7010		Privaloma dėvėti apsaugines pirštines ISO 7010
	Privaloma dėvėti apsauginius drabužius ISO 7010		Privaloma naudoti apsauginį veido skydelį ISO 7010
	Privaloma prisiegti apsauginį pririšimą ISO 7010		Pėstiesiems eiti šiuo taku ISO 7010
	Privaloma naudoti apsauginę kaukę (respiratorių)		Privaloma vilkėti ryškiaspalvę liemenę
	Privaloma vilkėti darbinį chalātą		Žiūrėti instrukciją (aprašymą)

Visa veikla dokumentuojama – individualus kontaktas su cheminėmis medžiagomis, kancerogenais, duomenys apie triukšmą ir t.t... ši informacija saugoma 40 metų. Darbuotojams, kurių triukšmo dozė viršija 85 dBA vidurkį, atliekama audiometrija, klausos tyrimas. Dirbant su kristaliniu silicio oksidu, nikeliu ar chromu bent kas trejus metus atliekama plaučių patikra. 89/391/EEB 6 straipsnis numato, kad kiekvienas įvykis, beveik įvykęs incidentas ar užfiksuotas parametras perkopiantis ribines vertes, privalomai peržiūrimas ir atnaujinamas rizikos vertinimas.

Išvados

1. Magnio sulfato gamybos atliekoje yra daug cementinėse medžiagose įprastų elementų (Si, Mg, Fe, Ca, Al), tačiau neplautoje medžiagoje fiksuotas net 6,58 % S kiekis, kurios junginiai gali trikdyti hidratacijos procesą. Ši medžiaga daugiausiai yra amorfinė, nes vienintelis kristalinių junginių yra ne visiškai pašalintas MgSO_4 .
2. Plovimas vandeniu ($V/K = 20$) yra veiksmingas būdas pašalinti tirpiuosius sieros junginius – S kiekis atliekoje sumažėjo nuo 6,58 % iki 0,79 %. Plovimo metu kartu išsiplauna dalis Ca. Sintetinant braunmilleritą, norint pasiekti molinis $\text{CaO} : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Fe}_2\text{O}_3$ santykis 4 : 1 : 1, reikia pridėti CaCO_3 ir $\text{Al}(\text{OH})_3$, kurių kiekiai apskaičiuojami pagal atliekoje esančio Fe kiekį.
3. Iš reagentinių komponentų 1300 °C temperatūroje išdegtame mišinyje susiformavo tetrakalcio aliumoferitas su nežymiomis nesureagavusių komponentų priemaišomis. Vietoj reagentinių komponentų naudojant neplautą ar plautą MgSO_4 atlieką, 1300 °C vietoje C_4AF susiformavo akermanitas, augitas, diopsidas bei išliko magnetitas, o bandiniai išsilydė. Šie silikatiniai ir špineliniai junginiai nepasižymi hidrauliniu aktyvumu. Taigi magnio sulfato atlieka yra netinkama braunmillerito sintezei.
4. Atlieką papildžius CaCO_3 , mišiniui suteiktas tikslinis akermanito molinis $\text{CaO} : \text{MgO} : \text{SiO}_2$ santykis 2 : 1 : 2. Neplautos atliekos bandinyje, sintetintame 1100 °C, susiformavo tik akermanito užuomazgos šalia CaSO_4 , C_2S ir Fe-oksido, o 1200 °C temperatūroje akermanitas nesusiformavo. 1100 °C temperatūroje degtos plautos atliekos bandiniuose susiformavo magnio-aluminio geležies oksidas, kalcio sulfatas, dikalcio silikatas, akermanitas, bredigitas ir volastonitas. 1200 °C temperatūroje degtuose bandiniuose jau dominuoja akermanitas, lydymas Mg-ferito, diopsido ir C_2S priemaišų.
