

KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS

VYTAUTAS ČESNAUSKAS

BIOKURO LAKIŲJŲ PELENŲ PRIEDAS
PORTLANDCEMENČIUI IR ŠLAKINIAM
CEMENTUI

Daktaro disertacija
Technologijos mokslai, chemijos inžinerija (05T)

2018, Kaunas

Disertacija rengta 2012–2017 metais Kauno technologijos universiteto Cheminės technologijos fakulteto Silikatų technologijos katedroje.

Mokslinis vadovas:

prof. dr. Rimvydas KAMINSKAS (Kauno technologijos universitetas, technologijos mokslai, chemijos inžinerija 05T).

Interneto svetainės, kurioje skelbiama disertacija, adresas:

<http://ktu.edu>

Redagavo:

Aurelija Tamulionienė (leidykla “Technologija”)

© V. Česnauskas, 2018

ISBN 978-609-02-1464-0

Leidinio bibliografinė informacija pateikiama Lietuvos nacionalinės Martyno Mažvydo bibliotekos Nacionalinės bibliografijos duomenų banke (NBDB).

TURINYS

SIMBOLIAI IR SANTRUMPOS	4
ĮVADAS	5
1. LITERATŪRINIŲ DUOMENŲ ANALIZĖ	8
1.1. Rišamųjų savybių turinčios medžiagos. Mikroužpildai ir aktyvūs mineraliniai priedai	8
1.2. Kuro pelenai ir jų panaudojimas.....	10
1.2.1. Akmens anglies pelenai.....	10
1.2.2. Biokuro pelenai	11
1.3. Aukštakrosnių šlakas ir jo aktyvacija	14
1.4. Cemento ir cemento su priedais hidratacija	15
1.4.1. Cemento hidratacija.....	15
1.4.2. Biokuro lakiųjų pelenų įtaka cemento akmens savybėms	18
1.4.3. Šlakinio cemento hidratacijos ypatumai.....	20
1.5. Cemento akmens atsparumas cheminiam poveikiui	21
1.5.1. Šarminė korozija	21
1.5.2. Sulfatinė korozija	23
2. NAUDOTOS MEDŽIAGOS IR TYRIMŲ METODIKA	28
2.1. Naudotos medžiagos.....	28
2.2. Tyrimų metodika	29
3. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS	33
3.1. Biokuro lakiųjų pelenų įtaka portlandcemenčio hidratacijai.....	33
3.2. Biokuro lakiųjų pelenų tribocheminė aktyvacija.....	40
3.2.1. Aktyvuotų biokuro lakiųjų pelenų įtaka portlandcemenčio hidratacijai ir kietėjimui.....	44
3.2.2. Portlandcemenčio su aktyvuotų biokuro lakiųjų pelenų priedu atsparumas cheminiam poveikiui.....	51
3.3. Aktyvuotų biokuro lakiųjų pelenų–aukštakrosnių šlako cementas. Hidratacija ir kietėjimas	62
3.3.1. Sistema: (60-x) % šlakas – 40 % portlandcementis – x % aktyvuoti biokuro lakieji pelenai	63
3.3.2. Sistema: 60 % šlakas – (40-x) % portlandcementis – x % aktyvuoti biokuro lakieji pelenai	65
3.4. Biokuro lakiųjų pelenų priedo panaudojimo technologinės rekomendacijos.....	76
3.4.1. Dvikomponentės žaliavų įkrovos portlandcemenčio klinkeriui gauti skaičiavimai	76
3.4.2. Rišamųjų medžiagų CEM II ir CEM III gamybos bei panaudojimo technologinės schemas.....	82
IŠVADOS	87
LITERATŪROS SĄRAŠAS	88
MOKSLINIŲ PUBLIKACIJŲ DISERTACIJOS TEMA SĄRAŠAS	102

SIMBOLIAI IR SANTRUMPOS

Cemento chemijoje naudojami žymėjimai:

C – CaO; S – SiO₂; A – Al₂O₃; H – H₂O; F – Fe₂O₃; M – MgO;

N – Na₂O; K – K₂O; \bar{S} – SO₃

S_{pav.} – savitasis paviršiaus plotas

RSDA – rentgeno spinduliuotės difrakcinė analizė

RSFA – rentgeno spinduliuotės fluorescencinė analizė

FT-IR – infraraudonojo spektro molekulinė absorbcinė spektrinė analizė

VTA – vienalaikė terminė analizė

DSK – diferencinė skenuojamoji kalorimetrija

TGA – termogravimetrinė analizė

SEM – skenuojamoji elektroninė mikroskopija

RM – rišamosios medžiagos

V/K – vandens ir kietų medžiagų masės santykis

V/C – vandens ir cemento masės santykis

C/S – kalcio oksido ir silicio dioksido molinis santykis

A/S – aliuminio oksido ir silicio dioksido molinis santykis

BLP – biokuro lakieji pelenai

ABLP – aktyvuoti biokuro lakieji pelenai

CH – portlanditas

CSH – įvairios sudėties kalcio hidrosilikatai

CAH – įvairios sudėties kalcio hidroaluminatai

MSH – magnio hidrosilikatas

CASH – įvairios sudėties kalcio hidroaliumosilikatai

CA \bar{S} H – kalcio aliumo hidrosulfatas

AFm (C₃AC \bar{S} H₁₂) – monosulfohidroaluminatas

C₂S – dikalcio silikatas

C₃S – trikalcio silikatas

C₃A – trikalcio aluminatas

C₄AF – tetrakalcio aliumoferitas (braunmilleritas)

IVADAS

Temos aktualumas

Šiomis dienomis intensyviai vystantis statybos pramonei nuolat auga įvairių rišamųjų medžiagų poreikis. Daugiausia pasaulyje yra suvartojama betono, kuriam gaminti naudojamas cementas. Cemento pramonė pasižymi itin didelėmis energijos sąnaudomis ir didele oro tarša išmetamu anglies dioksidu bei kitais degimo produktais. Siekiant sumažinti aplinkos taršą ir patenkinti vartotojų poreikius, ieškoma naujų alternatyvų įprastiniam portlandcemenčiui.

Kita vertus, griežtėjant Europos Sąjungos (toliau – ES) aplinkos ir oro taršos mažinimo taisyklių reikalavimams (2008/50/EB), vis plačiau naudojami atsinaujinantys energijos šaltiniai bei ieškoma naujų pramoninių atliekų antrinio panaudojimo galimybių. Vienas iš šių šaltinių yra biokuras, kurio deginimo metu regeneruojama šilumos energija. Didėjant biokuro panaudojimo apimtims, susiduriama su kita problema – biokuro lakiųjų pelenų utilizavimu. Nepaisant to, kad pelenų sudėtyje yra gausu mikro- ir makroelementų, naudingų augalų augimui, tačiau dėl sunkiųjų metalų buvimo atliekoje, dirvožemių tręšimas biokuro pelenais yra ribojamas ir ši atlieka kaupiama sąvartynuose. Biokuro lakieji pelenai galėtų būti panaudojami kaip mineralinis priedas ar aktyvatorius / rišiklis cemento pagrindu pagamintose rišamosiose medžiagose, tačiau, kaip pabrėžia daugelis tyrėjų, dėl didelės biokuro žaliavos įvairovės ir deginimo metu taikomo skirtingo technologinio proceso, pelenų sudėtis kinta ir kiekvienu atveju reikalingi išsamūs tyrimai.

Viena iš alternatyvų įprastiniam portlandcemenčiui yra šlakinis cementas. Šios rūšies cementas yra plačiai naudojamas gaminti betonams, kuriems keliami padidinto atsparumo cheminiam poveikiui reikalavimai, arba kaip rišamoji medžiaga masyvių konstrukcijų gamyboje. Be to, granuliuoto aukštakrosnių šlako panaudojimas šlakinio cemento gamyboje sąlygoja mažesnes energijos sąnaudas ir CO₂ emisiją į aplinką, tačiau ši technogeninė atlieka pasižymi latentinėmis hidraulinėmis savybėmis dėl joje esančios amorfinės dalies (stikliška būseną). Aukštakrosnių šlako hidrauliniui aktyvumui padidinti atlieka yra malama ir naudojami aktyvatoriai – šarminės medžiagos (natrio silikatas, natrio hidroksidas), sulfatai ir kt. Biokuro lakiųjų pelenų sudėtyje yra šarminių oksidų, todėl tikėtina, kad pelenų priedas šlakiniam cemente galėtų destabilizuoti šlako stikliškąją dalį hidratacijos metu be papildomo šlako aktyvavimo kitais cheminiais reagentais. Toks biokuro lakiųjų pelenų ir granuliuoto aukštakrosnių šlako kompleksinis panaudojimas sudėtiniuose cementuose ir jų tarpusavio sąveika bei sinerginis poveikis cemento hidratacijos eigai ar cemento akmens stiprumui beveik nėra tyrinėtas.

Taigi, biokuro lakiųjų pelenų panaudojimas mineraliniu priedu portlandcemenčiui ar jų pritaikymas šlakinio cemento hidratacijos aktyvinimui leistų atrasti naujas biokuro lakiųjų pelenų panaudojimo galimybes bei padėtų sumažinti aplinkos taršą.

Darbo tikslas ir uždaviniai

Darbo tikslas – nustatyti biokuro deginimo metu susidarančių lakiųjų pelenų priedo įtaką portlandcemenčio ir šlakinio cemento hidratacijai, fiziniams ir mechaniniams savybėms bei sukurti naujas kompozitinių cementų rūšis.

Siekiant užsibrėžto tikslo reikėjo išspėsti šiuos uždavinius:

1. Ištirti biokuro lakiųjų pelenų cheminę, mineralinę ir granulimetrinę sudėtis, pelenų morfologiją bei pucolaninį aktyvumą.
2. Ištirti biokuro lakiųjų pelenų priedo įtaką portlandcemenčio hidratacijai ir fiziniams bei mechaniniams savybėms.
3. Sukurti biokuro lakiųjų pelenų aktyvavimo metodą ir ištirti aktyvuotų biokuro lakiųjų pelenų priedo įtaką portlandcemenčio hidratacijai ir fiziniams bei mechaniniams savybėms.
4. Ištirti aktyvuotų biokuro lakiųjų pelenų priedo įtaką portlandcemenčio akmens atsparumui šarminei bei sulfatinei korozijai.
5. Ištirti aktyvuotų biokuro lakiųjų pelenų priedo įtaką šlakinio cemento hidratacijai ir fiziniams bei mechaniniams savybėms.
6. Pasiūlyti biokuro lakiųjų pelenų priedo panaudojimo technologines rekomendacijas.

Mokslinis naujumas

1. Nustatyta, kad tribochemiškai aktyvuoti ir paruošti kaip mikroužpildas biokuro lakiieji pelenai portlandcemenčio hidratacijos metu spartina jo mineralų hidratacijos procesą bei didina cemento akmens bandinių stiprį gniuždant atsparumą šarminei ir sulfatinei korozijoms.
2. Nustatyta, kad aktyvuoti biokuro lakiieji pelenai šlakiniam cemente ne tik pagreitina šio hidratacijos procesą, bet ir aktyvina granuliuoto aukštakrosnių šlako latentines hidraulines savybes.

Praktinė vertė

Sukurtos naujų kompozitinių cementų rūšys ir pasiūlytos biokuro lakiųjų pelenų priedo panaudojimo technologinės rekomendacijos, kuriomis remiantis biokuro lakiųjų pelenų panaudojimas portlandcemenčio ir šlakinio cemento gamyboje per metus leistų iki 12,5 mln. m³ sumažinti CO₂ emisiją į aplinką ir būtų sunaudojami šiuo metu į sąvartynus išvežami biokuro lakiieji pelenai.

Darbo aprobavimas ir publikavimas

Disertacijos tema paskelbtos 3 mokslinės publikacijos žurnaluose su citavimo indeksu, įtrauktuose į *Clarivate Analytics WoS* duomenų bazę, su citavimo indeksu:

Advances in Cement Research, Construction and Building materials ir Ceramics – Silikatų ir pristatyti du pranešimai tarptautinėse konferencijose: „6-oji Baltijos šalių silikatinių medžiagų konferencija“ (Lenkija, 2014) ir „15-oji Šiuolaikinės medžiagos ir technologijos konferencija“ (Lietuva, 2013).

Darbo apimtis

Disertaciją sudaro įvadas, literatūrinių duomenų analizė, metodinė dalis, tyrimų rezultatai ir jų aptarimas, išvados, 176 literatūros šaltinių sąrašas, 3 publikacijų disertacijos tema ir 2 pranešimų mokslinių konferencijų medžiagoje sąrašas. Pagrindinė medžiaga išdėstyta 104 puslapiuose, įskaitant 15 lentelių ir 39 paveikslus.

Ginamieji disertacijos teiginiai

1. Neturintys pucolaninių savybių tribochemiškai aktyvuoti biokuro lakieji pelenai gali būti paversti efektyviu mikroužpildu, kuris spartina portlandcemenčio ir šlakinio cemento mineralų hidratacijos procesą ir didina cemento akmens stiprį gniuždant.
2. Aktyvuoti biokuro lakieji pelenai aktyvina granuliuoto aukštakrosnių šlako latentines hidraulines savybes ir skatina gismondino bei kalcio hidrosilikatų susidarymą kietėjančioje sistemoje.

1. LITERATŪRINIŲ DUOMENŲ ANALIZĖ

1.1. Rišamųjų savybių turinčios medžiagos. Mikroužpildai ir aktyvūs mineraliniai priedai

Portlandcementis yra viena plačiausiai naudojamų rišamųjų medžiagų. Portlandcemenčio klinkeris yra gaunamas išdegus klinties, molio ir koreguojančiųjų priedų žaliavų mišinį 1450 °C temperatūroje. Degimo metu susidaro pagrindiniai cemento klinkerio mineralai: trikalcio silikatas (C_3S), dikalcio silikatas (C_2S), trikalcio aliuminatas (C_3A) ir tetrakalcio aliumoferitas (C_4AF). Šių mineralų sudėtis klinkeryje nėra pastovi ir gali kisti tokiose ribose 50–80 % C_3S , 2–30 % C_2S , 0–14 % C_3A , 5–15 % C_4AF [1, 2]. Cemento gamyba yra ypač imli energijai ir lemia didelį išmetamo į aplinką CO_2 kiekį (222 kg $CO_2/1$ t portlandcemenčio), kuris sudaro ~5 % visame pasaulyje išmetamo CO_2 kiekio [3, 4]. Siekiant sumažinti aplinkos taršą ir tuo pačiu sumažinti portlandcemenčio sąnaudas, pastaruoju metu yra plačiai tiriama galimybė pakeisti dalį cemento įvairiais užpildais, technogeninėmis atliekomis, pasižyminčiomis rišamosiomis savybėmis (silicio dioksido mikrodulkėmis, šlaku, biokuro pelenais ar maltu stiklu) [5–10].

Smulkiadispersės medžiagos, kurių dalelių skersmuo yra mažesnis už 63 μm , yra priskiriami mikroužpildams. Šių medžiagų dalelės cemento struktūroje išsidėsto tankiausios sanglaudos principu, todėl mikroužpildai efektyviai sumažina cemento poringumą, o tai sąlygoja didesnę gaminių stiprumą [11]. Mikroužpildų poveikį daugiausia lemia dalelių forma, dalelių pasiskirstymas pagal dydį ir savitojo paviršiaus plotas. Mikroužpildus pagal dalelių dydį galima skirstyti į stambius (dalelės stambesnės nei cemento), vidutinio stambumo (yra artimas cemento dalelių skersmeniui) ir smulkius (dalelės yra mažesnės nei cemento). Pagal aktyvumą mikroužpildai gali būti klasifikuojami kaip chemiškai aktyvūs, inertiniai ir latentiniai [12]. Šiuo metu daugiausia dėmesio skiriama aktyvių mikroužpildų panaudojimui cementinėse sistemose. Aktyvių mikroužpildų įtaka hidratacijai bei kietėjimui priklauso nuo priedo dispersiškumo: kuo didesnis šių priedų dispersiškumas, tuo aktyviau jie sąveikauja su cemento akmenyje susidariusiu portlanditu. Chemiškai reaguoja tik paviršinė aktyviųjų priedų dalis, todėl sumalus ir padidinus priedo savitąjį paviršiaus plotą žymiai pagerėja cemento mikrostruktūra [12].

Teigiama [13], kad pakeitus 18 % portlandcemenčio rišamosiomis savybėmis pasižyminčiomis medžiagomis (RM) yra pastebima teigiama įtaka betono ilgalaikiam stiprumui, sumažinama šarmų ir silicio dioksido reakcijos vyksmo tikimybė ir antrinio etringito susidarymas. Pastarieji veiksniai yra žalingi ir sąlygoja sukietėjusio betono irimą.

Rišamųjų savybių turinčios medžiagos yra skirstomos į hidraulinės RM (savaiame besirišančias „self-cementing“) ir pucolanines. Hidraulinės RM, kaip ir portlandcementis, sąveikos su vandeniu metu kietėja. Pucolanai – tai silicio ir / arba aliuminio junginių turinčios medžiagos, kurios hidraulinės reakcijos metu nepasižymi rišamosiomis savybėmis. Tačiau sąveikos su $Ca(OH)_2$ metu (15–20 °C) sudaro netirpius junginius (kalcio hidrosilikatus, hidroaliuminatus, hidroferitus ir t.

t.) [14]. Šios medžiagos padidina cemento akmens tankį, stiprumą, atsparumą vandeniui ir agresyviai aplinkai [15].

Šiuo metu ypač domimasi pucolaniniais priedais, kurie naudojami pakeičiant dalį įprastinio portlandcemenčio [16]. Smulkūs priedai, naudojami cementinėse sistemose, yra skirstomi į aktyvius ir inertinius [17]. Inertiniai priedai (pvz., kvarcas, klintis, ir dolomitas) užpildo tarpus tarp stambių dalelių ir taip padidina bandinių stiprį gniuždant nevykstant cheminei reakcijai [16, 17]. Aktyvūs priedai (pvz., amorfinis SiO_2 , maltas aukštakrosnių šlakas) taip pat užpildo tuščias ertmes tarp didelių dalelių, tačiau priešingai nei inertiniai priedai dėl sąveikos su vandeniu vyksta cheminės reakcijos, susidarant papildomiems hidratams. Šių hidratų susidarymas padidina skiedinio ar betono struktūros kompaktiškumą [17, 18]. C. Tasdemir teigia [19], kad mineraliniai priedai, pasižymintys dideliu savitojo paviršiaus plotu ir pucolaniniu aktyvumu, teigiamai veikia bandinių stiprį gniuždant.

Aktyvius mineralinius priedus galima suskirstyti į tris grupes [15]:

1. Priedai, į kurių sudėtį įeina didelė dalis amorfinio SiO_2 (diatomitai, trepeliai, opoka, mikrosilika).
2. Priedai, į kurių sudėtį įeina didelė dalis degto molio, pelenų, šlakų.
3. Priedai, į kurių sudėtį įeina didelė dalis stikliškos būsenos aliumosilikatų ir silikatų (vulkaniniai pelenai, tufai, pempzos).

Pucolaninės reakcijos vyksmui įtakos turi priedo prigimtis, cheminė ir mineralinė sudėtys, dalelių dydis bei forma, degimo trukmė ir temperatūra, anglies ir kitų priemaišų kiekis [20, 21]. Savitasis paviršiaus plotas ir amorfinio silicio dioksido kiekis RM yra išskiriami kaip svarbiausi veiksniai, turintys įtakos pucolaninei reakcijai ir lemiantys reakcijos greitį. Didelis savitasis paviršius sudaro sąlygas didesniam kalcio hidrosilikatų (CSH) užuomazgų susidarymui. Šio junginio susidarymas turi didžiulės įtakos cementinių sistemų hidratacijos procesui [22], tačiau RM savitojo paviršiaus ploto didėjimas gali padidinti cheminių priemaišų adsorbciją iš jų supančios terpės [23].

Pucolaninė medžiaga gali būti natūrali arba dirbtinė [15]. Natūralūs pucolanai tarpusavyje skiriasi savo chemine sudėtimi ir fizikinėmis savybėmis: dalelių dydžiu, jų pasiskirstymu, paviršiaus plotu, kristališkumu, spalva – visa tai lemia pucolanų skirtingą aktyvumą [24]. Teigiama [15], kad šias natūralias medžiagas paprastai reikia tik papildomai sumalti. S. Donatello ir kt. teigimu [25], medžiagų malimo metu padidinamas savitasis paviršiaus plotas, dėl to yra pasiekiamas didesnis aktyvumas ir pagerinamos bandinių stipruminės savybės.

Vis daugiau dėmesio yra skiriama dirbtinės kilmės pucolaninių medžiagų, tokių kaip žemės ūkio atliekų pelenai, panaudojimui cementinėse sistemose dėl jų žemos kainos, plačios pasiūlos ir reaktyvumo. Kiekvienais metais susidaro milijonai tonų kultūrinių augalų atliekų visame pasaulyje. Jas sudeginus, gali būti gaunami pelenai, pasižymintys dideliu SiO_2 kiekiu ir savituoju paviršiaus plotu, tai leistų jas klasifikuoti kaip ypač aktyvias pucolanines medžiagas [26–28].

1.2. Kuro pelenai ir jų panaudojimas

1.2.1. Akmens anglies pelenai

Anglis yra nuosėdinė uoliena, sudaryta iš organinių ir neorganinių medžiagų heterogeninio mišinio [29]. Neorganinės kilmės likutis, likęs po anglies deginimo, yra vadinamas anglies pelenais. Pelenų cheminė sudėtis priklauso nuo anglies neorganinės dalies ir mineraloginės sudėties. Anglies sudėtyje neorganinės medžiagos gali būti [29, 30]:

- Kristalinė medžiaga iš atskirų kristalų, grūdelių, įvairių medžiagų agregatų ir mineralai su netobula kristaline gardele (pvz., opalas, chalcedonas, kai kurie cirkonai, fosfatai, Fe ir Mn hidroksidai);
- Nekristalinė (amorfinė) medžiaga, vadinama stiklu, taip pat metakoloidinė ir gelio fazės (pvz., vulkaninės medžiagos, dalis fosfatų, hidroksidų, silikatų);
- Skystoji medžiaga (paviršinė ir giluminė drėgmė), prisijungusi prie neorganinės ir organinės kietosios fazės.

Mineralinė anglies dalis susideda iš įvairių mineralų atmainų (daugiausia kristalinių), kurie priskiriami: sulfidų / sulfatinių druskų, oksidų / hidroksidų, silikatų, karbonatų, fosfatų, chloridų, vanadžio, volframo ir kitų mineralų klasei, apibrėžiančiai ir charakterizuojančiai mineraloginę sudėtį. Pagrindinių sudegusių anglį sudarančių komponentų kiekis yra: pelenai > neorganinė dalis > mineralinė dalis.

Anglies degimo (oksidacijos) metu susidaro įvairūs produktai, kurie yra skirstomi į klases pagal tai, kokio technologinio proceso metu jie yra gaunami [30]:

- *Lakieji pelenai* – tai smulčiausios ir aukščiausios kokybės anglies pelenų dalelės, kurios surenkamos / nusodinamos jėgainių kaminuose. Šių pelenų cheminės savybės priklauso nuo anglies sudėties bei jos sudeginimo laipsnio. Pagal ASTM 618 standartą yra išskiriamos dvi lakiųjų pelenų klasės [30, 31]:

- F klasė, kurioje $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 \geq 70\%$;
- C klasė, kurioje $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 \geq 50\%$.

- *Dugno pelenai*. Dalelių dydžiu dugno pelenai, palyginti su lakiaisiais pelenais, yra stambūs / rupūs. Ekonomiškai yra naudinga surinkti dugno pelenus iš anglies degimo krosnių dugno ir panaudoti juos elektros energijos gamyboje arba garų generavimui dėl joje esamo nesudegusios anglies likučio. Dugno pelenų fizikinės savybės priklauso nuo krosnies tipo, kurioje degama anglis.

- *Katilų šlakas / nuodegos*. Jos susidaro iš išsilydžiusių, ciklonuose surinktų pelenų bei į miltelius susmulkintos anglies oksidavimo katiluose. Šlakas vėsinaimas įrengimuose su vandeniu, kuris sąlygoja šlako lydalo susmulkėjimą į tamsius kamuopus gabalėlius lygiu paviršiumi.

Lakieji pelenai, dugno pelenai ir katilų šlakas yra sudaryti iš silicio, aliuminio ir mažo kiekio geležies, magnio, kalcio oksidų bei kitų elementų [32, 33]. Pelenų sudėtyje yra aptinkami maži kiekiai toksiškų bei radioaktyvių elementų, tačiau jų koncentracija pelenuose yra didesnė nei koncentracija daugumoje natūralių uolienų

ar dirvožemių. Taip pat pelenuose yra nesudegusios anglies likutis, kuris suteikia pelenams tamsią spalvą.

Oksidacijos metu susidariusių visų pelenų ~ 10–15 % sudaro dugno pelenai [30], o 65–85 % lakieji pelenai [34].

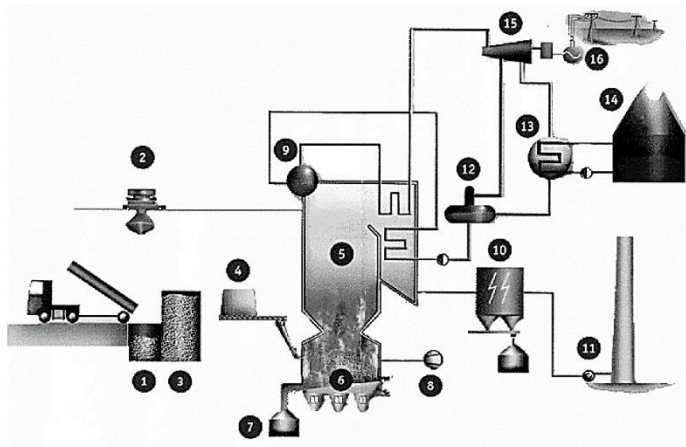
1.2.2. Biokuro pelenai

Biokuru galima vadinti bet kokią organinę medžiagą ar jos atlieką, kurios deginimo metu, ekonominiu ir technologiniu požiūriu, galima gauti reikiamą šilumos kiekį. Biokuras yra vienas iš nedaugelio atsinaujinančių energijos išteklių. Prie biokuro galima priskirti: medieną, komunalines ir žemės ūkio atliekas, popieriaus atliekas ir t. t. Biokuro rūšių įvairovė yra didelė – nuo sumedėjusių augalų (medienos ar jos žievės) iki žolinių augalų, taip pat ir įvairios biologinės kilmės atliekos, todėl ir jų savybės yra skirtingos [35]. Pavyzdžiui, kuro peleningumas gali kisti nuo mažiau kaip 1 iki 10 % ir daugiau, azoto kiekis – nuo maždaug 0,1 % iki daugiau kaip 1 % [36].

Biokuras charakterizuojamas šiomis savybėmis [37]:

- didele drėgme,
- dideliu lakiųjų medžiagų kiekiu,
- skirtingu kuro dalelių dydžiu ir forma,
- mažu piltiniu tankiu, šilumingumu ir peleningumu,
- mažu sieros ir dideliu chloridų bei kalio kiekiu.

Biokuro pelenai yra įvairios sudėties heterogeninis mišinys, susidarantis pilnai arba nevisiškai pilnai sudegus biokurui [38, 39].



1.1 pav. Biokuro deginimo ir pelenų surinkimo principinė technologinė schema [40]. 1 – duobė; 2 – greiferinis kranas; 3 – silosas; 4 – bunkeris; 5 – katilas; 6 – ardynas; 7 – dugno pelenų padėklai; 8 – ventiliatoriai; 9 – reguliatorius; 10 – lakiųjų pelenų elektros statinis; 11 – dūmtraukis; 12 – degazifikatorius; 13 – kondensatorius; 14 – šaldymo bokštas; 15 – turbina; 16 – generatorius

Elektros jėgainėse biokuro deginimui paprastai yra naudojamas nuožulniai įrengtas ardynas, o degimo procesą užtikrina į kūryklą tiekiamas oras (1.1 pav.) [40],

tačiau šiuo oro srautu iš katilo kartu su degimo produktais yra išnešamos ir smulkios pelenų dalelės, kurios patenka į elektrostatinį nusodintuvą. Nusodintos lakiųjų pelenų dalelės talpinamos bunkeryje, o dujų srautas nukreipiamas į kaminą, kuriame įrengtais filtrais dar kartą valomos degimo dujos, kurios vėliau patenka į aplinką. Stambios pelenų ir nesudegusio biokuro dalelės nuo ardyno krenta ant transporterio ir yra tiekiamos į dugno pelenų konteinerius.

Biokuro pelenų kokybinė ir kiekybinė sudėtys priklauso nuo [41–43]:

- biokuro rūšies (žolinė medžiaga, mediena arba jos žievė),
- naudojamo papildomo kuro tipo ir jo kiekio bei degimo technologijos (nejudančio sluoksnio ar verdančio sluoksnio),
- pelenų surinkimo / nusodinimo vietos (pvz., dugno ar lakieji pelenai).

Paprastai biokuro lakiuosiuose pelenuose yra daugiau šarminių metalų (Na^+ ir K^+) ir mažiau aliuminio oksido (Al_2O_3) nei anglies pelenuose, tradiciškai naudojamuose kaip pucolaninis priedas cementuose. Teigiama, kad, norint panaudoti biokuro deginimo metu susidarantį lakiuosius pelenus cemento gaminiuose, būtina juose kontroliuoti anglies, chlorido ir sulfato jonų kiekį [41, 44, 45].

Biokuro lakiųjų pelenų cheminė sudėtis yra svarbi charakteristika norint juos naudoti kaip RM priedą sudėtiniuose cementuose [46]. Įvairios rūšies biokuras, gautas iš žemės ūkio ir pramonės procesų, degimo metu sudaro pelenus (ryžių lukštų, cukranendrių išspaudų, palmių aliejaus kuro pelenus ir kt.), kurie esant tam tikrom sąlygom (smulkumui, cheminei sudėčiai) gali pasižymėti panašiomis pucolaninėmis savybėmis kaip ir anglies lakieji pelenai [47–50]. Taigi, biokuro pelenai, gauti elektros jėgainėse, gali būti naudojami kaip inertinis arba aktyvus priedas cementinėse sistemose [51–54].

Kietųjų buitinių atliekų pelenai

Kietųjų buitinių atliekų deginimo metu susidaro dviejų tipų pelenai: dugno pelenai ir lakieji pelenai. Deginant buitines atliekas susidarantys pelenai kaupiami sąvartynuose arba panaudojami kaip antrinės žaliavos. Pelenų sudėtyje yra didelės koncentracijos sunkiųjų metalų, druskų, chloro ir organinių teršalų, tačiau pelenus papildomai apdorojus, galima padidinti jų panaudojimo galimybes ir sumažinti aplinkos taršą juos utilizuojant [55].

Lakieji pelenai ir dugno pelenai oksidine sudėtimi (CaO , SiO_2 , Fe_2O_3 ir Al_2O_3) yra panašūs į cemento gamyboje naudojamų žaliavų sudėtį, todėl mokslininkų teigimu [56], yra galimybė kietųjų buitinių atliekų pelenais pakeisti dalį portlandcemenčio gamyboje naudojamų žaliavų.

Kietųjų buitinių atliekų pelenai gali būti naudojami kaip cemento priedas arba kaip užpildas betone. Nustatyta, kad papildomai apdorotais dugno pelenais galima pakeisti iki 50 % žvyro betonuose nesumažinant gaminių ilgaamžiškumo [57, 58].

Ryžių lukštų pelenai

Ryžių lukštų pelenai yra šalutinis produktas susidarantis deginant ryžių lukštus kaip kurą energijai gaminti [59].

Malant ryžius apie 78 % sudaro „sveiki“, skaldyti ryžiai ir sėlenos, likusius 22 % – ryžių lukštai. Juose yra apie 50 % celiuliozės, 25–30 % lignino ir 15–20 %

silicio dioksido. Degimo proceso metu, organinės lakiosios medžiagos, kurios sudaro apie 75 % sudega ir 25 % šio lukštų svorio virsta pelenais, kurie vadinami ryžių lukštų pelenais. Šiuose pelenuose yra apie 85–95 % amorfinio silicio dioksido [60, 61].

Ryžių lukštų pelenai yra puikus pucolaninis priedas, kurio panaudojimas cemento ir betono gaminiuose pagerina jų stiprumines savybes ir patvarumą, sumažina cemento sąnaudas ir padeda spręsti klausimus, susijusius su atliekų šalinimu bei anglies dvideginio išmetimo mažinimu. Ryžių lukštų pelenų reaktyvumą lemia didelis amorfinio silicio dioksido kiekis bei didelis savitasis paviršiaus plotas, kurį sąlygoja akytos struktūros dalelės. Teigiama [60], kad atliekų degant ~ 900 °C temperatūroje yra gaunamas tirpus amorfinis SiO₂.

Cukranendrių išspaudų pelenai

Cukranendrių išspaudų pelenai yra šalutinis produktas, gaunamas deginant cukranendres kaip kurą. Susidariusi atlieka, kurioje vyrauja stambios, didelio poringumo dalelės, yra utilizuojama sąvartynuose. Tai tampa didžiule problema ekologiniu požiūriu, nes kasmet susidaro milijonai tonų cukranendrių išspaudų pelenų.

Cukranendrių išspaudų pelenai, gauti cukraus pramonės katiluose, gali būti klasifikuojami kaip pucolaninės medžiagos. J. Paya su kitais mokslininkais [62] ištyrė, kad degimo produktų pelenų pagrindinės sudedamosios dalys yra silicio ir aliuminio oksidai, tačiau pelenuose taip pat yra didelis kiekis nesudegusių medžiagų likučių. Teigiama, kad išspaudų pelenai turi būti chemiškai, fiziškai ir mineralogiškai panašūs į cemento sudėtį, siekiant jais pakeisti dalį cemento betone. K. Ganesan ir kiti bendraautoriai [63] tyrė išspaudų pelenų kiekio poveikį sukietėjusio betono fizikinėms–mechaninėms savybėms ir nustatė, kad cukranendrių pelenai yra efektyvus mineralinis priedas, kuriuo galima pakeisti iki 20 % cemento betone.

Medienos pelenai

Medienos pelenai – tai neorganinių ir organinių medžiagų likutis, susidaręs deginant medieną ir medžio gaminių atliekas (medienos drožles, pjuvenas, medžio žieves ir kt.). Medienos pelenų fizikinės ir cheminės savybės, kurios lemia jų panaudojimą, priklauso nuo medienos rūšies, deginimo metodo ir temperatūros, katilo efektyvumo ir papildomo kuro naudojimo. Medienos degimo metu vidutiniškai susidaro apie 6–10 % pelenų, kuriuose gali būti dideli kiekiai tirpių šarmų [64]. Tai lėmė naujų mokslinių tyrimų krypties atsiradimą, susijusį su biokuro pelenų neigiamos įtakos vykstančiai šarmų ir silicio dioksido reakcijai betonuose mažinimu ar mažai šarmų turinčių pelenų utilizavimu [65, 66]. L. Etiegni ir A. G. Campbell [67] nustatė, kad pelenų kiekis mažėja, didėjant degimo temperatūrai. Degimo temperatūrai padidėjus nuo 540 °C iki 1100 °C medienos pelenų kiekis sumažėja iki 45 %. Deginant medienos atliekas aukštesnėje negu 1000 °C temperatūroje, ženkliai sumažėja karbonatų kiekis. Be to, sumažėja lengvųjų metalų elementų, tokių kaip kalio ir natrio kiekiai bei pelenų šarmingumas.

Pagrindiniai medienos pelenuose esantys junginiai: kvarcas (SiO₂), kalcio oksidas (CaO), kalcitas (CaCO₃), portlanditas (Ca(OH)₂) ir kalcio silikatas (Ca₂SiO₄)

[67, 68]. Galimai dėl pelenuose esančių silikatų ir kalkių hidratacijos vyksta medienos pelenu brinkimas [69]. Medienos pelenuose ~ 47 % sudaro amorfiniai junginiai, o vyraujanti kristalinė fazė yra kvarcas (SiO_2). Taip pat aptinkami pėdsakai magnetito (Fe_3O_4), mikroklino (KAlSi_3O_8) mulito ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{SiO}_2$) periklazo (MgO) ir plagioklazo ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 - \text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$). Šios kristalinės fazės paprastai betonuose nėra reaktyvios [68, 69].

Teigiama, kad biokuro ir anglies pelenu, gautų ir surinktų tokiu pačiu būdu, pritaikymo būdai gali būti panašūs [70, 71]. Medienos pelenus galima panaudoti kaip pucolaninį priedą ir aktyvatorių cementiniuose gaminiuose [72]. Medžio pelenu priedas taip pat gali būti naudojamas kontroliuojamo mažo stiprumo gaminiuose, mažo ir vidutinio stiprumo betone, mūro ir cemento mišiniuose bei automobilių kelių dangose.

Pažymima [73], kad medienos pelenai dėl didelio šarmų kiekio, mažo SiO_2 kiekio ir didelių masės nuostolių neatitinka natūralios kilmės pucolanams (N klasė) keliamų reikalavimų. Be to, didelis SiO_2 kiekis biokuro pelenuose nėra aukšto efektyvumo faktorius, apibūdinantis pelenus kaip pucolaninę medžiagą. Pažymint, kad bet kokią medžiagą, sudarytą iš SiO_2 ir Al_2O_3 , galima aktyvuoti šarmais, lakiuosius pelenus ($\text{Si}+\text{Al}$) paveikus vidutinio arba didelio šarmingumo tirpalais, susidaro ceolitų struktūros reakcijos produktai [74].

1.3. Aukštakrosnių šlakas ir jo aktyvacija

Granuliuotas aukštakrosnių šlakas yra šalutinis produktas, susidaręs geležies rūdos lydymo metu. Jei šlako lydalas yra staigiai aušinamas vandeniu, tai susidaro stikliškosios būsenos fazė, kuri vadinama granuliuotu aukštakrosnių šlaku [75]. Šlaką sudaro daugiau nei 95 % amorfinis kalcio aliumosilikatas (stikliškosios būsenos fazė) ir kristaliniai junginiai. Pagrindiniai šlake esantys CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , MgO paprastai yra silikatinio stiklo komponentai [74]. Granuliuotas aukštakrosnių šlakas yra klasifikuojamas kaip latentinė hidraulinė medžiaga, t. y. turi pucolaninių, rišamųjų savybių, kurias lemia šlako dalelių smulkumas [76], todėl papildomas atliekos malimas gali padidinti malto granuliuoto aukštakrosnių šlako reaktyvumą cemento hidratacijos metu. Mokslininkai patikslina, kad hidraulinėmis savybėmis pasižymi tik stikliškoji fazė, tuo tarpu kristaliniai junginiai (mervinitas (C_3MS_2) ir melilitas, pastarasis yra gelenito (C_2AS) ir akermanito (C_2MS_2) kietasis tirpalas), lieka nepakitę šlako hidratacijos metu [77, 78], todėl atliekos panaudojimą betonuose, ja pakeičiant dalį portlandcemenčio, lemia ne tik šlako smulkumas, bet ir maltame šlake esantis stiklo fazės kiekis, kalcio oksido santykis su silicio dioksidu ir cheminė sudėtis.

Kadangi šlako hidratacija yra santykinai lėtas procesas, todėl norint pagreitinti hidratacijos vyksmą atlieką būtina aktyvinti [77]. Pasak W. Chen ir H. J. H. Brouwers [78], dažniausiai naudojami aktyvatoriai yra sulfatai, portlandcementis, natrio silikatas ir natrio hidroksidas. Būtina pažymėti, kad šlako dalelės turi itin netirpų amorfinio SiO_2 ir Al_2O_3 išorinį sluoksnį, kuris ir lemia latentinę reakciją. Taigi, malto granuliuoto aukštakrosnių šlako aktyvumą galima padidinti jį veikiant šarmais. Paprastai šarmų aktyvuotą šlaką sudaro maltas granuliuotas aukštakrosnių šlakas su pridėtu 3,5–5,5 % Na_2O (pagal masę) priedu, dažniausiai kaip natrio

hidroksidas ar skystasis stiklas [78]. Kai šlakas yra mišiniuose su portlandcemenčiu, cemento hidratacijos metu susidaręs portlanditas taip pat veikia kaip aktyvinantis komponentas, paspartinantis hidratacijos procesą. Atliekos aktyvacijos procesas paremtas šlako dalelių išorėje esančio stikliškojo sluoksnio tirpumu, kai tirpalo pH yra 13 [79]. Didelio šarmingumo tirpalai hidrolizuoja stiklo karkaso komponentus suardant M–O–M ryšius (M=Al ir Si) ir tokiu būdu destabilizuoja šlake esančią stiklo fazę [80, 81]. C. Li ir kitų tyrėjų teigimu [74], šarmais aktyvuoto šlako ankstyvosios hidratacijos metu hidratacijos produktai susidaro pagal tirpimo ir nusodinimo mechanizmą, tačiau vėlesniu laikotarpiu reakcija gali tęstis pagal kietafazės reakcijos mechanizmą. Pažymima [78], kad aktyvuoto šlako tešloje yra randamas tetrakalcio aliumohidratas (C_4AH_{13}) ir / arba stratlingitas (C_2ASH_8). Tetrakalcio aliumohidrato daugiausia susidaro iš stiklo fazės, kurioje vyrauja CaO ir yra mažai Al_2O_3 . Tuo tarpu stratlingitas susidaro iš stiklo fazės, kurioje gausu Al_2O_3 ir mažai MgO. Didinamas aktyvatoriaus kiekis padidina 28 dienas hidratuotų bandinių stiprį gniuždant.

Aktyvatoriumi naudojant gipsą, šlako tešloje paprastai kartu su kalcio hidroksidu susidaro etringitas, o monosulfohidroaliuminato užuomazgos nėra fiksuojamos [78]. Tačiau yra aptinkamos mažo kristališkumo hidrogranatų struktūros dalelės, kuriose yra papildomai įsiterpę geležies ir aliuminio jonai su apytiksle $C_6AFS_2H_8$ sudėtimi. Taigi, pagrindiniai aktyvuoto šlako hidratacijos produktai yra CSH, etringitas, AFm (C_4AH_{13} ir/arba C_2ASH_8) bei hidrotalcitas, kaip Fe-hidrogranato fazė [78].

1.4. Cemento ir cemento su priedais hidratacija

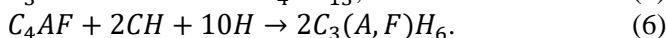
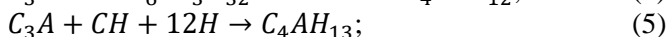
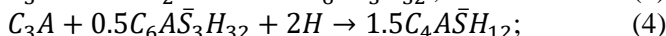
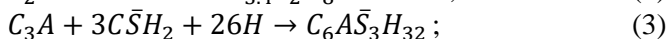
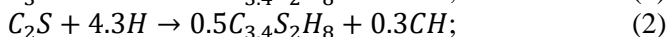
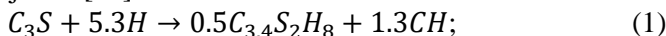
1.4.1. Cemento hidratacija

Portlandcemenčio hidratacija yra cheminių reakcijų, vykstančių tarp klinkerio mineralų, kalcio sulfato ir vandens visumos, procesas, kurio metu susidarę hidratai gali sąveikauti vieni su kitais [82]. To pasekmė – kinta galutinė hidratų sudėtis ir cemento tešla kietėja bei įgauna stiprumines savybes [82, 83]. Procesas vyksta spontaniškai ir yra lydymas šilumos išsiskyrimu vos tik rišamoji medžiaga sumaišoma su vandeniu [84].

Cemento hidratacijos procesas priklauso nuo [80]:

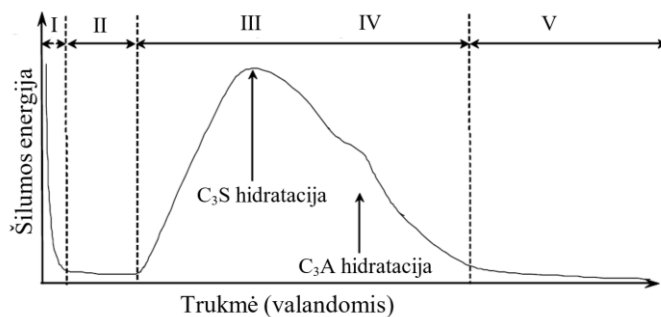
- cemento klinkerio fazinės sudėties ir pašalinių / migruojančių jonų, esančių klinkerio mineralų kristalinėje gardelėje;
- cemento smulkumo, t. y. dalelių dydžio pasiskirstymo ir savitojo paviršiaus ploto;
- vandens / cemento santykio (V/C);
- kietėjimo temperatūros;
- cheminių priemaišų kiekio ir rūšies, pavyzdžiui, cheminių medžiagų, skirtų pakeisti hidratacijos greitį ir cemento tešlos savybes;
- mineralinių priedų kiekio ir rūšies, pavyzdžiui, aukštakrosnių šlako, lakiųjų pelenų ir kt.