5. Nustatyta, kad hidratuojasi visi susintetinti akermanito su priemaišomis bandiniai, tačiau procesas vyksta greičiau ir intensyviau, kai hidratacija vyksta 10 M natrio hidroksido tirpale, o bandiniai degti žemesnėje, 1100 °C temperatūroje. Iš plautos atliekos 1100 °C temperatūroje susintetintas akermanitas su magnio-aluminio geležies oksido bei dikalcio silikato priemaišomis gali būti geopolimerinių betono rišiklis, nes pasižymi geromis gniuždymo stiprio savybėmis ir po 28 parų hidratacijos pasiekia ~ 10 MPA stiprį gniuždant.

Literatūros sąrašas

1. DEPARTMENT OF ENVIRONMENT, MINISTRY OF NATURAL RESOURCES AND ENVIRONMENTAL SUSTAINABILITY (Malaysia). FAQ on Co Processing. Interaktyvus. 2021 [m.]. Prieiga per: <https://www.doe.gov.my/en/faq-on-co-processing/> Jabatan Alam Sekitar – NRES. [žiūrėta 2025-05-14].
2. RALLI, Zoi G.; PANTAZOPOULOU, Stavroula J. State of the art on geopolymers concrete. *International Journal of Structural Integrity*, t. 12 (2020), nr. 4, pp. 511–533. ISSN 1757 9864. DOI: 10.1108/IJSI-05-2020-0050. Prieiga per: <https://www.emerald.com/insight/content/doi/10.1108/IJSI-05-2020-0050/full/html> CoLabEmerald. [žiūrėta 2025-05-14].
3. UNITED NATIONS. The Global Goals for Sustainable Development. 2015 [m.]. Prieiga per: <https://www.globalgoals.org/> The Global Goals. [žiūrėta 2025-05-14].
4. UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME. Global Waste Management Outlook 2024. 2024 02 28. Prieiga per: <https://www.unep.org/resources/global-waste-management-outlook-2024> unep.org. [žiūrėta 2025-05-14].
5. AİTCIN, P. C. Portland cement. In: AİTCIN, P. C.; FLATT, R. J. (red.). *Science and technology of concrete admixtures*. 1 asis leid. Amsterdam: Woodhead Publishing, 2016, p. 27–51. ISBN 978 0 08 100693 1. DOI 10.1016/B978 0 08 100693 1.00003 5. Prieiga per: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780081006931000035>. [žiūrėta 2025-05-14].
6. DI MARE, M.; MONTEIRO, V. N.; BRIAL, V.; OUELLET PLAMONDON, C. M.; FORTIN, S. ir kt. A calculator for valorizing bauxite residue in the cement industry. *Cleaner Materials*, t. 1, 2021, straipsnis 100009. DOI 10.1016/j.clema.2021.100009. Prieiga per: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2772397621000095> ouci.dntb.gov.ua. [žiūrėta 2025-05-14].
7. DUNANT, C. F.; JOSEPH, S.; PRAJAPATI, R.; ALLWOOD, J. M. ir kt. Electric recycling of Portland cement at scale. *Nature*, t. 629, 2024, p. 1055–1061. DOI 10.1038/s41586-024-07338-8. Prieiga per: <https://www.nature.com/articles/s41586-024-07338-8>. [žiūrėta 2025-05-14].
8. CHENG, D.; REINER, D. M.; YANG, F.; CUI, C.; MENG, J. ir kt. Projecting future carbon emissions from cement production in developing countries. *Nature Communications*, t. 14, 2023, straipsnis 8213. DOI 10.1038/s41467-023-43660-x. Prieiga per: <https://www.nature.com/articles/s41467-023-43660-x>. [žiūrėta 2025-05-14].
9. LI, X.; GRASSL, H.; HESSE, C.; DENGLER, J. ir kt. Unlocking the potential of ordinary Portland cement with hydration control additive enabling low carbon building materials. *Communications Materials*, t. 5, 2024, straipsnis 1. DOI 10.1038/s43246-023-00441-9. Prieiga per: <https://www.nature.com/articles/s43246-023-00441-9>. [žiūrėta 2025-05-14].
10. SUWAN, T.; FAN, M.; WONG, H. S.; JITSANGIAM, P.; HANSAPINYO, C.; CHINDAPRASIRT, P. Influence of ammonia contaminated fly ash from selective catalytic reduction process on the properties of Portland fly ash blended cement and geopolymer composites. *Case Studies in Construction Materials*, t. 22, 2025, e04563. DOI 10.1016/j.cscm.2025.e04563. Prieiga per: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2214509525003614>. [žiūrėta 2025-05-14].

11. RAMADAN, M.; RAMADAN, W.; SHWITA, F.; EL FARAWAY, N. Valorization of hazardous glass wastes via geopolymers production utilized in gamma ray shielding applications: a comparative study with Portland cement. *Radiation Physics and Chemistry*, 2022, 110174. DOI 10.1016/j.radphyschem.2022.110174.
Prieiga per: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0969806X2200216X>. [žiūrėta 2025-05-14].
12. MA, F.; SHA, A.; YANG, P.; HUANG, Y. The greenhouse gas emission from Portland cement concrete pavement construction in China. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, t. 13, nr. 7, 2016, straipsnis 632. DOI 10.3390/ijerph13070632.
Prieiga per: <https://www.mdpi.com/1660-4601/13/7/632>. [žiūrėta 2025-05-14].
13. CARVALHO, I. C.; ANDRADE NETO, J. S.; DE MATOS, P. R.; LOTHENBACH, B.; KIRCHHEIM, A. P. The role of foreign ions in Portland cement production and properties: a state of the art review on phase formation, polymorphism and hydration. *Cement and Concrete Composites*, 2025, 105989. DOI 10.1016/j.cemconcomp.2025.105989.
Prieiga per: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S095894652500071X>. [žiūrėta 2025-05-14].
14. PALOMO, A.; SHI, C.; JIMÉNEZ, A. F. New cements for the 21st century: the pursuit of an alternative to Portland cement. *Cement and Concrete Research*, t. 41, nr. 7, 2011, p. 750–763. DOI 10.1016/j.cemconres.2011.03.016.
Prieiga per: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884611000925>. [žiūrėta 2025-05-14].
15. HUNTZINGER, D. N.; EATMON, T. D. A life cycle assessment of Portland cement manufacturing: comparing the traditional process with alternative technologies. *Journal of Cleaner Production*, t. 17, nr. 7, 2009, p. 668–675. DOI 10.1016/j.jclepro.2008.04.007.
Prieiga per: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0959652608000826>. [žiūrėta 2025-05-14].
16. SUTAR, S. N.; PATIL, P. V.; CHAVAN, R. V. Study and review of Ordinary Portland Cement. *ASEAN Journal of Science and Engineering*, t. 1, nr. 3, 2021, p. 153–160. DOI 10.17509/ajse.v1i3.37973.
Prieiga per: https://www.researchgate.net/publication/358238397_Study_and_Review_of_Ordinary_Portland_Cement. [žiūrėta 2025-05-14].
17. ENCYCLOPAEDIA BRITANNICA. Cement: extraction and processing. Prieiga per: <https://www.britannica.com/technology/cement-building-material/Extraction-and-processing>. [žiūrėta 2025-05-14].
18. YE, Shaoxiong; FENG, Pan; LIU, Jiaping. Dissolution and early hydration of tetracalcium aluminoferrite (C4AF) in water and in aqueous sulfate solutions. *Cement and Concrete Research*, t. 186, 2024, straipsnis 107676. DOI 10.1016/j.cemconres.2024.107676.
Prieiga per: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884624002576> CoLab. [žiūrėta 2025-05-14].
19. TAO, Yong; WAN, Dawei; ZHANG, Wenqin; WANG, Fazhou; HU, Shuguang. Intrinsic reactivity and dissolution characteristics of tetracalcium aluminoferrite. *Cement and Concrete Research*, t. 146, 2021, straipsnis 106485. DOI 10.1016/j.cemconres.2021.106485.
Prieiga per: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884621001344> Bohrium. [žiūrėta 2025-05-14].

20. CHEN, Xuemei; LI, Jun; LU, Zhongyuan; NIU, Yunhui; JIANG, Jun ir kt. Preparation and hydration of Brownmillerite Belite Sulfoaluminate cement. *Materials*, t. 15, 2022, nr. 12, straipsnis 4344. DOI 10.3390/ma15124344. ISSN 1996 1944. Prieiga per: <https://www.mdpi.com/1996-1944/15/12/4344> MDPI. [žiūrėta 2025-05-14].