Hidratacijos metu vykstančios reakcijos apibūdinamos pagrindinėmis portlandcemenčio klinkerio mineralų (C_3S , C_2S , C_3A ir C_4AF) stochiometrinėmis reakcijomis [85]:



(3)–(5) lygtys apibūdina kalčio aliumohidrato (CAH) susidarymą vykstant trikalčio aluminato sąveikai su gipsu, kuris yra pridodamas siekiant nutolint cemento tešlos rišimosi pradžia. Pirmiausia, C_3A reaguoja su gipsu susidarant etringitui (3 lygtis). Etringito susidarymo greitis priklauso nuo C_3A ir C_4AF kiekio bei jų reakcingumo ir kalčio sulfato kiekio cemento tešloje [85]. Reakcija vyksta daug lėčiau esant kalčio sulfato anhidridui nei pusvandeniui ar dihidratui. Jei visas kalčio sulfatas yra sujungiamas, o tešloje yra C_3A ir / arba C_4AF perteklius, tuomet hidratacijos proceso metu vyksta etringito persikristalizavimas į monosulfohidroaluminatą (4 lygtis). Pasibaigus etringito susidarymui, C_3A reaguja su portlanditu (CH), kuris yra C_3S ir C_2S hidratacijos produktas (1–2 lygtys).

Portlandcemenčio ankstyvosios hidratacijos procesas apibūdinamas 5 stadijomis [77, 82, 86]: I – pirminės reakcijos; II – indukcinio periodu; III – pagreitinimo periodu; IV – sulėtėjimo periodu; V – besitęsiančiu lėtai vykstančių reakcijų periodu (1.2 pav.).



1.2 pav. Cemento hidratacijos mikrokolorimetrinės analizės kreivė [82]

Pirminės reakcijos periodas paprastai prasideda iškart po to, kai cementas sumaišomas su vandeniu ir yra charakterizuojamas Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , SiO_4^{4-} , OH^- , SO_4^{2-} jonų patekimu į skystą terpę bei C_3A ir kalčio sulfato reakcija susidarant etringitui [87, 88]. Po cemento kontakto su vandeniu prasideda C_3A ir C_4AF mineralų hidratacija. Tirpale esantys SO_4^{2-} jonai gali ženkliai sumažinti aluminatų tirpumą, dėl to gali būti prailginamas hidratacijos procesas ir fiksuojama vėlesnė indukcinio periodo pradžia [86]. Priklausomai nuo ištirpusių šarmų tipo ir kiekio, gali kisti C_3A hidratacijos greitis. Jei cemente gausu K^+ , pradinės hidrolizės metu susidaro singenitas (KCS_2H), kuris sąlygoja tešlos apgaulingą rišimąsi [85]. Šio periodo metu

C_3S ir C_3A hidratacija prasideda panašiu greičiu, kuris yra žymiai didesnis nei C_2S ir C_4AF , tačiau, priklausomai nuo A_2O_3/Fe_2O_3 santykio, kinta C_4AF reakingumas.

Portlandcemenčio hidratacijos indukcinio periodo metu vyksta etringito formavimasis ir, priklausomai nuo kalcio sulfato kiekio tirpale, šis periodas gali tęstis iki keleto valandų [82, 89]. Mineralų hidratacijos reakcijos vyksta labai lėtai bei išskiriamas mažas šilumos kiekis. Be to, cemento tešla neįgauna pakankamo stiprumo.

Priežastys, nusakančios indukcinio periodo atsiradimą ir jo perėjimą į pagreitėjimo periodą, nėra visiškai aiškios. Mokslininkai pateikia keletą skirtingų indukcinio periodo trukmę aiškinančių teorijų [77, 90]:

- „nelaidaus hidratų sluoksnio teorija“ – pradinės reakcijos metu aplink C_3S daleles susidaro hidratų sluoksnis, kuris stabdo tolimesnę C_3S mineralo hidrataciją. Indukcinio periodo pabaiga fiksuojama tada, kai šis sluoksnis yra suardomas arba tampa laidesniu;
- „dvigubo sluoksnio susidarymo teorija“ – pradinės reakcijos metu į tirpalą patenka tam tikri jonai, kurie stabdo tolimesnę C_3S dalelių tirpimą. Pasiėkusių persotinimo laipsnį hidratų atžvilgiu ir prasidėjus intensyviai užuomazgų susidarymui bei augimui, fiksuojama indukcinio periodo pabaiga;
- „CH užuomazgų susidarymo teorija“ – indukcinio periodo trukmę lemia silicio dioksido anijonai, kurie stabdo $Ca(OH)_2$ susidarymą. Indukcinio periodo pabaiga fiksuojama tada, kai dėl labai didelės Ca^{2+} jonų koncentracijos skystoje terpėje, pradeda susidaryti portlanditas;
- „CSH užuomazgų susidarymo teorija“ – indukcinio periodo trukmę lemia pradinių CSH kristalizacijos centrų susidarymas. Prasidėjus sparčiam CSH augimui, indukcinis periodas baigiasi.

Po indukcinio periodo prasideda hidratacijos reakcijos pagreitėjimo periodas, kurio metu pasiekiamas didžiausias išsiskyrusios šilumos srautas. Šis periodas lemia galutinę cemento akmens kompleksinę sudėtį ir stiprumo vystymąsi ankstyvosios hidratacijos laikotarpiu [91]. Dėl staiga išaugusio C_3S hidratacijos greičio susidaro labai didelis kalcio hidrosilikatų kiekis [92]. Intensyvi CH susidarymo eiga taip pat sutampa su trikalčio silikato hidratacija. Jo kiekis smarkiai išauga pasibaigus pagreitėjimo periodui ir jo susidarymo greitis sulėtėja, kai didžioji dalis mineralo jau yra hidratavusi. Dikalčio silikato hidratacijos metu CH susidaro mažiau nei C_3S hidratacijos metu.

Dėl sumažėjusio cemento akmens poringumo, sulėtėja vandens difuzija link nehidratuotų cemento dalelių branduolių bei sulėtėja kietėjimo ir hidratacijos procesai, t. y. fiksuojami sulėtėjimo ir besitęsiantis lėtai vykstančių reakcijų periodai [89, 91]. CSH ir CH formavimasis tęsiasi, tačiau reakcijos greitis ribojamas išorinių produktų augimo. Cemento akmens stiprumas auga, o išskiriamas šilumos srautas yra žymiai sumažėjęs lyginant su pagreitėjimo periodo metu išskiriamu šilumos srautu.

Svarbu pažymėti, kad skirtingo tipo cementuose klinkerio mineralai hidratuojasi skirtingu greičiu dėl esamų priemaišų, klinkerio aušinimo ir malimo sąlygų ir mineralų sąveikos su kitais junginiais esančiais cementuose. Nustatyta [86], kad dalinis cemento pakeitimas smulkiomis medžiagomis, tokiomis kaip lakieji

pelenai ar SiO₂ mikrodulkės, pagreitina cemento hidratacijos reakciją ir sąlygoja didesnio hidratacijos šilumos kiekio išsiskyrimą. Smulkūs mineraliniai priedai cemento tešlos matricoje dalyvauja kaip kristaliniai užuomazgų centrai, užtikrinantys hidratų (pvz., portlandito) augimą [93]. M. Chi su bendraautoriais [94] teigia, kad skiedinio su šarmais aktyvuotų lakiųjų pelenų priedu stipris gniuždant yra mažesnis nei portlandcemenčio. Taip pat pažymima, kad šarmais aktyvuoti pelenai ir šlakas turi kompleksinį poveikį cemento bandinių stipriui gniuždant, t. y. stipris gniuždant didėja dėl amorfinio šarminio aliumosilikato hidrato ir kalcio hidrosilikato gelio susidarymo, atitinkamai, aktyvuotų pelenų ir šlako hidratacijos metu.

1.4.2. Biokuro lakiųjų pelenų įtaka cemento akmens savybėms

Cemento su lakiųjų pelenų priedu hidratacijos procesas yra charakterizuojamas tuo pačiu metu vykstančia cemento klinkerio mineralų hidratacija ir pucolanine reakcija tarp lakiųjų pelenų ir Ca(OH)₂ [95].

Įprastinio portlandcemenčio hidratacijos metu susidaro CSH ir CH. Tačiau papildomai pridėjus rišamųjų savybių turinčių medžiagų, kuriose gausu SiO₂, yra inicijuojama pucolaninė reakcija [96]. Kadangi lakieji pelenai (įskaitant ir biokuro pelenus) yra nevienalytė medžiaga, kuri pasižymi labai skirtingos cheminės sudėties dalelėmis, skirtingu kristališkumu ir poringumu, tai, priklausomai nuo juose esančių aktyvių komponentų kiekio, kinta ir pelenų aktyvumas.

Teigiama [51], kad lakiųjų pelenų pucolaninės reakcijos metu, priklausomai nuo pelenų cheminės ir mineralinės sudėties, susidaro kalcio hidrosilikato gelis (CSH) su mažu CaO/SiO₂ santykiu ir / arba kalcio hidroaluminatas (CAH) [51, 95, 97]:



Mokslininkai pažymi [74, 96, 98], kad kai kuriuose dažnai naudojamuose prieduose (pvz., anglies lakiuosiuose pelenuose, aukštakrosnių šlake ir kt.) yra padidintas aliuminio oksido kiekis. Tokiu atveju pucolaninės reakcijos metu Al₂O₃ įsiterpia į CSH gelio su mažu CaO/SiO₂ santykiu struktūrą ir greta CSH susidaro CASH gelis.

Nustatyta [51], kad cementinės tešlos su lakių pelenų priedu hidratacijos greitis ir hidratinės fazės susidarymas labai priklauso nuo mėginių šarmingumo ir rišamosios medžiagos santykio su vandeniu (V/K). Santykinai didelis silicio dioksido ir šarmų kiekis biokuro pelenuose (išskyrus medienos pelenus) yra reikšmingas šarminių aliumosilikato hidratų susidarymui aukštos kokybės ir tvarumo cemento skiediniuose [99]. Ištirta, kad dideli biokuro pelenų priedo kiekiai dėl didelio savitojo paviršiaus ploto, sąlygoja papildomas vandens sąnaudas bei prailgina tešlos rišimosi trukmę dėl sulėtėjusio hidratacijos produktų susidarymo greičio ir šarminių jonų, esančių biokuro lakiuosiuose pelenuose [54]. Be to, cemento tešla su didesniu pelenų kiekiu pasižymi mažesniu stipriu gniuždant ankstyvosios hidratacijos metu dėl pasireiškiančio užpildo efekto ir uždelstos pucolaninės reakcijos [96, 100]. Teigiama [101], kad lakieji pelenai labai mažai arba visai nedalyvauja cemento hidratacijos procese iki 7 parų. Vėliau iš lakiųjų pelenų į

porose esantį tirpalą perėję Al^{3+} ir Si^{4+} jonai lemia papildomų hidratacijos produktų – kalcio hidrosilikatų ir hidrogranatų (CASH) – susidarymą. Dėl Ca/Si ir Al/Si santykio pokyčio hidratacijos metu CASH sudėtis kinta. Vėlesniu hidratacijos laikotarpiu stebima vykstanti lakiųjų pelenų pucolaninė reakcija su portlanditu [96].

F. Deschner su bendraautoriais nustatė [101], kad cemento bandiniai su 5 % lakiųjų pelenų priedu pasižymi 20 % didesniu stipriu gniuždant negu portlandcemenčio bandiniai kietinti 28 paras ir daugiau. Pasak B. Yilmaz ir jo kolegų [102], didėjant pelenų priedo kiekiui nuo 5 iki 40 %, po 28 parų kietėjimo stipris gniuždant palaipsniui mažėja. Stiprumo sumažėjimą lemia lakiųjų pelenų pucolaninis aktyvumas, t. y. lėtai vykstanti pucolaninė reakcija, kuri priklauso nuo amorfinio SiO_2 kiekio ir jo tirpumo medžiagoje. Didžiausias biokuro lakiųjų pelenų priedo kiekis cemento bandinyje gali būti iki 20 %, o esant 30 % lakiųjų pelenų priedui, stipris gniuždant gali būti iki 40 % mažesnis nei bandinių be priedo [102].

Remiantis hidratacijos teorija, didelis CaO kiekis pelenuose turėtų pagerinti pelenų hidraulinį aktyvumą [63], todėl cementinėje sistemoje įmaišyti pelenai turėtų sustiprinti / paskatinti CSH gelio susiformavimą amorfinio SiO_2 sąveikos su laisvomis kalkėmis metu. Kartu su pelenais įmaišytas didelis nesudegintos anglies kiekis padidina vandens sąnaudas betono mišiniuose, dėl to mažėja bandinių stiprumas bei atsparumas cheminiam poveikiui [103]. Kita vertus, didėjant CaO ar šarmų kiekiui lakiuosiuose pelenuose, didėja cemento akmens plėtimasis [102], tačiau tūrinis plėtimasis gali nežymiai mažėti naudojant mažą CaO ir padidintą SiO_2 kiekį turinčių pelenų priedą nuo 5 iki 40 %.

Teigiama [77], kad hidratacijos greičio pokytį bei išsiskyrusios šilumos kiekį lemia pelenuose esantys šarmai ir chloro jonai. Nustatyta [104], kad šarminiai metalai pagreitina klinkerio mineralų hidratacijos procesą, tuo tarpu Zn^{2+} , Pb^{4+} ir Cd^{2+} priedai sumažina cemento hidratacijos greitį. Išplovus kietųjų buitinių atliekų pelenus, juose sumažėja šarminių metalų kiekis ir tokiu būdu apdorotų pelenų priedas sąlygoja lėtesnį cemento klinkerio mineralų hidratacijos procesą. Mokslininkai pažymi [56, 105], kad didėjant pelenų kiekiui, kuriuose yra chloridų ir sulfatų, dalyvaujančių etringito susidaryme cemento hidratacijos metu, hidratacijos procesas lėtėja.

Ištirta [106], kad ryžių lukštų pelenų priedas portlandcemenčio betone dėl didelio savitojo paviršiaus ploto sumažina betono takumą / tinkamumą, todėl reikalingos didesnės vandens sąnaudos reikiams betono technologinėms savybėms išlaikyti. N. M. Khalil ir kiti mokslininkai [107] teigia, kad 5–30 % portlandcemenčio pakeitus ryžių lukštų pelenais yra prailginama tešlos rišimosi pradžia ir pabaiga. Tuo tarpu N. Jain [108] nustatė, kad esant 10–30 % ryžių lukštų pelenų priedui, tešlos rišimosi pradžia ir pabaiga fiksuojama anksčiau nei portlandcemenčio. Tokie skirtingi tyrimų rezultatai gal būti susiję su skirtingu pelenų dalelių dydžiu ir savituoju paviršiaus plotu, tirpaus SiO_2 kiekiu (priklausomai nuo degimo temperatūros) ir mišinių su ryžių lukštų pelenais sudėties.

Daug tyrimų buvo atlikta siekiant įvertinti ryžių lukštų pelenų įtaką cementinių gaminių stipruminėms savybėms [109, 110]. Mokslininkai teigia, kad cemento tešloje su ryžių lukštų pelenų priedu pagrindiniai hidratacijos ir pucolaninės reakcijos produktai yra kalcio hidroksidas ($Ca(OH)_2$) ir kalcio hidrosilikatai (CSH).

Teigiama, kad ryžių lukštų pelenu priedas cemento skiediniuose sumažina struktūros poringumą, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ kiekį grūdelių paviršiuje bei atstumą tarp užpildo ir cemento tešlos reakcijos zonų.

Cukranendrių išspaudų pelenuose vyrauja stambios, didelio poringumo dalelės, todėl reikalingas didesnis vandens kiekis cemento skiediniuose, tai lemia jų stiprio gniuždant sumažėjimą, tačiau, padidinus cukranendrių išspaudų pelenu savitąjį paviršiaus plotą, žymiai pagerėja betono stipris gniuždant [111]. Nustatytas optimalus cukranendrių išspaudų pelenu kiekio santykis su rišamąja medžiaga yra 10–20 %. C. Nuntachai ir kt. [112] ištyrė, kad didesnę stiprį gniuždant gali turėti betonas, kuriame iki 30 % cemento yra pakeista sumaltų cukranendrių išspaudų pelenu priedu. Dėl vykstančios pucolaninės reakcijos, kurios metu susidaro didesni hidratuotų rišančiųjų medžiagų kiekiai, betono bandiniai pasižymi mažesniu pralaidumu skysčiams ir geresniu atsparumu cheminiam poveikiui.

Nustatyta, kad didesnis medienos pelenu priedo kiekis betone taip pat lemia didesnes vandens sąnaudas [68, 113]. Nors cemento akmens su medienos pelenu priedu stipris gniuždant didėja ilgėjant kietėjimo laikotarpiui, tačiau mažėja didėjant pelenu priedo kiekiui bei yra mažesnis nei įprastinio bandinio be priedo [50, 68, 114]. To priežastimi gali būti tai, kad medienos pelenu dalelės cementinės sistemos matricoje veikia daugiau kaip užpildas negu kaip rišiklis.

Pasak E. Tkaczewska ir J. Małolepszy [115], cemento bandiniai, kurių sudėtyje yra anglies ir biokuro lakiųjų pelenu, pasižymi mažesne išsiskyrusia hidratacijos šiluma, didesniu $\text{Ca}(\text{OH})_2$ kiekiu, lėtesne C_3S hidratacija, lyginant su bandiniais, kurių sudėtyje yra bituminės akmens anglies lakiųjų pelenu priedas.

1.4.3. Šlakinio cemento hidratacijos ypatumai

Šlakinis cementas, lyginant su portlandcemenčiu, pasižymi didesniu atsparumu sulfatų poveikiui, mažesniu šilumos kiekio išsiskyrimu hidratacijos metu bei mažu vandens pralaidumu. Šlakinio cemento gamybos metu yra sunaudojama mažiau energijos ir į aplinką yra išmetamas mažesnis kiekis CO_2 [116]. Ištirta [117], kad šlako priedas keičia įprastinio portlandcemenčio hidratacijos kinetiką ir lemia mechaninių savybių kitimą. Be to, šlakas gali sąlygoti ankstyvą betono sutrūkinėjimą esant tam tikrom apibrėžtom sąlygoms ir kelti grėsmę jo ilgaamžiškumui bei struktūros funkcionalumui, todėl svarbu suprasti ir kiekybiškai įvertinti šlakinio cemento hidrataciją.

Šlakinio cemento hidratacijos procesas, kaip ir įprastinio portlandcemenčio, yra apibūdinamas pradinės reakcijos, indukcinio, pagreitėjimo ir sulėtėjimo periodais [118]. Pirminė reakcija apibūdinama intensyviu šilumos išsiskyrimu, susijusiu su mineralų tirpimu. Po to hidratacijos reakcijos šilumos srautas sumažėja ir prasideda indukcinis periodas, kurio metu reakcijos nevyksta. Pažymėtina, kad indukcinis periodas CEM III/B (šlakas sudaro 66–80 %) tipo bandiniuose tęsiasi ilgiau nei cemento. Nepaisant to, aplink cemento grūdelių išorinį paviršių yra susidaręs kalcio hidrosilikato gelio sluoksnis ir kalcio jonų koncentracija palaipsniui didėja. Pasibaigus pirminės reakcijos periodui yra inicijuojamas sistemos kietėjimas ir dėl to yra fiksuojama pagreitėjimo periodo pradžia. Šis periodas prasideda tuomet, kai Ca^{2+} ir OH^- jonų koncentracija tirpale tampa kritinė. Esant tirpalo persotinimui minėtais

jonais, prasideda portlandito nusodinimas ir naujų hidratacijos produktų (CSH, etringitas) susidarymas. Šis procesas baigiasi pasiekus antrąjį šilumos išsiskyrimo maksimumą, kuris šlakinio cemento bandinyje yra fiksuojamas žymiai vėliau nei įprastinio cemento bandinyje.

Mokslininkai pažymi, kad pagrindiniai šlakinio cemento hidratacijos produktai yra CSH, CH, hidrotalcitas, etringitas ir AFm (tetrakalcio aliumohidratas ir stratlingitas), tačiau galutinė hidratacijos produktų sudėtis priklauso nuo šlako sudėties, naudoto aktyvatoriaus ir pH aplinkos, kurioje vykdomas bandinių kietėjimas [78, 81, 119]. Nustatyta [120], kad pagrindinis hidratacijos produktas yra CSH, kurio kiekis didėja, didėjant šlako priedo kiekiui cemente, tačiau didėjant šlako priedo kiekiui kartu yra didinamas A/S santykis ir sąlygojamas mažesnio C/S santykio kalcio hidrosilikato susidarymas. Hidrotalcito, hidrogranatų ir etringito susidaręs kiekis atitinkamai priklauso nuo M, F ir S kiekio šlake. Šlake esantis Al_2O_3 pirmiausia sąveikauja su prieš tai minėtais magnio, geležies ir sieros oksidais, dėl to susidaro hidrotalcitas, hidrogranatai ir etringitas. Likęs aliuminio oksidas pakeičia SiO_2 kalcio hidrosilikato struktūroje. Kai šlake yra Al_2O_3 perteklius ir CSH visiškai pakeičiamas CAH, likęs laisvas Al_2O_3 sudaro C_4AH_{13} ir/arba C_2ASH_8 . Šių fazių susidarymas yra labiau tikėtinas tada, kai šlake yra didelis kiekis Al_2O_3 ir mažai MgO. Be to, šlako kiekis sudėtiniuose cementuose turi įtakos hidratacijos šilumos kiekio išsiskyrimui. H. Binici ir kt. [121] teigia, kad sudėtiniuose cementuose išsiskyrusios šilumos kiekis mažėja, didėjant šlako kiekiui dėl pasireiškusio praskiedimo efekto, tačiau šilumos išsiskyrimas didėja, didėjant šlako dalelių smulkumui, nes aukštakrosnių šlako aktyvumas priklauso nuo dalelių dydžio. Dalelės, kurių dydis yra didesnis nei 20 μm , reaguoja labai lėtai, tačiau dalelės, kurios yra mažesnės nei 2 μm , pasižymi dideliu reakcingumu ir sudėtiniuose cementuose ar šarmais aktyvuotose sistemose visiškai sureaguoja per 24 h [76]. Pažymėtina, kad CSH gelis susidaręs šarmais aktyvuoto šlako hidratacijos metu yra didesnio poringumo nei susiformavęs cemento hidratacijos metu. Be to, šarmais aktyvuoto šlako hidratacijos procesui reikalingos didesnės vandens sąnaudos nei portlandcemenčio. Nors šarmais aktyvuoto šlako tešlos mikrostruktūra yra smulkesnė nei cemento tešlos, tačiau esant prisotinimo būsenai, šarmais aktyvuoto šlako bandiniai pasižymi žymiai didesniu susitraukimu, ir tai reikalauja ypatingo dėmesio ieškant pritaikymo galimybių.

1.5. Cemento akmens atsparumas cheminiam poveikiui

1.5.1. Šarminė korozija

Cheminė reakcija tarp šarmų ir užpildų, vykstanti skiedinyje ar betone, yra vadinama šarminė betono korozija. Esant tam tikroms sąlygoms, šios reakcijos vyksmas gali sukelti žalingą betono ar skiedinio plėtimąsi. Yra dviejų pagrindinių tipų šarmų ir užpildų reakcijos: šarmų ir silicio dioksido bei šarmų ir karbonatų reakcijos [122].

Šarmų ir silicio dioksido reakcijos [123] poveikis skiedinio ar betono struktūros destrukcijai paprastai gali turėti tokius bendrus vizualaus vertinimo požymius: a) pleišėjimas; b) išsiplėtimas, sukeliantis deformacijas, santykinus

pailgėjimus ar tūrio pokyčius; c) lokalus betono sutrupėjimas; d) konstrukcijų jungčių sandarinimo medžiagų išspaudimas; e) paviršiaus suskilinėjimas; f) paviršiaus spalvos pokytis; g) gelio apnašos.

Šarmų ir silicio dioksido reakcija betone vyksta tarp šarmų, esančių skystoje porų terpėje cementiniame akmenyje, ir tam tikrų silicio mineralų formų užpilde. Reakcijos eigoje susiformuoja šarminis silicio gelis, kuris gali sukelti plėtrą ir kartu pažeisti betono struktūrą [124]:

1. Šarmai + Aktyvus $\text{SiO}_2 \rightarrow$ Gelinis reakcijos produktas

2. Gelinis reakcijos produktas + Drėgmė \rightarrow Plėtimasis

Šarminiai oksidai (Na_2O ir K_2O) į cementą patenka iš gamybai naudojamų žaliavų, daugiausia iš molio bei į gamybos procesą pakartotinai grąžinant sugaudytas iš krosnies išlekiančias dulkes [125]. Ruošiant betono mišinį, į tirpalą patekę Na^+ ir K^+ jonai su OH^- sudaro stiprius NaOH ir KOH šarmus. Jie reaguoja su rūgščiomis, dažniausiai amorfinėmis bei mikrokristalinėmis užpildų dalelėmis, kuriose vyrauja SiO_2 bei su dolomitizuota klintimi ar dolomitu, ypač jeigu jie turi molingų priemaišų. Šarmai skystoje porų terpėje gali susidaryti ne tik dėl cemento hidratacijos, bet ir patekti su naudojamais užpildais. Teigiama [122], kad NaOH (KOH) adsorbuojasi ant reaktyviojo užpildo silanolinių grupių (Si-OH), t. y. veikiant hidroksilo jonams, užpildo paviršiuje yra suardomi siloksaniniai ryšiai (Si-O-Si), dėl to prasideda SiO_2 tirpimas. Atliktas reaktyvių užpildų paviršinių sluoksnių struktūros pokyčių įvertinimas leidžia teigti, kad būtent vidinių siloksaninių ryšių suirimo ir jų struktūros suardymo procesas yra pagrindinė betono plėtimosi priežastimi. Žalinga šarmų kiekio riba portlandcementeje, skaičiuojant Na_2O ekvivalentu, yra 0,8 %. Šlakiniame cemente, kuriame malto aukštakrosnių šlako yra ne mažiau kaip 65 %, ribinis šarmų kiekis gali siekti 2 %. Pucolaninių priedų kiekis, naudojant juos kartu su padidinto šarmingumo cementu, turi būti nustatomas kiekvienu konkrečiu atveju [125].

Teigiama, kad smulkiadispersiai pucolaniniai priedai gali būti naudojami betono šarminės korozijos prevencijai, nes amorfinio SiO_2 ir šarmų reakcijos produktai sudaro ne tik pusiau laidžias membranas aplink aktyvaus užpildo grūdelius, bet ir lieka grūdelius supančioje terpėje, sudarydami atsvarą osmosiniam slėgiui celėje. Paprastai pucolaninių medžiagų priedas sumažina Ca(OH)_2 kiekį cementinėje tešloje ir dėl pucolaninės reakcijos metu susidariusio didesnio CSH gelio kiekio pagerina betono pralaidumą [126]. Šarminių metalų hidroksidai, esantys betono porų tirpale, reaguoja su užpilduose esančiu amorfiniu ar mažai kristalinio SiO_2 fazėmis sąlygodami gelio susiformavimą. Šis gelis sugeria vandenį ir plečiasi [127]. Betonai yra porėtos struktūros dariniai, todėl susidaręs šarminis silikatas (pagal reologiją skystos fazės) lėtai difunduoja į poras ir dėl jau esančių struktūros įtrūkimų netenka plėtimosi slėgio. Dėl vėliau vykstančios difundavusio šarminio silikato reakcijos su Ca^{2+} jonais, slėgis vėl gali padidėti [128]. Siekiant, kad papildomai cemento hidratacijos metu susidaręs Ca(OH)_2 nenusodintų SiO_2 gelio ir vėl nesukeltų osmosinio slėgio, betone turi būti pakankamas aktyviojo SiO_2 kiekis [125]. Taigi, esant pucolaniniams priedams ir itin šarminei aplinkai, abi – pucolaninė bei šarmų ir dispersiško aktyvaus SiO_2 – reakcijos gali vykti kartu. Šių reakcijų metu surišami šarmų katijonai ir sumažinamas betono porų pralaidumas skysčiams. Be to,

sumažinus ekvivalentinį šarminių metalų oksidų kiekį maišytuose cementuose yra padidinamas betono ilgaamžiškumas šarmų ir silicio dioksido reakcijos atžvilgiu [126].

Šarmų ir silicio dioksido reakcijos aktyvumas gali būti kontroliuojamas naudojant tam tikrus mineralinius priedus [124]. Teigiama, kad mikrosilikos, lakiųjų pelenų ir malto granuliuoto aukštakrosnių šlako priedas gali žymiai sumažinti šarmų ir silicio dioksido reaktyvumą. Ištirta [129], kad 20–30 % mažą CaO kiekį turinčių lakiųjų pelenų (F klasės) priedo poveikis šarmų ir silicio dioksido reakcijos vyksmui betonuose pasireiškia šarminių metalų hidroksido koncentracijos sumažinimu porų tirpale. Didelį CaO kiekį turintys lakieji pelenai (C klasės) yra mažiau efektyvūs ir žalingą plėtimąsi gali sumažinti iki 70 % [124].

Siekiant slopinti žalingą betono plėtimąsi, reikia pridėti daugiau lakiųjų pelenų [129]:

- didėjant kalcio oksido ir šarmų kiekiui lakiuosiuose pelenuose;
- mažėjant silicio dioksido kiekiui lakiuosiuose pelenuose;
- didėjant užpildo reaktyvumui;
- didėjant šarmų iš portlandcemenčio (ir kitų betono komponentų) kiekiui;
- didėjant šarmų kiekiui betono eksploatacijos aplinkoje.

Tyrimų rezultatai rodo [129], kad betono plėtimąsi efektyviai galima kontroliuoti 25 % cemento pakeitus daugeliu rūšių lakiųjų pelenų, kurių sudėtyje yra mažas ar vidutinis CaO ir šarmų kiekis ($< 20\%$ CaO ir $< 4\%$ $\text{Na}_2\text{O}_{\text{ekv}}$). Betonuose naudojant $\geq 50\%$ lakiųjų pelenų priedą išlieka maža betono plėtimosi tikimybė dėl šarmų ir silicio dioksido reakcijos vyksmo. Tačiau rekomenduojama atlikti eksperimentinius tyrimus, kai yra naudojami lakieji pelenai su dideliu CaO kiekiu. Didelį kiekį šarmų ir didelį kiekį CaO turintys C klasės lakieji pelenai ($> 20\%$ CaO) pasižymi mažesniu efektyvumu ir betono plėtimasis vėlesniais metais gali didėti. Didelį šarmų kiekį turinčių lakiųjų pelenų ($> 5\%$ $\text{Na}_2\text{O}_{\text{ekv}}$) rekomenduojama nenaudoti kartu su aktyviais užpildais. Tyrimai parodė [130], kad biokuro lakiųjų pelenų, kaip puolaninio priedo, panaudojimas turi teigiamos įtakos mažinant betono bandinių plėtimąsi dėl šarmų ir silicio dioksido reakcijos poveikio.

1.5.2. Sulfatinė korozija

Sulfatų poveikis betonui pasireiškia gausa fizikinių ir cheminių reakcijų, kurios vyksta tarp sulfatų ir cemento kietėjimo metu susidariusių hidratų [131]. Cheminių reakcijų metu yra sąlygojamas antrinio gipso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), antrinio etringito ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$), taumasito ($\text{CaSiO}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$), brusito ($\text{Mg}(\text{OH})_2$), MSH ($3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ir silicio dioksido gelio ($\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) susidarymas [132]. Šių reakcijos produktų susidarymas sąlygoja aukšto slėgio atsiradimą, kuris ardo cemento akmens struktūrą ir mažina gaminių stiprį gniuždant. Išskiriami trys pagrindiniai veiksniai, turintys įtakos betono atsparumui rūgščių poveikiui [132]: pralaidumas skysčiams (nusakantis, kiek ir kokių rūgščių gali prasiskverbti į betoną), šarmingumas ir cemento tešlos cheminė sudėtis.

Priklausomai nuo SO_4^{2-} jonų šaltinio yra išskiriamos išorinė ir vidinė sulfatinė korozija [133, 134]. Išorinis sulfatų poveikis cementiniuose kompozituose gali

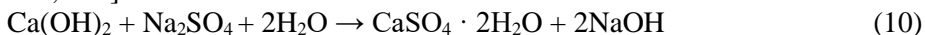
pasireikšti įvairia forma priklausomai nuo sulfatų koncentracijos, betono sudėties, sulfatų šaltinio ir jų rūšies. Išskiriamos šios dvi išorinio sulfatų poveikio pasireiškimo formos:

I. Sulfatų poveikis (pvz., $MgSO_4$) susijęs su brusito susidarymu ir dekalifikacija (chemiškai surištų Ca^{2+} jonų išplovimas);

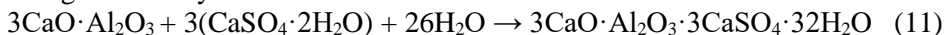
Nustatyta [133], kad esant mažai $MgSO_4$ koncentracijai, magnio sulfato poveikio betonui metu susidaro gipsas ir etringitas. Tačiau, jei sulfato koncentracija siekia 0,75 %, pirmiausia vyksta brusito susidarymas ir dekalifikacija. Magnio sulfatas yra labiau koroduojantis agentas negu natrio sulfatas, nes jis sąlygoja tiek cementinės tešlos plėtimąsi, tiek CSH fazės dekalifikaciją. Brusitas nusėda ant betono paviršiaus. Sumažėjus kalcio hidroksido kiekiui yra sumažinama porų tirpalo pH ir dėl to prasideda kalio hidrosilikatų struktūros irimas [124].

II. Sulfatų poveikis (pvz., Na_2SO_4) susijęs su gipso ir etringito susidarymu.

Šarminių metalų sulfatai (Na_2SO_4 , K_2SO_4) reaguodami su sukietėjusios cemento tešlos nehidratuotomis dalelėmis sąlygoja gipso ir etringito susidarymą, kuris lemia betono plėtimąsi ir mikro įtrūkimų susidarymą [133]. Procesas yra inicijuojamas reakcijos, vykstančios tarp natrio sulfato ir kalcio hidroksido [124, 133, 134]:



Porų sienelėse esantis kalcio hidroksidas ištirpsta ir reaguoja su natrio sulfatu, eančiu supančiame tirpale, dėl to susidaro gipsas ir natrio hidroksidas. Daroma prielaida, kad šios reakcijos metu susidarę tūrio skirtumai tarp gipso ir reakcijos dalyvio $Ca(OH)_2$ „prisitaiko“ prie skiedinio poringumo bei atsiradusios papildomos erdvės ištirpus $Ca(OH)_2$. Taigi, betono plėtimasis nevyksta [126]. Naujai susidaręs gipsas vėliau gali reaguoti su aliuminio jonų turinčiais junginiais, nehidratavusiu trikalčio aliuminatu (C_3A) ar kalcio sulfoaluminato hidratu (monosulfatu), sudarant etringitą [124, 133, 134]. Traktuojama, kad C_3A kristalai yra pirminis šaltinis etringito susidarymui:



Remiantis literatūros duomenimis, ši reakcija (11 lygtis) vyksta topochemiškai, t. y. etringitas formuojasi tiesiogiai ant C_3A kristalų paviršiaus [133]. Tada, kai reakcijos produkto (etringito) molinis tūris yra žymiai didesnis negu reakcijoje dalyvaujančių junginių (C_3A ir gipso), gali susidaryti didelis kristalizacijos slėgis, jei esamose porose nėra pakankamai vietos vykti etringito kristalų augimui. Svarbu pažymėti, kad cemento tešloje gali būti monosulfohidroaluminato $C_4A\bar{S}H_{12}$ ar tetrakalcio aliuminio hidrato C_4AH_{13} , tačiau, kai minėti junginiai yra veikiami migruojančių sulfatų (gipso formoje), jie sudaro etringitą.

Teigiama [135], kad gipsas yra vienas pagrindinių produktų, susidarantių sulfatų poveikio metu. Sąlygos, būtinos gipso susidarymui, yra apibrėžtos. Pažymima, kad tirpalo pH < 12,6 yra palanki gipso susidarymui $CaO-SO_3-Na_2O-H_2O$ sistemoje ir yra skatinamas gipso kristalų augimas. E. Roziefe ir kiti autoriai nustatė [136], kad skiediniuose, įmerktuose į mažos koncentracijos sulfato tirpalą (15 mmol/l), ir esant tirpalo pH=7, susidaro dideli kiekiai gipso. Pasak kitų mokslininkų [137], gipsas visada užpildo įtrūkimus, esančius lygiagrečiai bandinio paviršiui, tačiau jo formavimasis sukelia ištrupėjimą.

Mokslininkai pažymi [138], kad antrinis etringitas, kaip ir gipsas, pasižymi plėtimosi ir ardymo poveikiu, kai kiti autoriai [139] teigia, kad gipso poveikis yra ribotas ir dominuoja etringito sukeliamas žalingas plėtimasis. Nustatyta [133], kad etringitas susidaro kapiliarinėse porose ir užima < 50 % viso poringumo, tačiau jis nesusidaro gelio porose. Jonų migracija paprastai per kapiliarines poras vyksta difuzijos būdu.

Mokslininkai teigia [140], kad šarmų ir kalcio hidroksido išsiplovimas iš cementinės tešlos atpalaiduojant Ca^{2+} ir OH^- jonus vyksta tam, kad sulfatai nepatektų į betono vidų. Dėl to sumažėjęs porose esančio tirpalo pH lemia kalcio hidrosilikatų dekalifikaciją bei palaiptnui mažėjančią C/S santykį. Tirpalas, kurio $\text{pH} < 10,7$, taip pat sukelia etringito struktūros irimą ir gipso atsiradimą. Taigi, dėl portlandito ir tirpių šarmų išsiplovimo didėja struktūros poringumas, dėl to cemento akmuo minkštėja ir netenka stiprumo. Išsiplovimo laipsnis ir kinetika priklauso nuo supančio tirpalo, tirpalo pH ir temperatūros, sulfatų šaltinio, tešlos V/C santykio ir naudojamų mineralinių priedų [136]. Atsparumą sulfatų poveikiui galima pasiekti sumažinus V/C santykį ir naudojant cementą su ribotu trikalčio aliuminato kiekiu [124, 126].

Nustatyta [141], kad pakeitus dalį cemento maltu granuliuotu aukštakrosnių šlaku, lakiais pelenais ar mikrosilika, efektyviai padidinamas betono atsparumas sulfatų poveikiui. Priedų įmaišymas į portlandcementį sumažina plėtimosi slėgį dėka praskiedimo efekto ir pucolaninės reakcijos. Praskiedimo būdu sumažinus C_3A kiekį, sumažėja etringito susidarymo tikimybė, o cemento tešlos struktūros tankėjimas dėl pucolaninės reakcijos vyksmo stabdo žalingų jonų prasiskverbimą į betoną. Mokslininkai teigia [132], kad skiedinio ar betono bandiniai, suformuoti iš kompozicinio portlandcemenčio CEM II A-M 42,5 N (80 % portlandcemenčio klinkeris ir iki 20 % šlako ir silikatinių lakiųjų pelenų priedo), yra atsparūs 10 % Na_2SO_4 poveikiui. Pagal BS EN 197-1:2011 standartą yra leidžiama naudoti šlaką ar kitus pucolaninius priedus, kai minimalus jų kiekis, atitinkamai, yra 66 % ir 21 % [131].

Daugybė atliktų tyrimų parodė [129], kad naudojant tam tikrą kiekį mažai CaO turinčių lakiųjų pelenų galima padidinti betono atsparumą cheminiam poveikiui, kai betonas yra veikiamas dirvožemyje ir požeminiuose vandenyse esančiais sulfatais.

Nustatyta, kad teigiamas lakiųjų pelenų poveikis pasireiškia dėl šių priežasčių [142]:

- lakiųjų pelenų pucolaninis aktyvumas sąlygoja kalcio hidroksido, kurios susidaro portlandcemenčio hidratacijos metu, surišimą. Jų sąveikos metu susidaro cementinių / rišamųjų savybių turintys junginiai ir tokiu būdu $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nebedalyvauja reakcijoje su sulfatais bei nevyksta gipso susiformavimas;
- cementinių junginių susidarymas lakiųjų pelenų ir $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sąveikos metu blokuoja atvirus kanalus ir kapiliarines poras, todėl betonas tampa nelaidus sulfatams, dėl to sulfatai negali sąveikauti su cemento tešloje esančiais aluminatais, ko pasekmė – nevyksta etringito susidarymas.

Pažymėtina, kad didėjant CaO kiekiui ir / arba mažėjant Fe_2O_3 kiekiui lakiuosiuose pelenuose, betono atsparumas sulfatų poveikiui mažėja [129, 131, 142].

Aukštos kokybės lakieji pelenai gerokai sumažina vandens sąnaudas normaliai tirštai cemento tešlai gauti, o mažėjantis V/C santykis sąlygoja žymiai didesnę betono atsparumą sulfatų poveikiui (sulfatinė korozija) [142].

Kaip atskiras šios korozijos tipas yra išskiriama žematemperatūrinė sulfatinė korozija, kurios metu dėl sulfatų (esančių išorinėje aplinkoje) sąveikos su kalcio hidrosilikatais susidaro taumasitas [131]. Minėtas junginys nepasižymi rišamosiomis savybėmis ir dažniausiai susidaro esant žemai temperatūrai (< 15 °C) [143, 144]. Šio poveikio metu kalcio ir silicio junginiai kartu reaguoja su sulfatais ir karbonatais [124, 131]:



Taumasitas gali susidaryti topochemiškai iš etringito, vykstant jame esančių Si grupės anijonų $[\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}]$, ir Al grupės anijonų pakeitimui $[\text{CO}_3 + \text{SO}_4^{2-}]$ arba tiesiog iš tirpalo. Jo išsikristalinimo vieta priklauso nuo to, ar sąveikoje dalyvauja sulfatai ir karbonatai, ir, ar visas aliuminis buvo surištas etringito susidarymo metu [145]. Pažymėtina [132], kad taumasito susidarymas dėl CSH struktūros suardymo sąlygoja gaminių stiprumo sumažėjimą.

Aptariant literatūros duomenis galima pastebėti, kad pastaruojų metu vis didesnis dėmesys yra skiriamas aplinkosaugai ir atsinaujinančių energijos šaltinių panaudojimui bei jų įvairovės didinimui. Vienas tų šaltinių yra biokuras, kadangi jo panaudojimas yra mažesnis negu augimo tempas, biokuras galėtų būti potencialiai naudojamas šilumos ir elektros energijai gauti į aplinką išskiriant mažesnę kiekį CO_2 negu kuru naudojant anglį. Daugelis tyrėjų teigia, kad biokuro pelenai, kuriuose gausu amorfinio SiO_2 , gali būti naudojami kaip mineralinis priedas ir / arba aktyvatorius / rišiklis cemento gamyboje ir / arba betonuose kaip alternatyva dažniausiai naudojamoms rišamųjų savybių turinčioms medžiagoms. Svarbu pažymėti, kad cemento akmens struktūrai ir stipruminėms savybėms įtakos turi naudojamų lakiųjų pelenų cheminė sudėtis, kokybė, kristališkumas ir poringumas, t. y. savybės, kurios savo ruožtu priklauso nuo biokuro rūšies ir jo deginimo technologijos. Taigi, kiekvienu pelenų panaudojimo išsamiosiose medžiagose atveju yra būtinas išsamus pelenų savybių ir pritaikymo galimybių tyrimas.

Mokslininkai taip pat daug dėmesio skiria granuliuoto aukštakrosnių šlako tyrimams bei jų poveikio cementinio akmens savybių ir šlakinio cemento hidratacijos ypatumų įvertinimui. Šios technogeninės atliekos panaudojimas šlakinio cemento gamyboje sąlygoja mažesnes energijos sąnaudas ir CO_2 emisiją į aplinką, o šlako priedas efektyviai padidina betono atsparumą sulfatų poveikiui. Granuliuotas aukštakrosnių šlakas yra latentinė hidraulinė medžiaga, kurios reakcingumą galima padidinti ją malant ar veikiant aktyvatoriais, pavyzdžiui, šarmais.

Biokuro lakiųjų pelenų sudėtyje gausu šarminių oksidų, todėl manoma, kad šių pelenų priedas šlakiniam cemente galėtų destabilizuoti šlake esančią stiklo fazę hidratacijos metu be papildomo šlako aktyvavimo cheminiais reagentais. Informacijos apie kompleksinį granuliuoto aukštakrosnių šlako ir biokuro lakiųjų pelenų panaudojimą maišytuose / sudėtinuose cementuose ir jų tarpusavio sąveiką

bei sinergetinį poveikį cemento hidratacijos eigai ar cemento akmens stiprumui yra labai mažai. Tik keletas autorių pažymi, kad šarmais aktyvuoti pelenai ir šlakas turi kompleksinį poveikį cemento akmens stipriui gniuždant. Taigi, granuliuoto aukštakrosnių šlako ir biokuro lakiųjų pelenų panaudojimas kartu rišamosiose medžiagose leistų praplėsti jų panaudojimo galimybes ir sumažinti aplinkos taršą.