21. ECTORS, Dominique; NEUBAUER, Jürgen; GOETZ NEUNHOEFFER, Friedlinde. The hydration of synthetic brownmillerite in presence of low Ca sulfate content and calcite monitored by quantitative in situ XRD and heat flow calorimetry. *Cement and Concrete Research*, t. 54, 2013, p. 61–68. DOI 10.1016/j.cemconres.2013.08.011. Prieiga per: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S000888461300183X> CRIS. [žiūrėta 2025-05-14].
22. ZHANG, Kechang; LU, Yang; RAO, Meijuan; ZHANG, Wen qin; WANG, F. Understanding the role of brownmillerite on corrosion resistance. *Construction and Building Materials*, t. 254, 2020, straipsnis 119262. DOI 10.1016/j.conbuildmat.2020.119262. ISSN 0950 0618. Prieiga per: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061820312678>. [žiūrėta 2025-05-14].
23. ROVNANÍK, Pavel; BAYER, Patrik; ROVNANÍKOVÁ, Pavla. Characterization of alkali activated slag paste after exposure to high temperatures. *Construction and Building Materials*, t. 47 (2013), p. 1479–1487. ISSN 0950 0618. DOI 10.1016/j.conbuildmat.2013.06.070. Prieiga per: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061813005886>. [žiūrėta 2025-05-14].
24. NATH, Susanta Kumar; RANDHAWA, Navneet Singh; KUMAR, Sanjay. A review on characteristics of silico manganese slag and its utilization into construction materials. *Resources, Conservation & Recycling*, t. 176 (2022), straipsnis 105946. ISSN 0921 3449. DOI 10.1016/j.resconrec.2021.105946. Prieiga per: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921344921005553>. [žiūrėta 2025-05-14].
25. PONOMAR, Vitalii; YLINIEMI, Juho; ADESANYA, Elijah; OHENOJA, Katja; ILLIKAINEN, Mirja. An overview of the utilisation of Fe rich residues in alkali activated binders: mechanical properties and state of iron. *Journal of Cleaner Production*, t. 330 (2022), straipsnis 129900. ISSN 0959 6526. DOI 10.1016/j.jclepro.2021.129900. Prieiga per: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0959652621040701>. [žiūrėta 2025-05-14].
26. DAVIDOVITS, Joseph. Application of Ca based geopolymer with blast furnace slag: a review. In: *Proceedings of the 2nd International Slag Valorisation Symposium*. Leuven: KU Leuven, 2011, p. 33–49. Prieiga per: https://www.researchgate.net/publication/268337141_Application_of_Ca-based_geopolymer_with_blast_furnace_slag_a_review. [žiūrėta 2025-05-14].
27. FEDOROV, Pavel; SINITSIN, Dmitry. Alkali Activated Binder Based on Cupola Dust of Mineral Wool Production with Mechanical Activation. *Buildings*, t. 12 (10) (2022), straipsnis 1565. ISSN 2075 5309. DOI 10.3390/buildings12101565. Prieiga per: <https://www.mdpi.com/2075-5309/12/10/1565>. [žiūrėta 2025-05-14].
28. TOLE, Ilda; RAJCZAKOWSKA, Magdalena; HUMAD, Abeer; KOTHARI, Ankit; CWIRZEN, Andrzej. Geopolymer Based on Mechanically Activated Air cooled Blast Furnace Slag. *Materials*, t. 13 (5) (2020), straipsnis 1134. ISSN 1996 1944. DOI 10.3390/ma13051134. Prieiga per: <https://www.mdpi.com/1996-1944/13/5/1134>. [žiūrėta 2025-05-14].

29. WESEMANN, Christoph; SCHOLLBACH, Katrin; BROUWERS, H. J. H. Phase change behavior of sulfate salt hydrates extracted from olivine nano silica side stream. *Journal of Energy Storage*, t. 80 (2024), straipsnis 110730. DOI 10.1016/j.est.2024.110730. Prieiga per: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2352152X24003141> CoLab. [žiūrėta 2025-05-14].