2. NAUDOTOS MEDŽIAGOS IR TYRIMŲ METODIKA

2.1. Naudotos medžiagos

Biokuro lakieji pelenai. Tyrimams naudoti elektrostatiniuose filtruose nusodinti biokuro lakieji pelenai ($S_{\text{pav}}=310 \text{ m}^2/\text{kg}$), susidarę deginant medienos drožles. Lakieji pelenai kas savaitę buvo imami iš dviejų biokuro deginimo katilinių, kuriose naudojami ardyniniai katilai. Vieną ėminį sudaro 24 porcijos, surinktos per 8 valandas. Reprezentatyvūs mėginiai analizei paruošti ketvirčiavimo metodu (EN 196-2, EN 196-7 [146, 147]). Jų cheminė sudėtis pateikta 2.1 lentelėje. Žaliava džiovinta 24 h 100 °C temperatūroje iki pastovios masės (medžiagos drėgnis 0,2 %) ir malta laboratoriniu planetariniu diskiniu malūnu Fritsch Pulverisette 9 120 s esant 600 aps/min greičiui iki pasiekta savitojo paviršiaus ploto vertė 430 m²/kg.

Granuliuotas aukštakrosnių šlakas (AB „Akmenės cementas“, kilmės šalis – Ukraina). Žaliava džiovinta 24 h 100 °C temperatūroje iki pastovios masės ir laboratoriniame rutuliniame malūne malta 8 h esant 50 aps/min greičiui iki pasiekta savitojo paviršiaus ploto vertė 350 m²/kg. Šlako cheminė sudėtis pateikta 2.1 lentelėje.

Portlandcementis CEM I 42,5 R (AB „Akmenės cementas“). Portlandcemenčio cheminė sudėtis pateikta 2.1 lentelėje. Savitojo paviršiaus plotas $S_{\text{pav}}=350 \text{ m}^2/\text{kg}$. Klinkerio mineralinė sudėtis: 3CaO·SiO₂, 52,97 %; 2CaO·SiO₂, 19,61 %; 3CaO·Al₂O₃, 9,16 %; 4CaO·Al₂O₃·Fe₂O₃, 9,74 %; CaSO₄·2H₂O, 5,37 %.

Reaktyvus silicio maltas žvirgždas. Žvirgždo sudėtyje yra opalinio SiO₂, atitinka standarto ASTM C1260 – 07 reaktyvumo reikalavimus [148].

Kiti grynai cheminiai reagentai (CaO, HCl, NaOH, Na₂SO₄, trilonas B, acetonas ir kt.).

2.1 lentelė. Žaliavų oksidinė sudėtis

Komponento kiekis, masės %	Žaliava	Biokuro lakieji pelenai *	Portlandcementis	Granuliuotas aukštakrosnių šlakas
SiO ₂		45,08	19,52	36,3
Al ₂ O ₃		2,98	5,03	5,67
Fe ₂ O ₃		1,37	3,05	1,22
CaO		16,58	61,39	43,4
MgO		1,90	3,93	4,66
K ₂ O		4,47	1,06	0,52
Na ₂ O		0,37	0,12	0,65
MnO		0,56	-	-
SO ₃		2,26	2,5	1,56
P ₂ O ₅		2,07	-	0,34
TiO ₂		0,2	-	0,24
ZnO		0,12	-	-
BaO		0,10	-	-
Kaitinimo nuostoliai, %		8,89	3,4	5,44
*neperskaiciuota į 100 %				

2.2. Tyrimų metodika

Cemento–biokuro lakiųjų pelenų akmens tyrimas. Bandiniai ($30 \times 30 \times 30$ mm) suformuoti užmaišant vandeniu portlandcementį ar jo mišinius su 5, 15 ir 25 % biokuro lakiaisiais pelenais (nemalti ir malti), kai vandens ir rišamosios medžiagos santykis V/C (0,265–0,285) atitinka standarto LST EN 196-3:2005 [149] keliamus reikalavimus normaliai tešlai gauti. Pirmąją parą visi bandiniai kietinti formose virš vandens, po to perkelti į sandarius indus su distiliuotu vandeniu ir išlaikyti 2, 27, 89 ir 179 paras 20 ± 1 °C temperatūroje.

Dalis portlandcemenčio su 5, 15 ir 25 % maltų biokuro lakiųjų pelenų priedu 28 paras vandenyje kietintų bandinių buvo perkelti į 5 % Na₂SO₄ tirpalą ir jame išlaikyti 3, 6 ir 9 mėn.

Cemento–granuliuoto aukštakrosnių šlako–biokuro lakių pelenų akmens tyrimas. Kontrolinis šlakinio cemento (CEM III/A) bandinys ($30 \times 30 \times 30$ mm) buvo paruoštas iš 60 % malto aukštakrosnių šlako ir 40 % portlandcemenčio mišinio, atitinkančio LST EN 197–1:2011 [150] standarto keliamus reikalavimus. Vienuose mišiniuose aukštakrosnių šlako dalis nekito ir sudarė 60 % mišinio, o dalis portlandcemenčio buvo pakeista 5, 10, 15, 20, 25 ir 30 % maltais biokuro lakiaisiais pelenais. Kituose mišiniuose portlandcemenčio dalis nekito ir sudarė 40 %, o 10, 20 ir 30 % granuliuoto aukštakrosnių šlako buvo pakeista maltais biokuro lakiaisiais pelenais. Iš minėtų sudėčių šlakinio cemento normaliai tirštos tešlos (V/C = 0,25–0,27, LST EN 196-3:2005 [149]) suformuoti bandiniai pirmąją parą kietinti formose virš vandens, po to perkelti į sandarius indus su distiliuotu vandeniu ir išlaikyti 2, 27, 89 ir 179 paras 20 ± 1 °C temperatūroje.

Hidratacijos sustabdymas. Po atitinkamos įvairios sudėties cemento akmens bandinių ($30 \times 30 \times 30$ mm) kietėjimo trukmės presu *Form+Test Mega 10-400-50* nustatytas stipris gniuždant (gniuždymo greitis – 1,5 mm/s; tikslumas $\pm 0,5$ %). Po to bandiniai sutrupinti ir sumalti laboratoriniame planetariniame diskiniame malūne *Fritsch Pulverisette 9* (40 s, 850 aps/min). Hidratacijos procesas sustabdytas acetonu, bandiniai džiovinti 24 h 65 ± 5 °C temperatūroje ir po to persijoti per 80 μm sietą.

Cemento–biokuro lakiųjų pelenų akmens atsparumo šarminiai korozijai tyrimas. Pagreitintam šarmų–silicio dioksido reakcijos testui [151] atlikti buvo naudoti iki 0,125 mm dalelių dydžio reaktyvaus silicinio malto žvirgždo užpildai. Rišamosios medžiagos ir užpildo santykis 1:3, rišamosios medžiagos dalis pakeista 5, 15, ir 25 % maltais biokuro lakiaisiais pelenais, o vandens ir rišamosios medžiagos santykis V/C=0,5. Iš skiedinio suformuoti bandiniai ($40 \times 40 \times 160$ mm) pirmąją parą kietinti formose virš vandens, po to perkelti į indus su 1M NaOH ir laikyti 80 ± 1 °C temperatūroje. Bandinių masės ir ilgio pokytis matuotas periodiškai iki 13 dienų išlaikymo NaOH tirpale. Bandinių ilgio pokytis nustatytas matavimo prietaisu *Testing GmbH* (tikslumas 0,001 mm).

Stiprio gniuždant nustatymas pagal LST EN 196-1:2005 [152]. Prizmės formos $40 \times 40 \times 160$ mm dydžio bandiniai suformuoti iš plastiško skiedinio, kurį sudaro rišamoji medžiaga ir smėlis, sumaišytas santykiu 1:3, o vandens ir rišamosios

medžiagos santykis $V/C=0,5$. Kituose bandiniuose išamosios medžiagos dalis pakeista 5, 15, ir 25 % maltais biokuro lakiisiais pelenais. Pirmąją parą bandiniai kietinti formose virš vandens, po to perkelti į sandarius indus su distiliuotu vandeniu ir išlaikyti 2, 27 paras bei 3 mėnesius 20 ± 1 °C temperatūroje. Bandinių stipris gniuždant nustatytas presu *Form+Test Mega 10-400-50*. Bandinių gniuždymo greitis – 1,5 mm/s, tikslumas $\pm 0,5$ %.

Kaitinimo nuostoliai. Kaitinimo nuostoliai apskaičiuoti iškaitinus medžiagas 1000 ± 5 °C temperatūroje iki pastovios masės.

Sietinė analizė. Sietinė analizė atlikta naudojant *Sonic Sifter L3P* sijotuvą su 700, 600, 425, 212, 106, 80 μm dydžio sietų rinkiniu. Bandinio masė 3 g, sijojimo trukmė 5 min, virpesių dažnio amplitudė – 1,0.

Dalelių pasiskirstymas pagal skersmenį. Naudotų medžiagų dalelių dydis ir pasiskirstymas nustatytas lazeriniu granulometru *CILAS 1090 LD* 0,1–500 μm intervale. Kietos dalelės disperguotos suspausto oro (2500 mbar) srautu, o dalelių kiekis oro sraute 12–15 %. Matavimo trukmė – 15 s.

Savitajo paviršiaus ploto nustatymas. Naudotų medžiagų savitasis paviršiaus plotas nustatytas automatinio *Elektronischer Luftdurchlässigkeitsprüfer Bleino* prietaisu (Testing Bluhm & Feuerherdt GmbH, Vokietija).

Pucolaninis aktyvumas. Tiriamosios medžiagos pucolaninis aktyvumas nustatytas pagreitintu Chapelle metodu [125]. 1 g medžiagos subertas į cilindrą su ~ 4–6 mm skersmens stiklo karoliukų įkrova (apie 40 g) ir užpiltas 10 ml distiliuoto vandens. Po 5 min trukmės indo turinio maišymo sukamaisiais judesiais įpilta 500 ml kalkių pieno (1,2 g CaO/l). Sandariai uždarytas ir 1 min purtytas indas įdėtas į 45 °C temperatūros įšildytą termostatinę spintelę 72 h. Lygiagrečiai buvo paruoštas kontrolinis indas be tiriamosios medžiagos, kuris vertinamas kaip atskaitos taškas. Po 3 parų indas išimtas, gerai supurtytas ir padėtas ant stalo 4 h, kad atvėstų ir nusėstų nuosėdos. Po to pipete paimta 50 ml skaidraus skysčio ir titruota 0,05 N HCl tirpalu, įlašinus 2–3 lašus metilo raudos indikatoriaus. Titravimo metu nustatytas $\text{Ca}(\text{OH})_2$ tirpalo koncentracijos sumažėjimas ir apskaičiuota, kiek mg CaO sureagavo su 1 g priedo. Likęs tiriamosios medžiagos su kalkių pienu tirpalas (450 ml) supurtytas ir vėl įdėtas 24 h į termostatinę spintelę. Skaičiuojant kiekvieno matavimo duomenis, priimama pataisa, įvertinanti $\text{Ca}(\text{OH})_2$ tirpalo kiekio sumažėjimą. Tyrimas kartotas, kol nustatyta nereikšminga pucolaninio aktyvumo kitimo vertė (7 paros).

Hidraulinis aktyvumas pagal EN 196-5:2005 [153]. Į polietileninį indą su 100 ml $40 \pm 0,5$ °C temperatūros distiliuotu vandeniu suberiama $20 \pm 0,01$ g tiriamo portlandcemenčio. Sandariai uždarytame inde portlandcementis ~ 20 s maišomas sukamais judesiais ir statomas į $40 \pm 0,5$ °C temperatūros termostatą. Po 8 parų suspensija nufiltruojama per Biuchnerio piltuvą, o filtratas sandariai uždaromas ir leidžiama atvėsti iki kambario temperatūros. Hidroksilo jonų kiekiui nustatyti 50 ml filtrato supilama į 250 ml talpos kūginę kolbutę, pridedami 5 lašai metiloranžo indikatoriaus ir titruojama 0,1 mol/l HCl. Titravimas baigiamas, kai geltona tirpalo spalva pasikeičia į oranžinę. Kalcio oksido koncentracijai nustatyti į hidroksilo jonų

nustatymui naudotą tirpalą pridedama 5 ml NaOH tirpalo (filtrato pH≈12,5), 0,1 g mureksido indikatorius ir titruojama 0,03 mol/l tritonu B, kol raudona tirpalo spalva pasikeičia į violetinę. Perkėlus OH⁻ ir CaO koncentracijų reikšmes į grafiką, gaunamas taškas. Portlandcementis atitinka hidrauliškumo reikalavimą, kai grafike taškas yra žemiau kreivės, vaizduojančios CaO prisotinimo koncentraciją.

Laisvųjų kalkių (CaO) nustatymas etilenglikoliniu metodu. 0,3 g tiriamosios medžiagos miltelių suberta į kolbutę. Įpilta 70 ml neutralaus etilenglikolio ir izopropilo spirito mišinio bei įlašinti 2–3 lašai fenolftaleino, ištirpinto izopropilo spirite. Kamščiu užkimšta kolbutė laikyta termostate 70 °C temperatūroje. Laisvasis CaO titruotas 0,2N benzoine rūgštimi, ištirpinta izopropilo spirite. Buvo titruota ir šildyta kolbutė tol, kol nepasirodė per 10 min violetinė spalva. Etilenglikolis tirpina CaO, o izopropilo spiritas sujungia titravimo metu išsiskiriantį vandenį.

Laisvojo CaO kiekis % apskaičiuotas:

$$CaO = \frac{V \cdot T \cdot 100}{m}$$

čia: V – titravimui sunaudotas benzoinės rūgšties kiekis, ml;

T – 0,00803 benzoinės rūgšties titras pagal CaO;

m – tiriamosios medžiagos kiekis, g.

Rentgeno spinduliuotės difrakcinė analizė. Mineralinei sudėčiai nustatyti naudotas difraktometras *D8 Advance* (Bruker'io AXS, Karlsruhe, Vokietija). Naudota CuK_α spinduliuotė ir grafito monochromatorius, detektorius judėjimo žingsnis – 0,02°, intensyvumo matavimo trukmė žingsnyje – 0,5 s, anodinė įtampa U_a=40 kV, srovės stiprumas I=40 mA.

Rentgeno spinduliuotės fluorescencinė analizė. Žaliavų cheminei sudėčiai nustatyti naudotas spektrometras *S4 Explorer*, CuK_α spinduliuotė, anodinė įtampa U_a=20 kV, srovės stiprumas I=5 mA.

Vienalaikė terminė analizė. Vienalaikė terminė analizė (VTA) atlikta Linseis instrument *STA PT1000* (Linseis Messgeraete GmbH, Vokietija) terminiu analizatoriumi, naudojant S tipo termoporą. Temperatūros kėlimo greitis – 15 °C/min, temperatūros intervalas – 30–830 °C, etalonas – tuščias Pt/Rh tiglis, atmosfera krosnyje – oras.

Infraraudonojo spektro molekulinė absorbcinė spektrinė analizė (FT-IR). FT-IR spektrinė analizė atlikta spektrometru *Perkin Elmer FT-IR System*. Analizei naudota vakuuminėje presformoje supresuota tabletė iš 1 mg tiriamos medžiagos, sumaišytos su 200 mg KBr. Tirta infraraudonojo spektro pagrindiniame diapazone nuo 4000 iki 400 cm⁻¹. Matavimo tikslumas ± 0,01 cm⁻¹.

Skenuojamoji elektroninė mikroskopinė analizė (SEM). Tyrimai atlikti mikroskopu *FEI Quanta 200 FEG*. SEM parametrai: didinimas – 1000 kartų, greitinanti įtampa – 15–20 kV, darbinis atstumas tarp bandinio ir paskutinės elektrooptinės linzės briaunos (WD) – 10 mm, detektorius – ETD. Buvo dirbama aukšto vakuumo (HV) režime.

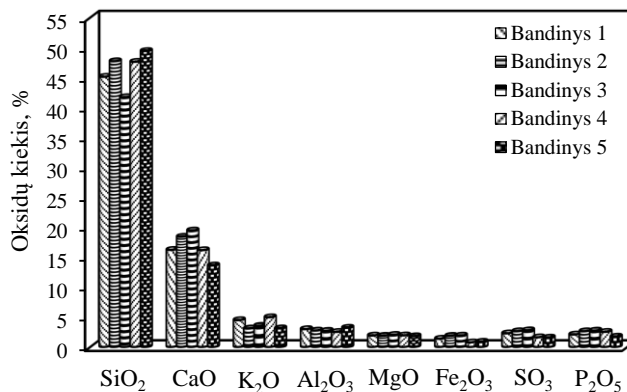
Mikrokalorimetrinė analizė. Bandinių hidratacijos metu išsiskyres savitasis šilumos srautas (W/g) ir kiekis (J/g) išmatuotas *TAM AIR III* aparatu. Eksperimentai vykdyti stiklinėse ampulėse (20 ml), kurios kartu su 3 g sausų medžiagų buvo patalpintos į *TAM AIR III* aparatą. Nustatant izoterminėms sąlygoms $25 \pm 0,1$ °C temperatūroje, į ampulę supiltas 1,5 g distiliuoto vandens ($V/K=0,5$) ir po to gauta suspensija intensyviai maišyta 20 s (maišymo dažnis $2-3$ s⁻¹). Matavimas vykdytas 72 h, matavimų paklaida < 0,03 W/g.

3. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

3.1. Biokuro lakiųjų pelenų įtaka portlandcemenčio hidratacijai

Biokuro lakiųjų pelenų cheminė sudėtis yra svarbi charakteristika norint juos naudoti kaip RM priedą kompozitiniuose cementuose, nes, priklausomai nuo jų cheminės sudėties bei kokybės, kristališkumo ar poringumo, naudojami lakieji pelenai gali skirtingai veikti portlandcemenčio savybes [46]. Žinoma, kad biokuro pelenų kokybinę ir kiekybinę sudėtį lemia ne tik biokuro rūšis, bet ir naudojamas papildomas kuras bei parinkta degimo technologija, o jų aktyvumą – amorfinės fazės dalis ir dalelių smulkumas, todėl siekiant įvertinti tiriamų biokuro lakiųjų pelenų (BLP) sudėtyje esančių elementų pokytį bei granulimetrinę sudėtį, buvo atrinkti penki reprezentatyvūs elektrostatiuose filtruose nusodintų lakiųjų pelenų penki ėminiai.

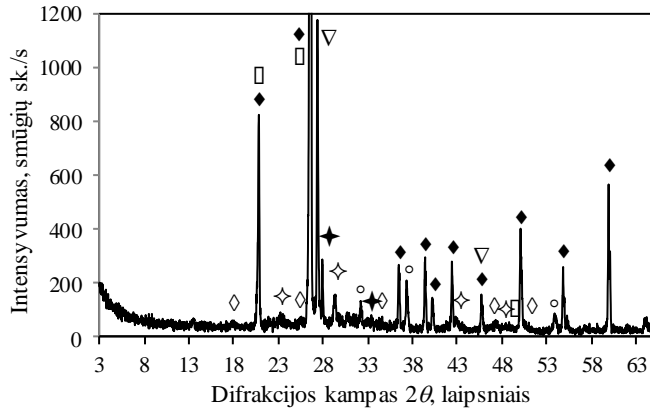
Remiantis rentgeno fluorescencinės analizės duomenimis buvo apskaičiuota, kad visuose BLP bandiniuose pagrindiniai vyraujantys oksidai yra SiO_2 (43-50 %) ir CaO (15-20 %) (3.1 pav.). Be šių oksidų dar yra K_2O , kuris sudaro 3–6 %, o Al_2O_3 , MgO , Fe_2O_3 , SO_3 ir P_2O_5 kiekiai neviršija 5 %. Atsižvelgus į 3.1 paveiksle pateiktų bandinių oksidinę sudėtį, tolimesniems tyrimams vykdyti buvo pasirinktas pirmas bandinys, nes šio BLP bandinio oksidinė sudėtis (2.1 lentelė) yra artimiausia vidutinei.



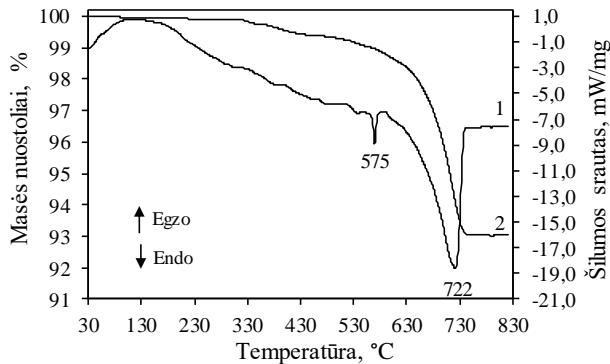
3.1 pav. Biokuro lakiųjų pelenų oksidinė sudėtis

Atlikus BLP rentgeno spinduliuotės difrakcinę analizę (3.2 pav., 1 kr.) kreivėje identifikuoti kalcio oksidui ($d = 0,277; 0,240; 0,169$ nm), mangano sulfidui ($d = 0,324; 0,198$ nm), aliuminio fosfatui ($d = 0,423; 0,337$ nm) ir kalio mangano sulfatui ($d = 0,319; 0,270$ nm) būdingi difrakciniai maksimumai. BLP taip pat yra kvarco ($d = 0,425; 0,334; 0,181$ ir kt. nm) bei kalcito ($d = 0,302; 0,228; 0,209; 0,189; 0,186$ nm), nes kreivėje matomos intensyvios minėtiems junginiams būdingos difrakcinės smailės. Pastarųjų dviejų junginių buvimą BLP sudėtyje patvirtina vienalaikės terminės analizės rezultatai (3.3 pav.). DSK kreivėje užfiksuoti endoterminiai efektai 575 ir 722 °C temperatūrose susiję, atitinkamai, su kvarco

modifikacijų virsmu $\alpha \rightarrow \beta$ bei kalcito dekarbonizacijos procesais. Bendri masės nuostoliai 30–830 °C temperatūros intervale yra 7,10 %.



3.2 pav. Biokuro lakiųjų pelenų RSDA kreivė. Žymenys: ◆ – kvarcas (SiO_2); ° – kalcio oksidas (CaO); ▽ – mangano sulfidas (MnS); ◈ – kalcitas (CaCO_3); ★ – kalio mangano sulfatas ($\text{K}_2\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$); □ – aliuminio fosfatas (Al_3PO_4)



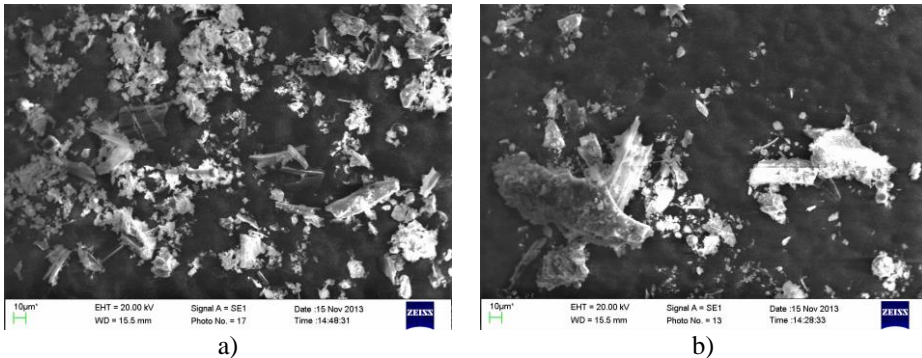
3.3 pav. Biokuro lakiųjų pelenų vienlaikės terminės analizės kreivės: 1 – DSK, 2 – TG

3.1 lentelė. Biokuro lakiųjų pelenų sietinės analizės rezultatai

Sieto akučių dydis, μm	BLP likutis ant sieto, g	BLP likutis ant sieto, %	Per sietą perėjęs BLP kiekis, %
700	0	0	100,00
600	0,33	11,00	89,00
425	0,23	7,67	81,33
212	0,97	32,33	49,00
106	0,65	21,67	27,33
80	0,17	5,67	21,67
<80	0,65	21,67	0

Remiantis sietinės analizės rezultatais galima teigti, kad tiriamoji medžiaga nėra homogeniška ir dalelių dydis kinta nuo < 80 iki $600 \mu\text{m}$ (3.1 lentelė). Nustatyta, kad BLP vyrauja dalelės, kurių skersmuo didesnis nei $212 \mu\text{m}$ (32,33 %), o smulkiausia frakcija $< 80 \mu\text{m}$ sudaro 21,67 %. Taigi, dalelės, didesnės nei $80 \mu\text{m}$, sudaro 78,33 % visų dalelių kiekio.

BLP dalelių dydžio ir formos įvairovę galima matyti SEM nuotraukose (3.4 pav.). Tirtuose pelenuose vyrauja aštriabriaunės netaisyklingos formos dalelės, o lazdelės formos darinių ilgis yra didesnis nei $100 \mu\text{m}$.



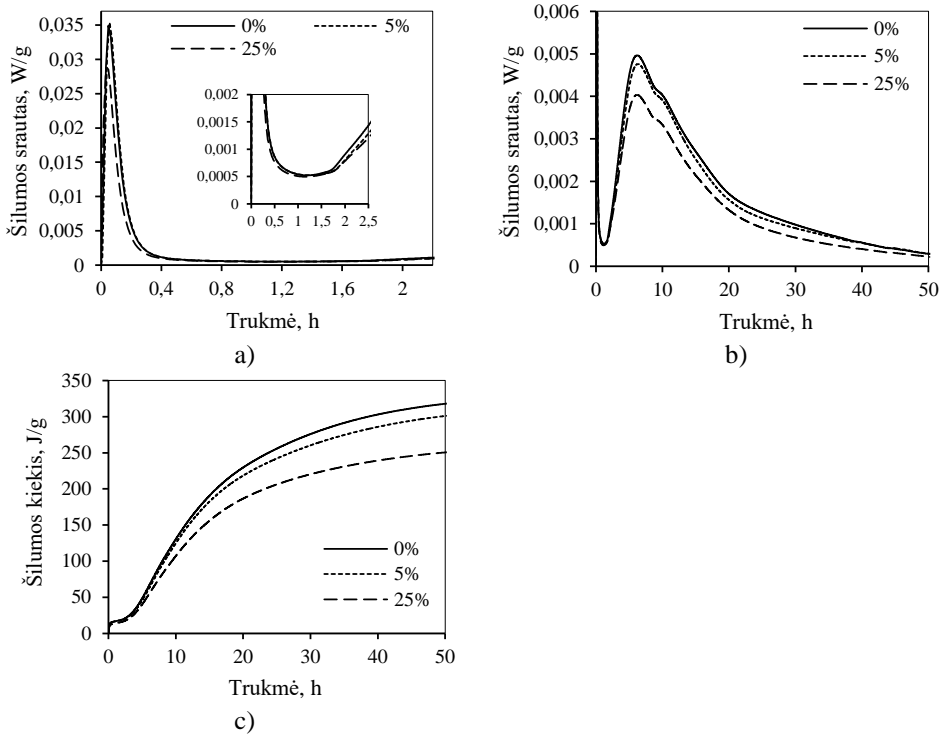
3.4 pav. Biokuro lakiųjų pelenų SEM nuotraukos (a, b). Didinimas 1000 kartų

Kitame tyrimų etape buvo vykdytas BLP pucolaniškumo tyrimas. Nustatyta, kad po 7 parų medžiagos sąveikos su $\text{Ca}(\text{OH})_2$ BLP pucolaninio aktyvumo vertė siekia tik 22 mgCaO/g , t. y. tiriamieji biokuro lakieji pelenai neturi pucolaninių savybių arba jos yra išreiškiamos labai silpnai. Gauti rezultatai prieštarauja kitų autorių teiginiui, kad biokuro lakieji pelenai pasižymi dideliu pucolaniniu aktyvumu [98, 154–156], tačiau parodo, kad biokuro lakiųjų pelenų savybės labai priklauso nuo biokuro rūšies (geografinės padėties, lemiančios vyraujančios medienos rūšis) ir naudojamo technologinio proceso. Pucolaninio aktyvumo tyrimų rezultatus galima paaiškinti ir RSDA duomenimis, iš kurių matyti, kad žaliavoje vyrauja kristaliniai junginiai, o amorfinę fazę charakterizuojantis bukis $18\text{--}29^\circ$ difrakcijos kampo intervale nėra matomas (3.2 pav.)

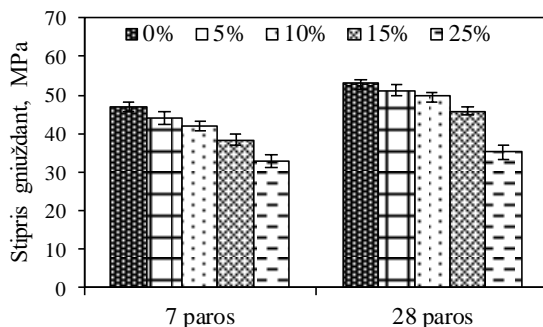
Biokuro lakiųjų pelenų priedo įtakos portlandcemenčio pradinei hidratacijai įvertinimui buvo atlikti portlandcemenčio hidratacijos metu išsiskiriančios šilumos matavimai – mikrokolorimetrinė analizė (3.5 pav.) Visose portlandcemenčio bandinių su 0–25 % BLP priedu mikrokolorimetrinėse kreivėse matomi du intensyvūs šilumos išsiskyrimo maksimumai: pirmasis susijęs su energingu šilumos išsiskyrimu dėl portlandcemenčio miltelių drėkimo ir pradinės kinetinės reakcijos, kurios metu į tirpalą patenka Ca^{2+} , OH^- , SiO_4^{4-} , SO_4^{2-} jonai (3.5 pav., a), o antrasis – su reakcija tarp gilesnių C_3S sluoksnių ir vandens [87, 92] (3.5 pav., b).

Pastebėta, kad BLP neturi didelės įtakos portlandcemenčio hidratacijos indukcinio periodo trukmei. Bandiniuose pakeitus iki 25 % portlandcemenčio tiriamu priedu, indukcinio periodo trukmė nežymiai sutrumpėja ir tęsiasi iki 58 min, kai portlandcemenčio be priedo bandinyje šis procesas trunka 1 h 05 min (3.5 pav., a). Nežymi BLP priedo įtaka matoma ir antrame hidratacijos periode (3.5 pav., b).

Esant 5 ir 25 % BPL priedui, maksimalus šilumos srautas išsiskyręs C_3S hidratacijos metu fiksuojamas šiek tiek vėliau (atitinkamai, po 6 h 33 min ir 6 h 28 min) nei portlandcemenčio bandinyje be BLP (6 h 20 min). Be to, didėjant priedo kiekiui bandinyje, proporcingai mažėja šilumos srauto išsiskyrimo smailių intensyvumas. Ilgėjant hidratacijos trukmei, antrojeje smailėje yra matomas petys, susijęs su C_3A reakcija su etringitu, susidarant monosulfohidroaluminatui [157]. Esant 25 % BLP priedui, šilumos srauto išsiskyrimą, susijusį su pastarąja sąveika, charakterizuojantis petys fiksuojamas po 8 h 55 min, o pakeitus 5 % portlandcemenčio – praėjus 10 h nuo hidratacijos pradžios. Tuo tarpu portlandcemenčio bandinyje be BLP priedo C_3A reakcijos su etringitu maksimali šilumos srauto vertė fiksuojama po 10 h 08 min. Taigi, iš atliktų tyrimų matyti, kad BLP veikia kaip inertinis užpildas, praskieddamas rišamąją medžiagą mišinyje, dėl to hidratuojasi mažesnis portlandcemenčio kiekis (iki 25 % portlandcemenčio pakeista pelenais) ir hidratacijos metu iki 50 h išsiskiria mažiau šilumos nei portlandcemenčio be priedo bandinyje (3.5 pav., c)



3.5 pav. Portlandcemenčio ir portlandcemenčio su BLP priedu bandinių hidratacijos metu išsiskyrusios šilumos srauto (a, b) ir šilumos kiekio (c) kinetinės kreivės



3.6 pav. Portlandcemenčio ir portlandcemenčio su skirtingu BLP priedo kiekiu (5–25 %) standartinių bandinių ($40 \times 40 \times 160$ mm) stipris gniuždant po 7 ir 28 parų hidratacijos

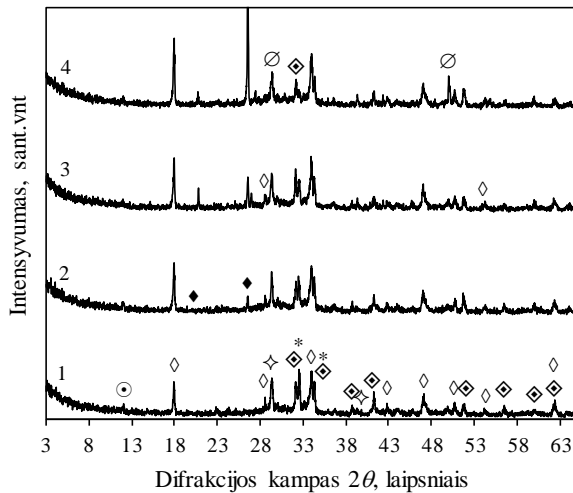
Kitame tyrimų etape buvo nustatytas standartinis (LST EN 196-1) [152] portlandcemenčio ir portlandcemenčio su 5, 10, 15 ir 25 % BLP priedu bandinių stipris gniuždant.

Standartinių portlandcemenčio bandinių su BLP stiprio gniuždant rezultatai parodė, kad šis priedas turi neigiamos įtakos cemento akmens stiprumui (3.6 pav.). Nustatyta, kad po 7 parų hidratacijos visų bandinių su priedu stipris gniuždant proporcingai mažėja, didėjant BLP priedui nuo 5 iki 25 % ir yra mažesnis nei portlandcemenčio be priedo bandinių (47 MPa). Ilgėjant hidratacijos trukmei iki 28 parų, bandinių su 5–25 % BLP stiprio gniuždant kitimo tendencija išlieka tokia pati. Svarbu pažymėti, kad esant 15 % priedui (~ 47 MPa), bandinių stipris gniuždant yra daugiau nei 10 % mažesnis nei portlandcemenčio be priedo (54 MPa). Tuo tarpu 25 % portlandcemenčio pakeitus BLP priedu, bandiniai pasižymi net 30 % mažesniu stipriu gniuždant (35 MPa) lyginant su gryno portlandcemenčio bandinių stiprumu ir neatitinka 42,5 stiprio klasės reikalavimų.

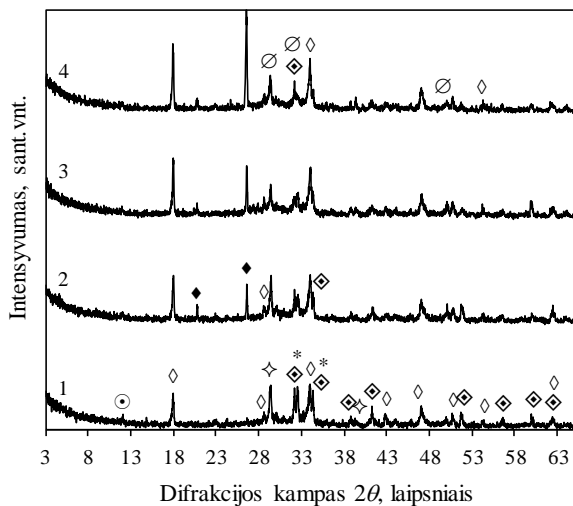
Norint įvertinti hidratuotų portlandcemenčio ir portlandcemenčio su 5–25 % BLP priedu bandinių mineralinę sudėtį, be smėlio priedo kietėję bandiniai išanalizuoti instrumentinės analizės metodais.

RSDA metodu nustatyta, kad po 7 parų hidratacijos visuose portlandcemenčio ir portlandcemenčio su 5-25 % BLP priedu bandiniuose lieka nehidratuotų klinkerio mineralų, t. y. kreivėse identifikuoti trikalčio silikatui ($d - 0,304; 0,277; 0,260; 0,218$ nm), dikalcio silikatui ($d - 0,279; 0,274; 0,260$ nm) ir braunmilleritui ($d - 0,725$ nm) būdingi difrakciniai maksimumai (3.7 pav., a, 1–4 kr.). Bandinių hidratacijos metu taip pat susidarė portlanditas ($d - 0,489; 0,262$ nm). Šį junginį charakterizuojančių smailių intensyvumas proporcingai didėja didėjant BLP priedui nuo 5 iki 25 % ir yra didesnio intensyvumo nei portlandcemenčio be priedo RSDA kreivėje (3.7 pav., a, 1 kr.). Tikėtina, kad CH smailių didesnę intensyvumą sąlygojo ne tik vykstanti kalcio silikatų hidratacija, bet ir su BLP priedu įmaišytas CaO (3.2 pav.), kuris sąveikos su vandeniu metu virsta $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Su BLP taip pat yra įmaišomas kvarcas ($d - 0,425; 0,334$ nm), nes jam būdingi difrakciniai maksimumai identifikuoti 7 paros hidratuotų portlandcemenčio su priedu kreivėse (3.7 pav., a, 2–4 kr.). RSDA kreivėse matomos CaCO_3 ($d - 0,302; 0,189; 0,186$ nm) būdingos smailės nusako bandinių hidratacijos

metu vykstantį karbonizacijos procesą, be to, dalis kalcito į bandinius su BLP patenka kaip sudėtinė šio priedo dalis.



a)

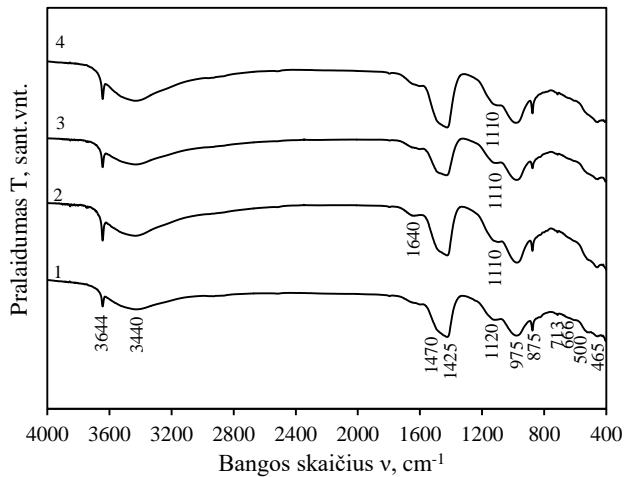


b)

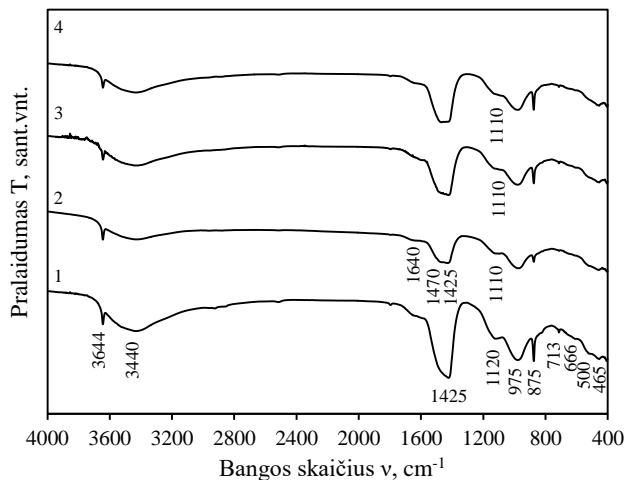
3.7 pav. Portlandcemenčio ir portlandcemenčio su 5–25 % BLP priedu bandinių RSDA kreivės po 7 (a) ir 28 (b) parų kietėjimo normaliomis sąlygomis: 1 – 0 %; 2 – 5 %; 3 – 15 %; 4 – 25 %. Žymenys: \diamond – portlanditas; \blacklozenge – kvarcas; \oslash – kalcio hidrosilikatas; \odot – braunmileritas; \diamond – kalcitas; \diamond – trikalcio silikatas; * – dikalcio silikatas

Po 28 parų hidratacijos RSDA kreivių pobūdis išlieka panašus: kreivėse matomos smailės būdingos nehidratuotiems klinkerio mineralams, portlanditui, CaCO_3 ir kvarcui. Portlandcemenčio bandinyje be priedų (3.7 pav., b, 1 kr.), nehidratuotam C_3S būdingų smailių intensyvumas išlieka didesnis nei bandiniuose su 5–25 % priedu. Pastebėta, kad ilginant hidratacijos trukmę iki 28 parų, portlanditui būdingų smailių intensyvumas beveik nekinta, o visų tirtų bandinių kreivėse

identifikuoti pusiau kristaliniams kalčio hidrosilikatams ($d = 0,305; 0,271; 0,190$ nm) charakteringi difrakciniai maksimumai.



a)



b)

3.8 pav. Portlandcemenčio ir portlandcemenčio su 5–25 % BLP priedu bandinių FT–IR analizės kreivės po 7 (a) ir 28 (b) parų kietėjimo normaliomis sąlygomis: 1 – 0 %; 2 – 5 %; 3 – 15 %; 4 – 25 %

Atlikus FT–IR spektrinę analizę pastebėta, kad po 7 ir 28 parų hidratacijos portlandcemenčio be BLP priedo bandiniuose išlieka dalis nepersikristalizavusio į monosulfohidroaluminatą etringito, nes kreivėse matomas S–O jungčių virpesius SO_4^{2-} grupėse charakterizuojantis absorbcijos juostos petys ~ 1120 cm^{-1} spektro srityje [158] (3.8 pav., a-b, 1 kr.). Portlandcemenčio bandiniuose su 5–25 % BLP priedu, valentiniais S–O jungčių virpesiams sulfatuose charakteringos absorbcijos juostos intensyvumas sumažėja ir pasislenka į mažesnių bangų ilgio sritį (~ 1110 cm^{-1}), būdingų monosulfohidroaluminatui [77] (3.8 pav., a-b, 2–4 kr.). Plati absorbcijos

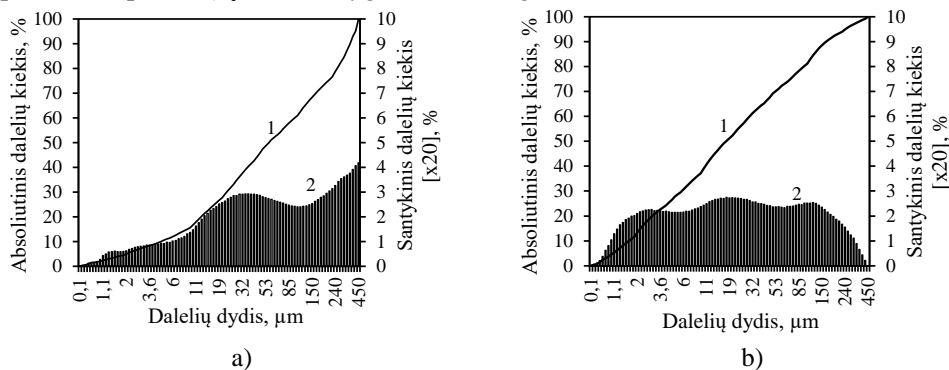
juosta $\sim 3440 \text{ cm}^{-1}$ bangų ilgio srityje apibūdina $\nu(\text{H}_2\text{O})$ jungčių virpesius [159]. Taigi, FT–IR analizės duomenys patvirtino, kad biokuro lakiųjų pelenų priedas skatina etringito persikristalinimą į monosulfohidroaliuminą.

Visuose skirtingą trukmę kietėjusių bandinių FT–IR spektruose (3.8 pav.) matoma absorbcijos juosta 3644 cm^{-1} bangų ilgio srityje, būdinga valentiniams O–H jungčių, sąveikaujančių su Ca^{2+} ir sudarančių portlanditą, virpesiams [87]. Pastebėta, kad portlandcemenčio su BLP priedu spektruose pastaroji absorbcijos juosta yra didesnio intensyvumo nei portlandcemenčio be priedo bandiniuose. Be to, absorbcijos juostų minimumas 975 cm^{-1} bangų srityje apibūdina $\nu(\text{Si-O})$ virpesius, o $450\text{--}500 \text{ cm}^{-1}$ – vidines $\delta [\text{SiO}_4]^{4-}$ tetraedrų deformacijas, priskiriamas kalcio hidrosilikatams. Visų bandinių spektruose šių bangų intensyvumas yra panašus. Spektruose taip pat matoma kalcio karbonatui būdinga karboksi grupė CO_3^{2-} , kurią apibūdina valentiniai virpesiai $713, 875$ ir $1425\text{--}1470 \text{ cm}^{-1}$ dažnių srityse [160].

Atsižvelgiant į šioje dalyje atliktų tyrimų rezultatus galima teigti, kad ankstyvojoje portlandcemenčio hidratacijos stadijoje BLP sąlygoja trumpesnį indukcinį periodą ir paspartina etringito persikristalinimą į AFm. Pažymėtina, kad biokuro lakiųjų pelenų priedas iš esmės nekeičia portlandcemenčio hidratacijos proceso eigos (instrumentinės analizės metodais neidentifikuotos jokios naujos hidratinės fazės), bet žymiai sumažina standartinių portlandcemenčio bandinių stiprį gniuždant, t. y. matomas tik rišamosios medžiagos (portlandcemenčio) „praskiedimo“ efektas. Taigi, tiriamieji (papildomai neapdoroti) biokuro lakieji pelenai nėra tinkami naudoti kaip priedas portlandcemenčiui.

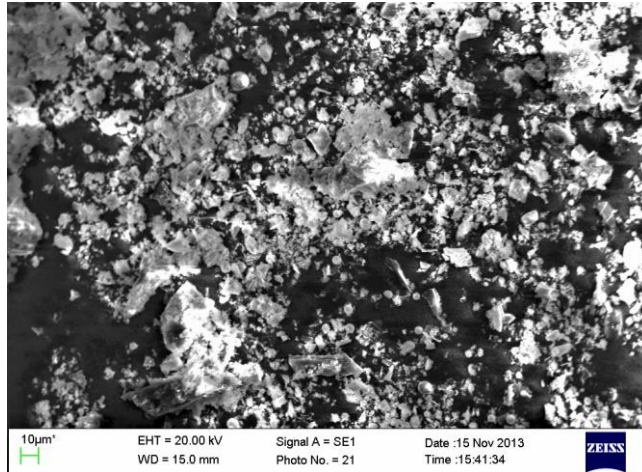
3.2. Biokuro lakiųjų pelenų tribocheminė aktyvacija

Daugelis mokslininkų pažymi, kad dalelių smulkumas yra vienas pagrindinių parametru, lemiančių medžiagos pucolinį aktyvumą ir kitas savybes [22]. Todėl kitame tyrimų etape, tikintis pagerinti tiriamųjų pelenų savybes, buvo vykdyta biokuro lakiųjų pelenų mechaninė aktyvacija. BLP buvo papildomai malti iki tokio smulkumo, kad atitiktų mikroužpildams keliamus reikalavimus (EN 12620:2003+A1:2008) [161], t. y. kad 70 % visų dalelių būtų mažesnės nei $63 \mu\text{m}$. Tinkamai sumalus tiriamuosius pelenus (3.9 pav., b), nustatytas savitojo paviršiaus plotas (S_{pav}) buvo lygus $430 \text{ m}^2/\text{kg}$.



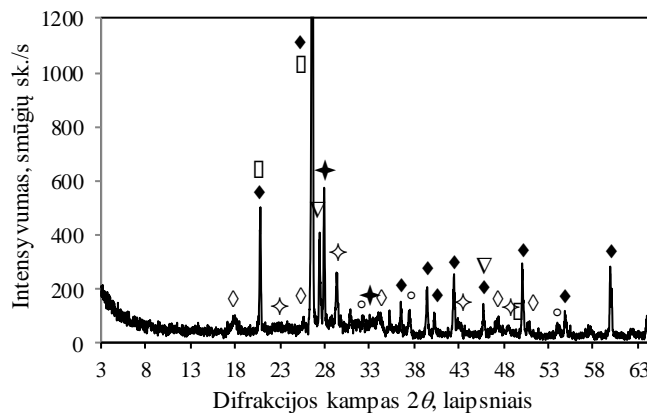
3.9 pav. BLP (a) ir ABLP (b) dalelių integralinis (1 kr.) ir diferencinis (2 kr.) pasiskirstymas pagal skersmenis

Atlikus aktyvuotų biokuro lakiųjų pelenų (ABLP) granulimetrinės sudėties analizę nustatyta, kad, priešingai nei BLP (3.9 pav., a), medžiagoje nėra dalelių, didesnių nei 450 μm (3.9 pav., b). Dalelių pasiskirstymas pagal skersmenis yra tolygus ir vyrauja dalelės nuo 1,68 iki 150 μm dydžio. Iš SEM nuotraukos taip pat matyti, kad po papildomo BLP malimo lazdelės formos kristalai (3.4 pav.) yra suardyti ir medžiagoje vyrauja smulkios aštriabriaunės dalelės (3.10 pav.).



3.10 pav. Aktyvuotų biokuro lakiųjų pelenų SEM nuotrauka. Didinimas 1000 kartų

Atlikus pucolaninio aktyvumo tyrimus nustatyta, kad ABLP pasižymi didesniu aktyvumu (30 mgCaO/g) nei BLP (22 mgCaO/g), tačiau ABLP pucolaninis aktyvumas išlieka labai mažas.

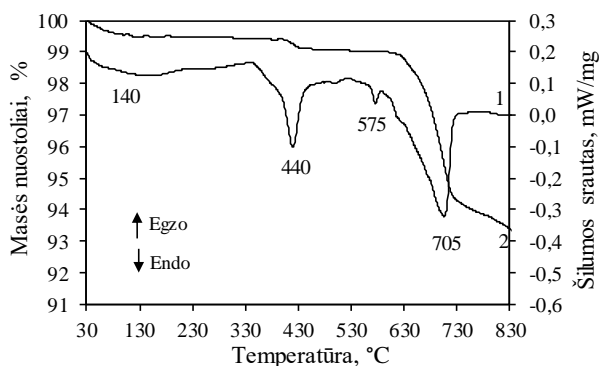


3.11 pav. Aktyvuotų biokuro lakiųjų pelenų RSDA kreivė. Žymenys: \diamond – portlanditas ($\text{Ca}(\text{OH})_2$); \blacklozenge – kvarcas (SiO_2); \circ – kalcio oksidas (CaO); ∇ – mangano sulfidas (MnS); \blacklozenge – kalcitas (CaCO_3); \star – kalio mangano sulfatas ($\text{K}_2\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$); \square – aliuminio fosfatas (Al_3PO_4)

Remiantis RSDA duomenimis galima pažymėti, kad po malimo ABLP mineralinė sudėtis iš dalies pakinta, lyginant su BLP (3.2 ir 3.11 pav.). ABLP

kreivėje identifikuoti tie patys CaCO_3 , CaO , $\text{K}_2\text{Mn}_2\text{SO}_4$, MnS , Al_3PO_4 bei kvarcui būdingi difrakciniai maksimumai, tačiau svarbu pažymėti, kad medžiagos malimo metu yra ardoma kvarco kristalinė gardelė, nes šiam junginiui būdingos pagrindinės smailės ($d = 0,334 \text{ nm}$) intensyvumas po malimo sumažėja nuo 3380 iki 1853 smūgių sk./s (3.2 ir 3.11 pav.). Šis SiO_2 amorfizacijos procesas lėmė pelenų pucolaninio aktyvumo padidėjimą malimo metu. Kitas esminis skirtumas tarp BLP ir ABLP mineralinės sudėties yra portlandito susidarymas, nes RSDA kreivėje yra matomos šiam junginiui charakteringos smailės, kurių tarpplokštuminiai atstumai $d = 0,489; 0,262; 0,192 \text{ nm}$ (3.11 pav.). Naujo junginio susidarymas buvo sąlygojamas CaO aktyvumo padidėjimo malimo metu, dėl to adsorbavus aplinkos drėgmę susidarė Ca(OH)_2 . Taigi, BLP malimo metu ne tik yra padidinamas tiriamos medžiagos savitasis paviršiaus plotas, bet kartu yra pakeičiama mineralinė sudėtis, todėl šis procesas gali būti vadinamas tribochemine biokuro lakiųjų pelenų aktyvacija.

BLP tribocheminės aktyvacijos metu portlandito susidarymą patvirtina VTA ir FT-IR analizės metodai (3.12 ir 3.13 pav.). Ryškus endoterminis efektas $440 \text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje užfiksuotas DSK kreivėje yra susijęs su portlandito skilimu. Kiti du endoterminiai efektai $575 \text{ }^\circ\text{C}$ ir $705 \text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje yra priskiriami, atitinkamai, kvarco modifikacijų virsmui $\alpha \rightarrow \beta$ ir kalcito skilimui. Bendri masės nuostoliai $30\text{--}830 \text{ }^\circ\text{C}$ intervale sudaro 6,66 %.



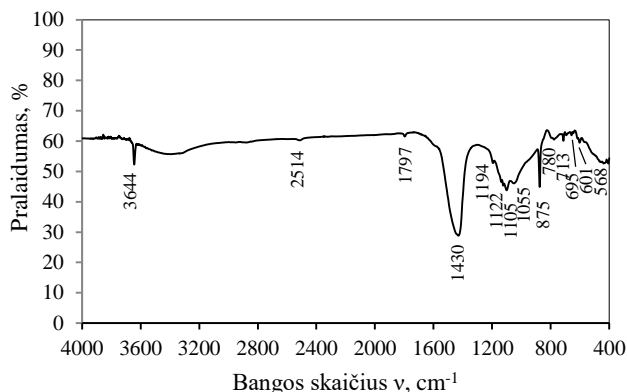
3.12 pav. Aktyvuotų biokuro lakiųjų pelenų vienalaikės terminės analizės kreivės: 1 – DSK, 2 – TG

Remiantis termogravimetrinės analizės duomenimis (3.12 pav., 2 kr.) buvo apskaičiuoti portlandito ir kalcito kiekiai aktyvuotuose biokuro lakiuose pelenuose (3.2 lent.). Skaičiavimai atlikti tuo tikslu, kad tolimesniuose tyrimuose būtų galima tiksliau įvertinti ABLP įtaką portlandcemenčio akmens mineralų sudėčiai eliminuojant su 5, 15 ir 25 % priedu įmaišomus Ca(OH)_2 ir CaCO_3 kiekius. Nustatyta, kad masės nuostoliai $440 \text{ }^\circ\text{C}$ ir $705 \text{ }^\circ\text{C}$ temperatūrose sudaro, atitinkamai, 0,903 % (Ca(OH)_2) ir 5,837 % (CaCO_3). Remiantis portlandito ir kalcito skilimo reakcijų lygtimis bei masės nuostoliais apskaičiuota, kad ABLP sudėtyje yra 3,71 % Ca(OH)_2 ir 13,27 % CaCO_3 .

3.2 lentelė. Portlandito ir kalcito kiekių ABLP skaičiavimo rezultatai pagal TG analizės duomenis

ABLP	Ca(OH) ₂		CaCO ₃ , %	
	Kiekis, %	Masės nuostoliai, %	Kiekis, %	Masės nuostoliai, %
100 %	3,71	0,903	13,27	5,837
5 %	0,19	0,045	0,66	0,292
15 %	0,56	0,135	1,99	0,876
25 %	0,93	0,226	3,32	1,459

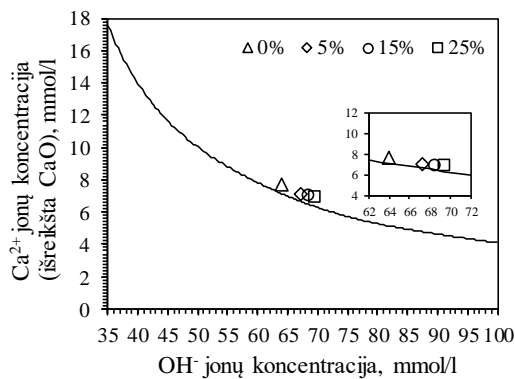
FT–IR spektre absorbcijos juosta charakteringa valentiniams O–H grupių virpesiams, kurios sąveikauja su Ca²⁺ susidarant portlanditui yra fiksuojama 3644 cm⁻¹ bangos ilgio srityje [87] (3.13 pav.). Absorbcijos juostos 713 cm⁻¹, 875 cm⁻¹ ir 1430 cm⁻¹ spektro srityje yra priskiriamos kalcio karbonate vykstantiems νCO₃²⁻ virpesiams [160]. Spektro 1200–400 cm⁻¹ bangų ilgio intervale esančios absorbcijos juostos ~1000 (dengiama sritis), 780, 695 ir 450 cm⁻¹ yra būdingos Si–O virpesiams kvarce. Šiame bangų ilgio regione esanti absorbcijos juosta 695 cm⁻¹ yra būdinga tik kristalinėms medžiagoms [162]. Virpesių svyravimai ν₁, ν₂, ν₃ ir ν₄ [SO₄]²⁻ jonuose fiksuojami, atitinkamai, 983 (yra dengiamas), 450, 1105 ir 611 cm⁻¹ spektro srityje [163]. Tuo tarpu ~1122 cm⁻¹ bangos ilgio srityje esanti nežymi absorbcijos juosta nusako valentinius simetrinius virpesius [PO₄]³⁻ grupėse Al₃PO₄ [164], o ~568 ir 601 cm⁻¹ spektro srityje esančios juostos apibūdina deformacinius (O–P–O) ryšio virpesius [165]. Tai patvirtina RSDA analizės duomenis, kad tiriamų biokuro lakiųjų pelenų sudėtyje taip pat yra aliuminio fosfato. Kadangi metalo sulfiduose vykstantys virpesiai yra fiksuojami iki 400 cm⁻¹ bangų ilgio srityje, absorbcijos juostos charakteringos MnS nėra identifikuotos [166].



3.13 pav. Aktyvuotų biokuro lakiųjų pelenų FT–IR analizės kreivė

Svarbu pažymėti, kad ABLP sudėtyje esantis laisvasis kalcio oksidas ir portlanditas (3.11–3.13 pav.) gali lemti pucolaninio aktyvumo rezultatus, todėl gautos pucolaninio aktyvumo vertės buvo perskaičiuotos. Etilenglikoliniu metodu

buvo nustatyta, kad maltoje medžiagoje laisvojo CaO yra 3,98 %. Atsižvelgus į termogravimetrinės analizės duomenis (3.12 pav., 2 kr.), masės nuostoliai, susiję su portlandito skilimu, sudaro 3,71 %. Darant prielaidą, kad pucolaninio aktyvumo tyrimo metu visas laisvasis CaO dėl sąveikos su vandeniu virsta portlanditu, bendras Ca(OH)₂ kiekis ABLP yra 8,97 %. Atsižvelgus į šiuos rezultatus, ABLP pucolaninio aktyvumo vertė gali būti kiek didesnė nei nustatyta (30 mgCaO/g), tačiau nepakankama, kad ABLP būtų galima naudoti kaip aktyvųjų pucolaninį priedą. Siekiant patikrinti Chapelle metodo adekvatumą [125], buvo atliktas Frattini testas pagal EN 196-5:2005 standartą [153] (3.14 pav.). Kaip ir tikėtasi, ABLP neatitinka hidrauliniam aktyvumui keliamų reikalavimų, t. y. taškai, nusakantys OH⁻ ir CaO koncentracijų reikšmes, yra išsidėstę virš kreivės, vaizduojančios CaO prisotinimo koncentraciją. Šie rezultatai patvirtina, kad ABLP neturi pucolaninių savybių, todėl kituose tyrimuose bus naudojamas kaip inertinis mikroužpildas.



3.14 pav. Portlandcemenčio ir portlandcemenčio su 5–25 % ABLP priedu bandinių pucolaniškumo tyrimo rezultatai

3.2.1. Aktyvuotų biokuro lakiųjų pelenų įtaka portlandcemenčio hidratacijai ir kietėjimui

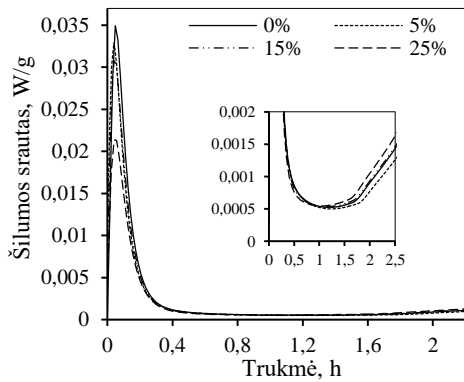
Kitame tyrimų etape buvo tirta 5, 15 ir 25 % ABLP priedo įtaka portlandcemenčio hidratacijos eigai ir cemento akmens stipriui gniuždant.

Cemento tešlos su ABLP priedu fizikinių savybių – vandens sąnaudos normaliai tirštai tešlai (V/K) gauti ir rišimosi trukmių – rezultatai pateikti 3.3 lentelėje. Remiantis šių tyrimų duomenimis galima teigti, kad ABLP priedas pailgina cemento tešlos rišimosi pradžią ir pabaigą. Esant 5–25 % ABLP priedui, cemento tešlos rišimosi pradžia fiksuojama, atitinkamai, po 95–104 min, o pabaiga po 153–160 min nuo tešlos užmaišymo pradžios. Tuo tarpu portlandcemenčio be priedo tešla pradeda rištis po 89 min, o baigiasi praėjus 139 min nuo hidratacijos pradžios. Nors rišimosi pradžios ir pabaigos trukmė yra pailginama, tačiau šis skirtumas yra nedidelis, lyginant su portlandcemenčio bandiniu be priedo. Nustatyta, kad didėjant priedo kiekiui nuo 5 iki 25 %, tolygiai didėja vandens sąnaudos normaliai tirštai cemento tešlai gauti. 5–25 % portlandcemenčio pakeitus ABLP priedu, V/K padidėja nuo 0,265 iki 0,285, kai portlandcemenčio be priedo bandinyje V/K yra lygus 0,255. Taigi, esant daliniam portlandcemenčio pakeitimui lakiaisiais pelenais, dėl dalies

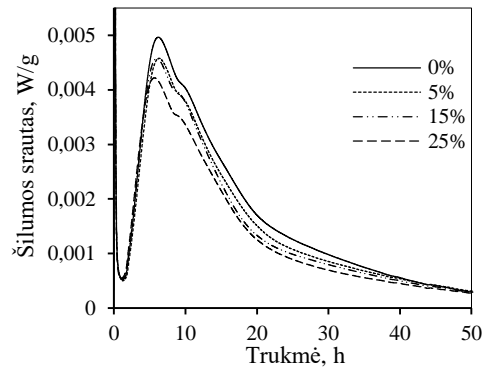
vandens absorbcijos pelenų dalelių paviršiuje, reikalingos didesnės vandens sąnaudos normaliai tirštai tešlai gauti.

3.3 lentelė. ABLP įtaka portlandcemenčio tešlos fizikinėms savybėms

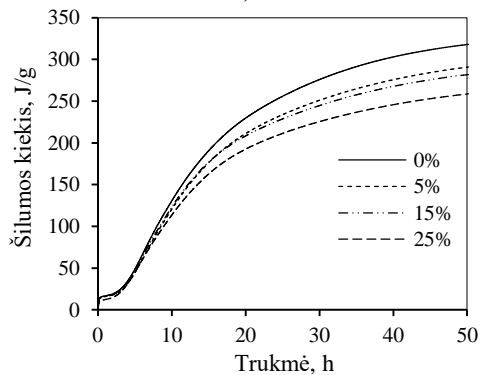
Priedo kiekis, %	Vandens-kietų dalelių santykis (V/K)	Rišimosi pradžia, min	Rišimosi pabaiga, min
0	0,255	89	139
5	0,265	95	153
15	0,275	105	155
25	0,285	104	160



a)



b)



c)

3.15 pav. Portlandcemenčio ir portlandcemenčio su ABLP priedu bandinių hidratacijos metu išsiskyrusios šilumos srauto (a, b) ir šilumos kiekio (c) kinetinės kreivės

Norint iširti portlandcemenčio su 5, 15 ir 25 % ABLP priedu bandinių pradinės hidratacijos eigą, buvo atlikta mikrokalorimetrinė analizė. Šio proceso metu

iš portlandcemenčio bandinių išsiskyrusios šilumos srauto (W/g) ir šilumos kiekio (J/g) kreivės pateiktos 3.15 paveiksle.

Nustatyta, kad ABLP priedas nežymiai sutrumpina indukcinio periodo trukmę. Lyginant su portlandcemenčio be priedo bandinio rezultatais (1 h 05 min), indukcinio periodo trukmė sutrumpėja iki 1 h ar 54 min, kai yra pakeičiama, atitinkamai, 5 arba 25 % portlandcemenčio (3.15 pav., a).

Portlandcemenčio su ABLP (išskyrus bandinio su 5 % priedo) bandinių hidratacijos metu išsiskyrusios šilumos srauto matavimo kreivėse antrame hidratacijos periode užfiksuotas ankstyvesnis šilumos išsiskyrimo srautas nei portlandcemenčio be priedo bandiniuose (3.15 pav., b). Nustatyta, kad bandinio su 15 % priedo maksimali hidratacijos šilumos srauto vertė pasiekta po 5 h 50 min nuo hidratacijos pradžios, bandinio su 25 % – po 5 h 30 min, o portlandcemenčio ir portlandcemenčio su 5 % priedu – po 6 h 20 min.

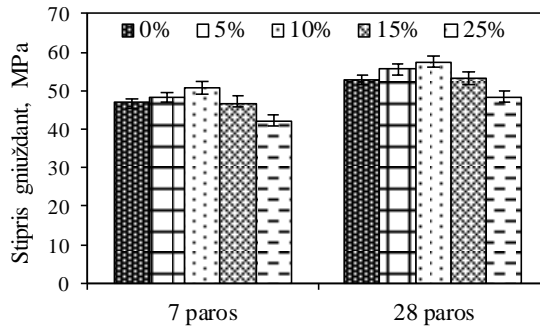
Galima teigti, kad maltų biokuro pelenų priedas žymiai paspartina pradinę portlandcemenčio hidrataciją. Tikėtina, kad indukcinio periodo metu Ca^{2+} jonai adsorbuojami lakiųjų pelenų paviršiuje arba smulkiai sumalti ABLP gali veikti kaip kristalizacijos centrai, aplink kuriuos pradeda kristalizuotis portlanditas ir kalcio hidrosilikatai. Tokiu būdu sistemoje sumažėja Ca^{2+} koncentracija, o dėl to spartėja portlandcemenčio hidratacija [92, 167]. Pastebėta, kad ABLP, kaip ir BLP (3.5 pav.), pagreitina C_3A reakciją su etringitu. Pakeitus 5, 15 ar 25 % portlandcemenčio ABLP priedu, su minėta sąveika susijęs šilumos srauto maksimumo petys fiksuojamas, atitinkamai, po 9 h 40 min, 9 h 22 min ir 8 h 40 min nuo hidratacijos pradžios, kai portlandcemenčio be priedo bandinyje – praėjus 10 h 08 min.

Nustatyta, kad visuose portlandcemenčio bandiniuose su ABLP iki 50 h hidratacijos išsiskiria mažesnis šilumos energijos kiekis nei portlandcemenčio be priedo bandinyje (3.15 pav., c). Tai gali būti paaiškinama tuo, kad ABLP neturi rišamųjų ar pucolaninių savybių, todėl hidratuojantis mažesniai portlandcemenčio kiekiui išsiskiria mažesnis šilumos kiekis.

Lyginant ABLP ir BLP priedų įtakos portlandcemenčio bandinių ankstyvajai hidratacijai rezultatus galima teigti, kad mechaninė aktyvacija turi teigiamos įtakos BLP aktyvumui (3.5 ir 3.15 pav.). Pastebėta, kad ABLP priedas skatina ankstyvesnę kalcio silikatų hidrataciją nei BLP, tuo pačiu sąlygoja intensyvesnę šilumos srauto išsiskyrimą portlandcemenčio su 5–25 % ABLP bandinių hidratacijos metu. Galimai tai susiję su tuo, kad žaliavos malimo metu kristalinės medžiagos dalelių paviršius amorfizuojasi, purenasi ir ši medžiaga tampa chemiškai aktyvesnė ir / arba didėjant medžiagos savitojo paviršiaus plotui daugėja kristalizacijos centrų, dėl to spartinamas hidratacijos procesas. Portlandcemenčio bandiniuose su 5–25 % ABLP visu tirtu hidratacijos laikotarpiu iki 50 h taip pat fiksuojamas didesnis išsiskyręs šilumos kiekis nei esant 5–25 % BLP priedui.

Kitame tyrimų etape buvo vykdyti standartinių portlandcemenčio ir portlandcemenčio su 5–25 % ABLP priedu bandinių stiprio gniuždant matavimai (3.16 pav.). Tyrimų rezultatai parodė, kad šis priedas, priešingai nei BLP (3.6 pav.), turi teigiamos įtakos cemento akmens stipriui gniuždant. Nustatyta, kad po 7 parų hidratacijos bandiniai su 5 ir 10 % ABLP pasižymi didesniu stipriu gniuždant (atitinkamai, 48,3 ir 50,7 MPa) nei portlandcemenčio bandinys be priedo (46,8

MPa). Pakeitus 15 % portlandcemenčio ABLP priedu, bandiniai yra tokio paties stiprumo kaip ir bandinio be priedo. Ilgėjant hidratacijos trukmei iki 28 parų, visų bandinių stipris gniuždant didėja. Bandinių su 5, 10 ir 15 % ABLP stipris gniuždant (atitinkamai, 55,7, 57,5 ir 53,1 MPa) yra didesnis nei bandinio be priedo. Svarbu pažymėti, kad net pakeitus 25 % portlandcemenčio ABLP priedu, bandiniai pasižymi tik iki 10 % mažesniu stipriu gniuždant (48,3 MPa) nei bandinys be priedo (53 MPa).



3.16 pav. Portlandcemenčio ir portlandcemenčio su 5–25 % ABLP priedu kiekiu standartinių bandinių (40×40×160 mm) stipris gniuždant po 7 ir 28 parų hidratacijos

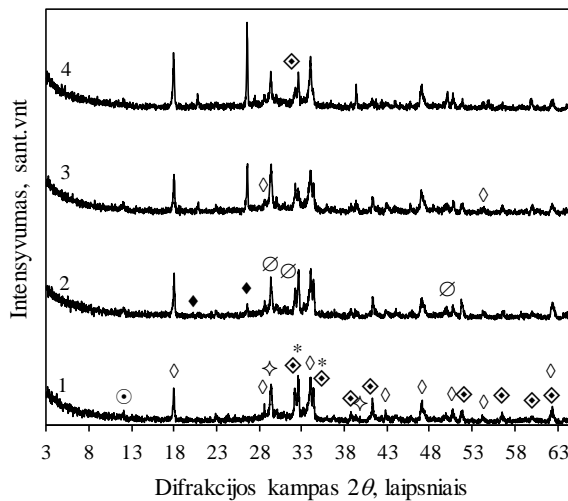
Hidratuotų portlandcemenčio ir portlandcemenčio su 5–25 % ABLP priedu bandinių be smėlio mineralinė sudėtis įvertinta instrumentinės analizės metodais.

RSDA rezultatai parodė, kad 7 ir 28 paras hidratuotų portlandcemenčio su 5–25 % ABLP priedu bandinių kreivių pobūdis panašus į portlandcemenčio bandinių su BLP (3.7 ir 3.17 pav.). Hidratuotų bandinių sudėtyje yra nehidratuoto C_3S , C_2S ir braunmillerito, kvarco, portlandito ir kalcito. Pastebėta, kad didėjant ABLP priedo kiekiui nuo 5 iki 25 % didėja portlanditui būdingų difrakcinių maksimumų intensyvumas (3.17 pav., a–b, 1–4 kr.). Taip pat 7 paras hidratuotų portlandcemenčio bandinių su 5–25 % ABLP priedu RSDA kreivėse yra fiksuojamos kalcio hidrosilikatams charakteringų smailių užuomazgos ($d = 0,305; 0,271; 0,190$ nm) (3.17 pav., a). Po 28 parų hidratacijos fiksuojamas pastarųjų smailių intensyvumų nežymus padidėjimas bei intensyvesnis nehidratuotiems kalcio silikatams būdingų smailių intensyvumo sumažėjimas nei portlandcemenčio be priedo bandinyje, t. y. ABLP priedas sąlygoja greitesnę portlandcemenčio klinkerio mineralų hidrataciją.

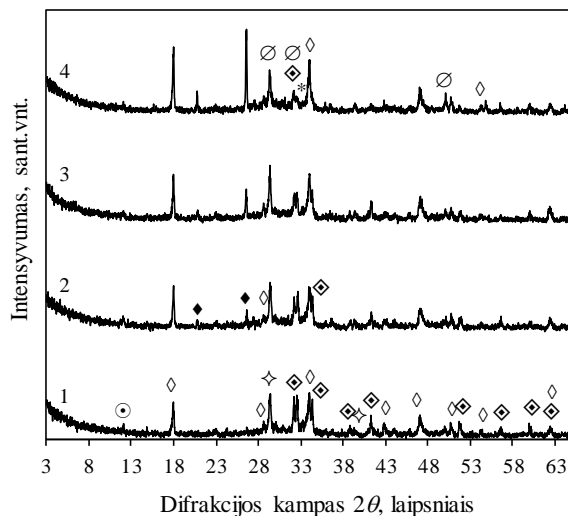
Remiantis 7 ir 28 paras hidratuotų portlandcemenčio bandinių FT–IR analizės duomenimis galima pažymėti, kad hidratacijos produktų sudėtyje yra etringito (3.18 pav., a–b, 1 kr.). Šiam junginiui priskiriamas $\delta(S-O)$ jungčių virpesius $[SO_4]^{2-}$ grupėse charakterizuojantis absorbcijos juostos petys yra fiksuojamas ~ 1120 cm^{-1} spektro srityje. Pastaroji absorbcijos juosta yra stebima ir bandinio su 5 % ABLP priedu spektre po 7 parų hidratacijos. Ilgėjant hidratacijos trukmei iki 28 parų, S–O jungčių virpesiams sulfatuose charakteringa absorbcijos juosta pasislenka į mažesnių bangų ilgio sritį (~ 1110 cm^{-1}), kuri būdinga monosulfohidroaluminatui. Pastarajam junginiui būdinga absorbcijos juosta yra matoma 15 ir 25 % portlandcemenčio pakeitus ABLP priedu tiek po 7, tiek po 28 parų hidratacijos. Tai rodo, kad ABLP

priedas taip pat, kaip ir BLP, skatina etringito persikristalinimą į monosulfohidroaluminatą.

Pastebėta, kad visų bandinių FT–IR analizės kreivėse fiksuojamos intensyvios CaCO_3 charakteringos absorbcijos juostos 1470 , 1425 , 875 ir 713 cm^{-1} spektro srityse. Iš pateiktų spektrų matyti, kad didėjant priedo kiekiui nuo 5 iki 25% , absorbcijos juostų 3644 cm^{-1} bangų ilgio srityje, charakterizuojančių $\nu(\text{O–H})$ jungčių virpesius portlandite, ir 975 , $450\text{--}500 \text{ cm}^{-1}$ bangų ilgio srityje, apibūdinančios $\nu(\text{Si–O})$ ir $\delta[\text{SiO}_4]^{4-}$ virpesius kalcio hidrosilikatuose, intensyvumas didėja. Taigi, FT–IR analizė patvirtina ankstesnius teiginius, kad ABLP intensyvina C_3S hidrataciją ir tuo pačiu, portlandito bei kalcio hidrosilikatų susidarymą.



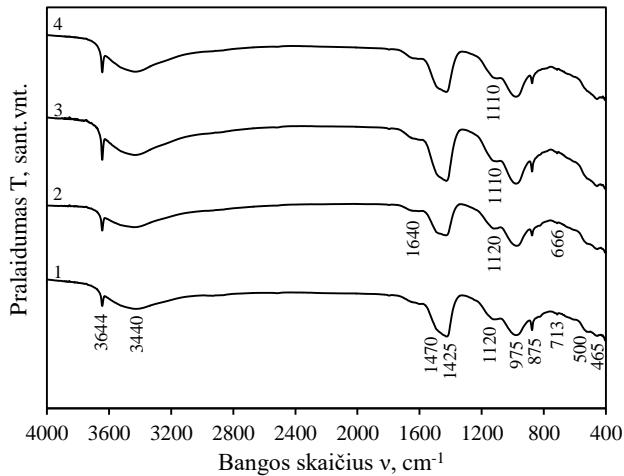
a)



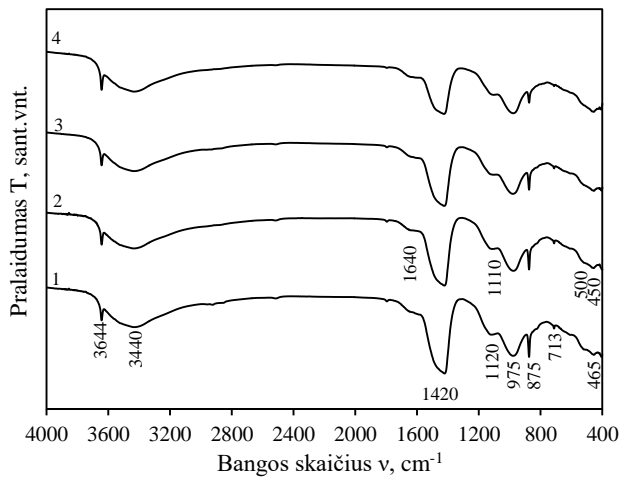
b)

3.17 pav. Portlandcemenčio ir portlandcemenčio su 5–25 % ABLP priedu bandinių RSDA kreivės po 7 (a) ir 28 (b) parų kietėjimo normaliomis sąlygomis: 1 – 0 %; 2 – 5 %; 3 – 15 %; 48

4 – 25 %. Žymenys: \diamond – portlanditas; \blacklozenge – kvarcas; \emptyset – kalcio hidrosilikatas; \odot – braunmileritas; \diamondsuit – kalcitas; \blacklozenge – trikalcio silikatas; * – dikalcio silikatas



a)

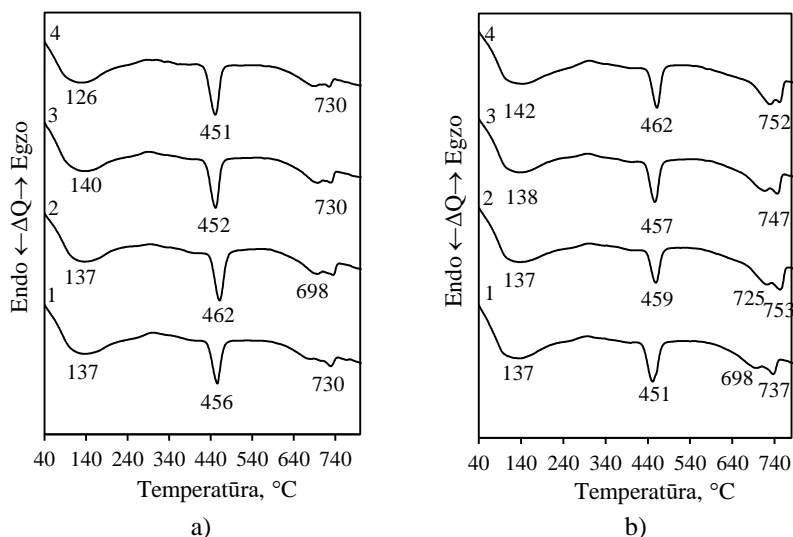


b)

3.18 pav. Portlandcemenčio ir portlandcemenčio su 5–25 % ABLP priedu bandinių FT–IR analizės kreivės po 7 (a) ir 28 (b) parų kietėjimo normaliomis sąlygomis: 1 – 0 %; 2 – 5 %; 3 – 15 %; 4 – 25 %

Atlikus hidratuotų bandinių VTA analizę pastebėta, kad visų hidratuotų portlandcemenčio ir portlandcemenčio su 5–25 % ABLP priedu bandinių DSK kreivėse 80–780 °C temperatūros intervale yra matomi trys intensyvūs endoterminiai efektai (3.19 pav.). Pirmasis endoterminis efektas 80–200 °C temperatūros intervale yra susijęs su adsorbcinio vandens pašalinimu ir su daugelio portlandcemenčio hidratų dehidratacija (kalcio hidrosilikatų, kalcio hidrokarboaliuminatų, etringito ir kt.). Portlandito skilimą nusako endoterminė smailė užfiksuota ties 420–480 °C, o su

calcito dekarbonizacija susijęs dvigubas endoterminis efektas fiksuojamas 680–760 °C. Dviguba pastarojo endoterminio efekto prigimtis susijusi su portlandcemenčio bandinių kietėjimo metu vykstančiu karbonizacijos procesu ir jo metu susidariusio CaCO_3 (~700 °C) bei su ABLP priedu įmaišyto CaCO_3 (≥ 730 °C) skilimu. Visu tirtu hidratacijos laikotarpiu (7 ir 28 paras) hidratuotų portlandcemenčio ir portlandcemenčio su 5–25 % ABLP priedu bandinių DSK kreivių pobūdis išlieka panašus.



3.19 pav. Portlandcemenčio ir portlandcemenčio su 5–25 % ABLP priedu bandinių DSK kreivės po 7 (a) ir 28 (b) parų kietėjimo normaliomis sąlygomis: 1 – 0 %; 2 – 5 %; 3 – 15 %; 4 – 25 %

3.4 lentelė. Portlandcemenčio ir portlandcemenčio su 5–25 % ABLP priedu bandinių termogravimetrinės analizės duomenys po 7 ir 28 parų kietėjimo normaliomis sąlygomis

ABLP priedo kiekis, %	Masės nuostoliai, %									
	Po 7 parų hidratacijos					Po 28 parų hidratacijos				
	80–140 °C	420–480 °C		680–760 °C		80–140 °C	420–480 °C		680–760 °C	
0	1,58	1,83	1,83*	3,66	3,66*	1,68	2,0	2,0*	4,69	4,69*
5	1,61	1,88	1,84*	4,09	3,80*	1,72	2,16	2,12*	5,05	4,76*
15	1,70	1,99	1,86*	4,61	3,73*	1,81	2,32	2,19*	5,12	4,24*
25	1,74	2,15	1,92*	4,65	3,19*	2,08	2,67	2,44*	5,25	3,79*

*duomenys apskaičiuoti eliminavus portlandito ir calcito kiekius, įmaišytus su ABLP priedu (3.2 lent.)

Termogravimetrinės analizės duomenys pateikti 3.4 lentelėje. Skaičiuojant masės nuostolius, pirmojo endoterminio efekto (80–200 °C), užfiksuoto DSK kreivėse (3.19 pav.) temperatūros diapazonas buvo sumažintas iki 80–140 °C (3.4

lent.). Tai padaryta siekiant masės nuostolius daugiau susieti su kalcio hidrosilikatų dehidratacija, nes kitų portlandcemenčio hidratų (kalcio aliumohidratų 150–190 °C, etringito ~146 °C) dehidratacija vyksta šiek tiek aukštesnėje temperatūroje. TG analizės duomenys parodė, kad po 7 parų hidratacijos masės nuostoliai susiję su portlandito skilimu (~455 °C) didėja (1,85–2,15 %), didėjant ABLP kiekiui nuo 5 iki 25 % ir yra didesni nei portlandcemenčio be priedo bandinyje (1,83 %) (3.4 lent.). Tokia pati masės nuostolių didėjimo, didėjant priedo kiekiui, tendencija stebima kalcio hidrosilikatų dehidratacijos (80–140 °C) srityje. Nustatyta, kad normaliomis sąlygomis portlandcemenčio bandiniams kietėjant 28 paras, masės nuostoliai susiję su CSH dehidratacija ir portlandito skilimu taip pat didėja, pakeitus didesnę portlandcemenčio dalį ABLP priedu, todėl galima teigti, kad ABLP ženkliai paspartina kalcio silikatų hidratacijos procesą. Svarbu pažymėti, kad visuose portlandcemenčio su ABLP priedu bandiniuose susidarantys didesni minėtų junginių kiekiai rodo tai, kad pucolaninė reakcija hidratacijos metu nevyksta. Priešingu atveju, dalis CH dalyvautų reakcijoje su aktyviu SiO₂ ir CH kiekis turėtų mažėti.

Apibendrinus šios dalies tyrimų rezultatus galima teigti, kad tribochemiškai aktyvuotų biokuro lakiųjų pelenų priedas, veikdamas kaip kristalizacijos centrai, sudaro sąlygas intensyvesniam portlandito ir kalcio hidrosilikatų susidarymui. Taip yra spartinamas portlandcemenčio mineralų hidratacijos procesas ir didinamas bandinių stipris gniuždant. Be to, ABLP pagreitina etringito persikristalinimą į monosulfohidroaliuminą, tai gali būti svarbu eksploatuojant gaminius iš tokio portlandcemenčio agresyvioje aplinkoje. Taigi, ABLP gali būti naudojami kaip priedas portlandcemenčiui, nes iki 15 % portlandcemenčio pakeitus ABLP priedu formuojasi stabili cemento akmens struktūra ir padidėja bandinių stipris gniuždant.

3.2.2. Portlandcemenčio su aktyvuotų biokuro lakiųjų pelenų priedu atsparumas cheminiam poveikiui

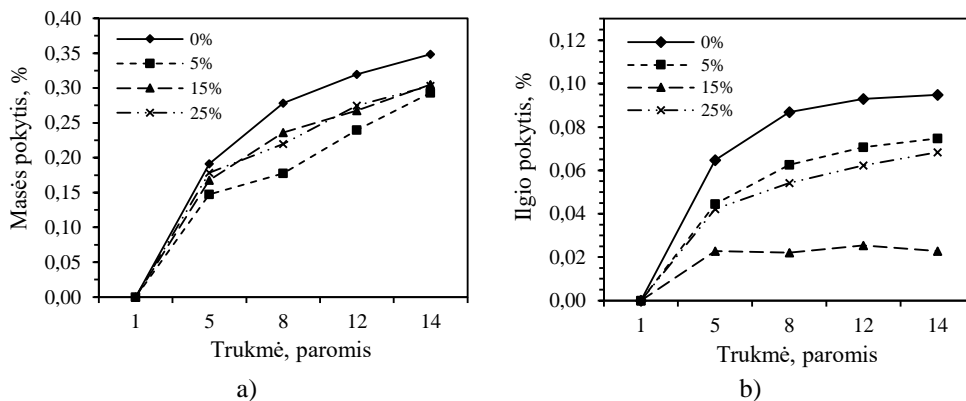
ABLP priedo įtaka portlandcemenčio hidratų atsparumui cheminiam poveikiui buvo įvertinta atlikus portlandcemenčio ir portlandcemenčio su 5, 15 ir 25 % ABLP priedu hidratacijos tyrimus 1M NaOH bei 5 % Na₂SO₄ tirpalų aplinkoje.

ABLP priedo įtaka šarmų ir silicio dioksido reakcijos vyksmui

Dėl šarmų ir silicio dioksido reakcijos, vykstančios cemento skiedinių ar betonų eksploatavimo metu, gali susiformuoti šarminis silicio gelis, kuris sąlygoja žalingą gaminių plėtimąsi ir struktūros ardymą [124]. Biokuro lakiųjų pelenų sudėtyje yra šarmų (pH=12,89), todėl kitame tyrimų etape tirta ABLP įtaka šarmų ir silicio dioksido reakcijos vyksmui cemento skiedinyje. Tuo tikslu buvo suformuoti standartiniai (40×40×160 cm) portlandcemenčio ir portlandcemenčio su 5–25 % ABLP priedu bandiniai (rišamosios medžiagos santykis su užpildu 1:3; V/C=0,5), kurie po 24 h kietėjimo virš vandens buvo perkelti į 1M NaOH tirpalą ir fiksuoti bandinių ilgio bei masės pokyčiai (3.20 pav.).

Tyrimų rezultatai parodė, kad nepriklausomai nuo portlandcemenčio dalies pakeitimo ABLP priedu (0, 5, 15 ir 25 %), visuose bandiniuose masės pokytis proporcingai didėja ilgėjant išlaikymo (1M NaOH; 80 °C) trukmei iki 14 parų (3.20 pav., a). Nustatyta, kad portlandcemenčio bandiniai su 5–25 % ABLP priedu

pasižymėjo mažesniu masės prieaugiu nei bandinys be priedo (0,35 %), ir bandinių masės pokytis užfiksuotas po 14 parų siekia 0,29–0,31 %.



3.20 pav. Portlandcemenčio ir portlandcemenčio su 5–25 % ABLP priedu bandinių masės (a) ir ilgio (b) pokyčiai po 14 parų išlaikymo 1M NaOH tirpale 80 °C temperatūroje

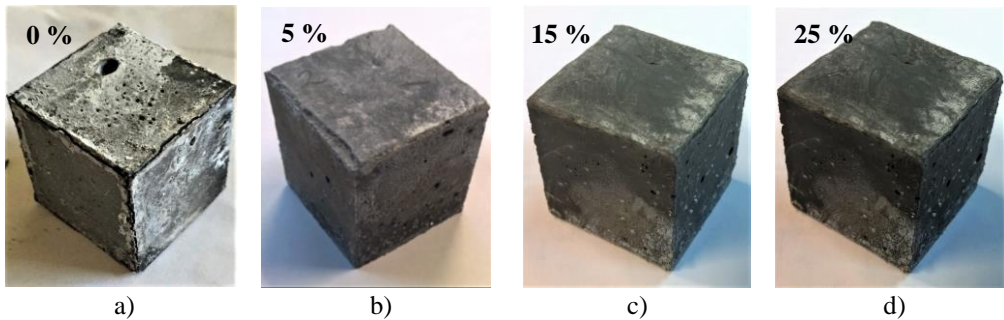
Apžvelgiant bandinių ilgio pokyčio rezultatus (3.20 pav., b) galima teigti, kad visu tirtu kietėjimo laikotarpiu didžiausi ilgio pokyčiai nustatyti portlandcemenčio be ABLP priedo bandinyje. Po 14 parų išlaikymo 1M NaOH tirpale minėto bandinio ilgio pokytis siekia 0,095 %. Bandiniuose su ABLP priedu užfiksuoti ilgio pokyčiai yra mažesni ir svyruoja nuo 0,068 % (esant 25 % ABLP) iki 0,023 % (esant 15 % ABLP). Pastebėta, kad intensyviausias visų bandinių ilgio kitimas užfiksuotas iki 8 parų išlaikymo šarminėje aplinkoje, o vėliau matomas nežymus ilgio pokyčio kitimas.