30. GOMES, Helena I.; MAYES, William M.; ROGERSON, Mike; STEWART, Douglas I.; BURKE, Ian T. Alkaline residues and the environment: a review of impacts, management practices and opportunities. *Journal of Cleaner Production*, t. 112 (2016), nr. 4, pp. 3571–3582. DOI 10.1016/j.jclepro.2015.09.111. Prieiga per: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0959652615013396> Hull Repository. [žiūrėta 2025-05-14].
31. LIU, Weizao; TENG, Liumei; ROHANI, Sohrab; QIN, Zhifeng; ZHAO, Bin; XU, Chunbao C.; REN, Shan; LIU, Qingcai; LIANG, Bin. CO₂ mineral carbonation using industrial solid wastes: a review of recent developments. *Chemical Engineering Journal*, t. 416 (2021), straipsnis 129093. DOI 10.1016/j.cej.2021.129093. Prieiga per: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894721006847> Aalto University's research portal. [žiūrėta 2025-05-14].
32. ZHAO, Qing; LIU, Cheng jun; JIANG, Mao fa; SAXÉN, Henrik; ZEVENHOVEN, Ron. Preparation of magnesium hydroxide from serpentinite by sulfuric acid leaching for CO₂ mineral carbonation. *Minerals Engineering*, t. 79 (2015), pp. 116–124. DOI 10.1016/j.mineng.2015.06.002. Prieiga per: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0892687515300121> CoLab. [žiūrėta 2025-05-14].
33. NDUAGU, Experience; BJÖRKLÖF, Thomas; FAGERLUND, Johan; WÄRNÄ, Jukka; GEERLINGS, Hendrik J. C.; ZEVENHOVEN, Ron. Production of magnesium hydroxide from magnesium silicate for the purpose of CO₂ mineralisation – Part 1: Application to Finnish serpentinite. *Minerals Engineering*, t. 30 (2012), pp. 75–86. DOI 10.1016/j.mineng.2011.12.004. Prieiga per: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0892687511004304> Åbo Akademi University. [žiūrėta 2025-05-14].
34. ROMÃO, Inês; GANDO FERREIRA, Licínio M.; ZEVENHOVEN, Ron. Separation and recovery of valuable metals extracted from serpentinite during the production of Mg(OH)₂ for CO₂ sequestration. *Minerals Engineering*, t. 77 (2015), pp. 25–33. DOI 10.1016/j.mineng.2015.02.003. Prieiga per: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0892687515000485>. [žiūrėta 2025-05-14].
35. BERNARDO, Enrico; CARLOTTI, Jean François; DIAS, Pedro Mendanha; FIOCCO, Laura; COLOMBO, Paolo; TRECCANI, Laura; HESS, Ulrike; REZWAN, Kurosch. Novel akermanite based bioceramics from preceramic polymers and oxide fillers. *Ceramics International*, t. 40 (1) (2014), p. 1029–1035. DOI 10.1016/j.ceramint.2013.06.100. Prieiga per: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S027288421300775X> Kudos. [žiūrėta 2025-05-14].
36. ZADEHNAJAR, Parisa; MIRMUSAVI, Mohammad H.; SOLEYMANI Eil Bakhtiari, Sanaz; BAKHSHESHIRAD, Hamid Reza; KARBASI, Saeed; RAMAKRISHNA, Seeram; BERTO, Filippo. Recent advances on akermanite calcium silicate ceramic for biomedical applications. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, t. 18 (6) (2021), p. 1901–1920. DOI 10.1111/ijac.13814.

- Prieiga per: <https://ceramics.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/ijac.13814> PMC. [žiūrėta 2025-05-14].
37. YUAN, Haitao; YU, Wenzhou; WEN, Jiale; YANG, Fan; NYARKO APPIAH, Joseph E.; BAI, Chenguang. A new strategy for CO₂ storage and Al₂O₃ recovery from blast furnace slag and coal fly ash by employing vacuum reduction and alkali dissolution methods. *Energy*, t. 308 (2024), straipsnis 132865. DOI 10.1016/j.energy.2024.132865. Prieiga per: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360544224026392> IDEAS/RePEc. [žiūrėta 2025-05-14].