Svarbu pažymėti, kad pagal šią taikytą metodiką (14 parų išlaikymas 1M NaOH 80 °C) kritinė bandinių ilgio pokyčio (plėtimosi) vertė yra 0,1 %. Kiek mažesnė nei kritinė vertė buvo užfiksuota portlandcemenčio be priedo bandinyje. Tuo tarpu portlandcemenčio bandiniuose esant ABLP priedui ilgio pokyčio vertės neviršija 0,075 % (esant 5 % ABLP) ir net pakeitus 25 % portlandcemenčio tiriamuoju priedu, bandinių ilgio padidėjimas yra mažesnis nei portlandcemenčio bandinio be priedo. Taigi, aktyvuotų biokuro lakiųjų pelenų priedas iki 25 % slopina šarmų ir aktyvaus silicio dioksido reakcijos vyksmą, tuo pačiu mažėja žalingas bandinių plėtimasis. Ši teigiamą ABLP priedo poveikį galima paaiškinti geresne mišinio granulimetrine sudėtimi ir tankesne cementinio akmens struktūra, kuri susidaro dėl to, kad, kaip parodyta 3.2.1 sk., ABLP priedas spartina portlandcemenčio mineralų hidratacijos procesą. Vykstant spartesniam portlandcemenčio hidratų susidarymui (ypač ankstyvojoje hidratacijos stadijoje) ir smulkiausioms ABLP priedo dalelėms užpildant tarpus tarp stambesnio užpildo, mažėja cemento akmens pralaidumas agresyviems skysčiams ir tuo pačiu mažėja žalingas gaminių plėtimasis ir struktūros ardymas.

ABLP priedo įtaka sulfatinei korozijai

Kitame tyrimo etape buvo nuspręsta atlikti portlandcemenčio bandinių su ABLP priedu atsparumo sulfatinei korozijai tyrimą. Šiuo tikslu buvo suformuoti 30×30×30 mm dydžio bandiniai (analogiškėmis sąlygomis kaip ir 3.2.1. skyriuje, tiriant ABLP priedo įtaką cemento tešlos fizikinėms savybėms), kurie po 28 parų kietėjimo vandenyje perkelti į 5 % Na₂SO₄ tirpalą ir jame išlaikyti 3, 6 ir 9 mėnesius.

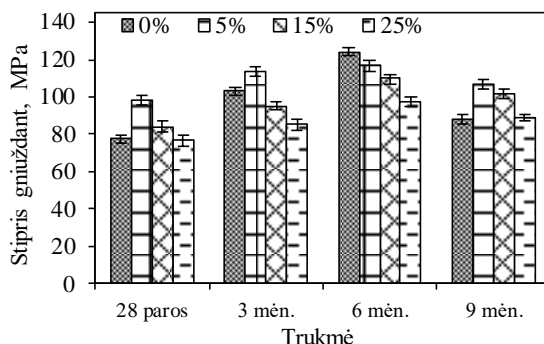
Vienas iš sulfatų poveikio cemento akmens ilgaamžiškumui įvertinimo būdų yra vizualinis įvertinimas, todėl pirmiausia skirtingą trukmę Na₂SO₄ tirpale kietėję bandiniai buvo vertinami vizualiai. Visų 3 ir 6 mėn. Na₂SO₄ tirpale kietėjusių tirtųjų bandinių paviršiuje išorinių sulfatinės korozijos požymių nebuvo pastebėta. Po 9 mėnesių išlaikymo sulfatų aplinkoje, portlandcemenčio be ABLP priedo (3.21 pav., a) bandinio briaunos yra stipriai paveiktos sulfatų ir stebimi gana ryškūs įtrūkimai visame bandinyje, tuo tarpu portlandcemenčio bandiniuose su 5–25 % ABLP priedo matomi tik viršutinės briaunos negilūs pažeidimai (3.21 pav., b–d).



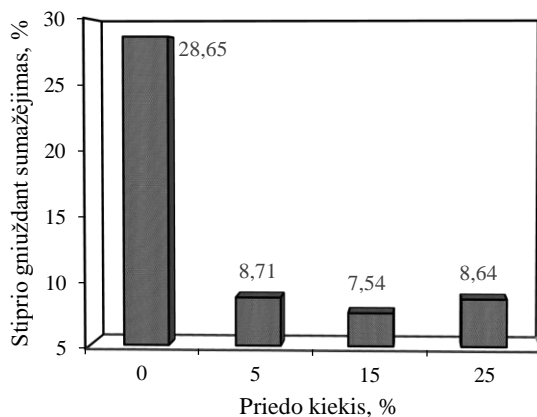
3.21 pav. Portlandcemenčio ir portlandcemenčio su 5–25 % ABLP priedu bandinių optinės nuotraukos po 9 mėnesių išlaikymo 5 % Na₂SO₄ tirpale

Bandinių stiprio gniuždant rezultatai parodė (3.22 pav.), kad 5 ir 15 % ABLP priedas turi teigiamos įtakos sukietėjusios cemento tešlos (kaip ir cemento skiedinių (3.16 pav.)) stipriui gniuždant. Po 28 parų kietėjimo bandiniai su minėtais ABLP priedo kiekiais pasižymi didesniu stipriu gniuždant (atitinkamai, 98,26 ir 84,17 MPa) nei portlandcemenčio be priedo bandinys (78 MPa). Net esant 25 % portlandcemenčio dalies pakeitimui, bandinių stipris gniuždant siekia 76,60 MPa. Po bandinių perkėlimo į 5 % Na₂SO₄ tirpalą ir išlaikymo jame 3 mėnesius nustatyta, kad didžiausiu stipriu gniuždant (113,53 MPa) pasižymi portlandcemenčio bandinys su 5 % ABLP priedu. Didėjant priedo kiekiui iki 25 %, bandinių stipris gniuždant auga lėčiau ir yra mažesnis už portlandcemenčio be ABLP priedo bandinio (103,20 MPa) stiprį gniuždant. Ilgėjant hidratacijos trukmei 5 % Na₂SO₄ tirpale nuo 3 iki 6 mėnesių, visų bandinių stipris gniuždant ir toliau didėja. Didžiausias stiprio gniuždant prieaugis (~20 %) stebimas portlandcemenčio be priedo bandinyje. Mažiausiai stiprio gniuždant vertė padidėja bandinio su 5 % ABLP (~3 % – iki 116,93 MPa), o bandinių su 15 ir 25 % priedu stiprio gniuždant vertė padidėja atitinkamai 15,61 ir 14,43 %. Esminis bandinių stiprio gniuždant tendencijos pokytis matomas po jų išlaikymo sulfatinėje aplinkoje 9 mėnesius – visų tirtų bandinių

stipris gniuždant sumažėja, lyginant su rezultatais po 6 mėn. Iš esmės skiriasi ir tiriamojo priedo įtaka bandinių stiprumui: net 25 % portlandcemenčio pakeitus ABLP priedu, bandinių stipris gniuždant (89,08 MPa) yra didesnis už portlandcemenčio be priedo bandinio (88,48 MPa), o didžiausiu stiprumu (106,75 MPa) pasižymėjo bandiniai su 5 % ABLP priedu. Labai svarbus rodiklis, nusakantis sulfatų poveikio intensyvumą, yra stiprio gniuždant sumažėjimo laipsnis, lyginant bandinių stiprį gniuždant po 6 mėn. su stipriu gniuždant po 9 mėn. išlaikymo sulfatinėje aplinkoje. Šie duomenys pateikiami 3.22 pav.



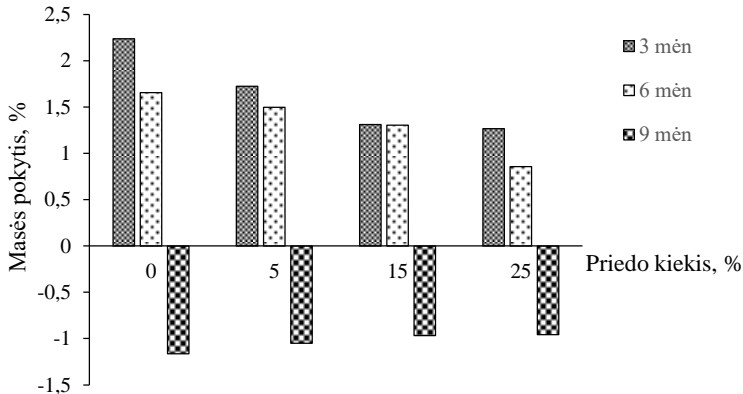
3.22 pav. Portlandcemenčio ir portlandcemenčio su ABLP priedu bandinių (30×30×30 mm) stipris gniuždant po 28 parų hidratacijos vandenyje ir po 3, 6 ir 9 mėnesių išlaikymo 5 % Na₂SO₄ tirpale



3.23 pav. ABLP priedo įtaka bandinių stiprio gniuždant pokyčiui po 6 ir 9 mėn. išlaikymo 5 % Na₂SO₄ tirpale

Iš pateiktos grafinės priklausomybės matyti, kad ABLP priedas žymiai sumažina sulfatų poveikio lygį kietinant bandinius 5 % Na₂SO₄ aplinkoje (3.23 pav.). Gryno portlandcemenčio bandinio stipris gniuždant sumažėja net 28,65 %, tuo tarpu bandinių su 5 ir 25 % priedo atitinkami – 8,71 ir 8,64 %, o bandinio su 15 % priedo – tik 7,54 %.

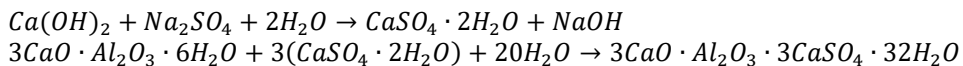
Kitas sulfatinės korozijos poveikio įvertinimo būdas yra bandinių masės nuostolių nustatymas, nes portlandcemenčio bandiniai, kietinami sulfatų aplinkoje, netenka dalies savo masės [140]. Bandinių masės pokytis buvo vertinamas lyginant bandinio masę po 28 parų hidratacijos ir jos masę po 3–9 mėn. išlaikymo 5 % Na₂SO₄ aplinkoje. Šių tyrimų duomenys pateikti 3.24 paveiksle.



3.24 pav. Portlandcemenčio ir portlandcemenčio su 5–25 % ABLP priedu bandinių masės pokytis po 3, 6 ir 9 mėn. išlaikymo 5 % Na₂SO₄ tirpale

Iš pateikto grafiko matyti, kad ABLP priedas sumažina ir bandinių masės nuostolius, juos kietinant 5 % Na₂SO₄ aplinkoje (3.24 pav.). 9 mėnesius išlaikyta 5 % Na₂SO₄ tirpale gryno portlandcemenčio bandinių masė sumažėja 1,25 %, tuo tarpu bandinių su 5–25 % priedo atitinkamai 1,1 – 0,9 %.

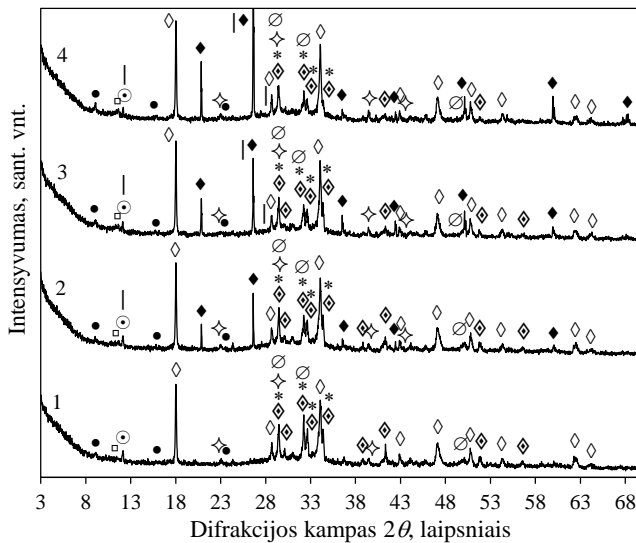
Iš 3, 6 ir 9 mėnesius išlaikytų 5 % Na₂SO₄ tirpale portlandcemenčio ir portlandcemenčio su 5–25 % ABLP priedu bandinių RSDA kreivių (3.25 pav., a–c, 1–4 kr.) matyti, kad visų bandinių sudėtyje yra įprastinių portlandcemenčio hidratacijos produktų – portlandito ir kalcio hidrosilikatų. Ilgėjant visų tiriamų bandinių išlaikymo trukmei 5 % Na₂SO₄ tirpale nuo 3 iki 9 mėn., portlanditui būdingų pagrindinių smailių intensyvumas nuosekliai mažėja ir didžiausias intensyvumų sumažėjimas stebimas po 9 mėn. bandinių kietėjimo sulfatų aplinkoje. Tai galima paaiškinti tuo, kad portlanditas dalyvauja reakcijoje su Na₂SO₄ susidarant gipsui, o šiam sąveikaujant su C₃A hidratais, susidaro antrinis etringitas [133]:



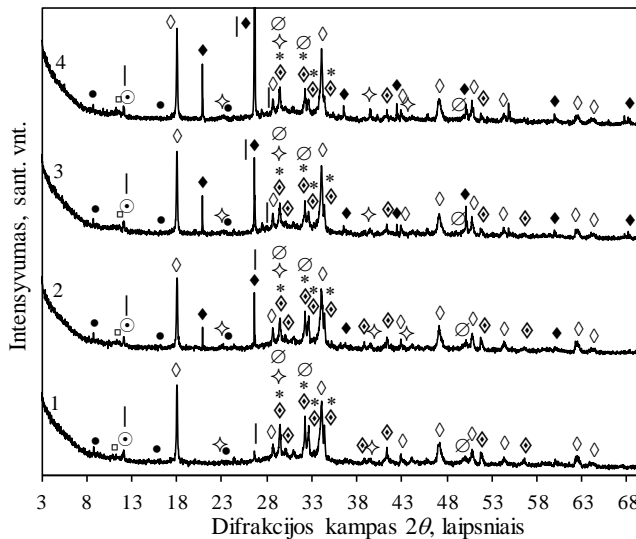
Šio junginio susidarymą patvirtina visose RSDA kreivėse identifikuojamos difrakcinės smailės ($d - 0,975; 0,563; 0,388$ nm). Be to, visų bandinių kreivėse (3.25 pav.) yra identifikuojamos ir pagrindinės gipsui būdingos difrakcinės smailės, kurių tarpplokštuminiai atstumai yra $d - 0,759$ ir $0,427$ nm. Taigi, gipso susiformavimas cemento akmens struktūros defektuose papildomai sąlygoja ištrupėjimus, o dėl atsiradusių tūrio pokyčių susiformavus antriniam etringitui yra ardomas cemento akmuo (kas matyti 3.21 pav.) [137, 138].

Kitas esminis pokytis RSDA kreivėse portlandcemenčio ir portlandcemenčio su 5–25 % ABLP priedu bandinių po 9 mėn. kietėjimo 5 % Na₂SO₄ tirpale yra susijęs

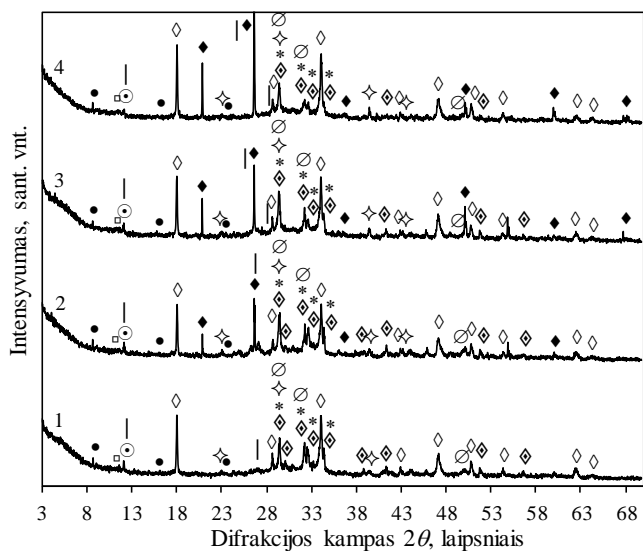
su CSH difrakcinių smalių intensyvumu. Pastebėta, kad ilgėjant bandinių išlaikymo trukmei nuo 6 iki 9 mėn. sulfatų aplinkoje, kalcio hidrosilikatams charakteringų pagrindinių smalių intensyvumas sumažėja (3.25 pav., d). CSH būdingų difrakcinių maksimumų intensyvumų sumažėjimas, galimai, yra susijęs su kalcio hidrosilikatų dekalifikacija (*angl. decalcification*), kurią sąlygoja porų tirpalo pH sumažėjimas dėl šarmų ir portlandito sujungimo į sulfatinus darinius [140]. Šis vykstantis procesas taip pat paaiškintų visų portlandcemenčio bandinių staigų stiprio gniuždant sumažėjimą (ypač portlandcemenčio be ABLP priedo) po 9 mėn. kietėjimo 5 % Na₂SO₄ aplinkoje (3.22 pav.), nes dekalifikacijos proceso rezultate didėja struktūros poringumas, cemento akmuo minkštėja ir netenka stiprumo.



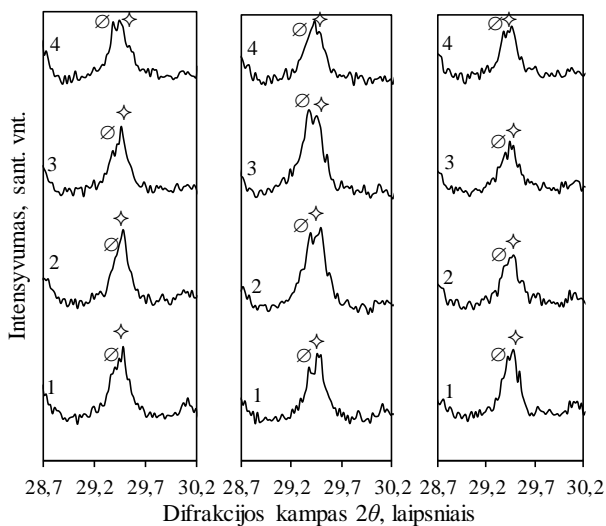
a)



b)



c)

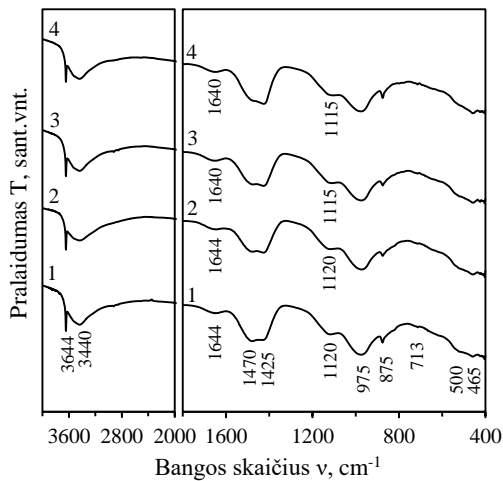


d)

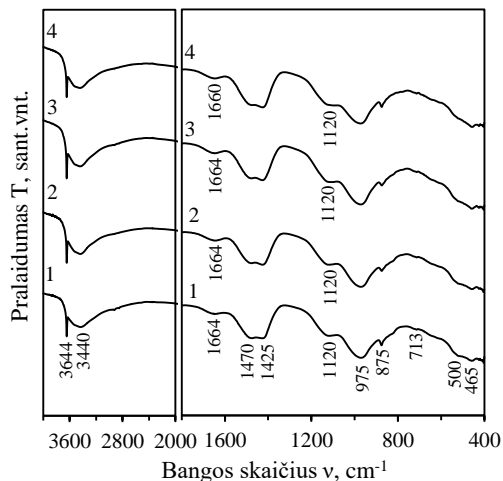
3.25 pav. Portlandcemenčio ir portlandcemenčio su ABLP priedu bandinių RSDA kreivės po 28 parų hidratacijos vandenyje ir po 3 (a), 6 (b) ir 9 (c) mėnesių išlaikymo 5 % Na_2SO_4 tirpale bei pagrindinės CSH smailės (d) intensyvumo kitimas: 1 – 0 %; 2 – 5 %; 3 – 15 %; 4 – 25 %. *Žymenys:* \diamond – portlanditas; \blacklozenge – kvarcas; \emptyset – kalcio hidrosilikatas; \odot – braunmileritas; \diamond – kalcitas; \diamond – trikalcio silikatas; $*$ – dikalcio silikatas; \bullet – etringitas; \square – gipsas; $|$ – gismondinas

Kalcio hidrosilikatų dekalifikaciją taip pat galima stebėti pateiktuose FT–IR analizės spektruose (3.26 pav., a–c, 1–4 kr.). Iš portlandcemenčio ir portlandcemenčio su 5–25 % ABLP priedu bandinių kietintų sulfatinėje aplinkoje kreivių matyti, kad ilgėjant bandinių hidratacijos trukmei nuo 3 iki 6 mėnesių,

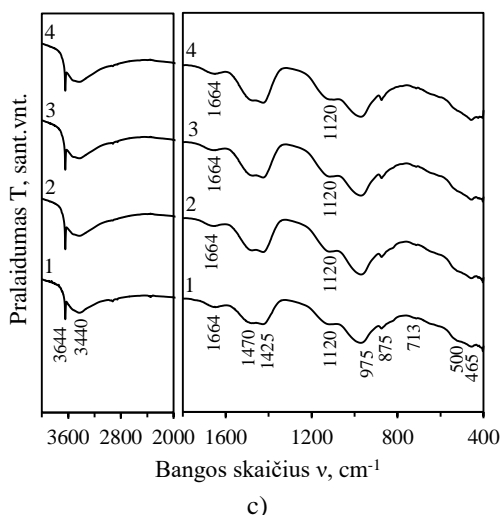
absorbcijos juostų 975, 450–500 cm^{-1} bangų ilgio srityje, susijusių su $\nu(\text{Si-O})$ ir $\delta[\text{SiO}_4]^{4-}$ virpesiais kalcio hidrosilikatuose, intensyvumas nežymiai didėja, t. y. kalcio silikatų mineralų hidratacija nėra slopinama ir vyksta tolimesnis CSH susidarymas. Lygiagrečiai didėja 3440 cm^{-1} bangų ilgio srityje intensyvumas absorbcijos juostos, kuri yra charakteringa simetriniams valentiniams (H–O–H) ryšio virpesiams, vykstantiems silikatų hidratų H_2O molekulėse. Po 9 mėnesių hidratacijos 5 % Na_2SO_4 tirpale, yra fiksuojamas absorbcijos juostos 975 cm^{-1} intensyvumo sumažėjimas. Mažiausio intensyvumo absorbcijos juosta matoma portlandcemenčio be ABLP priedo bandinio FT-IR kreivėje (3.26 pav., c, 1 kr.). Be to, 3440 cm^{-1} bangų ilgio srityje matomo absorbcijos maksimumo intensyvumas taip pat yra mažesnis, lyginant su absorbcijos juostos intensyvumu po 3 mėnesių bandinių kietėjimo sulfatinėje aplinkoje.



a)



b)



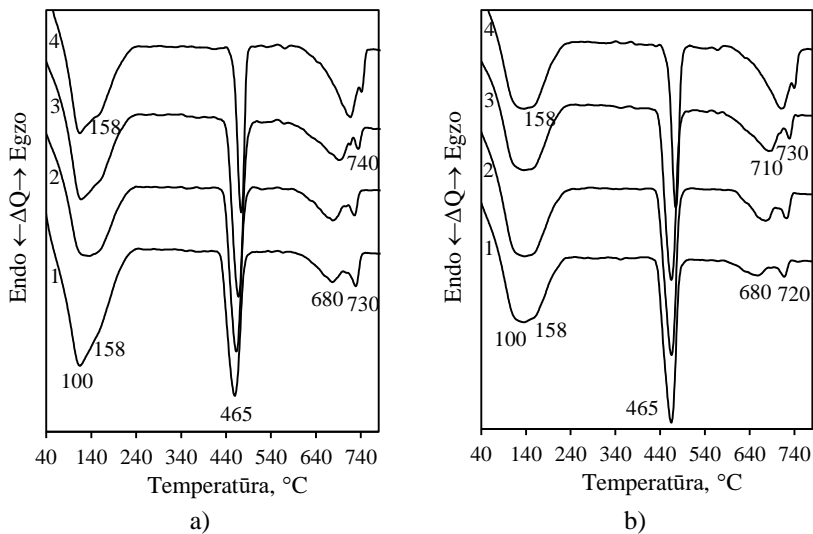
3.26 pav. Portlandcemenčio ir portlandcemenčio su ABLP priedu bandinių FT–IR analizės kreivės po 28 parų hidratacijos vandenyje ir po 3 (a), 6 (b) ir 9 (c) mėnesių išlaikymo 5 % Na_2SO_4 tirpale: 1 – 0 %; 2 – 5 %; 3 – 15 %; 4 – 25 %

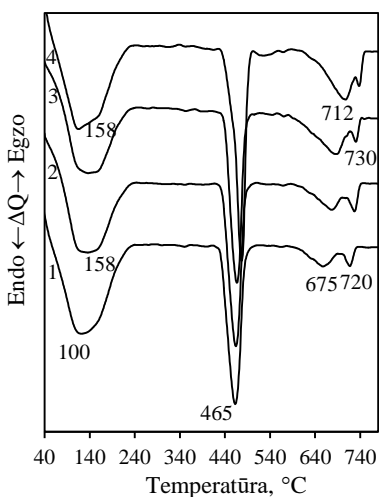
Panašus absorbcijos juostos ($\nu(\text{O-H})$ svyravimai portlandite) intensyvumo kitimo pobūdis užfiksuotas 3644 cm^{-1} spektro srityje. Iki 6 mėnesių visų portlandcemenčio bandinių hidratacijos 5 % Na_2SO_4 tirpale, $\nu(\text{O-H})$ svyravimams charakteringos absorbcijos juostos intensyvumas kinta neženkliai (3.26 pav., a, b, 1–4 kr.), tačiau po 9 mėnesių kietėjimo, FT–IR kreivėse 3644 cm^{-1} spektro srityje matomas absorbcijos juostos intensyvumo mažėjimas (3.26 pav., c, 1–4 kr.). Visu tirtu hidratacijos laikotarpiu sulfatinėje aplinkoje portlandcemenčio ir portlandcemenčio su 5–25 % ABLP priedu bandiniuose susidaro etringitas, nes 1120 cm^{-1} spektro srityje yra matomas absorbcijos petys, susijęs su S–O ryšio virpesiais sulfatuose. Be to, 3525 cm^{-1} (dengiasi su absorbcijos juosta 3440 cm^{-1}), ~ 3440 ir 1664 cm^{-1} bangų ilgio srityse užfiksuoti absorbcijos maksimumai taip pat yra būdingi etringitui [168]. Pastebėta, kad 3 mėnesius 5 % Na_2SO_4 tirpale kietintų portlandcemenčio su 15–25 % ABLP priedu bandinių FR–IR kreivėse absorbcijos petys, susijęs su S–O ryšio virpesiais sulfatuose, matomas mažesnių bangų ilgio (1115 cm^{-1}) spektro srityje. Tai gali būti susiję su tuo, kad šiuose bandiniuose kartu su etringitu (pagal RSDA duomenis (3.25 pav.)) dalis monosulfohidroaluminato (AFm), kuriam būdinga adsorbcijos juosta $\sim 1110 \text{ cm}^{-1}$ bangų ilgio srityje, išlieka stabili ir nėra persikristalinusi į etringitą, t. y. ABLP priedas stabdo sulfatų reakciją su AFm hidratais. Spektuose taip pat užfiksuotos absorbcijos juostos 713, 875 ir $1425\text{--}1470 \text{ cm}^{-1}$ bangos ilgio srityse, susijusios su valentiniais CO_3^{2-} grupėse vykstančiais virpesiais.

Atlikus 3, 6 ir 9 mėnesius 5 % Na_2SO_4 tirpale kietintų portlandcemenčio ir portlandcemenčio su 5–25 % ABLP priedu bandinių vienalaikę terminę analizę, DSK kreivėse yra stebimi intensyvūs endoterminiai efektai charakterizuojantys portlandcemenčio hidratų (CSH, etringito ir kt.) dehidratacijos, portlandito skilimo ir kalcio karbonato (susidariusio bandinių kietėjimo metu vykstant karbonizacijos

procesui bei su ABLP priedu įmaišyto) dekarbonizacijos procesus, atitinkamai, 80–200 °C, 450–485 °C ir 675–750 °C temperatūros intervale (3.27 pav., a–c). Pažymėtina, kad visose kreivėse taip pat yra matomas endoterminio efekto petys ~158 °C temperatūroje, kuris priskiriamas etringito skilimo procesui. Tai patvirtina RSDA duomenis, kad portlandcemenčio ir portlandcemenčio su 5–25 % ABLP priedu kietėjimo sulfatinėje aplinkoje metu susidaro etringitas.

Remiantis termogravimetrinės analizės duomenimis (3.5 lent.) galima teigti, kad po 3 mėn. išlaikymo 5 % Na₂SO₄ tirpale, didžiausi masės nuostoliai 80–140 °C temperatūros intervale fiksuojami portlandcemenčio su 15 % ABLP priedo kiekiu bandinyje (2,19 %). Esant 5 ir 25 % ABLP priedo kiekiui, masės nuostolių vertės yra vienodos (2,10 %), tačiau mažesnės nei portlandcemenčio be priedo bandinio (2,12 %). Pastebėta, kad ilgėjant portlandcemenčio bandinių hidratacijos trukmei 5 % Na₂SO₄ tirpale iki 6 mėn., visuose bandiniuose 80–140 °C temperatūros intervale masės nuostoliai toliau auga. Didžiausias augimas nustatytas portlandcemenčio be priedo bandinyje – masės nuostoliai sudaro 2,75 % ir yra didžiausi, lyginant su kitų bandinių masės nuostoliais šiame temperatūros diapazone. Bandinio be priedo masės nuostoliai, susiję su portlandito skilimu, po 6 mėn. išlaikymo Na₂SO₄ tirpale taip pat yra didžiausi (3,12 %) lyginant su bandinių su ABLP priedu masės nuostoliais (2,70–2,95 %).





c)

3.27 pav. Portlandcemenčio ir portlandcemenčio su ABLP priedu bandinių DSK kreivės po 28 parų hidratacijos vandenyje ir po 3 (a), 6 (b) ir 9 (c) mėnesių išlaikymo 5 % Na_2SO_4 tirpale: 1 – 0 %; 2 – 5 %; 3 – 15 %; 4 – 25 %

3.5 lentelė. Termogravimetrinės analizės duomenys

ABLP priedo kiekis, %	5 % Na_2SO_4 tirpale kietintų bandinių masės nuostoliai, %					
	3 mėn.		6 mėn.		9 mėn.	
	80–140 °C	450–485 °C	80–140 °C	450–485 °C	80–140 °C	450–485 °C
0	2,12	2,70	2,75	3,12	2,01	2,39
5	2,19	2,82	2,42	2,95	2,20	2,52
15	2,10	2,63	2,29	2,73	2,19	2,52
25	2,10	2,68	2,21	2,70	2,05	2,43

Esminiai pokyčiai termogravimetrinės analizės duomenyse matomi po bandinių išlaikymo Na_2SO_4 tirpale 9 mėn.: visuose bandiniuose fiksuojamas masės nuostolių sumažėjimas tiek 80–140 °C, tiek 450–485 °C temperatūros intervaluose. Kaip buvo minėta anksčiau, portlanditas dalyvauja reakcijoje su Na_2SO_4 , todėl jo kiekis cemento akmenyje mažėja. Pažymėtina, kad didžiausias portlandito skilimo masės nuostolių sumažėjimas (lyginant bandinius po 6 ir 9 mėn. išlaikymo sulfatinėje aplinkoje) nustatytas gryno portlandcemenčio bandinyje – 24 %, tuo tarpu portlandcemenčio su 5 % ABLP priedu bandinyje masės nuostoliai sumažėja 15 %, o portlandcemenčio su 15 ir 25 % ABLP priedu bandiniuose – apie 10 %.

Aišku, kad masės nuostolių sumažėjimas 80–140 °C temperatūros intervale yra susijęs su kalcio hidrosilikatų kiekio sumažėjimu, prasidėjus CSH dekalifikacijos procesui. Kaip ir portlandito skilimo atveju, didžiausias masės nuostolių sumažėjimas, lyginant bandinius po 6 ir 9 mėnesių kietėjimo, nustatytas portlandcemenčio bandinyje (27 %), t. y. šios sudėties bandiniuose vyksta intensyviausia CSH dekalifikacija (patvirtina RSDA ir FT–IR (3.25 ir 3.26 pav.)), tai lemia mažiausią šių bandinių stiprį gniuždant po 9 mėn. išlaikymo sulfatinėje aplinkoje (3.22 pav.). Pastebėta, kad visu hidratacijos laikotarpiu sulfatinėje aplinkoje mažiausi hidratacijos produktų sudėties pokyčiai (mažiausi masės

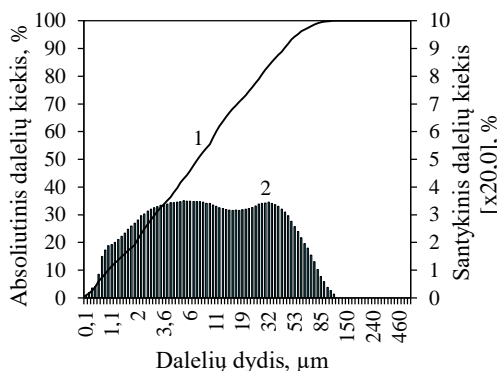
nuostolių pokyčiai) vyksta portlandcemenčio su 15 ir 25 % ABLP priedu bandinyje, tai lemia mažiausią bandinių stiprio gniuždant praradimą po 9 mėn. išlaikymo sulfatinėje aplinkoje.

Apibendrinant šios dalies tyrimų rezultatus galima teigti, kad ABLP teigiamai veikia cemento akmens atsparumą sulfatų poveikiui. Tai galima paaiškinti keletu priežasčių: kaip jau buvo parodyta anksčiau, cemento akmens su ABLP priedu pasižymi geresne mišinio granulimetrine sudėtimi ir tankesne cementinio akmens struktūra, todėl sulfatai sunkiau skverbiasi į sukietėjusį bandinį. Kita vertus, kuo daugiau priedo mišinyje, tuo mažiau susidaro kalcio aluminatų hidratų, kurie yra sulfatinės korozijos priežastis. Taip pat reikia atkreipti dėmesį į tai, kad tiriamųjų pelenų priedas yra labai stipriai šarminis (pH=12,89), todėl papildomas šarmų šaltinis galimai sulėtina kalcio hidrosilikatų dekalifikacijos procesą.

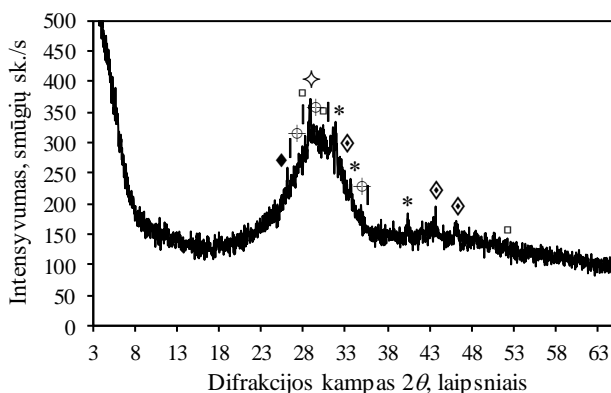
3.3. Aktyvuotų biokuro lakiųjų pelenų–aukštakrosnių šlako cementas. Hidratacija ir kietėjimas

Šlakinis cementas yra plačiai naudojamas betonų gamyboje arba kaip rišamoji medžiaga maišytuose cementuose, kuri kartu su portlandcemenčiu kompleksiskai padidina gaminių stiprumą, sumažina vandens pralaidumą, pagerina atsparumą cheminiam poveikiui ir slopina armatūros koroziją. Šlako hidratacijos procesas, dėl aplink daleles esančio netirpaus amorfinio SiO_2 ir Al_2O_3 išorinio sluoksnio, yra lėtas. Norint pagreitinti hidratacijos vyksmą būtina padidinti šlako dalelių smulkumą ir / arba aktyvuoti baziniais ar sulfatiniais aktyvatoriais. Kadangi aktyvuotų biokuro lakiųjų pelenų sudėtyje yra gana didelis šarmų ir sulfatų kiekis (4,84 % $\text{K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}$ ir 2,26 % SO_3 (2.1 lentelė); pH=12,89), nutarta ABLP naudoti kaip šlako aktyvatorių cementinėje sistemoje.

Tyrimuose naudojamas maltas granuluotas aukštakrosnių šlakas, kurio dalelių dydžio pasiskirstymas pateiktas 3.28 paveiksle. Nustatyta, kad maltoje medžiagoje 90 % sudaro dalelės, kurių skersmuo yra $\leq 42,27 \mu\text{m}$, o labai smulkios dalelės iki $1 \mu\text{m}$ – 10 %. Malimo metu pasiektas $350 \text{ m}^2/\text{kg}$ savitojo paviršiaus plotas, o vidutinis dalelių dydis yra lygus $15,17 \mu\text{m}$.



3.28 pav. Malto granuluoto aukštakrosnių šlako dalelių integralinis (1 kr.) ir diferencinis (2 kr.) pasiskirstymas pagal skersmenis



3.29 pav. Malto granuliuoto aukštakrosnių šlako RSDA kreivė. Žymenys: \blacklozenge – kvarcas (SiO_2); \blacklozenge – kalcitas (CaCO_3); * – dikalcio silikatas (Ca_2SiO_4); — – melilitas ($\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{MgSi}_3\text{O}_{14}$); \square – akermanitas ($\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$); \blacklozenge – mervinitas ($\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$); \oplus – diopsidas ($\text{Ca}(\text{MgAl})(\text{Si,Al})_2\text{O}_6$)

Atlikus RSDA nustatyta (3.29 pav.), kad maltame aukštakrosnių šlake yra dikalcio silikato Ca_2SiO_4 ($d - 0,279; 0,274; 0,278; 0,260$ nm), melilito $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{MgSi}_3\text{O}_{14}$ ($d - 0,307; 0,286; 0,245$ nm), akermanito $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ ($d - 0,308; 0,287; 0,176$ nm), mervinito $\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$ ($d - 0,268; 0,267; 0,203; 0,191$ nm) ir diopsido $\text{Ca}(\text{Mg,Al})(\text{Si,Al})_2\text{O}_6$ ($d - 0,322; 0,298; 0,294$ nm). RSDA kreivėje taip pat identifiikuotos mažo intensyvumo kalcitui CaCO_3 ($d - 0,302$ nm) ir kvarcui ($d - 0,334$ nm) būdingos pagrindinės difrakcinės smailės. Priešingai nei ABLP (3.11 pav.), maltame šlake yra amorfinės fazės junginių, nes 2θ difrakcinio kampo srityje nuo 23° iki 37° yra stebimas platus bukis.

Kitame tyrimų etape buvo paruošti dviejų skirtingų serijų šlakinio cemento su ABLP priedu mišiniai, kuriuose palaikomas pastovus portlandcemenčio arba pastovus šlako kiekis.

Mišinių sudėtys buvo tokios:

- (60-x) % šlakas – 40 % portlandcementis – x % ABLP, kur x yra lygus 10, 20 ir 30 %;
- 60 % šlakas – (40-x) % portlandcementis – x % ABLP, kur x yra lygus 5, 10, 15, 20 ir 25 %.

ABLP priedo įtakos šlakinio cemento hidratacijai ir sukietėjusių bandinių stipriui gniuždant įvertinti, naudojant portlandcementį (40 %) ir maltą šlaką (60 %) buvo paruoštas kontrolinis šlakinio cemento mišinys, tenkinantis EN 197–1:2011 standarto [150] CEM III/A tipo cementui keliamus reikalavimus.

3.3.1. Sistema: (60-x) % šlakas – 40 % portlandcementis – x % aktyvuoti biokuro lakieji pelenai

Šiame tyrimų etape buvo įvertinta ABLP priedo įtaką šlakinio cemento fizikinėms – mechaninėms savybėms, kai 10, 20 ir 30 % šlako yra pakeičiama ABLP, o portlandcemenčio dalis yra pastovi ir sudaro 40 %. Mišinių sudėtis pateikta 3.5 lentelėje.

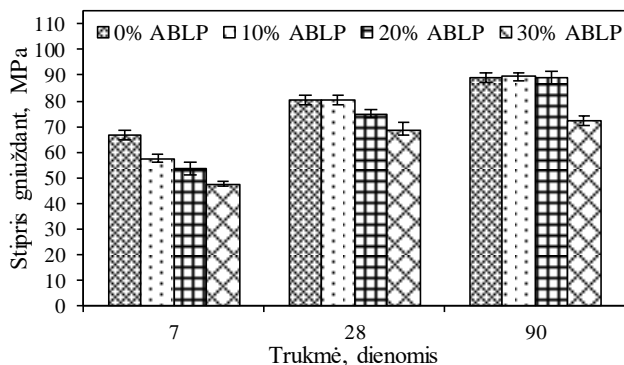
Pagal 3.5 lentelėje pateiktą mišinių sudėtį buvo suformuoti 30×30×30 mm dydžio bandiniai. Vandens sąnaudos normaliai tirštai tešlai gauti buvo nustatytos pagal standarto LST EN 196-3 [149] keliamus reikalavimus.

Ištirta, kad ABLP priedu pakeičiant dalį šlako reikalingos didesnės vandens sąnaudos normaliai tirštai tešlai gauti (3.6 lent.). Didėjant ABLP priedo kiekiui iki 30 %, vandens ir kietų medžiagų santykio vertės proporcingai didėja nuo 0,250 iki 0,270. Pastebėta, kad ABLP keičiant šlaką priedo kiekis neturi didelės įtakos suformuotų bandinių tankiui. Kiek mažesniu tankiu (2160–2190 kg/m³) hidratacijos laikotarpiu iki 90 parų pasižymi bandiniai su 30 % ABLP priedu.

3.6 lentelė. Šlakinio cemento sudėtis, V/K ir hidratuotų bandinių tankis

Šlakinio cemento sudėtis, %			V/K	Hidratuotų bandinių tankis, kg/m ³		
Portlandcementis	Šlakas	ABLP		7 paros	28 paros	90 parų
40	60	0	0,250	2200	2240	2260
40	50	10	0,256	2210	2220	2230
40	40	20	0,260	2200	2200	2210
40	30	30	0,270	2160	2180	2190

Atlikti stiprio gniuždant tyrimų rezultatai parodė, kad ABLP priedas turi neigiamos įtakos ankstyvajam hidratuotų šlakinio cemento bandinių stiprumui (3.30 pav.). Po 7 parų hidratacijos, didėjant šlako dalies pakeitimui nuo 10 iki 30 % ABLP priedu, bandinių stipris gniuždant proporcingai mažėja, atitinkamai, nuo 57,27 MPa iki 47,27 MPa, ir yra mažesnis nei cemento bandinio be ABLP priedo (66 MPa). Pažymėtina, kad po 28 parų kietėjimo šlakinio cemento su 10 % ABLP priedu bandinių stipris gniuždant auga sparčiau nei bandinio be priedo ir abu minėtos sudėties bandiniai pasižymi vienodu stipriu gniuždant (80,2 MPa). Ilgėjant hidratacijos trukmei iki 90 parų, bandinių su 10 ir 20 % ABLP priedu stiprio gniuždant vertės yra beveik vienodos 89,4–89,3 MPa ir nežymiai didesnės už cemento be priedo stiprį gniuždant (88,9 MPa). Pakeitus 30 % šlako ABLP priedu, bandiniai visu hidratacijos laikotarpiu nuo 7 iki 90 parų pasižymi mažiausiu stipriu gniuždant ir didėja 47,27–72,20 MPa intervale. Tikėtina, kad tiriamojoje sistemoje visu hidratacijos laikotarpiu bandinių stiprį gniuždant didžiaja dalimi sąlygoja portlandcemenčio hidratacijos produktai (visuose bandiniuose vienodas kiekis), nes kitas sąlyginai aktyvus cemento mišinio komponentas šlakas (yra amorfinės fazės junginių) yra keičiamas neaktyviu mikroužpildu (ABLP). Nors didėjant ABLP priedo kiekiui yra įmaišoma daugiau šarminių ir sulfatinių komponentų ir turėtų vykti intensyvesnė šlako dalelių aktyvacija, to rezultatas– turėtų gerokai didėti bandinių stipris gniuždant dėl papildomų hidratų susidarymo, tačiau tikėtasis efektas nėra visiškai pasiektas. Gali būti, kad mišinyje, mažėjant šlako kiekiui, ABLP komponentų aktyvuojamo šlako yra per mažai, t. y. susidaro per mažai hidratų, sąlygojančių bandinių stiprumo augimą.



3.30 pav. Šlakinio cemento ir šlakinio cemento su 10–30 % ABLP priedu bandinių (30×30×30 mm) stipris gniuždant po 7, 28 ir 90 parų hidratacijos

Šios tyrimų dalies rezultatai parodė, kad šlakiniam cemente ABLP priedu galima pakeisti dalį šlakinio komponento, nepabloginant šlakinio cemento stipruminių savybių. Tinkamiausias pakeitimo kiekis – 10 %, nes tokio šlakinio cemento stipris gniuždant stiprumo klasės nustatymo metu (po 28 parų hidratacijos) yra toks pat kaip ir šlakinio cemento be priedo stipris gniuždant. Vis dėlto šlakiniam cemente toks pakeitimas nėra labai efektyvus, nes priedas (šlakas) yra keičiamas kitu priedu (ABLP). Šiuo atveju sprendžiama tik dalis ekologinės ir ekonominės problemos – sunaudojami, o ne į sąvartynus išvežami biokuro lakieji pelenai, tačiau nemažinama CO₂ emisija į aplinką cemento gamybos metu, todėl kitame tyrimų etape šlakinio cemento sudėtyje ABLP priedu buvo keičiama dalis portlandcemenčio.

3.3.2. Sistema: 60 % šlakas – (40-x) % portlandcementis – x % aktyvuoti biokuro lakieji pelenai

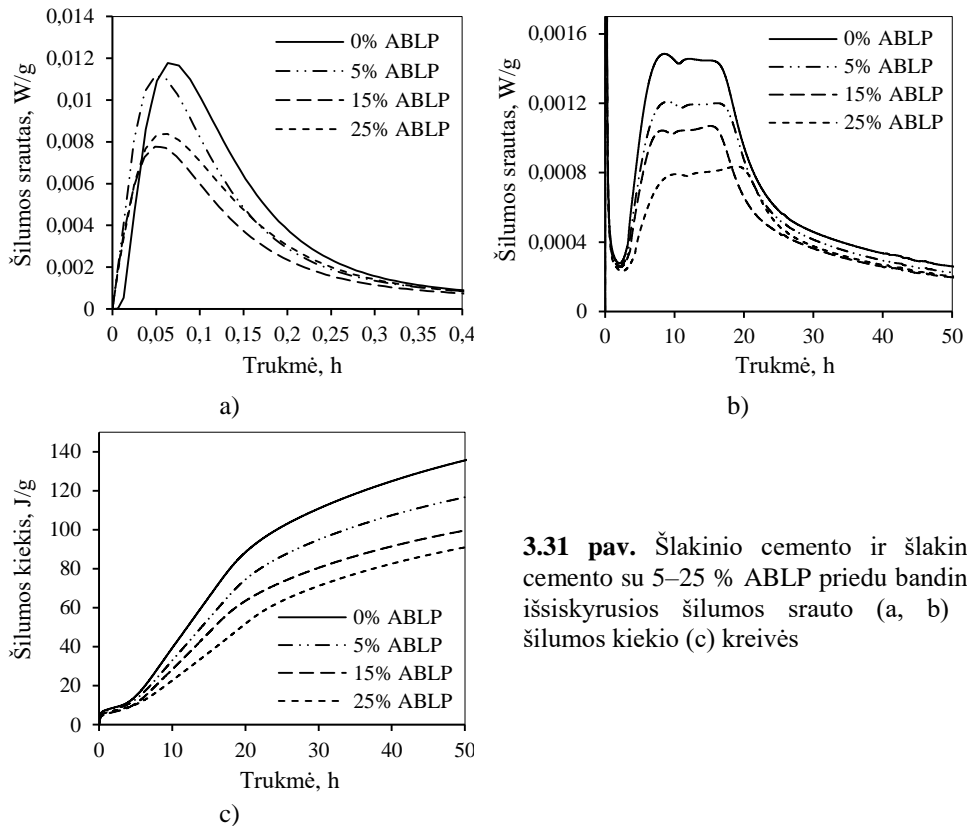
Šioje tyrimų dalyje šlakiniam cemente aktyvuoti biokuro lakieji pelenai buvo naudojami 5, 10, 15, 20 ir 25 % cemento dalies pakeitimui, o šlako dalis mišiniuose buvo pastovi ir sudarė 60 %. Mišinių sudėtis pateikta 3.6 lentelėje.

Siekiant įvertinti šlakinio cemento su ABLP priedu pradinės hidratacijos eigą, pirmame tyrimų etape buvo atlikti šlakinio cemento su 5, 15 ir 25 % ABLP priedu bandinių hidratacijos metu išsiskyrusios šilumos matavimo tyrimai – mikrokolorimetrinė analizė (3.31 pav.).

Visų tirtų šlakinio cemento su ABLP priedu bandinių mikrokolorimetrinės analizės kreivėse užfiksuoti intensyvūs šilumos srauto išsiskyrimai susiję su cemento miltelių drėkimu ir pirmine kinetine reakcija (iki 0,5 h (3.31 pav., a) bei cemento klinkerio mineralo C₃S hidratacija (~8 h nuo hidratacijos pradžios (3.31 pav., b) [92]. Po pastarojo šilumos srauto maksimumo yra stebimas dar vienas šilumos srauto išsiskyrimas, kuris siejamas su šlako komponentų hidratacija [169, 170].

Nustatyta, kad, didėjant ABLP priedo kiekiui nuo 5 iki 15 %, antrasis egzotermis šilumos srauto maksimumas fiksuojamas anksčiau (atitinkamai, po 9 h 18 min ir 8 h 48 min) negu bandinyje be priedo (9 h 22 min) (3.31 pav., b). Tuo tarpu bandinyje su 25 % ABLP, galimai dėl labai mažo portlandcemenčio kiekio

bandinyje, minėtasis šilumos srauto maksimumas nustatytas praėjus 10 h 21 min nuo šlakinio cemento užmaišymo pradžios. Pastebėta, kad šlakinio cemento be ABLP priedo ir su 5 % ABLP priedu bandinių kreivėse trečiasis šilumos srauto maksimumas yra mažesnio intensyvumo negu antrasis šilumos srauto maksimumas, tačiau esant 15 ir 25 % ABLP priedo kiekiui, trečiojo maksimumo intensyvumas išauga ir yra didesnis. Be to, bandiniuose su 5 ir 15 % ABLP minėtoji maksimali srauto vertė fiksuojama anksčiau (atitinkamai po 15 h 12 min ir 14 h 51 min) nei šlakinio cemento be priedo bandinyje (po 15 h 37 min). Šie duomenys rodo, kad esant 5–15 % tribochemiškai aktyvuotų biokuro lakiųjų pelenų priedui yra pasiekiamas didesnis šlako komponentų aktyvacijos laipsnis. Kai į šlakinio cemento sudėtį yra įmaišoma 25 % ABLP priedo, su šlako komponento hidratacija susijęs šilumos srauto maksimalus išsiskyrimas yra pasiekiamas vėliau (19 h 54 min) nei kituose šlakinio cemento bandiniuose. Kaip minėta anksčiau, tai gali būti siejama su mažu portlandcemenčio kiekiu bandinyje. Taigi, galima teigti, kad ABLP priedas (išskyrus bandinius su 25 % ABLP) ne tik pagreitina pradinės šlakinio cemento hidratacijos procesą, bet kartu ir skatina šlako komponentų hidrataciją.



3.31 pav. Šlakinio cemento ir šlakinio cemento su 5–25 % ABLP priedu bandinių išsiskyrusios šilumos srauto (a, b) ir šilumos kiekio (c) kreivės

Nustatyta, kad visų šlakinio cemento su ABLP priedu bandinių hidratacijos metu iki 50 h išsiskiria mažesnis šilumos kiekis negu šlakinio cemento be priedo bandinyje (3.31 pav., c). Tai susiję su tuo, kad ABLP neturi rišamųjų ar pucolaninių

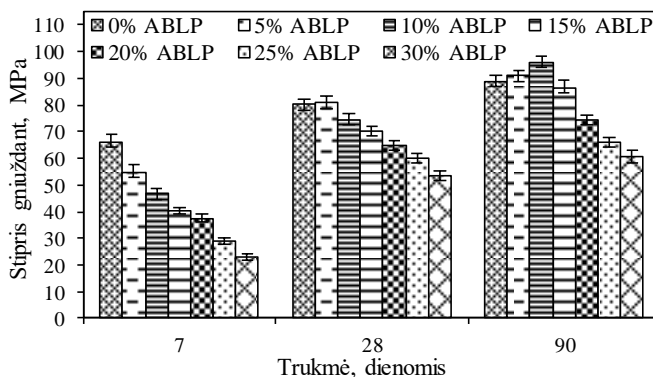
savybių. Taigi, hidratuojantis mažesniajam portlandcemenčio kiekiui (dėl praskiedimo efekto) yra išskiriamas mažesnis kiekis šilumos.

Norint įvertinti ABLP priedo įtaką šlakinio cemento akmens hidratų sudėčiai, buvo suformuoti bandiniai (30×30×30 mm), tiriamos sudėties mišinius (3.7 lentelė) užmaišius vandeniu.

3.7 lentelė. Šlakinio cemento sudėtis ir hidratuotų bandinių tankis

Šlakinio cemento sudėtis, %			V/K	Hidratuotų bandinių tankis, kg/m ³		
Portlandcementis	Šlakas	ABLP		7 paros	28 paros	90 parų
40	60	0	0,250	2200	2240	2260
35	60	5	0,258	2200	2230	2240
30	60	10	0,260	2200	2230	2240
25	60	15	0,262	2150	2180	2200
20	60	20	0,264	2140	2180	2190
15	60	25	0,266	2120	2180	2190

Pirmiausia pagal standarto LST EN 196-3 [149] keliamus reikalavimus buvo nustatytas vandens ir kietų medžiagų santykis V/K, reikalingas normaliai tirštai tešlai gauti. Ištirta, kad ABLP priedas nežymiai padidina vandens sąnaudas šlakinio cemento normaliai tirštai tešlai gauti (3.7 lentelė). Didėjant ABLP priedo kiekiui nuo 5 iki 25 %, V/K santykis proporcingai didėja nuo 0,258 iki 0,266, kai šlakinio cemento be priedo normaliai tirštai tešlai gauti vandens ir kietų medžiagų santykis yra lygus 0,250. Nustatyta, kad ABLP neturi didelės įtakos hidratuotų bandinių tankiui iki 90 parų kietėjimo (3.7 lentelė), nes tirtųjų bandinių tankio verčių skirtumas neviršija 3 %.



3.32 pav. Šlakinio cemento ir šlakinio cemento su 5–30 % ABLP priedu bandinių (30 × 30 × 30 mm) stipris gniuždant po 7, 28 ir 90 parų hidratacijos

Stiprio gniuždant tyrimai parodė, kad ABLP priedas turi neigiamos įtakos ankstyvajam hidratuotų šlakinio cemento stiprumui (3.32 pav.). Didžiausiu stipriu gniuždant po 7 parų hidratacijos pasižymėjo šlakinio cemento bandinys be ABLP priedo (66 MPa). Didėjant cemento dalies pakeitimui nuo 5 iki 25 % ABLP priedu, bandinių stipris gniuždant proporcingai mažėja, atitinkamai, nuo 54,97 MPa iki

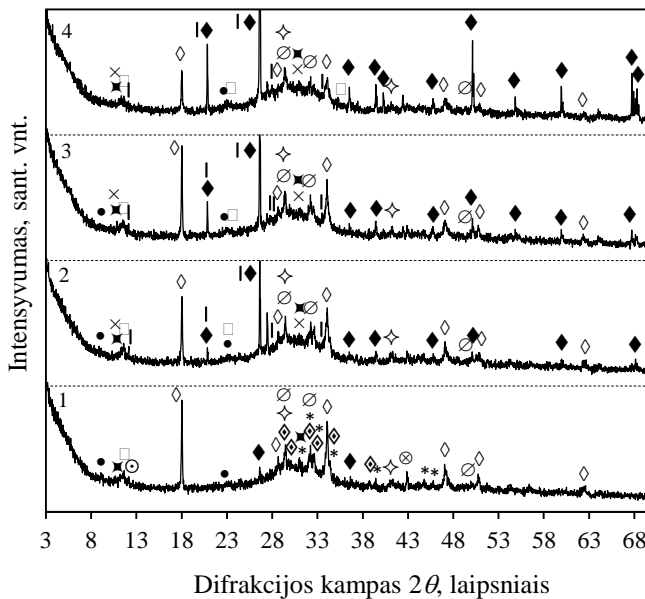
29,03 MPa. Kitoks bandinių stiprio gniuždant kitimas yra stebimas po 28 parų kietėjimo. Pastebėta, kad hidratacijos laikotarpiu nuo 7 iki 28 parų šlakinio cemento su ABLP priedu bandinių stipris gniuždant didėja sparčiau nei bandinio be priedo (80,2 MPa) ir didžiausiu stipriu gniuždant pasižymi bandinys, kuriame 5 % cemento yra pakeista ABLP priedu (80,83 MPa). Ilgėjant hidratacijos trukmei iki 90 parų, stipriausi bandiniai buvo su 10 % ABLP priedu, kurių stiprio gniuždant vidutinė vertė lygi 96 MPa. Šlakinio cemento su 5 % ABLP priedu stipris gniuždant (91 MPa) išlieka didesnis už gryno šlakinio cemento bandinio (89 MPa). Pažymėtina, kad net pakeitus 15 % cemento tiriamuoju priedu, bandinių stipris gniuždant po 90 parų kietėjimo yra beveik toks pats (88 MPa), kaip ir šlakinio cemento bandinio be priedo. Taigi, gauti tyrimų rezultatai rodo, kad ABLP priedas (iki 10 %) padidina šlakinio cemento bandinių stiprį gniuždant, tačiau šis teigiamas poveikis pasireiškia vėlesnės hidratacijos laikotarpiu.

Lyginant skirtingose sistemose suformuotų šlakinio cemento bandinių su 10–30 % ABLP priedu stiprio gniuždant rezultatus (3.30 ir 3.32 pav.) pastebėta, kad po 7 ir 28 parų kietėjimo kiek didesniu stiprumu pasižymi bandiniai, kuriuose ABLP priedu buvo keičiamas šlakas, tačiau po 90 parų kietėjimo stipresni (išskyrus bandinį su 30 % ABLP) jau yra bandiniai, kuriuose dalis portlandcemenčio yra pakeista ABLP priedu. Taip pat matyti, kad ilgėjant hidratacijos trukmei iki 28 ir 90 parų, stiprio gniuždant prieaugis bandiniuose, mažėjant šlako kiekiui, yra mažesnis nei bandiniuose, kuriuose ABLP priedu buvo keičiama portlandcemenčio dalis.

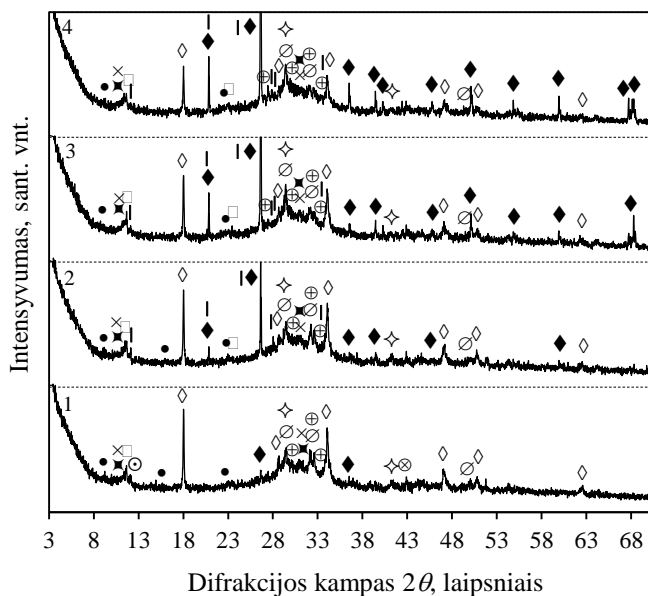
Norint įvertinti ABLP priedo įtaką šlakinio cemento akmenų hidratų sudėčiai, buvo atlikta hidratuotų šlakinio cemento bandinių RSDA analizė (3.33 pav.). 7 paras hidratuoto šlakinio cemento be priedo sudėtyje yra nehidratuoto dikalcio silikato ($d - 0,279; 0,278; 0,274; 0,260$ nm), trikalčio silikato ($d - 0,302; 0,277; 0,260; 0,218$ nm) ir braunmillerito ($d - 0,725$ nm). Šiems junginiams būdingų difrakcinių maksimumų intensyvumas RSDA kreivėje sumažėja, kai 5–25 % portlandcemenčio yra pakeičiama ABLP priedu ir ilgėjant šlakinio cemento bandinių hidratacijos trukmei (3.33 pav., a–c, 1–4 kr.). Taip pat visose RSDA kreivėse yra identifikuotos kalcio hidrosilikatams ($d - 0,304; 0,279; 0,182$ nm) ir portlanditui ($d - 0,492; 0,311; 0,262; 0,192$ nm) charakteringos difrakcinės smailės bei matomos šlako hidratacijos produkto hidrokaliumito ($\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) ($d - 0,786; 0,393; 0,289$ nm) smailių užuomazgos. Pastebėta, kad po 7 parų hidratacijos C_4AH_{13} ($d - 0,792; 0,399; 0,287; 0,165$ nm) susidaro tik šlakinio cemento su ABLP priedu bandiniuose, tačiau ilgėjant hidratacijos trukmei iki 28 ir 90 parų, mažo intensyvumo tetrakalcio aliumohidratui būdingos smailės identifikuojamos visų bandinių RSDA kreivėse. Nustatyta, kad visų šlakinio cemento bandinių hidratacijos metu susiformuoja etringitas ($\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$) ($d - 0,972; 0,561; 0,388$ nm) ir labai mažo intensyvumo difrakcinės smailės būdingos šiam hidratacijos produktui išlieka visu hidratacijos laikotarpiu nuo 7 iki 90 parų (3.33 pav., a–c, 1–4 kr.). Iš pateiktų RSDA kreivių matyti, kad bandinių hidratacijos metu vyksta karbonizacijos procesas, t. y. susidaro kalcitas ($d - 0,386; 0,303; 0,209; 0,191$ nm). Be to, nedidelis CaCO_3 kiekis į cementinę sistemą yra įmaišomas su maltais biokuro lakiaisiais pelenais ir maltu aukštakrosnių šlaku. Nustatyta, kad visų hidratuotų šlakinio cemento bandinių, kietintų 7, 28 ir 90 paras, sudėtyje yra kalcio hidromonokarboaliuminato (Ca_4Al_2

$(\text{CO}_3)(\text{OH})_{12}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($d = 0,757; 0,378; 0,252$ nm), be to, bandiniuose su priedu yra identifikuoti intensyvūs difrakciniai maksimumai, būdingi kvarcui ($d = 0,425; 0,334; 0,245; 0,228; 0,181$ nm) (3.33 pav., a–c, 2–4 kr.), nes kristalinis SiO_2 yra ABLP priedo sudėtinė dalis (3.11 pav.).

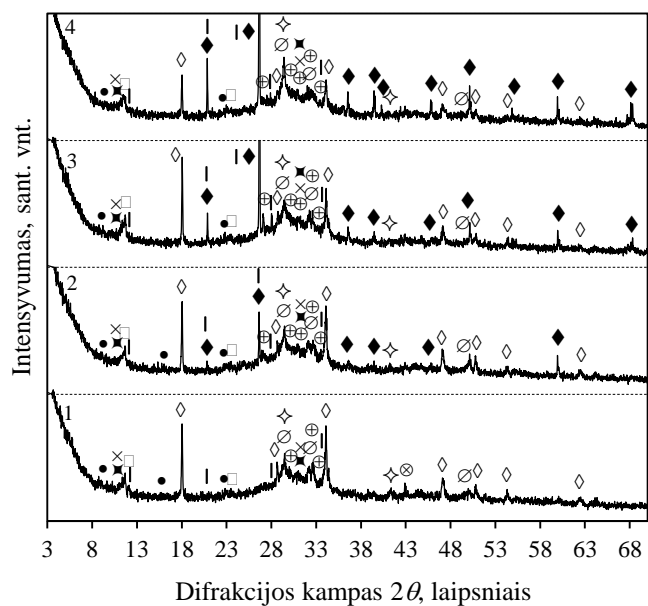
Taip pat galima pažymėti, kad portlandcemenčio pakeitimas ABLP priedu turi įtakos gismondino susidarymui šlakinio cemento bandinių hidratacijos metu. Po 7 ir 28 parų kietėjimo gismondinui būdingos difrakcinės smailės ($d = 0,730; 0,491; 0,427; 0,318$ nm) yra identifikuotos tik šlakinio cemento su 5–25 % ABLP priedu bandinių RSDA kreivėse (3.33 pav., a–c, 2–4 kr.). Be to, minėtų smailių intensyvumas didėja didėjant priedo kiekiui iki 25 % ir ilgėjant hidratacijos trukmei iki 90 parų. Nustatyta, kad 28 paras kietintų visų šlakinio cemento bandinių sudėtyje yra susiformavusio kalcio hidrosilikato ($\text{Ca}_2\text{SiO}_4\cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$) su didesniu CaO ir SiO_2 santykiu ($C/S=2$), kuriam būdingi tarpplokštuminiai atstumai $d = 0,329; 0,277; 0,267; 0,225$ nm) (3.33 pav., b, 1–4 kr.). Ilgėjant hidratacijos trukmei iki 90 parų, intensyviausi šiam junginiui būdingi difrakciniai maksimumai identifikuoti bandiniuose su 5 ir 15 % ABLP priedu. Minėtos sudėties CSH būdingų smailių intensyvumas bandinių su ABLP priedu RSDA kreivėse yra didesnis nei šlakinio cemento bandinio, todėl galima pažymėti, kad ABLP priedas dėl jo sudėtyje esančių šarmų poveikio aktyvuoja šlaką, dėl to intensyvina šlako hidratacijos ir šlako – cemento hidratų pucolaninės reakcijos vyksmą.



a)



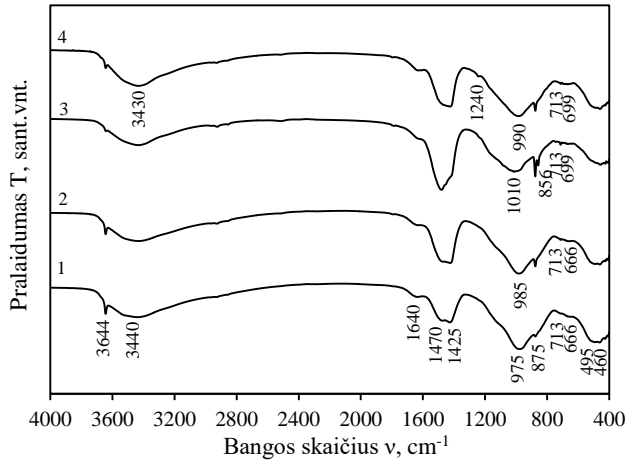
b)



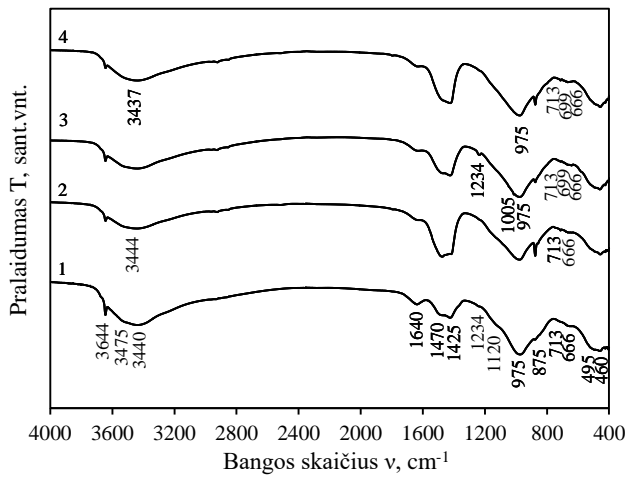
c)

3.33 pav. Šlakinio cemento ir šlakinio cemento su 5–25 % ABLP priedu bandinių RSDA kreivės po 7 (a), 28 (b) ir 90 (c) parų hidratacijos normaliomis sąlygomis: 1 – 0 %; 2 – 5 %; 3 – 15 %; 4 – 25 %. Žymenys: \diamond – portlanditas ($\text{Ca}(\text{OH})_2$); \blacklozenge – kvarcas (SiO_2); \diamond – trikalcio silikatas (Ca_3SiO_5); * – dikalcio silikatas (Ca_2SiO_4); \circ – kalcio hidrosilikatas ($\text{Ca}1.5\text{SiO}_{3.5}\cdot x\text{H}_2\text{O}$); \oplus – kalcio hidrosilikatas ($\text{Ca}_2\text{SiO}_4\cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$); \bullet – etringitas ($\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12}\cdot 26\text{H}_2\text{O}$); \square – kalcio hidromonokarboaliuminatas

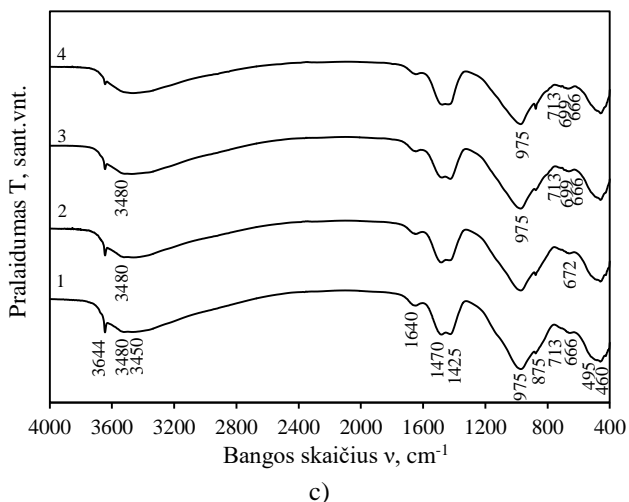
($\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_7\text{CO}_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$); | – gismondinas ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$); ■ – hidrokalumitas ($\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$); × – tetrakalcio aliumohidratas (C_4AH_{13}); ⊙ – braunmileritas ($\text{Ca}_4(\text{Al}, \text{Fe})_2\text{O}_{10}$); ◇ – kalcitas (CaCO_3); ⊗ – periklazas (MgO)



a)



b)

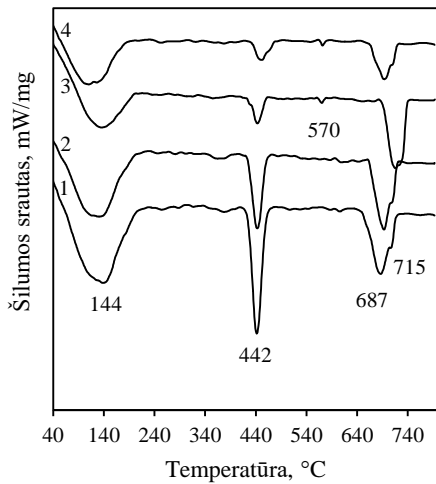


3.34 pav. Šlakinio cemento ir šlakinio cemento su 5–25 % ABLP priedu bandinių FT–IR analizės kreivės po 7 (a), 28 (b) ir 90 (c) parų hidratacijos normaliomis sąlygomis: 1 – 0 %; 2 – 5 %; 3 – 15 %; 4 – 25 %.

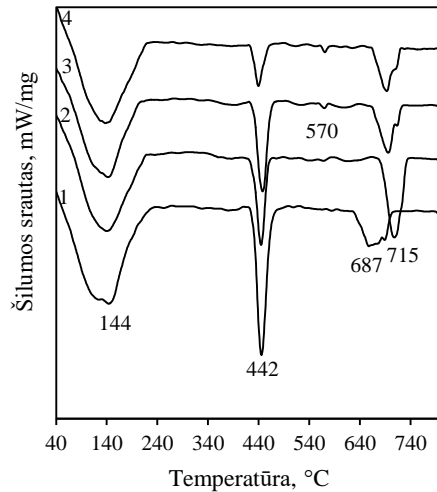
Pastarąjį teiginį, kad ABLP priedas aktyvuoja šlaką, t. y. intensyvina šlako hidratacijos ir šlako – cemento hidratų pucolaninės reakcijos vyksmą vėlesniu hidratacijos laikotarpiu, patvirtina FT–IR analizės duomenys (3.34 pav.). Visų hidratuotų (7–90 parų) šlakinio cemento bandinių spektruose yra stebimos absorbcijos juostos $\sim 3640\text{ cm}^{-1}$ spektro srityje, susijusios su –OH grupių virpesiais portlandite. Jų intensyvumas proporcingai mažėja didėjant ABLP priedo kiekiui nuo 5–25 %. Tuo tarpu $3430\text{--}3480\text{ cm}^{-1}$ ir 1640 cm^{-1} bangų ilgio srityje matomos absorbcijos juostos priskiriamos H_2O molekulėse vykstantiems, atitinkamai, simetriniams valentiniams ir deformaciniams (H–O–H) virpesiams. Po 90 parų hidratacijos stebimas žymesnis absorbcijos juostos ($3430\text{--}3480\text{ cm}^{-1}$) išplatėjimas ir intensyvumo padidėjimas (1640 cm^{-1}) didėjant priedo kiekiui rodo didesnę H_2O molekulių įsijungimą į hidratacijos produktą, kaip CSH, CAH ir CASH, struktūrą (975 ir $\sim 875\text{ cm}^{-1}$) [171]. 875 cm^{-1} absorbcijos juosta susijusi su Si–O–Al–O ryšio virpesiais, tuo tarpu intensyvi juosta 975 cm^{-1} su asimetriniais Si–O–Si ir / arba Al–O–Si svyravimais, kurie nusako silikatinių grupių polimerizaciją susidarant kalcio hidrosilikatams. 7 paras hidratuoto šlakinio cemento bandinio spektre pastaroji absorbcijos juosta yra didžiausio intensyvumo – galimai dėl didesnio kiekio portlandcemenčio klinkerio mineralų hidratacijos. Didėjant cemento dalies pakeitimui ABLP priedu iki 25 %, absorbcijos juostos intensyvumas mažėja. Šlakinio cemento su 5–25 % ABLP priedu bandinių FT–IR spektruose greta 975 cm^{-1} bangų ilgio srityje esančios absorbcijos juostos $990\text{--}1010\text{ cm}^{-1}$ bangų ilgio sritį charakterizuoja šarmais (ABLP šaltinis) aktyvuoto šlako hidratacijos produkto, CSH gelio, TO_4 tetraedruose (T=Si, Al) vykstančius valentinius svyravimus [172]. Ilgėjant hidratacijos trukmei iki 28 ir 90 parų, juostos išplatėjimas ir kartu išryškėjimas rodo intensyvesnį naujų junginių susidarymą. 460 cm^{-1} ir 666 cm^{-1} spektro srityje esančios absorbcijos juostos yra charakteringos įvairiems hidratams ir

susijusios su, atitinkamai, $\delta(\text{O-Si-O})$ ir $\nu(\text{Al-O})$ ryšio AlO_4 grupėse virpesiais [172]. Šių juostų (ypač 460 cm^{-1} srityje) intensyvumas didėja visu bandinių hidratacijos laikotarpiu, tačiau po 90 parų kietėjimo ryškesnio pobūdžio absorbcijos juostos matomos šlakinio cemento su 5–25 % ABLP priedu bandinių FT–IR kreivėse. Mažo intensyvumo juosta 699 cm^{-1} bangų ilgio srityje priskiriama kvarcui ir yra fiksuojama tik hidratuoto šlakinio cemento su 5–25 % ABLP priedu bandiniuose. Tuo tarpu 7, 28 ir 90 parų kietintų šlakinio cemento ir šlakinio cemento su 5–25 % ABLP priedu bandinių FT–IR spektruose matomos absorbcijos juostos 713 , 875 ir $1425\text{--}1470\text{ cm}^{-1}$ bangų ilgio srityse, būdingos $\nu(\text{C-O})$ ryšio virpesiams CO_3^{2-} grupėse, patvirtina karbonatų buvimą hidratacijos produktų sudėtyje [171].

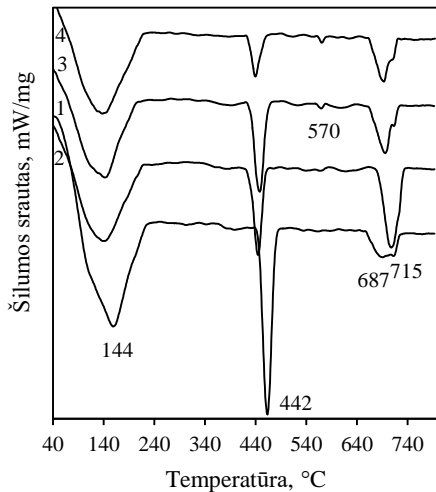
Atlikus VTA analizę pastebėta, kad visų šlakinio cemento bandinių, hidratuotų 7, 28 ir 90 paras, DSK kreivių pobūdis yra panašus ir užfiksuoti trys intensyvūs endoterminiai efektai (3.35 pav., a–c). Pirmasis endoterminis efektas $80\text{--}200\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūros intervale yra susijęs su cemento hidratacijos produktų (kalcio hidrosilikatų, kalcio sulfohidroaliuminatų ir kt.) dehidratacija, tuo tarpu $435\text{--}465\text{ }^\circ\text{C}$ ir $680\text{--}720\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūros intervaluose esančios endoterminės smailės, atitinkamai, su portlandito ir kalcito skilimu. Galima pastebėti, kad šlakinio cemento be ABLP priedo DSK kreivėje po 7 parų hidratacijos yra stebimi intensyviausi prieš tai minėti endoterminiai efektai, t. y. bandiniuose be ABLP priedo hidratuojasi daugiau cemento klinkerio mineralų, kurių pagrindiniai hidratacijos produktai yra CH ir CSH. Ilgėjant hidratacijos trukmei iki 28 ar 90 parų, su CSH dehidratacija ir CH skilimu susijusių endoterminių efektų intensyvumas didėja, tačiau pastebėta, kad ilgėjant hidratacijos trukmei iki 90 parų, šlakinio cemento be ABLP priedo bandinio DSK kreivėje mažėja karbonatų skilimą apibūdinančio endoterminio efekto intensyvumas. Galimai tai susiję su CO_3^{2-} įsiterpimu į kalcio hidroaliuminatų struktūrą ir kalcio monohidrokarboaluminato susidarymu (RSDA identifikuotas kalcio monohidrokarboaluminatas (3.33 pav., 1 kr.)). Tačiau pastarojo junginio skilimą nusakantis endoterminis efektas $160\text{--}180\text{ }^\circ\text{C}$ yra dengiamas plačios endoterminės smailės $80\text{--}200\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūros intervale. Pastebėta, kad didėjant ABLP priedo kiekiui nuo bandiniuose visu tirtu hidratacijos laikotarpiu proporcingai mažėja endoterminės smailės $\sim 455\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje intensyvumas: endoterminio proceso šilumos vertė sumažėja nuo $59,24\text{ J/g}$ bandinyje be priedo iki $14,63\text{ J/g}$ bandinyje su 25 % priedo po 28 parų hidratacijos (3.8 lent.) ir atitinkamai nuo $70,27\text{ J/g}$ bandinyje su 5 % priedo iki $23,92\text{ J/g}$ bandinyje su 25 % priedo po 90 parų hidratacijos. Iš kitos pusės, kitų cemento hidratų dehidratacijos intervale ($80\text{--}200\text{ }^\circ\text{C}$) didžiausia endoterminio proceso šilumos vertė po 28 ir 90 parų hidratacijos pasižymi bandinys su 5 % priedu – atitinkamai $57,17$ ir $90,97\text{ J/g}$.



a)



b)



c)

3.35 pav. Šlakinio cemento ir šlakinio cemento su 5–25 % ABLP priedu bandinių DSK analizės kreivės po 7 (a), 28 (b) ir 90 (c) parų hidratacijos normaliomis sąlygomis: 1 – 0 %; 2 – 5 %; 3 – 15 %; 4 – 25 %.

3.8 lentelė. Šlakinio cemento ir šlakinio cemento su 5–25 % ABLP priedu bandinių DSK rezultatai po 7, 28 ir 90 parų hidratacijos normaliomis sąlygomis

ABLP priedo kiekis, %	Endoterminio proceso šiluma, J/g					
	Po 7 parų		Po 28 parų		Po 90 parų	
	80–200 °C	435–465 °C	80–200 °C	435–465 °C	80–200 °C	435–465 °C
0	39,60	52,59	46,94	59,24	88,47	69,60
5	27,30	30,69	57,17	58,52	90,97	70,27
15	31,21	9,81	42,56	35,37	77,69	47,78
25	12,86	9,50	36,05	14,63	66,62	23,92

Termogravimetrinės analizės duomenys (3.9 lent.) leidžia teigti, kad 7 paras hidratuoto šlakinio cemento bandinyje susidaro didesnis kiekis portlandito (masės

nuostoliai skilimo metu sudaro 0,52 %) nei bandiniuose su ABLP. Didėjant ABLP priedo kiekiui nuo 5 iki 25 %, proporcingai mažėja su portlandito skilimu susiję masės nuostoliai nuo 0,31 iki 0,2 %. Panašus masės nuostolių kitimas nustatytas kitų cemento hidratacijos produktų (daugiausia kalcio hidrosilikatų) dehidratacijos srityje (80–200 °C). Didžiausi masės nuostoliai (2,59 %) nustatyti bandinyje be ABLP priedo, o esant 25 % ABLP priedo kiekiui, masės nuostoliai minėtame temperatūros intervale sudaro 1,31 %. Po 28 parų kietėjimo didžiausi masės nuostoliai nusakantys portlandito skilimą ir 80–200 °C temperatūros intervale yra stebimi šlakinio cemento bandiniuose su 5 % ABLP. Pažymėtina, kad po 90 parų kietėjimo, šlakinio cemento bandinyje su 5 % ABLP masės nuostoliai 80–200 °C srityje išlieka didesni (4,81 %) nei šlakinio cemento be priedo bandinyje (4,47 %). Tuo tarpu esant 15 % ABLP priedui masės nuostoliai 80–200 °C temperatūros intervale sudaro 4,24 %, t. y. tik nežymiai mažesni nei šlakinio cemento be priedo bandinyje. Visai kitoks masės nuostolių kitimas yra stebimas portlandito skilimo temperatūros srityje (435–465 °C). Nors didžiausi masės nuostoliai (1,29 %) buvo nustatyti šlakinio cemento su 5 % ABLP priedu bandinyje, tačiau didėjant cemento dalies pakeitimui iki 25 %, po 90 parų hidratacijos masės nuostoliai, susiję su portlandito skilimu (0,48 %), šiuose bandiniuose yra žymiai mažesni.

Galima teigti, kad sąlyginai dideli masės nuostoliai 80–200 °C temperatūros intervale nustatyti šlakinio cemento su ABLP priedu bandiniuose po 28 ir 90 parų hidratacijos yra susiję su papildomai susidariusių kalcio hidrosilikatų ir kalcio aliumosilikato hidratų kiekiu ir parodo, kad tiriamas ABLP priedas sąlygoja šlako dalelių aktyvaciją, todėl kartu vyksta ne tik cemento mineralų, bet ir intensyvesnė šlako hidratacija. Kita vertus, gerokai mažesnis CH kiekis hidratuotuose bandiniuose su ABLP rodo, kad priedas skatina reakcijos tarp portlandito ir šlako komponentų vyksmą, t. y. pucolaninę reakciją.

3.9 lentelė. Šlakinio cemento ir šlakinio cemento su 5–25 % ABLP priedu bandinių termogravimetrinės analizės rezultatai po 7, 28 ir 90 parų hidratacijos normaliomis sąlygomis

ABLP priedo kiekis, %	Masės nuostoliai, %					
	Po 7 parų		Po 28 parų		Po 90 parų	
	80–200 °C	435–465 °C	80–200 °C	435–465 °C	80–200 °C	435–465 °C
0	2,59	0,52	3,69	0,75	4,47	1,22
5	2,55	0,31	3,75	0,76	4,81	1,29
15	1,80	0,23	3,10	0,38	4,24	0,78
25	1,31	0,20	2,59	0,22	3,73	0,48

Apibendrinant tyrimų rezultatus galima pažymėti, kad tribochemiškai aktyvuoti biokuro lakieji pelenai pagreitina pradinės šlakinio cemento hidratacijos procesą ir aktyvina granuliuoto aukštakrosnių šlako latentines hidraulines savybes. Šlakinio cemento su ABLP priedu bandiniuose pucolaninė reakcija vyksta lėtai ir pasireiškia tik vėlesniu kietėjimo laikotarpiu. Be to, galima teigti, kad šlakinio cemento su ABLP priedu hidratacijos metu susidaro pakankamai didelis kiekis hidratacijos produktų (daugiausia gismondino ir kalcio hidrosilikatų), kurie gali

kompensuoti neigiamą praskiedimo poveikį rišamosios medžiagos (portlandcemenčio) atžvilgiu. Kita vertus, minėtų junginių susidarymas pagerina šlakinio cemento akmens mikrostruktūrą [100], dėl to yra padidinamas bandinių stipris gniuždant, tačiau tai nekompensuoja bendro rišamosios medžiagos kiekio sumažėjimo šlakinio cemento su 25 % ABLP priedu bandiniuose.

3.4. Biokuro lakiųjų pelenų priedo panaudojimo technologinės rekomendacijos

3.4.1. Dvikomponentės žaliavų įkrovos portlandcemenčio klinkeriui gauti skaičiavimai

Cemento gamybos metu didžiausias CO₂ kiekis patenka į aplinką degant portlandcemenčio klinkerio žaliavų įkrovą. Siekiant sužinoti, kiek CO₂ emisija gali sumažėti į portlandcemenčio ir šlako cemento gamybą įmaišius ABLP, pirmiausia būtina apskaičiuoti įkrovos komponentų sąnaudas.

Portlandcemenčio klinkerio dvikomponentę įkrovą įprastai sudaro klintys ir molis, o apskaičiuojant jos sudėtį naudojamas universaliausias klinkerio rodiklis – kalkių prisotrinimo koeficientas – K_p. Pramoninio klinkerio K_p vertės būna nuo 0,85 iki 0,95, todėl savo darbe pasirinkome vidutinę vertę, kai K_p=0,9. Visiems tyrimams buvo pasirinktas AB „Akmenės cementas“ portlandcemenčio klinkeris, tai skaičiavimams naudota AB „Akmenės cementas“ žaliavų cheminė sudėtis, kuri pateikta 3.10 lentelėje. Klintys tiekiamos iš Karpėnų telkinio, o molis – Šaltiškių karjero.

3.10 lentelė. Portlandcemenčio klinkerio žaliavų cheminė sudėtis

Komponentas	Sudėtis, %									
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃	K.n.	Suma
I klintys	4,38	0,22	0,69	50,88	1,67	-	-	0,53	41,63	100
II molis	47,82	13,33	6,39	10,19	4,29	2,67	0,34	0,26	14,71	100

Portlandcemenčio klinkerio įkrova buvo apskaičiuota remiantis dažniausiai naudojamu Kindo–Okorokovo pasiūlytu klinkerio įkrovos apskaičiavimo būdu [173]. Dvikomponentei įkrovai skaičiuoti naudojamos lygtys esančios žymėjimo reikšmės pateiktos 3.11 lentelėje.

3.11 lentelė. Raidžių reikšmės skaičiavimų formulėse

Oksidas	Klinkeryje	Įkrovoje	I komp.	II komp.
CaO	C	C ₀	C ₁	C ₂
SiO ₂	S	S ₀	S ₁	S ₂
Al ₂ O ₃	A	A ₀	A ₁	A ₂
Fe ₂ O ₃	F	F ₀	F ₁	F ₂

Kai įkrovoje vienai antrojo komponento masės daliai tenka X masės dalių pirmojo komponento, tada įkrovoje esančių SiO₂, CaO, Al₂O₃, Fe₂O₃ dalį galima išreikšti pagal lygtis:

$$C_0 = \frac{XC_1 + XC_2}{X + 1};$$

$$S_0 = \frac{XS_1 + XS_2}{X + 1};$$

$$A_0 = \frac{XA_1 + XA_2}{X + 1};$$

$$F_0 = \frac{XF_1 + XF_2}{X + 1}.$$

Įrašius šias C₀, S₀, A₀ ir F₀ išraiškas į K_p išraišką, gaunama lygtis su vienu nežinomuoju:

$$K_p = \frac{C_0 - (1,65 \cdot A_0 + 0,35 \cdot F_0)}{2,8 \cdot S_0} =$$

$$= \frac{\frac{XC_1 + XC_2}{X + 1} - (1,65 \cdot \frac{XA_1 + XA_2}{X + 1} + 0,35 \cdot \frac{XF_1 + XF_2}{X + 1})}{2,8 \cdot \frac{XS_1 + XS_2}{X + 1}}.$$

Iš pastarosios lygties išsireiškus X apskaičiuojame, kiek masės dalių pirmojo komponento (kinties) tenka antrojo komponento (molio) vienai masės daliai:

$$X = \frac{I \text{ komp.}}{II \text{ komp.}} = \frac{(2,8 \cdot K_p \cdot S_2 + 1,65 \cdot A_2 + 0,35 \cdot F_2) - C_2}{C_1 - (2,8 \cdot K_p \cdot S_1 + 1,65 \cdot A_1 + 0,35 \cdot F_1)}$$

$$= \frac{(2,8 \cdot 0,9 \cdot 47,82 + 1,65 \cdot 13,33 + 0,35 \cdot 6,39) - 10,19}{50,88 - (2,8 \cdot 0,9 \cdot 4,38 + 1,65 \cdot 0,22 + 0,35 \cdot 0,69)} = 3,43$$

Apskaičiuojama įkrovos komponentų sudėtis %:

$$I \text{ komp.} = \frac{X}{X + 1} \cdot 100 = \frac{3,43}{3,43 + 1} \cdot 100 = 77,42 \%$$

$$II \text{ komp.} = \frac{1}{X + 1} \cdot 100 = \frac{1}{3,43 + 1} \cdot 100 = 22,57 \%$$

Taigi, tirtojo portlandcemenčio klinkerio žaliavų įkrovą sudaro 77,42 % kinties ir 22,57 % molio.