 38. OZTURK, Murat; BANKIR, Muzeyyen Balcikanli; BOLUKBASI, Omer Saltuk; SEVIM, Umur Korkut. *Journal of Building Engineering*, 2018 m. DOI ir kiti duomenys nepasiekiami viešai; nurodomas tik pirminės prieigos adresas. Prieiga per: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2352710218305801>. [žiūrėta 2025-05-14].
 39. ZOU, Xu; FU, Liangliang; SONG, Jia; XU, Guangwen; BAI, Dingrong. High temperature thermochemical conversion of iron ore tailings into diopside and akermanite based composite materials. *Advanced Powder Technology*, t. 35 (11) (2024), straipsnis 104670. DOI 10.1016/j.appt.2024.104670. Prieiga per: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921883124003467> CoLab. [žiūrėta 2025-05-14].
 40. CHEN, Bowen; XIONG, Zhuo; ZHAO, Yongchun; ZHANG, Junying. Transformation of Mg bearing minerals and its effect on slagging during the high alkali coal combustion. *Fuel Processing Technology*, t. 267 (2025), straipsnis 108166. DOI 10.1016/j.fuproc.2024.108166. Prieiga per: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S037838202400136X> CoLab. [žiūrėta 2025-05-14].
 41. COUPER, James R.; PENNEY, W. Roy; FAIR, James R.; WALAS, Stanley M. *Chemical Process Equipment: Selection and Design*. 2-asis leid. Amsterdam: Gulf Professional Publishing, 2009. ISBN 978-0-12-372506-6. (Skaitmeninė prieiga: „Drivers for Moving Equipment“ skyrius). Prieiga per: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780123725066000046>. [žiūrėta 2025-05-15].
 42. BUEKENHOUDT, A.; SNIJKERS, F. Solid-State Reaction Route. In: DRIOLI, E.; GEBLE, L. (red.). *Comprehensive Membrane Science and Engineering*. T. 1 „Basic Aspects“. Oxford: Elsevier, 2010, p. —. Prieiga per: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780080932507000116>. [žiūrėta 2025-05-15].
 43. SIYAL, Ahmer Ali; RADIN MOHAMED, Radin Maya S.; SHAMSUDDIN, Rashid; RIDZUAN, Mohd Baharudin. A comprehensive review of synthesis kinetics and formation mechanism of geopolymers. *RSC Advances*, 2024, t. 14, nr. 1, p. 446-462. DOI 10.1039/d3ra06205h. Prieiga per: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2046206924000482>. [žiūrėta 2025-05-15].
 44. SPECTRO Analytical Instruments. *Principle of X-Ray Fluorescence (XRF)*. Prieiga per: <https://www.spectro.com/xrf-principle>. [žiūrėta 2025-05-15].

45. GARCIA, S. Powder Diffraction. In: Encyclopedia of Analytical Science, 2-asis leid. Oxford: Elsevier, 2005. Prieiga per: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B0123693977006713>. [žiūrėta 2025-05-15].
46. RAJA, Pandian Bothi; MUNUSAMY, Kabilashen Readdyi; PERUMAL, Veeradasan; IBRAHIM, Mohamad Nasir M. Characterization of nanomaterial used in nanobioremediation. In: IQBAL, H. M. N.; BILAL, M.; NGUYEN, T. A. (red.). Nano-Bioremediation: Fundamentals and Applications. Amsterdam: Elsevier, 2022, p. 57-83. DOI 10.1016/B978-0-12-823962-9.00037-4. Prieiga per: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128239629000374>. [žiūrėta 2025-05-15].