Toliau yra perskaičiuojama įkrovos ir klinkerio cheminė sudėtis. Pavyzdžiui, jeigu įkrovos sudėtyje yra 77,42 % klinčių, o kinties cheminėje sudėtyje yra 4,38 % SiO₂ (3.10 lent.), tada su minėtu kinties kiekiu į įkrovos sudėtį silicio dioksido yra įdedama:

$$SiO_2 = \frac{77,42 \cdot 4,38}{100} = 3,39 \%$$

Analogiškai yra apskaičiuojami ir kiti kinties bei molio sudėtyje esančių oksidų kiekiai įkrovoje. Skaičiavimų rezultatai pateikti 3.12 lentelėje.

Klinkerio sudėtyje esančių oksidų kiekis apskaičiuojamas atmetus kaitinimo nuostolius, kurie sudaro 35,55 %, todėl priimama, kad bendras perskaičiuotas 14,19 % SiO₂ kiekis įkrovoje yra 64,45 % įkrovos. Tuomet klinkerio sudėtyje silicio dioksido yra:

$$SiO_2 = \frac{14,19 \cdot 100}{64,45} = 22,01 \%$$

Klinkerio cheminės sudėties skaičiavimo rezultatai pateikti 3.12 lentelėje.

3.12 lentelė. Įkrovos ir klinkerio cheminė sudėtis

Komponentė ir jos kiekis, %	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃	K.n.	Suma	
I klintis	77,42	3,39	0,17	0,53	39,39	1,29	-	-	0,41	32,23	77,42
II molis	22,58	10,80	3,01	1,44	2,30	0,97	0,60	0,08	0,06	3,32	22,58
Įkrovos sudėtis	14,19	3,18	1,98	41,69	2,26	0,60	0,08	0,47	35,55	100	
Klinkerio sudėtis	22,01	4,93	3,07	64,69	3,51	0,94	0,12	0,73	-	100	

Remiantis klinkerio chemine sudėtimi patikrinama užsiduoto kalkių prisotinimo koeficiento vertė ir apskaičiuojami klinkerio silikatinis bei aliuminatinis moduliai (SM ir AM):

$$K_p = \frac{C - (1,65 \cdot A + 0,35 \cdot F)}{2,8 \cdot S} = \frac{64,69 - (1,65 \cdot 4,93 + 0,35 \cdot 3,07)}{2,8 \cdot 22,01} = 0,9;$$

$$SM = \frac{S}{A + F} = \frac{22,01}{4,93 + 3,07} = 2,75;$$

$$AM = \frac{A}{F} = \frac{4,93}{3,07} = 1,61.$$

Asociacijos „Litbioma“ duomenimis [174], Lietuvoje energetikos reikmėms galėtų būti sunaudojama apie 2 mln. t_{ne} (naftos ekvivalento) biokuro. Įvertinant, kad biokuro vidutinis peleningumas yra apie 4 %, naudojant tokį kiekį biokuro, gali susidaryti iki 80 tūkst. t biokuro pelenų. Tik dalis biokuro pelenų yra lakiųjų pelenų pavidale (priklausomai nuo jėgainių tipo, lakieji pelenai gali sudaryti nuo 30 iki 90 % nuo pelenų bendro kiekio), todėl skaičiavimams priėmėme, kad cemento gamykla per metus galėtų sunaudoti iki 40 tūkst. t lakiųjų biokuro pelenų. Atlikti tyrimai parodė, kad net ir neturintys pucolaninių savybių biokuro lakieji pelenai, tinkamai juos paruošus, gali būti naudojami priedu cementui, savo skaičiavimuose rėmėmės nuostata, kad ir iš kitų biokurą naudojančių jėgainių surinktus lakiuosius pelenus bus galima panaudoti cemento gamyboje. Šią nuostatą patvirtina ir kitų autorių atlikti tyrimai (1.4.1. sk.), rodantys, kad naudojant kitokią biokuro deginimo technologiją susidaro pucolaninių savybių turintys lakieji pelenai, o tai galėtų tik padidinti teigiamą šio priedo poveikį cemento savybėms.

Esminis rodiklis, galintis parodyti ABLP naudojimo cemento gamyboje naudą, yra CO₂ emisijos sumažinimas, dalį portlandcemenčio klinkerio pakeičiant biokuro lakiųjų pelenų priedu, todėl pagal apskaičiuotą įkrovos ir klinkerio cheminę sudėtį (3.12 lent.) buvo vertinamas CO₂ emisijos sumažėjimas, planuojant gaminti 200000 tonų CEM II klasės portlandcemenčio ir 100000 tonų šlakinio cemento su ABLP priedu per metus. Į aplinką klinkerio degimo metu išmetamo CO₂ kiekio preliminarūs skaičiavimai atlikti atsižvelgiant į pagrindinio įkrovos komponento

(klientis) sudėtyje esančio CaCO_3 kiekį, nevertinant galimų nuostolių įvairiose atskirose gamybos stadijose bei deginamo kuro (anglies) sąnaudų sumažėjimą. Gaminamos produkcijos, t. y. portlandcemenčio su 15 % ABLP priedu ir šlakinio cemento, kuriame šlakas sudaro 60 %, o ABLP – 10 %, sudėtyje parinktos atsižvelgiant į tiriamajame darbe gautus rezultatus.

Apskaičiuota, kad gaminant 200000 t/metus CEM II bus sunaudojama 30000 t/metus tribochemiškai aktyvuotų biokuro lakiųjų pelenų bei 170000 t/metus CEM I. Įvertinus tai, kad portlandcemenčio sudėtyje klinkeris sudaro 95,5 %, o gipsas 4,5 %, per metus bus sunaudojama 162350 t klinkerio CEM II pagaminti. CEM II gamybos apimtis ir produkcijos sudėtis pateikta 3.13 lentelėje.

$$ABLP = \frac{200000 \cdot 15}{100} = 30000 \text{ t/metus};$$

$$CEM I = \frac{200000 \cdot 85}{100} = 170000 \text{ t/metus};$$

$$Klinkeris = \frac{170000 \cdot 95,5}{100} = 162350 \text{ t/metus};$$

$$Gipsas = \frac{170000 \cdot 4,5}{100} = 7650 \text{ t/metus}.$$

3.13 lentelė. CEM II ir CEM I komponentų sąnaudų skaičiavimų rezultatai

Planuojama CEM II gamybos apimtis 200000 t/metus		
CEM II sudėtis	Kiekis, %	Sąnaudos, t/metus
ABLP	15	30000
CEM I	85	170000
CEM I sudėtis		
Klinkeris	95,5	162350
Gipsas	4,5	7650
CEM I gamybos apimtis 200000 t/metus		
CEM I sudėtis	Kiekis, %	Sąnaudos, t/metus
Klinkeris	95,5	191000
Gipsas	4,5	9000

Remiantis portlandcemenčio klinkerio žaliavų įkrovos skaičiavimo duomenimis, įkrovoje yra 77,43 % klientis. Chemiškai nustatyta, kad naudojamose klientyje (3.10 lent.) yra 90 % CaCO_3 . Taigi, pagal numatytos CEM II gamybos apimtį norint išdegti 162350 t/metus klinkerio, klientis bus sunaudojama 125694 t, arba 113124,6 t CaCO_3 .

$$Klientis = \frac{162350 \cdot 77,43}{100} = 125694 \text{ t/metus};$$

$$\text{CaCO}_3 = \frac{125694 \cdot 90}{100} = 113124,60 \text{ t}.$$

Tuo tarpu gaminant 200000 t/metus CEM I, reiktų išdegti 191000 t klinkerio (3.13 lent.), o gipso ir klinčių (CaCO_3) sąnaudos būtų:

$$\text{Klinkeris} = \frac{200000 \cdot 95,5}{100} = 191000 \text{ t/metus};$$

$$\text{Gipsas} = \frac{191000 \cdot 4,5}{100} = 9000 \text{ t/metus};$$

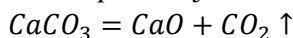
$$\text{Klintis} = \frac{191000 \cdot 77,43}{100} = 147875,30 \text{ t/metus};$$

$$\text{CaCO}_3 = \frac{147875,30 \cdot 90}{100} = 133087,77 \text{ t}.$$

Kaip matyti iš pateiktų skaičiavimų, esant vienodoms CEM I ir CEM II gamybos apimtims per metus, 15 % portlandcemenčio pakeitus ABLP priedu yra sunaudojama 19963,17 t mažiau CaCO_3 :

$$\text{CaCO}_3 = 133087,77 - 113124,60 = 19963,17 \text{ t/metus}.$$

Klinkerio degimo ~1450 °C temperatūroje metu vyksta CaCO_3 skilimas:



Įvertinus CaCO_3 kiekio, naudojamo klinkerio gamybai sumažėjimą, CO_2 emisija į aplinką sumažėja (kai CO_2 tankis (n.s.) yra lygus $\rho_0 = 1,96 \text{ kg/m}^3$):

$$\text{CO}_2 = \frac{19963,17 \cdot 44}{100} = 8781,79 \text{ t};$$

$$V_{\text{CO}_2} = \frac{8781,79 \cdot 1000}{1,96} = 4471749 \text{ m}^3.$$

Taigi, naudojant ABLP priedą portlandcemenčio gamyboje, per metus į aplinką būtų išmetama net 4,47 mln. m^3 mažiau šiltnamio efektą sukeliančių CO_2 dujų.

Kitame etape, taikant tokią pačią skaičiavimo metodiką, buvo apskaičiuotos šlako, ABLP, klinkerio, klinties (CaCO_3) bei gipso sąnaudos esant numatytai 100000 t/metus šlako-ABLP cemento gamybos apimčiai. Gamybos apimtis ir produkcijos sudėtis pateikta 3.14 lentelėje.

3.14 lentelė. CEM III/A ir CEM III komponentų sąnaudų skaičiavimų rezultatai

Planuojama CEM III/A gamybos apimtis 100000 t/metus		
CEM III/A sudėtis	Kiekis, %	Sąnaudos, t/metus
Šlakas	60	60000
ABLP	10	10000
CEM I	30	30000
CEM I sudėtis		
Klinkeris	95,5	28650
Gipsas	4,5	1350
CEM III gamybos apimtis 100000 t/metus		
CEM III sudėtis	Kiekis, %	Sąnaudos, t/metus
Šlakas	60	60000
CEM I	40	40000
CEM I sudėtis		
Klinkeris	95,5	38200
Gipsas	4,5	1800

Pagal numatytos šlako-ABLP gamybos apimtį norint išdegti 28650 t/metus klinkerio, klinties bus sunaudojama 22181,30 t, t.y. 19963,17 t CaCO₃.

$$Klintis = \frac{28650 \cdot 77,43}{100} = 22181,30 \text{ t/metus};$$

$$CaCO_3 = \frac{22181,30 \cdot 90}{100} = 19963,17 \text{ t}.$$

Jei gamybos apimtis būtų 100000 t/metus šlakinio cemento be ABLP priedo, tada reikėtų išdegti 38200 t klinkerio (3.14 lent.), o klinčių ir CaCO₃ sąnaudos būtų:

$$Klintis = \frac{38200 \cdot 77,43}{100} = 29575,06 \text{ t/metus};$$

$$CaCO_3 = \frac{29575,06 \cdot 90}{100} = 26617,55 \text{ t/metus}.$$

Taigi, šlakiniame cemente 10 % portlandcemenčio pakeitus ABLP priedu būtų sunaudojama 6654,39 t mažiau CaCO₃ ir į aplinką klinkerio degimo metu išsiskirtų 1,49 mln. m³ mažiau CO₂:

$$CaCO_3 = 26617,55 - 19963,17 = 6654,39 \text{ t/metus}.$$

$$CO_2 = \frac{6654,39 \cdot 44}{100} = 2927,27 \text{ t};$$

$$V_{CO_2} = \frac{2927,27 \cdot 1000}{1,96} = 1490583,02 \text{ m}^3.$$

Kitame etape buvo skaičiuojama CO₂ emisija į aplinką dėl anglies deginimo klinkerio gamybos metu. Gaminant cementą sausuoju būdu yra sunaudojama 130 kg anglies 1 t klinkerio [175]. Esant 200000 t/metus portlandcemenčio CEM II gamybos apimčiai ir remiantis 3.13 lentelėje pateiktais duomenimis, 162350 t/metus klinkerio pagaminti reikia sudeginti 21105,5 t anglies:

$$Anglis = \frac{162350 \cdot 130}{1000} = 21105,5 \text{ t/metus}.$$

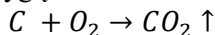
Tuo tarpu gaminant 200000 t/metus CEM I, reikėtų išdegti 191000 t klinkerio, o anglies sąnaudos būtų:

$$Anglis = \frac{191000 \cdot 130}{1000} = 24830 \text{ t/metus}.$$

Kaip matyti iš pateiktų skaičiavimų, esant vienodoms CEM I ir CEM II gamybos apimtims per metus yra sunaudojama 3724,5 t mažiau anglies:

$$Anglis = 24830 - 21105,5 = 3724,5 \text{ t/metus}.$$

Klinkerio degimo metu degant angliai, į aplinką išsiskyręs CO₂ kiekis apskaičiuojamas pagal reakcijos lygtį:



Degioji anglies dalis iškastiniame kure svyruoja nuo 60 iki 80 % [176], todėl išsiskyrusių CO₂ dujų kiekiui skaičiuoti buvo įvertinta, kad akmens anglyje yra 70 % anglies:

$$3724,5 \cdot 0,7 = 2607,15 \text{ t/metus}.$$

Taigi, įvertinus anglies kuro, sudeginamo klinkerio gamybai, sumažėjimą (2607,15 t/metus), CO₂ emisija į aplinką per metus sumažėja 4,87 mln. m³ (kai CO₂ tankis (n. s.) yra lygus $\rho_0 = M_{(CO_2)}/22,4 = 1,96 \text{ kg/m}^3$):

$$CO_2 = \frac{2607,15 \cdot 44}{12} = 9559,55 \text{ t};$$

$$V_{CO_2} = \frac{9559,55 \cdot 1000}{1,96} = 4877321 \text{ m}^3.$$

Esant numatytai 100000 t/metus šlako-ABLP cemento gamybos apimčiai, anglies sąnaudos 28650 t klinkerio kiekiui (3.14 lentelė) išdegti sudaro:

$$Anglis = \frac{28650 \cdot 130}{1000} = 3724,5 \text{ t/metus};$$

Jei gamybos apimtis būtų 100000 t/metus šlakinio cemento be ABLP priedo, tada reikėtų išdegti 38200 t klinkerio (3.14 lent.), o anglies sąnaudos būtų:

$$Anglis = \frac{38200 \cdot 130}{1000} = 4966 \text{ t/metus};$$

Apskaičiuota, kad šlakiniam cemente 10 % portlandcemenčio pakeitus ABLP priedu būtų sunaudojama 1241,5 t mažiau anglies. Įvertinus anglies dalį kure (70 %), klinkerio degimo metu per metus į aplinką išsiskirtų 1,62 mln. m³ mažiau CO₂:

$$Anglis = 4966 - 3724,5 = 1241,5 \text{ t/metus};$$

$$1241,5 \cdot 0,7 = 869,05 \text{ t/metus};$$

$$CO_2 = \frac{869,05 \cdot 44}{12} = 3186,52 \text{ t};$$

$$V_{CO_2} = \frac{3186,52 \cdot 1000}{1,96} = 1625773,8 \text{ m}^3.$$

Apibendrinant į aplinką klinkerio degimo metu išmetamo CO₂ kiekio skaičiavimo rezultatus, įvertinus įkrovos sudėtį bei kuro sąnaudas, galima teigti, kad biokuro lakiųjų pelenų panaudojimas portlandcemenčio ir šlakinio cemento gamyboje per metus leistų sumažinti CO₂ emisiją iki 12,5 mln. m³.

3.4.2. Rišamųjų medžiagų CEM II ir CEM III gamybos bei panaudojimo technologinės schemas

Rišamųjų medžiagų CEM II ir CEM III gamyba parinkta pagal tiriamajame darbe nustatytas optimalias: 85 % portlandcemenčio ir 15 % ABLP bei 60 % šlako – 30 % portlandcemenčio – 10 % ABLP mišinių sudėtis, su kuriomis gaunami tos pačios stiprumo klasės cementai kaip ir be ABLP priedo.

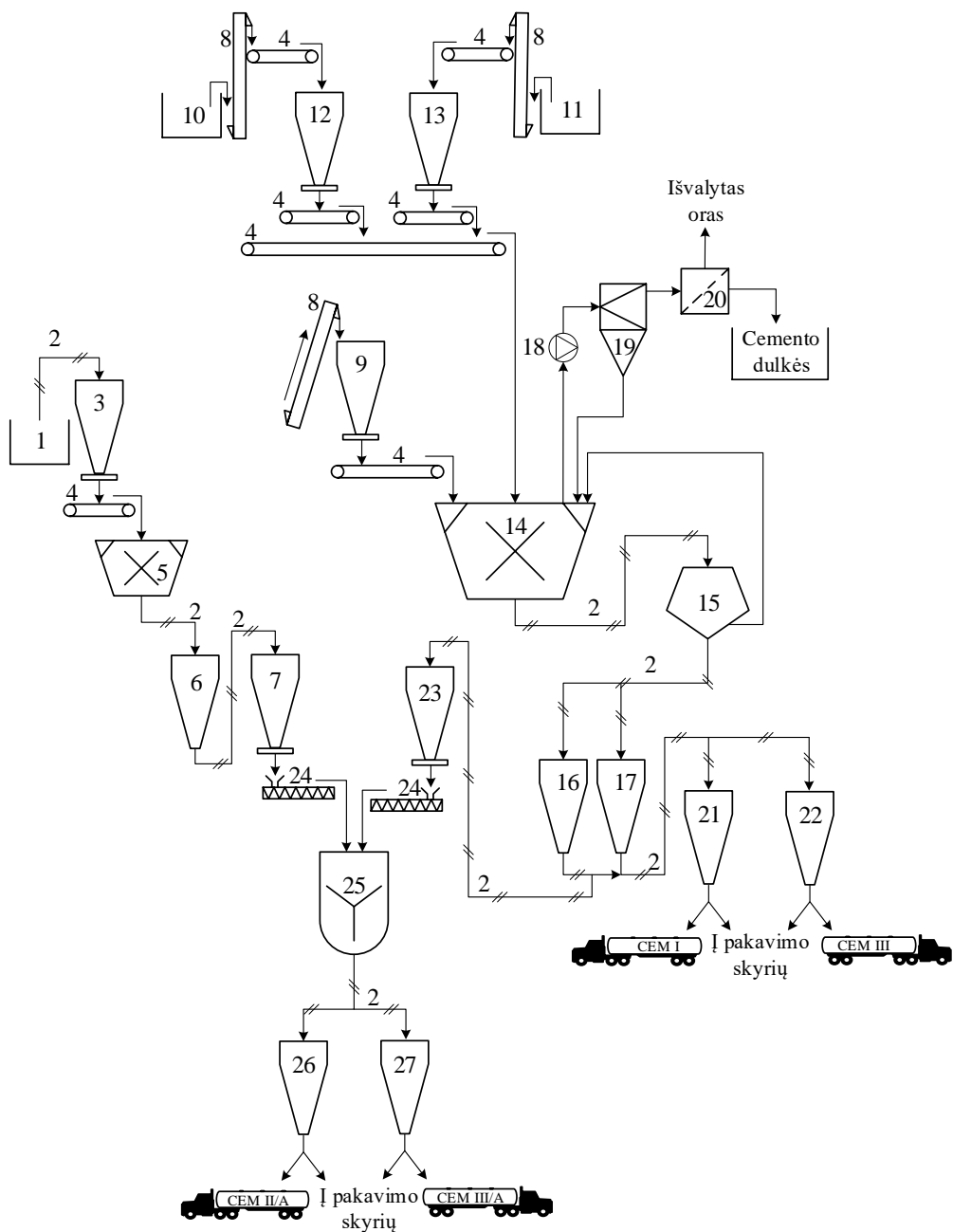
Darbe CEM II ir CEM III savybės buvo nustatytos įmaišant atskirai sumaltų biokuro lakiųjų pelenų priedą į rišamųjų medžiagų sudėtį, todėl cemento gamybos technologinėje schemoje taip pat numatomas šių medžiagų sumaišymas. Gali būti, kad cemento klinkerį malant kartu su pelenais gauti rezultatai taip pat būtų teigiami ir sumaišymo operacijos nereikėtų, tačiau tam reikalingi papildomi išsamūs tyrimai.

Po cemento klinkerio degimo, portlandcemenčio gamybos procesas susideda iš šių etapų: žaliavų sandėliavimo ir jų paruošimo, cemento komponentų malimo ir išnešamų dulkių nusodinimo, cemento su ABLP priedu sumaišymo ir cemento sandėliavimo. Visos stadijos sudaro nuolatinio veikimo technologinį procesą. Rekomenduojama CEM II ir CEM III tipo cementų su ABLP priedu gamybos principinė technologinė schema pateikta 3.36 paveiksle.

Vidutinio pajėgumo ~1 mln. t cemento/metus cemento gamyklose cementui malti naudojami keturi rutuliniai cemento malūnai.

Cementovežiais atvežti biokuro lakieji pelenai išpučiami į priėmimo bunkerį (1), iš kurio pneumotransportu (2) tiekiami į sandėliavimo silosą su lėkštiniu dozatorium (3). Sandėliavimo siloso talpa – 5 tūkst. t, sudarant vieno mėnesio atsargas. Sumalant tokį kiekį pelenų, veiks 7 d. per mėnesį. Sudozuoti lėkštiniu dozatorium lakieji pelenai patenka ant juostinių transporterių sistemos (4), kuri pelenus transportuoja į cemento vibromalūną (5). Sumalti lakieji pelenai kameriniu pneumotransportu (2) nukreipiami į tarpinį sandėliavimo silosą (6), iš kurio kameriniu pneumotransportu (2) yra transportuojami į maltų pelenų silosą su lėkštiniu dozatoriumi (7), kurio talpa analogiška nemaltų pelenų silosui.

CEM I ar CEM III tipo cementų gamybai reikalingas klinkeris tiekiamas kaušiniu elevatoriumi (8) į klinkerio sandėliavimo silosą su lėkštiniu dozatoriumi (9) iš klinkerio degimo skyriaus, kur sukamojoje krosnyje išdegtas klinkeris yra staigiai ataušinamas aušintuvuose. Naudojami priedai – gamtinis gipsas bei granuliuotas aukštakrosnių šlakas – atvežami į priėmimo bunkerius (10 ir 11). Priedai kaušiniu elevatoriumi (8) ir juostiniu transporteriu (4) yra tiekiami į atitinkamų priedų (gipso ir šlako) sandėliavimo silosus su lėkštiniais dozatoriais (12 ir 13). Priklausomai nuo gaminamo cemento tipo, visi komponentai sudozuoti lėkštiniais dozatoriais patenka ant juostinių transporterių sistemos (4), kuri visas medžiagas transportuoja į rutulinį cemento malūną (14). Kadangi malimas vyksta uždaru ciklu, tai malinys iš malūno kameriniu pneumotransportu (2) nukreipiamas į seperatorių (15). Reikiamos frakcijos cementas pneumotransporto vamzdynų sistema (2) paduodamas atitinkamai į CEM I arba CEM III tipo cemento tarpinius sandėliavimo silosus (16 arba 17), o per stambi frakcija grąžinama į malūną. Iš malūno išeinančios dulkės vakuuminiu siurbliu (18) nukreipiamos į cikloną (19). Nusodintos dalelės grąžinamos į kamerą, o oras toliau valomas rankovinių filtrų sistemoje (20). Sumaltas cementas iš tarpinių sandėliavimo silosų pneumotransportu (2) tiekiamas į CEM I arba CEM III tipo cemento silosus (21 arba 22). Gaminant CEM II arba CEM III tipo cemento su ABLP priedu, sumaltas cementas pneumotransportu (2) iš tarpinių sandėliavimo silosų yra transportuojamas į papildomai pastatytą cemento silosą su lėkštiniu dozatoriumi (23). Iš šio siloso ir iš maltų pelenų siloso (7) sudozuoti komponentai sraigtiniais transporteriais (24) tiekiami į nepertraukiamo veikimo dvivelenės maišyklės (25) priėmimo kamerą. Maišyklėje paruoštas CEM II arba CEM III tipo cementas su ABLP priedu pneumotransportu (2) tiekiamas į atitinkamo cemento silosus (26 arba 27). Iš cemento silosų palaidas cementas kraunamas į cementovežius ir / arba dalis cemento patenka į pakavimo skyrių.



3.36 pav. CEM II ir/arba CEM III su ABLP priedu cemento malimo principinė schema. 1 – biokuro lakiųjų pelenų priėmimo bunkeris; 2 – pneumatinio vamzdžių sistema; 3 – biokuro lakiųjų pelenų sandėliavimo silos; 4 – juostinių transporterių sistema; 5 – vibromalūnas; 6 – maltų biokuro lakiųjų pelenų tarpinis sandėliavimo silos; 7 – maltų biokuro lakiųjų pelenų silos su lėkštiniu dozatoriumi; 8 – kaušinis elevatorius; 9 – klinkerio silos su lėkštiniu dozatoriumi; 10 ir 11 – gamtinio gipso ir granulioto aukštakrosnių šlako priėmimo bunkeriai; 12 ir 13 – gamtinio gipso ir granulioto aukštakrosnių šlako

sandėliavimo silosai su lėkštiniais dozatoriais; 14 – cemento rutulinis malūnas; 15 – separatorius; 16 ir 17 – tarpiniai CEM I ir CEM III tipo cementų silosai; 18 – vakuuminis siurblys; 19 – ciklonas; 20 – rankovinių filtrų sistema; 21 ir 22 – CEM I ir CEM III tipo cementų silosai; 23 – papildomas cemento silosas su lėkštiniu dozatoriumi; 24 – sraigtinis transporteris; 25 – dvivelenė maišyklė; 26 ir 27 – CEM II ir CEM III su ABLP priedu cementų silosai

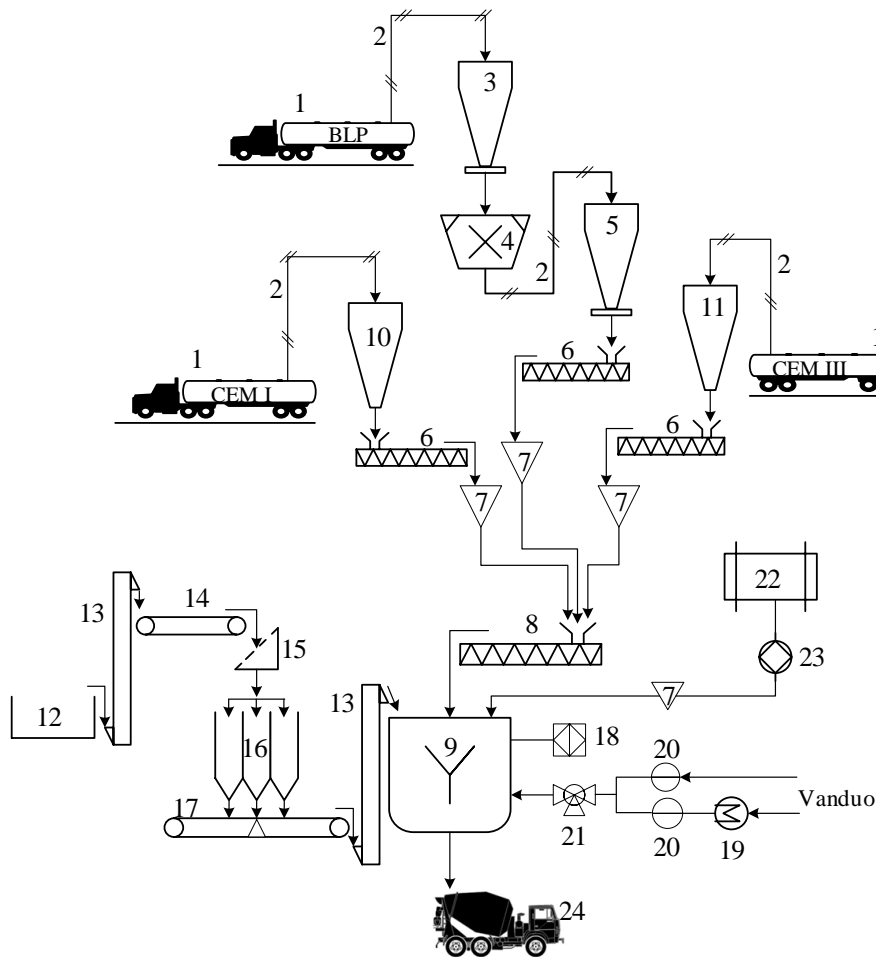
Kitas biokuro lakiųjų pelenų panaudojimo būdas – šiuos pelenus naudoti tiesiogiai betono mazguose, esančiuose kiekviename didesniame mieste. Šiuo atveju dominuotų kitas ekologinis aspektas – būtų sunaudojami kiekviename mieste šiuo metu į sąvartynus išvežami biokuro pelenai ir taip mažinama aplinkos tarša. Be to, žymiai sumažėtų atliekų (pelenų) transportavimo kaštai, nes atlieka būtų sunaudojama tame pačiame mieste, kuriame surenkama. Biokuro lakiųjų pelenų panaudojimui betono mazguose papildomai reiktų įrengti du silosus (maltiems ir nemaltiems pelenams) bei pastatyti vibromalūną, kurio našumas atitiktų gamybinius betono mazgo pajėgumus. Šio tipo malūnai užima nedaug gamybinio ploto, be to, jų didelis našumas ir medžiaga juose greitai sumalama iki reikiamo smulkumo.

Betono gamybos cechuose pagrindiniai etapai yra cemento sandėliavimas, inertinių priedų klasifikacija ir sandėliavimas, cheminių priedų sandėliavimas ir tiekimas, betono maišymas bei jo tiekimas vartotojui. Betono sumaišymo principinė technologinė schema pateikta 3.37 paveiksle.

Į betono gamybos mazgą pelenai iš jėgainės yra atvežami cementovežiu (1) ir pneumotransportu (2) išpučiami į biokuro lakiųjų pelenų silosą su dozatoriumi (3). Iš siloso per lėkštinį dozatorių pelenai yra tiekiami į vibromalūną (4), iš kurio sumalti pelenai pneumatiniu transportu (2) tiekiami į maltų pelenų silosą (5). Iš siloso malti pelenai sraigtinio transporteriu (6) tiekiami į svorinį dozatorių (7), o iš dozatoriaus į bendrą pelenų–cemento sraigtinį transporterį (8), kuriame yra sumaišomi su rišamąją medžiaga ir tiekiami į betono maišyklę (9).

CEM I ir / arba CEM III tipo cementas yra atvežamas cementovežiu (-iais) (1). Cementas pneumotransportu (2) iš cementovežio yra išpučiamas į cemento sandėliavimo silosus (10 arba 11). Iš silosų į svorinį dozatorių (7) reikiamo tipo cementas transportuojamas sraigtinio transporteriu (6), o iš dozatorių, pasvėrus reikiamą kiekį, pelenų–cemento sraigtinio transporteriu (8) nukreipiamas į betono maišyklę (9). Kaušiniu elevatoriumi (13) iš užpildų priėmimo bunkerio (12) inertinės medžiagos (smėlis) keliamos ant juostinio transporterio (14), kuris išpila inertines medžiagas į judančią frakcionavimo sistemą (15), o ši savo ruožtu paskirsto medžiagas pagal atitinkamas frakcijas į reikiamus inertinių priedų sandėliavimo silosus su dozatoriais (16). Pagal užsiduotą receptūrą inertinės medžiagos iš silosų sudozuojamos ant juostinių svarstyklių (17), kurios pasveria reikalingą užpildų frakcijos kiekį. Sudozavus užpildų reikiamus kiekius, juostinės svarstyklės medžiagas transportuoja į kaušinių elevatorių (13), kuriuo pakeliamos iki maišyklės (9) ir supilamos į ją. Betono maišyklėje yra įmontuota betono, užpildų drėgmės ir užpildų temperatūros nustatymo sistema (18), kuria reguliuojama paduodamo vandens temperatūra ir kiekis. Šaltas vanduo į betono maišyklę tiekiamas tiesiai iš vandentiekio, o karštas patenka vamzdynu iš šildytuvo (19). Šalto ir karšto vandens tiekimas reguliuojamas vandens tiekimo linijose įmontuotais skaitikliais (20).

Priklausomai nuo maišomo betono receptinės sudėties ir norimos tešlos takumo, į maišyklę gali būti tiekiami cheminiai priedai. Šie priedai išcentriniais siurbliais (23) iš priedų talpyklos (22) yra pumpuojami į cheminių priedų svorinį dozatorių (7), o po to supilami į maišyklę. Sumaišytos receptūros betonas iš maišyklės per betono išpylimo angą patenka į betonvežį (24) ir tiekiamas vartotojui.



3.37 pav. Betono gamybos principinė schema. 1 – cementovežis; 2 – pneumotransportas; 3 – biokuro lakiųjų pelenų silos su dozatoriumi; 4 – vibromalūnas; 5 – maltų biokuro lakiųjų pelenų silos su dozatoriumi; 6 – sraigtinis transporteris; 7 – svorinis dozatorius; 8 – pelenų–cemento sraigtinis transporteris; 9 – betono maišyklė; 10 ir 11 – CEM I ir CEM III tipo cemento sandėliavimo silos; 12 – užpildų priėmimo bunkeris; 13 – kaušinis elevatorius; 14 – juostinis transporteris; 15 – frakcionavimo įrenginys (sijotuvus); 16 – inertinių priedų skirtingų frakcijų sandėliavimo silosai; 17 – juostinės svarstyklės; 18 – drėgmės ir temperatūros daviklis; 19 – vandens šildytuvas; 20 – skaitiklis vandens srautui matuoti; 21 – vandens sumaišymo sklendė; 22 – cheminių priedų talpykla; 23 – išcentrinis siurblys; 24 – betonvežis

IŠVADOS

1. Biokuro lakieji pelenai yra nehomogeniški ir neturi pucolaninių savybių, tačiau veikia kaip kristalizacijos centrai ankstyvojoje portlandcemenčio hidratacijos stadijoje sutrumpindami hidratacijos indukcinį periodą ir paspartindami etringito persikristalinimą į monosulfohidroaluminatą (AFm). Biokuro lakieji pelenai žymiai sumažina standartinių portlandcemenčio bandinių stiprį gniuždant po 7 ir 28 parų kietėjimo, todėl nėra tinkami naudoti kaip priedas portlandcemenčiui.
2. Tribochemiškai aktyvuoti biokuro lakieji pelenai atlieka mikroužpildo funkciją portlandcemenčio hidratacijos metu ir veikia kaip kristalizacijos centrai, spartindami portlandcemenčio mineralų hidratacijos procesą bei didindami bandinių stiprį gniuždant. Be to, aktyvuotų lakiųjų pelenų priedas (ABLP) pagreitina etringito persikristalinimą į AFm. Aktyvuoti biokuro lakieji pelenai gali būti naudojami kaip priedas portlandcemenčiui, nes iki 15 % portlandcemenčio pakeitus ABLP priedu cemento akmuo pasižyminti didesniu stipriu gniuždant.
3. Aktyvuotų biokuro lakiųjų pelenų priedas slopina šarmų ir aktyvaus silicio dioksido reakcijos vyksmą ir žalingą bandinių plėtimąsi, nes ankstyvojoje hidratacijos stadijoje bandiniuose su ABLP priedu, vykstant spartesniam portlandcemenčio hidratų susidarymui, mažėja cemento akmens pralaidumas agresyviems skysčiams ir tuo pačiu stabdomas cemento akmens struktūros ardymas.
4. ABLP priedas didina cemento akmens atsparumą sulfatinei korozijai, nes bandiniuose su ABLP priedu susidaro mažiau kalcio aluminatų hidratų, kurie yra sulfatinės korozijos priežastis. Pridedami ABLP sulėtina kalcio hidrosilikatų dekalcifikacijos procesą sulfatinės atakos metu, nes tiriamieji pelenai yra stipriai šarminiai (pH=12,89), todėl į kietėjančią cementinę sistemą patenka papildomas kiekis šarmų.
5. Aktyvuoti biokuro lakieji pelenai pagreitina pradinės šlakinio cemento hidratacijos procesą ir aktyvina granuliuoto aukštakrosnių šlako latentines hidraulines savybes. Šlakinio cemento su ABLP priedu hidratacijos metu susidaro daugiau gismondino ir kalcio hidrosilikatų, kurie kompensuoja portlandcemenčio praskiedimo poveikį. Šlakinio cemento su ABLP priedu bandiniuose pucolaninė reakcija vyksta lėtai ir pasireiškia tik vėlesniu kietėjimo laikotarpiu.
6. Sukurtos naujos kompozicinių cementų sudėtys ir pasiūlytos biokuro lakiųjų pelenų priedo panaudojimo technologinės rekomendacijos, kuriomis remiantis biokuro lakiųjų pelenų panaudojimas portlandcemenčio ir šlakinio cemento gamyboje leistų iki 12,5 mln. m³/metus sumažinti CO₂ emisiją į aplinką ir / arba būtų sunaudojami šiuo metu į sąvartynus išvežami biokuro pelenai.

LITERATŪROS SĄRAŠAS

1. Pedrajas, C., Rahhal, V., Talero, R. Determination of Characteristic Rheological Parameters in Portland Cement Pastes. *Construction and Building Materials*. ISSN: 0950-0618. 2014, vol. 51. p. 484–491. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.10.004>.
2. Van Oss, H. G. Background Facts and Issues Concerning Cement and Cement Data. Open-File Report. US Department of the Interior & USGS. 2005. [interaktyvus] [žiūrėta 2017-04-10]. Prieiga per internetą: <https://pubs.usgs.gov/of/2005/1152/2005-1152.pdf>.
3. Cai, B., Wang, J., He, J., Geng, Y. Evaluating CO₂ Emission Performance in China's Cement Industry: An Enterprise Perspective. *Applied Energy*. ISSN: 0306-2619. 2016, vol. 166. p. 191–200. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.11.006>.
4. Supino, S., Malandrino, O., Testa, M., Sica, D. Sustainability in the EU Cement Industry: the Italian and German Experiences. *Journal of Cleaner Production*. ISSN: 0959-6526. 2016, vol. 112, no. 1. p. 430–442. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.09.022>.
5. Celik, K., Meral, C., Petek Gursel, A., Mehta, P. K., Horvath, A., Monteiro, P. J. M. Mechanical Properties, Durability, and Life-Cycle Assessment of Selfconsolidating Concrete Mixtures Made with Blended Portland Cements Containing Fly Ash and Limestone Powder. *Cement and Concrete Composites*. ISSN: 0958-9465. 2015, vol. 56. p. 59–72. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2014.11.003>.
6. Saraya, M.E.S.I. Study Physico-Chemical Properties of Blended Cements Containing Fixed Amount of Silica Fume, Blast Furnace Slag, Basalt and Limestone, a Comparative Study. *Construction and Building Materials*. ISSN: 0950-0618. 2014, vol. 72. p. 104–112. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.08.071>.
7. Yao, Z.T., Ji, X.S., Sarker, P.K., Tang, J.H., Ge, L.Q., Xia, M.S., Xi, Y.Q. A Comprehensive Review on the Applications of Coal Fly Ash. *Earth-Science Reviews*. ISSN: 0012-8252. 2015, vol. 141. P. 105–121. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2014.11.016>.
8. Aprianti, E., Shafiqh, P., Bahri, S., Farahani, J.N. Supplementary Cementitious Materials Origin from Agricultural Wastes – a Review. *Construction and Building Materials*. ISSN: 0950-0618. 2015, vol. 74. p. 176–187. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.10.010>.
9. Berra, M., Mangialardi, T., Paolini, A.E. Reuse of Woody Biomass Fly Ash in Cement-Based Materials. *Construction and Building Materials*. ISSN: 0950-0618. 2015, vol. 76. p. 286–296. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.11.052>.
10. Carsana, M., Frassoni, M., Bertolini, L. Comparison of Ground Waste Glass with Other Supplementary Cementitious Materials. *Cement and Concrete Composites*. ISSN: 0958-9465. 2014, vol. 45. p. 39–45. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2013.09.005>.
11. Uchikawa, H., Okamura, T. *Progress in Cement and Concrete-Mineral Admixtures in Cement and Concrete*. New Delhi, 1993.
12. Sounthararajan, V. M., Srinivasan, K., Sivakumar, A. Micro Filler Effects of Silica-Fume on the Setting and Hardened Properties of Concrete. *Research Journal of Applied Sciences, Engineering and Technology*. ISSN:2040-7459. 2013, vol. 6, no. 14. p. 2649–2654.
13. Parris, J. M., Roessler, J. G., Ferraro, C. C., DeFord, H. D., Townsend, T. G. A Review of Waste Products Utilized as Supplements to Portland Cement in Concrete. *Journal of Cleaner Production*. ISSN: 0959-6526. 2016, vol. 121. p. 1–18. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.02.013>.

14. Wansom, S., Janjaturaphan, S., Sinthupinyo, S. Characterizing Pozzolanic Activity of Rice Husk Ash by Impedence Spectroscopy. *Cement and Concrete Research*. ISSN: 0008-8846. 2010, vol. 40, no. 12. p. 1714–1722. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.08.013>.
15. Østnor, T. “Alternative pozzolans” as Supplementary Cementitious Materials in Concrete. *Advanced Cementing Materials*. ISBN 978-82-536-0993-5. 2007. [interaktyvus] [žiūrėta 2017-02-05]. Prieiga per internetą: <http://ebookbrowse.net/star-1-in-1-4-f-%E2%80%9Calternative-pozzolans%E2%80%9D-as-supplementary-cementitious-materials-in-concrete-pdf-d76103964>.
16. Jaturapitakkul, C., Tangpagasit, J., Songmue, S., Kiattikomol, K. Filler Effect and Pozzolanic Reaction of Ground Palm Oil Fuel Ash. *Construction and Building Materials*. ISSN: 0950-0618. 2011, vol. 25, no. 11. p. 4287–4293. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2011.04.073>.
17. Korpa, A., Kowald, T., Trettin, R. Hydration Behaviour, Structure and Morphology of Hydration Phases in Advanced Cement-Based Systems Containing Micro and Nanoscale Pozzolanic Additives. *Cement and Concrete Research*. ISSN: 0008-8846. 2008, vol. 38, no. 7. p. 955–962. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2008.02.010>.
18. Askarnejad, A., Pourkhorshidi, A. R., Parhizkar, T. Evaluation the Pozzolanic Reactivity of Sonochemically Fabricated Nano Natural Pozzolan. *Ultrasonics Sonochemistry*. ISSN: 1350-4177. 2012, vol. 19, no. 1. p. 119–124. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2011.05.005>.
19. Tasdemir, C. Combined Effects of Mineral Admixtures and Curing Conditions on the Sorptivity Coefficient of Concrete. *Cement and Concrete Research*. ISSN: 0008-8846. 2003, vol. 33, no. 10. p. 1637–1642. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(03\)00112-1](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(03)00112-1).
20. Chakchouk, A., Trifi, L., Samet, B., Bouaziz, S. Formulation of Blended Cement: Effect of Process Variables on Clay Pozzolanc Activity. *Construction and Building Materials*. ISSN: 0950-0618. 2009, vol. 23, no. 3. p. 1365–1373. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2008.07.015>.
21. Habert, G., Choupay, N., Escadeillas, G., Guillaume, D., Montel, J.M. Clay Content of Argillites: Influence on Cement Based Mortars. *Applied Cly Science*. ISSN: 0169-1317. 2009, vol. 43, no. 3–4. p. 322–330. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2008.09.009>.
22. Lothenbach, B., Scrivener, K., Hooton, R. Supplementary Cementitious Materials. *Cement and Concrete Research*. ISSN: 0008-8846. 2011, vol. 41., no. 12. p. 1244–1256. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.12.001>.
23. Ley, M. T., Harris, N. J., Folliard, K. J., Hover K. C. Investigation of Air-Entraining Admixture Dosage in Fly Ash Concrete. *ACI Materials Journal*. 2008, vol. 105, no. 5. p. 494–498.
24. Mathur, S. Understanding the Benefits of High Reactivity Metakaolin. *Extraordinary Performance in Concrete, Mortar and Grout*. [interaktyvus] [žiūrėta 2017-02-05]. Prieiga per internetą: <http://static.monolithic.com/pdfs/metamax/benefits-hrm.pdf>.
25. Donatello, S., Freeman-Pask, A., Tyrer, M., Cheeseman, C. R. Effect of Milling and Acid Washing on the Pozzolanic Activity of Incinerator Sewage Sludge Ash. *Cement and Concrete Composites*. ISSN 0958-9465. 2010, vol. 32, no. 1. p. 54–61.
26. Ataie, F., Riding, K. Use of Bioethanol Byproduct for Supplementary Cementitious Material Production. *Construction and Building Materials*. ISSN: 0950-0618. 2014, vol. 51. p. 89–96. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.10.092>.