47. LIBRETEXTS. 12.3: Heat Capacity, Enthalpy and Calorimetry. In: OXTOPY, David W.; GILLIS, Henry C.; BUTLER, Lori (eds.). Principles of Modern Chemistry. LibreTexts, General Chemistry Bookshelves, Unit 4: Equilibrium in Chemical Reactions. Interaktyvus. Prieiga per: [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/General_Chemistry/Map%3A_Principles_of_Modern_Chemistry_\(Oxtoby_et_al.\)/Unit_4%3A_Equilibrium_in_Chemical_Reactions/12%3A_Thermodynamic_Processes_and_Thermochemistry/12.3%3A_Heat_Capacity_Enthalpy_and_Calorimetry](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/General_Chemistry/Map%3A_Principles_of_Modern_Chemistry_(Oxtoby_et_al.)/Unit_4%3A_Equilibrium_in_Chemical_Reactions/12%3A_Thermodynamic_Processes_and_Thermochemistry/12.3%3A_Heat_Capacity_Enthalpy_and_Calorimetry). [žiūrėta 2025-05-27].
48. LIBRETEXTS. Infrared Spectroscopy – Vibrational Spectroscopy supplement. Prieiga per: https://chem.libretexts.org/.../Infrared_Spectroscopy. [žiūrėta 2025-05-15].
49. ANTON PAAR GmbH. Basics of Raman spectroscopy. Anton Paar Wiki. Prieiga per: <https://wiki.anton-paar.com/us-en/basics-of-raman-spectroscopy/>. [žiūrėta 2025-05-15].
50. LIBRETEXTS. Heat Capacity, Enthalpy and Calorimetry. Prieiga per: https://chem.libretexts.org/.../Heat_Capacity_Enthalpy_and_Calorimetry. [žiūrėta 2025-05-15]
51. TA INSTRUMENTS. TAM Air – Isothermal Calorimetry (brošiūra, PDF). 2019. Prieiga per: <https://www.tainstruments.com/pdf/brochure/TAM-AIR-brochure.pdf>. [žiūrėta 2025-05-14].
52. AGAPKINA, Tatjana. Trikalcio aluminato ir tetrakalcio aliumoferito sintezė. Magistro darbas. Kaunas: Kauno technologijos universitetas, Cheminės technologijos fakultetas, Silikatų technologijos katedra, 2009.
53. WOIGNIER, Thierry; CLOSTRE, Florence; RANGON, Luc; LESUEUR JANNOYER, Magalie. Natural nano materials trapp pollutants in soils. International Journal of Energy and Environment, t. 11 (2017), p. 160 – 167. ISSN 2308-1007.
54. BIHARI, É.; CSER, A.; GYÖRGY, I. Applicability of the Infrared Spectroscopy in the Examination of Refractory Materials. Periodica Polytechnica Chemical Engineering, 30 (3-4) (1986), p. 197–200. Interaktyvus. [žiūrėta 2025-05-27]. Prieiga per: <https://www.pp.bme.hu/ch/article/view/2844>
55. ZHAO, W.; ZHANG, Q.; PENG, C. FTIR spectra for molecular structure of wollastonite. 2006 m. Interaktyvus.. Prieiga per: https://www.researchgate.net/publication/290546235_FTIR_spectra_for_molecular_structure_of_wollastonite. [žiūrėta 2025-05-27].
56. Ling, Y., Wang, K., Wang, X. *et al.* Prediction of engineering properties of fly ash-based geopolymer using artificial neural networks. *Neural Comput & Applic* **33**, 85–105 (2021). Prieiga per: <https://doi.org/10.1007/s00521-019-04662-3>. [žiūrėta 2025-05-15].
57. Siyal, A., Radin M., Radin M. S., Shamsuddin, R., Ridzuan, M. B. A comprehensive review of synthesis kinetics and formation mechanism of geopolymers. *RSC Adv.*, 2024,14, 446-462. Prieiga per: <https://doi.org/10.1039/D3RA06205H>. [žiūrėta 2025-05-15].

58. S.A. Bernal, J.L. Provis, D.J. Green. Durability of alkali-activated materials: progress and perspectives. *J. Am. Ceram. Soc.*, 97 (2014), pp. 997-1008
59. Sore SO, Messan A, Prud'Homme E, Escadeillas G, Tsobnang F. Comparative study on geopolymer binders based on two alkaline solutions (NaOH and KOH). *J. Miner. Mater. Charact. Eng.* 2020;08(06)407–420. 10.4236/jmmce.2020.86026
60. INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. Diagrams for the chemical and petrochemical industry — Part 2: Graphical symbols (ISO 10628 2:2012; BS EN ISO 10628 2:2012). Geneva: ISO, 2012.
Prieiga per: <https://tajhizkala.ir/doc/Drawing/BS%20EN%20ISO%2010628-2-2012.pdf>
tajhizkala.ir. [žiūrėta 2025-05-14].
61. EUROPEAN UNION. EUR Lex – Access to European Union law. Prieiga per: <https://eur-lex.europa.eu/> EUR-Lex. [žiūrėta 2025-05-15].
62. EUROPEAN AGENCY FOR SAFETY AND HEALTH AT WORK (EU OSHA). EU OSHA – European Agency for Safety and Health at Work. Prieiga per: <https://osha.europa.eu/> EU-OSHA. [žiūrėta 2025-05-14].
63. UNITED STATES DEPARTMENT OF LABOR. Occupational Safety and Health Administration (OSHA). Prieiga per: <https://www.osha.gov/> OSHA. [žiūrėta 2025-05-14].
64. EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION (CEN); EUROPEAN COMMITTEE FOR ELECTROTECHNICAL STANDARDIZATION (CENELEC). CEN CENELEC – European standardization. Interaktyvus. Prieiga per: <https://www.cencenelec.eu/> cencenelec.eu. [žiūrėta 2025-05-14].
65. EUROPEAN CHEMICALS AGENCY (ECHA). European Chemicals Agency. Prieiga per: <https://echa.europa.eu/> European Chemicals Agency. [žiūrėta 2025-05-14].
66. CENTERS FOR DISEASE CONTROL AND PREVENTION (CDC). CDC – Centers for Disease Control and Prevention. Prieiga per: <https://www.cdc.gov/> CDC. [žiūrėta 2025-05-14].
67. INTERNATIONAL LABOUR ORGANIZATION. Chemical safety and health. Prieiga per: <https://www.ilo.org/global/topics/safety-and-health-at-work/areasofwork/chemical-safety/lang--en/index.htm> International Labour Organization. [žiūrėta 2025-05-14].
68. EUROPEAN COMMISSION. Commission Directive (EU) 2017/164 of 31 January 2017 establishing a fourth list of indicative occupational exposure limit values. *Official Journal of the European Union*, L 27, 2017 02 01, p. 115–137.
Prieiga per: <https://osha.europa.eu/en/legislation/directive/directive-2017/164/eu-indicative-occupational-exposure-limit-values> EU-OSHA. [žiūrėta 2025-05-14].
69. NATIONAL LIBRARY OF MEDICINE. PubMed Central (PMC). Prieiga per: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/> PMC. [žiūrėta 2025-05-14].
70. HEALTH COUNCIL OF THE NETHERLANDS. Health Council of the Netherlands. Prieiga per: <https://www.healthcouncil.nl/> healthcouncil.nl. [žiūrėta 2025-05-14].
71. TRIBIOSCIENCE. TriBioScience – Bioreagents and Assays. Prieiga per: <https://www.tribioscience.com/> Tribioscience. [žiūrėta 2025-05-14].
72. EUROPEAN CHEMICALS AGENCY (ECHA). Classification, Labelling and Packaging (CLP) Regulation – Legislation. Prieiga per: <https://echa.europa.eu/regulations/clp/legislation> European Chemicals Agency. [žiūrėta 2025-05-14].

73. EUROPEAN CHEMICALS AGENCY (ECHA). REACH Regulation – Legislation. Prieiga per: <https://echa.europa.eu/regulations/reach> European Chemicals Agency. [žiūrėta 2025-05-14].
74. LIETUVOS RESPUBLIKOS SOCIALINĖS APSAUGOS IR DARBO MINISTERIJA. Įsakymas Nr. 95 „Dėl Saugos ir sveikatos apsaugos ženklų naudojimo darbovietėse nuostatų“, 1999 11 24 (galiojanti redakcija). Prieiga per: <https://e-seimas.lrs.lt/portal/legalAct/lt/TAD/TAIS.91610/asr> e-Seimas. [žiūrėta 2025-05-14].