27. Ataie, F. F., Riding, K. A. Thermochemical Pretreatments for Agricultural Residue Ash Production for Concrete. *Journal of Materials in Civil Engineering*. ISSN: 0899-1561. 2013, vol. 25, no. 11. p. 1703–1711. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)MT.1943-5533.0000721](https://doi.org/10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0000721).
28. Tuan, N. V., Ye, G., Breugel, K. V., Fraaij, A. L., Dai, B. D. The Study of Using Rice Husk Ash to Produce Ultra High Performance. *Construction and Building Materials*. ISSN: 0950-0618. 2011, vol. 25, no. 4. p. 2030–2035. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2010.11.046>.
29. Vassilev, S. V., Tascón, J.M.D. Methods for Characterization of Inorganic and Mineral Matter in Coal: a Critical Overview. *Energy Fuels*. ISSN: 0887-0624. 2003, vol. 17, no. 2. p. 271 – 281.
30. Coal combustion residuals. U.S. Environmental protection agency. [interaktyvus]. [žiūrėta 2017-01-25]. Prieiga per internetą: <https://www.epa.gov/radiation/tenorm-coal-combustion-residuals>.
31. Garas, V., Lagier, F., Kurtis, K. E. Evaluation of Thiele Metakaolin for Applications in Concrete. Phase II Final Report. Georgia Institute of Technology, Georgia. 2006. p. 62.
32. The grey resource. Israeli national coal ash board. [interaktyvus] [žiūrėta 2017-01-25]. Prieiga per internetą: <http://www.coal-ash.co.il/english/index.html>.
33. Cembureau. Alternative Fuels in Cement Manufacture. Technical and environmental review. [interaktyvus] [žiūrėta 2017-01-25]. Prieiga per internetą: http://www.partnersforinnovation.com/sustainablebeton/Landen%20&%20regio%27s/LinkedDocuments/Alternative_Fuels_in_Cement_Manufacture_CEMBUREAU_Brochure_EN.pdf.
34. What is coal ash. Coal ash research center. [interaktyvus] [žiūrėta 2013-01-12]. Prieiga per internetą: <http://www.undeerc.org/carrc/html/whatiscoalash.html>.
35. Masiá, A. A. T., Buhre, B. J. P., Gupta, R. P., Wall, T. F. Characterising Ash of Biomass and Waste. *Fuel Processing Technology*. ISSN: 0378-3820. 2007, vol. 88, no. 11–12. p. 1071–1081. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2007.06.011>.
36. Valuntienė, I., Paškauskaitė, Ž. Pelenu, susidarančių šilumos tiekimo įmonėse deginant medieną, panaudojimas. Ataskaita. *Ekostrategija*. 2007. p. 1–38. <http://www.lsta.lt/files/studijos/2007/A-30%20Pelenu%20Pan%20Galimyb%20studija%2020071015.pdf>.
37. Vrubliauskas S., Perednis E. Biomasės ir iškastinio kuro mišinių deginimas. Lietuvos energetikos institutas. [interaktyvus] [žiūrėta 2017-01-25]. Prieiga per internetą: http://bio-heat.eu/fileadmin/downloads/Deliverables/15568_LSTA_Silumine_tehnika_NR_50_14-16.pdf.
38. Carrasco-Hurtado, B., Corpas-Iglesias, F. A., Cruz-Pérez, N., Terrados-Cepeda, J., Pérez-Villarejo, L. Addition of Bottom Ash from Biomass in Calcium Silicate Masonry Units for Use as Construction Material with Thermal Insulating Properties. *Construction and Building Materials*. ISSN: 0950-0618. 2014, vol. 52, no. 3. p. 155–165. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.11.018>.
39. Vassilev, S. V., Baxter, D., Andersen, L. K., Vassileva, C. G. An Overview of the Composition and Application of Biomass Ash. Part 1. Phase–Mineral and Chemical Composition and Classification. *Fuel*. ISSN: 0016-2361. 2013, vol. 105. p. 40–76. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.09.041>.

40. Loo, S. V., Koppejan, J. The Handbook of Biomass Combustion and Co-firing. Earthscan. ISBN: 978-1-84407-249-1. London. 2008. p. 465.
41. Demis, S., Tapali, J.G., Papadakis, V.G. An Investigation of the Effectiveness of the Utilization of Biomass Ashes as Pozzolan Materials. Construction and Building Materials. ISSN: 0950-0618. 2014, vol. 68, no. 19. p. 291–300. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.06.071>.
42. Yin, C., Rosendahl, L. A., Kaer, S.K. Grate-Firing of Biomass for Heat and Power Production. Progress in Energy and Combustion Science. ISSN: 0360-1285. 2008, vol. 34, no. 6. p. 725–754. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2008.05.002>.
43. Hinojosa, M. J. R., Galvin, A. P., Agrela, F., Perianes, M., Barbudo, A. Potential Use of Biomass Bottom Ash as Alternative Construction Material: Conflictive Chemical Parameters According to Technical Regulations. Fuel. ISSN: 0016-2361. 2014, vol. 128. p. 248–259. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.03.017>.
44. Llorente, M. J. F., Garcia, J. E. C. Concentration of Elements in Woody and Herbaceous Biomass as a Function of the Dry Ashing Temperature. Fuel. ISSN: 0016-2361. 2006, vol. 85. p. 1273–1279. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2005.11.007>.
45. Thy, P., Jenkins, B.M., Grundvig, S., Shiraki, R., Leshner, C.E. High Temperature Elemental Losses and Mineralogical Changes in Common Biomass Ashes. Fuel. ISSN: 0016-2361. 2006, vol. 85. p. 783–95. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2005.08.020>.
46. Ataie, F. F., Riding, K. A. Influence of Agricultural Residue Ash on Early Cement Hydration and Chemical Admixtures Adsorption. Construction and Building Materials. ISSN: 0950-0618. 2016, vol. 106. p. 274–281. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.12.091>.
47. Ganesan, K., Rajagopal, K., Thangavel, K. Evaluation of Bagasse Ash as Supplementary Cementitious Material. Cement and Concrete Composites. ISSN: 0958-9465. 2007, vol. 29, no. 6. p. 515–524. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2007.03.001>.
48. Tangchirapat, W., Jaturapitakkul, C. Strength, Drying Shrinkage, and Water Permeability of Concrete Incorporating Ground Palm Oil Fuel Ash. Cement and Concrete Composites. ISSN: 0958-9465. 2010, vol. 32, no. 11. p. 767–774. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2010.08.008>.
49. Sousa-Coutinho, J., Papadakis, V. G. Rice Husk Ash – Importance of Fineness for Its Use as a Pozzolan and Chloride-Resistant Material. In: Proceedings of the 12th International Conference on Durability of Building Materials and Components, Porto, Portugal; 2011.
50. Wang, S., Miller, A., Llamazos, E., Fonseca, F., Baxter, L. Biomass Fly Ash in Concrete: Mixture Proportioning and Mechanical Properties. Fuel. ISSN: 0016-2361. 2008, vol. 87, no. 3. p. 365–371. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2007.05.026>.
51. Rajamma, R., Ball, R. J., Tarelho, L. A. C., Allen, G. C., Labrincha J. A., Ferreira, V. M. Characterisation and use of biomass fly ash in cement-based materials. Journal of Hazardous Materials. ISSN: 0304-3894. 2009, vol. 172, no. 2–3. p. 1049–1060. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.07.109>.
52. Berra, M., Mangialardi, T., Paolini, A.E. Reuse of Woody Biomass Fly Ash in Cement-Based Materials. Construction and Building Materials. ISSN: 0950-0618. 2015, vol. 76. p. 286–296. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.11.052>.
53. Teixeira, E. R., Mateus, R., Camões, A. F., Branco, F. G. Comparative Environmental Life-Cycle Analysis of Concretes Using Biomass and Coal Fly Ashes as Partial Cement

- Replacement Material. *Journal of Cleaner Production*. ISSN: 0959-6526. 2016, vol. 112, no. 4. p. 2221–2230. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.09.124>.
54. Chowdhury, S., Mishra, M., Suganya, O. The Incorporation of Wood Waste Ash as a Partial Cement Replacement Material Forming Structural Grade Concrete: An Overview. *Ain Shams Engineering Journal*. ISSN: 2090-4479. 2015, vol. 6, no. 2. p. 429–437. <https://doi.org/10.1016/j.asej.2014.11.005>.
 55. Lam, C. H. K., Ip, A. W. M., Barford, J. P., McKay, G. Use of Incineration MSW Ash: A Review. *Sustainability*. ISSN 2071–1050. 2010, vol. 2. p. 1943–1968.
 56. Pan, J. R., Huang, C., Kuo, J. J., Lin, S. H. Recycling MSWI Bottom and Fly Ash as Raw Materials for Portland Cement. *Waste Management*. ISSN: 0956-053X. 2008, vol. 28, no. 7. p. 1113–1118. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2007.04.009>.
 57. Åberg, A., Kumpiene, J., Ecke H. Evaluation and Prediction of Emissions from a Road Built with Bottom Ash from Municipal Solid Waste Incineration (MSWI). *Science of the Total Environment*. ISSN: 0048-9697. 2006, vol. 355, no. 1–3. p. 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2005.03.007>.
 58. François, D., Pierson, K. Environmental Assessment of a Road Site Built with MSWI Residue. *Science of the Total Environment*. ISSN: 0048-9697. 2009, vol. 407, no. 23. p. 5949–5960. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2009.08.007>.
 59. Gursel, A. P., Maryman, H., Ostertag, C. A Life-Cycle Approach to Environmental, Mechanical, and Durability Properties of “Green” Concrete Mixes with Rice Husk Ash. *Journal of Cleaner Production*. ISSN: 0959-6526. 2016, vol. 112, no. 1. p. 823–836. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.06.029>.
 60. Nair, D. G., Fraaij, A., Klaassen, A. A. K., Kentgens, A. P. M. A Structural Investigation Relating to the Pozzolanic Activity of Rice Husk Ashes. *Cement and Concrete Research*. ISSN: 0008-8846. 2008, vol. 38, no. 6. p. 861–869. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2007.10.004>.
 61. Ou, E., Xi, Y., Corotis, R. The Effect of Rice Husk Ash on Mechanical Properties of Concrete Under High Temperatures. 18th Engineering Mechanics Division Conference. 2007.
 62. Payá, J., Monzó, J., Borrachero, M. V., Días-Pinzón, L., Ordóñez, L. M. Sugarcane Bagasse Ash (SCBA): Studies on its Properties for Reusing in Concrete Production. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. ISSN: 1097–4660. 2002, vol. 77, no. 3. p. 321–325. doi:10.1002/jctb.549.
 63. Ganesan, K., Rajagopal, K., Thangavel, K. Evaluation of Bagasse Ash Assupplementary Cementitious Material. *Cement and Concrete Composites*. ISSN: 0958-9465. 2007, vol. 29, no. 6. p. 515–524. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2007.03.001>.
 64. Vassilev, S. V., Baxter, D., Andersen, L., Vassileva, C. An Overview of the Chemical Composition of Biomass. *Fuel*. ISSN: 0016-2361. 2010, vol. 89, no. 5. p. 913–933. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2009.10.022>.
 65. Esteves, T. C., Rajamma, R., Soares, D., Silva, A.S., Ferreira, V. M., Labrincha, J. A. Use of Biomass Fly Ash for Mitigation of Alkali-Silica Reaction of Cement Mortars. *Construction and Building Materials*. ISSN: 0950-0618. 2012, vol. 26, no. 1. p. 687–693. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2011.06.075>.
 66. Wang, S. Cofired Biomass Fly Ashes in Mortar: Reduction of Alkali Silica Reaction (ASR) Expansion, Pore Solution Chemistry and the Effects on Compressive Strength.

- Construction and Building Materials. ISSN: 0950-0618. 2015, vol. 88. p. 123–132. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.02.021>.
67. Etiégni, L., Campbell, A.G. Physical and Chemical Characteristics of Wood Ash. *Bioresource Technology*. ISSN: 0960-8524. 1991, vol. 37, no. 2. p. 173–178. [https://doi.org/10.1016/0960-8524\(91\)90207-Z](https://doi.org/10.1016/0960-8524(91)90207-Z).
 68. Udoeyo, F. F., Inyang, H., Young, D. T., Oparadu, E. E. Potential of Wood Waste Ash as an Additive in Concrete. *Journal of Materials in Civil Engineering*. ISSN: 0899-1561. 2006, vol. 18, no. 4. p. 605–611. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0899-1561\(2006\)18:4\(605\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0899-1561(2006)18:4(605)).
 69. Naik, T. R., Kraus, R. N., Siddique, R. Controlled Low-Strength Materials Containing Mixtures of Coal Ash and a New Pozzolanic Material. *ACI Materials Journal*. ISSN: 0889325X. 2003, vol. 100, no. 3. p. 208–215.
 70. Ramos, T., Matos, A.M., Sousa-Coutinho, J. Mortar with Wood Waste Ash: Mechanical Strength Carbonation Resistance and ASR Expansion. *Construction and Building Materials*. ISSN: 0950-0618. 2013, vol. 49. p. 343–351. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.08.026>.
 71. Sua-Iam, G., Makul, N. Utilization of Coal- and Biomass-Fired Ash in the Production of Self-Consolidating Concrete: A Literature Review. *Journal of Cleaner Production*. ISSN: 0959-6526. 2015, vol. 100. p. 59–76. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.03.038>.
 72. Martirena, F., Middendorf, B., Day, R. L., Gehrke, M., Roque, P., Martínez, L., Betancourt, S. Rudimentary, low tech incinerators as a means to produce reactive pozzolan out of sugar cane straw. *Cement and Concrete Research*. ISSN: 0008-8846. 2006, vol. 36, no. 6. p. 1056–1061. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2006.03.016>.
 73. Demis, S., Rodrigues, C.S., Santos, L. A., Papadakis, V. G. An Investigation of the Effectiveness and Durability Characteristic of Biomass Ashes as Pozzolanic Material. *13th International Conference on Durability of Building Materials and Components*. RILEM Proceedings Pro 96. e-ISBN: 978-2-35158-149-0. 2015, vol. 1. P. 491–498.
 74. Li, C., Sun, H., Li, L. A Review: The Comparison Between Alkali-Activated Slag (Si+Ca) and Metakaolin (Si+Al) Cements. *Cement and Concrete Research*. ISSN: 0008-8846. 2010, vol. 40, no. 9. p. 1341–1349. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.03.020>.
 75. Grzeszczyk, S., Janowska-Renkas, E. The Influence of Small Particle on the Fluidity of Blast Furnace Slag Cement Paste Containing Superplasticizers. *Construction and Building Materials*. ISSN: 0950-0618. 2012, vol. 26, no. 1. p. 411–415. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2011.06.040>.
 76. Wang, P. Z., Trettin, R., Rudert, V. Effect of Fineness and Particle Size Distribution of Granulated Blast-Furnace Slag on the Hydraulic Reactivity in Cement Systems. *Advances in Cement Research*. ISSN: 0951-7197. 2005, vol. 17, no. 4. p. 161–166. <https://doi.org/10.1680/adcr.2005.17.4.161>.
 77. Taylor, H. F. W. *Cement Chemistry*. ISBN: 0727725920. Second edition, London. 1997. p. 459.
 78. Chen, W., Brouwers, H. J. H. The Hydration of Slag, part 1: Reaction Models for Alkali-Activated Slag. *Journal of Materials Science*. e-ISSN: 1573-4803. 2007, vol. 42, no. 2. p. 428–443.

79. Bellmann, F., Stark, J. Activation of Blast Furnace Slag by a New Method. *Cement and Concrete Research*. ISSN: 0008-8846. 2009, vol. 39, no. 8. p. 644–650. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2009.05.012>.
80. Çetin, C., Erdoğan, S. T., Tokyay, M. Effect of Particle Size and Slag Content on the Early Hydration of Interground Blended Cements. *Cement and Concrete Composites*. ISSN: 0958-9465. 2016, vol. 67. p. 39–49. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2015.12.001>.
81. Kolani, B., Buffo-Lacarrière, L., Sellier, A., Escadeillas, G., Boutillon, L., Linger, L. Hydration of Slag-Blended Cements. *Cement and Concrete Composites*. ISSN: 0958-9465. 2012, vol. 34. p. 1009–1018. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2012.05.007>.
82. Jansen, D., Goetz-Neunhoeffler, F., Lothenbach, B., Neubauer, J. The Early Hydration of Ordinary Portland Cement (OPC): an Approach Comparing Measured Heat Flow With Calculated Heat Flow from QXRD. *Cement and Concrete Research*. ISSN: 0008-8846. 2012, vol. 42, no. 1. p. 134–138. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2011.09.001>.
83. Juilland, P., Kumar, A., Gallucci, E., Flatt, R. J., Scrivener, K. L. Effect of Mixing on the Early Hydration of Alite and OPC Systems. *Cement and Concrete Research*. ISSN: 0008-8846. 2012, vol. 42, no. 9. p. 1175–1188. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2011.06.011>.
84. Stephan, D., Dikoundouc, S. N., Raudaschl-Sieber, G. Hydration Characteristics and Hydration Products of Tricalcium Silicate Doped with a Combination of MgO, Al₂O₃ and Fe₂O₃. *Thermochimica Acta*. ISSN: 0040-6031. 2008, vol. 472, no. 1–2. p. 64–73. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2008.03.013>.
85. Wang, X. Y., Lee, H. S., Park, K. B., Kim, J. J., Goldenet, J. S. A Multi-Phase Kinetic Model to Simulate Hydration of Slag–Cement Blends. *Cement and Concrete Composites*. ISSN: 0958-9465. 2010, vol. 32, no. 6. p. 468–477. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2010.03.006>.
86. Zhang, P., Leming Ou, L., Liu, K. Hydration Mechanism of Portland Cement Prepared from Stonecoal Vanadium Slag. *Procedia Environmental Sciences*. 2016, vol. 31. p. 598–604. <https://doi.org/10.1016/j.proenv.2016.02.102>.
87. Ylmén, R., Jäglid, U., Steenari, B. M., Panas, I. Early Hydration and Setting of Portland Cement Monitored by IR, SEM and Vicat Techniques. *Cement and Concrete Research*. ISSN: 0008-8846. 2009, vol. 39, no. 5. p. 433–439. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2009.01.017>.
88. Pelletier, L., Winnefeld, F., Lothenbach, B. The Ternary System Portland Cement–Calcium Sulphoaluminate Clinker–Anhydrite: Hydration Mechanism and Mortar Properties. *Cement and Concrete Composites*. ISSN: 0958-9465. 2010, vol. 32, no. 7. p. 497–507. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2010.03.010>.
89. Bullard, J. W., Jennings, H. M., Livingston, R. A., Nonat, A., Scherer, G. W., Schweitzer, J. S., Scrivener, K. L., Thomas, J. J. Mechanisms of Cement Hydration. *Cement and Concrete Research*. ISSN: 0008-8846. 2011, vol. 41, no. 12. p. 1208–1223. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.09.011>.
90. Juilland, P., Gallucci, E., Flatt, R., Scrivener, K. Dissolution Theory Applied to the Induction Period in Alite Hydration. *Cement and Concrete Research*. ISSN: 0008-8846. 2010, vol. 40, no. 6. p. 831–844.

91. Mostafa, N. Y., Brown, P. W. Heat of Hydration of High Reactive Pozzolans in Blended Cements: Isothermal Conduction Calorimetry. *Thermochimica Acta*. ISSN: 0040-6031. 2005, vol. 435, no. 2. p. 162–167. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2005.05.014>.
92. Snelson, D. G., Wild, S., O'Farrell, M. Heat of hydration of Portland cement-metakaolin-fly ash (PC-MK-PFA) blends. *Cement and Concrete Research*. ISSN: 0008-8846. 2008, vol. 38, no. 6. p. 832–840. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2008.01.004>.
93. Zhen, H., Yang, H., Hu, S., Liu, M. Hydration Mechanism of Silica Fume-Sulphoaluminate Cement. *Journal of Wuhan University of Technology- Materials Science*. e-ISSN: 1993-0437. 2013, vol. 28, no. 6. p. 1128–1133.
94. Chi, M., Liu, Y., Huang, R. Mechanical and Microstructural Characterization of Alkali-Activated Materials Based on Fly Ash and Slag. *International Journal of Engineering and Technology*. ISSN: 1793-8236. 2015, vol. 7, no. 1. p. 59–64.
95. Wang, K. S., Lin, K. L., Lee, T. Y., Tzeng, B. Y. The Hydration Characteristics when C₂S is Present in MSWI Fly Ash Slag. *Cement and Concrete Composites*. ISSN: 0958-9465. 2004, vol. 26., no.4. p. 323–330. [https://doi.org/10.1016/S0958-9465\(02\)00144-0](https://doi.org/10.1016/S0958-9465(02)00144-0).
96. Lothenbach, B., Scrivener, K., Hooton, R.D. Supplementary Cementitious Materials. *Cement and Concrete Research*. ISSN: 0008-8846. 2012, vol. 41, no. 12. p.1244–1256. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.12.001>.
97. Girao, A. V., Richardson, I. G., Taylor, R., Brydson, R. M. D. Composition, Morphology and Nanostructure of C–S–H in 70% White Portland Cement – 30% Fly Ash Blends Hydrated at 55 degrees C. *Cement and Concrete Research*. ISSN: 0008-8846. 2010, vol. 40, no. 9. p. 1350–1359.
98. Cheah, C. B., Ramli, M. The Implementation of Wood Waste Ash as a Partial Cement Replacement Material in the Production of Structural Grade Concrete and Mortar: An Overview. *Resources, Conservation and Recycling*. ISSN: 0921-3449. 2011, vol. 55, no. 7. p. 669–685. <http://dx.doi.org/10.1016/j.resconrec.2011.02.002>.
99. Matakah, F., Soroushian, P., Ul Abideen, S., Peyvandi, A. Use of Non-Wood Biomass Combustion Ash in Development of Alkali-Activated Concrete. *Construction and Building Materials*. ISSN: 0950-0618. 2016, vol. 121. p. 491–500. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.06.023>.
100. Tang, S. W., Cai, X. H., He, Z., Shao, H. Y., Li, Z. J., Chen, E. Hydration Process of Fly Ash Blended Cement Pastes by Impedance Measurement. *Construction and Building Materials*. ISSN: 0950-0618. 2016, vol. 113. p. 939–950. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.03.141>.
101. Deschner, F., Winnefeld, F., Lothenbach, B., Seufert, S., Schwesig, P., Dittrich, S., Goetz-Neunhoeffer, F., Neubauer, J. Hydration of Portland Cement with High Replacement by Siliceous Fly Ash. *Cement and Concrete Research*. ISSN: 0008-8846. 2012, vol. 42, no. 10. p. 1389–1400. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2012.06.009>.
102. Yilmaz, B., Olgun, A. Studies on Cement and Mortar Containing Low-Calcium Fly Ash, Limestone, and Dolomitic Limestone. *Cement and Concrete Composites*. ISSN: 0958-9465. 2008, vol. 30, no. 3. p. 194–201. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2007.07.002>.
103. Chao-Lung, H., Le Anh-Tuan, B., Chun-Tsun, C. Effect of Rice Husk Ash on the Strength and Durability Characteristics of Concrete. *Construction and Building Materials*. ISSN: 0950-0618. 2011, vol. 25, no. 9. p. 3768–3772. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2011.04.009>.

104. Saikia, N., Kato, S., Kojima, T. Production of Cement Clinkers from Municipal Solid Waste Incineration (MSWI) Fly Ash. *Waste Management*. ISSN: 0956-053X. 2007, vol. 27, no. 9. p. 1178–1189. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2006.06.004>.
105. Ubbriaco P., Calabrese D. Hydration Behavior of Mixtures of Cement and Fly Ash with High Sulfate and Chloride Content. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. ISSN: 1572-8943. 2000, vol. 61, no. 2. p. 615–623.
106. Antiohos, S. K., Papadakis, V. G., Tsimas, S. Rice Husk Ash (RHA) Effectiveness in Cement and Concrete as a Function of Reactive Silica and Fineness. *Cement and Concrete Research*. ISSN: 0008-8846. 2014, vol. 61–62. p. 20–27. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2014.04.001>.
107. Khalil, N. M., Hassan, E. M., Shakdofa, M. M. E., Farahat, M. Beneficiation of the Huge Waste Quantities of Barley and Rice Husks as Well as Coal Fly Ashes as Additives for Portland Cement. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. ISSN: 1226-086X. 2014, vol. 20, no. 5. p. 2998–3008. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2013.11.034>.
108. Jain, N. Effect of Nonpozzolanic and Pozzolanic Mineral Admixtures on the Hydration Behavior of Ordinary Portland Cement. *Construction and Building Materials*. ISSN: 0950-0618. 2012, vol. 27, no. 1. p. 39–44. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2011.08.006>.
109. Nehdi, M., Duquette, J., El Damatty, A. Performance of Rice Husk Ash Produced Using a New Technology as a Mineral Admixture in Concrete. *Cement and Concrete Research*. ISSN: 0008-8846. 2003, vol. 33, no. 8. p. 1203–1210. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(03\)00038-3](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(03)00038-3).
110. Bui, D. D., Hu, J., Stroeven, P. Particle Size Effect on the Strength of Rice Husk Ash Blended Gap-Graded Portland Cement Concrete. *Cement and Concrete Composites*. ISSN: 0958-9465. 2005, vol. 27, no. 3. p. 357–366. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2004.05.002>.
111. Cordeiro, G. C., Toledo Filho, R. D., Tavares, L.M., Fairbairn, E. M. R. Pozzolanic Activity and Filler Effect of Sugar Cane Bagasse Ash in Portland Cement and Lime Mortars. *Cement and Concrete Composites*. ISSN: 0958-9465. 2008, vol. 30, no. 5. p. 410–418. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2008.01.001>.
112. Nuntachai, C., Chai, J., Kraiwood, K. Utilization of Bagasse Ash as a Pozzolanic Material in Concrete. *Construction and Building Materials*. ISSN: 0950-0618. 2009, vol. 23, no. 11. p. 3352–3358. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2009.06.030>.
113. Udoeyo, F. F., Inyang, H., Young, D. T., Oparadu, E. E. Potential of Wood Waste Ash as an Additive in Concrete. *Journal of Materials in Civil Engineering*. ISSN: 1943-5533. 2006, vol. 18, no. 4. p. 605–611. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0899-1561\(2006\)18:4\(605\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0899-1561(2006)18:4(605)).
114. Wang, S., Miller, A., Llamazos, E., Fonseca, F., Baxter, L. Biomass Fly Ash in Concrete: Mixture Proportioning and Mechanical Properties. *Fuel*. ISSN: 0016-2361. 2008, vol. 87, no. 3. p. 365–371. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2007.05.026>.
115. Tkaczewska, E., Małolepszy, J. Hydration of Coal–Biomass Fly Ash Cement. *Construction and Building Materials*. ISSN: 0950-0618. 2009, vol. 23, no. 7. p. 2694–2700. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2008.12.018>.
116. Chen, C., Habert, G., Bouzidi, Y., Jullien, A., Ventura, A. LCA Allocation Procedure Used as an Indicative Method for Waste Recycling: An Application to Mineral Additions

- in Concrete. Resources, Conservation and Recycling. ISSN: 0921-3449. 2010, vol. 54, no. 12. p. 1231–1240. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2010.04.001>.
117. Darquennes, A., Staquet, S., Delplancke-Ogletree, M. P., Espion, B. Effect of Autogenous Deformation on the Cracking Risk of Slag Cement Concretes. Cement and Concrete Composites. ISSN: 0958-9465. 2011, vol. 33, no. 3. p. 368–379. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2010.12.003>.
118. Darquennes A., Espion B., Staquet S. How to Assess the Hydration of Slag Cement Concretes? Construction and Building Materials. ISSN: 0950-0618. 2013, vol. 40. p. 1012–1020. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.09.087>.
119. Chen, W., Brouwers, H. J. H. The Hydration of Slag, Part 2: Reaction Models for Blended Cement. Journal of Materials Science. ISSN: 1573-4803. 2007, vol. 42, no. 2. p. 444–464. <https://doi.org/10.1007/s10853-006-0874-1>.
120. Puertas, F., Fernández-Jiménez, A., Blanco-Varela, M. T. Pore Solution in Alkali Activated Slag Cement Pastes. Relation to the Composition and Structure of Calcium Silicate Hydrate. Cement and Concrete Research. ISSN: 0008-8846. 2004, vol. 34, no. 1. p. 195–206. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(03\)00254-0](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(03)00254-0).
121. Binici, H., Temiz, H., Köse, M. M. The Effect of Fineness on the Properties of the Blended Cements Incorporating Ground Granulated Blast Furnace Slag and Ground Basaltic Pumice. Cement and Concrete Research. ISSN: 0008-8846. 2007, vol. 27, no. 5. p. 1122–1128. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2005.11.005>.
122. Gumuliauskas, A., Navickas A. A. Grūdėtų statybinių kompozitų destrukcija. Kaunas: Technologija, ISBN 978-9955-686-34-7. 2007. p. 96.
123. Thomas, M. D. A., Fournier, B., Folliard, K.J., Resendez, Y.A. Alkali-Silica Reactivity Field Identification Handbook. 2011. p. 69. [interaktyvus] [žiūrėta 2017-02-05]. Prieiga per internetą: <https://www.fhwa.dot.gov/pavement/concrete/asr/pubs/hif12022.pdf>.
124. Concrete information. Types and Causes of Concrete Deterioration. Portland Cement Association. [interaktyvus] [žiūrėta 2017-01-10]. Prieiga per internetą: http://www.cement.org/docs/default-source/fc_concrete_technology/durability/is536-types-and-causes-of-concrete-deterioration.pdf?sfvrsn=4.
125. Vektaris, B., Vilkas, V. Betono Tvarumas. Betono sulfatinė ir šarminė korozija, atsparumas šalčiui ir karbonizacijai. Tyrimai ir Prevencinės Priemonės: monografija. ISBN 995-25-158-1. Technologija, Kaunas. 2006. p. 163.
126. Karakurt, C., Topçu, İ. B. Effect of Blended Cements Produced with Natural Zeolite and Industrial By-Products on Alkali-Silica Reaction and Sulfate Resistance of Concrete. Construction and Building Materials. ISSN: 0950-0618. 2011, vol. 25, no. 4. p. 1789–1795. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2010.11.087>.
127. Maas, A. J., Ideker, J. H., Maria, C. G., Juenger, M. C. G. Alkali Silica Reactivity of Agglomerated Silica Fume. Cement and Concrete Research. ISSN: 0008-8846. 2007, vol. 37, no. 2. p. 166–174. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2006.10.011>.
128. Ichikawa, T. Alkali-Silica Reaction, Pessimism Effects and Pozzolanic Effect. Cement and Concrete Research. ISSN: 0008-8846. 2009, vol. 39, no. 8. p. 716–726. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2009.06.004>.
129. Thomas, M. Concrete. Optimizing the Use of Fly Ash in Concrete. Portland Cement Association. [interaktyvus] [žiūrėta 2017-01-10]. Prieiga per internetą: http://www.cement.org/docs/default-source/fc_concrete_technology/is548-optimizing-the-use-of-fly-ash-concrete.pdf.

130. Grinys, A., Bocullo, V., Gumuliauskas, A. Research of Alkali Silica Reaction in Concrete With Active Mineral Additives. *Journal of Sustainable Architecture and Civil Engineering*. ISSN: 2335–2000. 2014, vol. 6, no. 1. p. 34–41.
131. Whittaker, M., Black, L. Current Knowledge of External Sulfate Attack. *Advances in Cement Research*. e-ISSN: 1751-7605. 2015, vol. 27, no. 9. p. 532–545. <https://doi.org/10.1680/adcr.14.00089>.
132. Janković, K., Miličić, L., Stanković, S. J., Šušić, N. Investigation of the Mortar and Concrete Resistance in Aggressive Solutions. *Technical Gazette*. ISSN 1848-6339. 2014, vol. 21, no. 1. p. 173–176.
133. Basista, M., Weglewski, W. Chemically Assisted Damage of Concrete: A Model of Expansion Under External Sulfate Attack. *International Journal of Damage Mechanics*. ISSN: 1530-7921. 2009, vol. 18, no. 2. p. 155–175.
134. Turchin, V., Yudina, L., Sattarova, A. Research Sulfate Resistance of Cement-Containing Composition. *Procedia Engineering*. ISSN: 1877-7058. 2013, vol. 57. p. 1166–1172. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2013.04.147>.
135. Liu, K., Deng, M., Mo, L. Influence of pH on the Formation of Gypsum in Cement Materials During Sulfate Attack. *Advances in Cement Research*. ISSN: 0951-7197. 2015, vol. 27, no. 8. p. 487–493. <https://doi.org/10.1680/jadcr.14.00076>.
136. Rozière, E., Loukili, A., El-Hachem, R., Grondin, F. Durability of Concrete Exposed to Leaching and External Sulphate Attacks. *Cement and Concrete Research*. ISSN: 0008-8846. 2009, vol. 39, no. 12. p. 1188–1198. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2009.07.021>.
137. Yu, C., Sun, W., Scrivener, K. Mechanism of Expansion of Mortars Immersed in Sodium Sulfate Solutions. *Cement and Concrete Research*. ISSN: 0008-8846. 2013, vol. 43. P. 105–111. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2012.10.001>.
138. Liu, K., Deng, M., Mo, L., Tang, J. Deterioration Mechanism of Portland Cement Paste Subjected to Sodium Sulfate Attack. *Advances in Cement Research*. ISSN: 0951-7197. 2015, vol. 27, no. 8. p. 477–486. <https://doi.org/10.1680/jadcr.14.00051>.
139. Schmidt, T., Lotenbach, B., Romer, M., Neuenschwander, J., Scrivener, K. L. Physical and Microstructural Aspects of Sulfate Attack on Ordinary and Limestone Blended Portland Cements. *Cement and Concrete Research*. ISSN: 0008-8846. 2009, vol. 39, no. 12. p. 1111–1121. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2009.08.005>.
140. Rozière, E., Loukili, A. Performance-Based Assessment of Concrete Resistance to Leaching. *Cement and Concrete Composites*. ISSN: 0958-9465. 2011, vol. 33, no. 4. p. 451–456. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2011.02.002>.
141. Quanlin, N., Rui, Z. Effect of Supersulphated Cement on Sulfate Attack of Cement Mortar. *International Conference on Advances in Energy and Environmental Science*. 2015. p. 1444–1447. [interaktyvus] [žiūrėta 2017-01-28]. Prieiga per internetą: www.atlantis-press.com/php/download_paper.php?id=25844220.
142. QCL Group Technical Note. Fly Ash Increases Resistance to Sulphate Attack. [interaktyvus] [žiūrėta 2017-01-09]. Prieiga per internetą: www.staff.ttu.ee/~voltri/Erikursus/Sulfaat%20attack2.pdf.
143. Schmidt, T., Lothenbach, B., Romer, M., Scrivener, K., Rentsch, D., Figi, R. A Thermodynamic and Experimental Study of the Conditions of Thaumassite Formation.

- Cement and Concrete Research. ISSN: 0008-8846. 2008, vol. 38, no. 3. p. 337–349. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2007.11.003>.
144. Kaminskas, R., Drapanauskaitė, D., Barauskas, I. Influence of Carbonated Pozzolana on Sulfate Attack of Cement Stone at Low Temperatures. *Advances in Cement Research*. ISSN: 0951-7197. 2014, vol. 26, no. 2. p. 85–92. <http://dx.doi.org/10.1680/adcr.13.00001>.
 145. Ramezaniapour, A. M., Hooton, R. D. Thaumassite Sulfate Attack in Portland and Portland-Limestone Cement Mortars Exposed to Sulfate Solution. *Construction and Building Materials*. ISSN: 0950-0618. 2013, vol. 40. p. 162–173. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.09.104>.
 146. BSI British Standard, Methods of testing cement. Chemical analysis of cement, BS EN 196-2:2005.
 147. BSI British Standard, Methods of testing cement. Methods of taking and preparing samples of cement, BS EN 196-7:2007.
 148. ASTM International, Standard Test Method for Potential Alkali Reactivity of Aggregates (Mortar-Bar Method), ASTM C1260-07. 2007.
 149. BSI British Standard, Methods of testing cement, Determination of setting times and soundness, BS EN 196-3:2005.
 150. BSI British Standard, Cement. Composition, specifications and conformity criteria for common cements, BS EN 197-1:2011.
 151. Siebel, E., Böhm, M., Borchers, I., Müller, C., Bokern, J., Schäfer, E. ASR test methods – comparability and practical relevance. *Concrete Technology Reports 2004-2006*. [interaktyvus] [žiūrėta 2013-05-10]. Prieiga per internetą: https://www.vdz-online.de/fileadmin/gruppen/vdz/3LiteraturRecherche/Betontechnische_Berichte/2004_2006/AKR-Pr_fverfahren_Vergleichbarkeit_und.pdf.
 152. BSI British Standard, Methods of testing cement, Determination of strength, BS EN 196-1:2005.
 153. BSI British Standard, Methods of testing cement, Pozzolanicity test for pozzolanic cement, BS EN 196-5:2005.
 154. Wang, S., Baxter, L. Comprehensive Study of Biomass Fly Ash in Concrete: Strength, Microscopy, Kinetics and Durability. *Fuel Processing Technology*. ISSN: 0378-3820. 2007, vol. 88, no. 11-12. p. 1165–1170. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2007.06.016>.
 155. Elinwa, A. U., Mahmood, Y. A. Ash From Timber Waste as Cement Replacement Material. *Cement and Concrete Composites*. ISSN: 0958-9465. 2002, vol. 24, no. 2. p. 219–222. [https://doi.org/10.1016/S0958-9465\(01\)00039-7](https://doi.org/10.1016/S0958-9465(01)00039-7).
 156. Naik, T. R. Tests of Wood Ash as a Potential Source for Construction Materials. 1999. [interaktyvus] [žiūrėta 2017-01-28]. Prieiga per internetą: <https://www4.uwm.edu/cbu/Papers/1999%20CBU%20Reports/REP-365.pdf>.
 157. Kjellsen, K. O., Lagerblad, B. Microstructure of Tricalcium Silicate and Portland Cement Systems at Middle Periods of Hydration-Development of Hadley Grains. *Cement and Concrete Research*. ISSN: 0008-8846. 2007, vol. 37, no. 1. p. 13–20. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2006.09.008>.
 158. Fernández-Carrasco, L., Torrens-Martín, D., Morales, L. M., Martínez-Ramírez, S. Infrared Spectroscopy in the Analysis of Building and Construction Materials. 2012. p. 369–382. [interaktyvus] [žiūrėta 2016-10-12]. Prieiga per internetą: <https://www.intechopen.com/books/infrared-spectroscopy-materials-science-engineering-and-technology/infrared-spectroscopy-of-cementitious-materials>.

159. Brebbia, C. A., Klemm, A. *Materials Characterisation VI– Computational Methods and Experiments*. ISBN: 978-1-84564-720-9. UK: Wit Press. 2013. p. 364.
160. Stepkowska, E. T. Simultaneous IR/TG Study of Calcium Carbonate in Two Aged Cement Pastes. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. ISSN 1388-6150. 2006, vol. 84, no. 1. p. 175–180. <https://doi.org/10.1007/s10973-005-7179-5>.
161. BSI British Standard, *Aggregates for concrete*, BS EN 12620:2002+A1:2008.
162. Saikia, B. J., Parthasarathy, G., Sarmah, N.C. Fourier Transform Infrared Spectroscopic Estimation of Crystallinity in SiO₂ Based Rocks. *Bulletin of Materials Science*. ISSN: 0973-7669. 2008, vol. 31, no. 5. p. 775–779. <https://doi.org/10.1007/s12034-008-0123-0>.
163. Bensted, J. Characterization of sulphate bands in the IR-spectra of minerals, *Naturwissenschaften*. ISSN: 1432-1904. 1976, vol. 63, no. 4. p. 193. <https://doi.org/10.1007/BF00624221>.
164. Hepzi Pramila Devamani, R., Alagar, M. Synthesis and Characterization of Aluminium Phosphate Nanoparticles. *International Journal of Applied Science and Engineering Research*. ISSN: 2277-9442. 2012, vol. 1, no. 6. p. 769–775. <https://doi.org/10.6088/ijaser.0020101078>.
165. Paz, A., Guadarrama, D., López, M., Gonzalez, J. E., Brizuela, N., Aragón, J. A Comparative Study of Hydroxyapatite Nanoparticles Synthesized by Different Routes. *Química Nova*. ISSN: 1678-7064. 2012, vol. 35, no. 9. p. 1724–1727.
166. Dhanam M., Kavitha B., Shanmugapriya M. Structural Analysis of CBD γ -MnS Thin Films. *Chalcogenide Letters*. ISSN: 1584-8663. 2009, vol. 6, no. 10. P. 541–547.
167. Langan, B. W., Weng, K., Ward, M. A. Effect of Silica Fume and Fly Ash on Heat of Hydration of Portland Cement. *Cement and Concrete Research*. ISSN: 0008-8846. 2002, vol. 32, no. 7. p. 1045–1051. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(02\)00742-1](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(02)00742-1).
168. Fernández-Carrasco, L., Vázquez, E. Reactions of Fly Ash with Calcium Aluminate Cement and Calcium Sulphate. *Fuel*. ISSN 0016-2361. 2009, vol. 88, no. 9. p. 1533–1538. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2009.02.018>.
169. Gruyaert, E., Robeyst, N., De Belie, N. Study of the Hydration of Portland Cement Blended with Blast-Furnace Slag by Calorimetry and Thermogravimetry. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. ISSN: 1572-8943. 2010, vol. 102, no. 3. p. 941–951. <https://doi.org/10.1007/s10973-010-0841-6>.
170. Bougara, A., Lynsdale, C., Milestone, N.B. Reactivity and Performance of Blast Furnace Slags of Differing Origin. *Cement and Concrete Composites*. ISSN: 0958-9465. 2010, vol. 32, no. 4. p. 319–324. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2009.12.002>.
171. Heikal, M., El-Didamony, H., Moustafa, M.A. Hydration and Properties of Blended Cement Systems Incorporating Industrial Wastes. *Ceramics – Silikáty*. ISSN 1804-5847. 2013, vol. 57, no. 2. p. 108–119.
172. Criado, M., Aperador, W., Sobrados, I. Microstructural and Mechanical Properties of Alkali Activated Colombian Raw Materials. *Materials*. ISSN: 1996-1944. 2016, vol. 9, no. 3. p. 158–173. <https://doi.org/10.3390/ma9030158>.
173. Martusevičius, M., Kaminskas, R., Mituzas, J. A. *Rišamųjų medžiagų cheminė technologija*. ISBN: 978-9955-09-255-6. Vadovėlis. KTU, Technologija. 2014. p. 206.
174. Litbioma. Asociacijos Litbioma pasiūlymai dėl 2014–2020 m. ES struktūrinės paramos biomasės energetikos vystymui. [interaktyvus] [žiūrėta 2017-09-02]. Prieiga per internetą: <http://www.biokuras.lt/asociacijos-litbioma-pasiulymai-del-m-es-strukturines-paramos-biomases-energetikos-vystymui>.

175. Taršos integruotos prevencijos ir kontrolės leidimas nr.1 (t-š-1-1/2014). 2014. [interaktyvus] [žiūrėta 2018-02-26]. Prieiga per internetą: gamta.lt/files/AB%20Akmenės%20Cementas%20Leidimas-SO.doc.
176. Hong, B. D., Slatick, E. R. Carbon Dioxide Emission Factors for Coal. Energy Information Administration, Quarterly Coal Report. DOE/EIA-0121(94/Q1). 1994. p. 1–8. [interaktyvus] [žiūrėta 2018-02-09]. Prieiga per internetą: https://www.eia.gov/coal/production/quarterly/co2_article/co2.html.

MOKSLINIŲ PUBLIKACIJŲ DISERTACIJOS TEMA SĄRAŠAS

STRAIPSNIAI

Tarptautinėse duomenų bazėse esančiuose mokslo leidiniuose paskelbti straipsniai

Mokslinės informacijos instituto duomenų bazės „ISI Web of Science“ leidiniuose, turinčiuose citavimo indeksą

1. Kaminskas, Rimvydas; Česnauskas, Vytautas; Kubiliūtė, Raimonda. Influence of biomass fly ash additive on blast-furnace cement hydration and hardening // *Advances in cement research*. London : ICE Publishing. ISSN 0951-7197. eISSN 1751-7605. 2017, vol. 29, iss. 8, p. 313-321. DOI: 10.1680/jadcr.16.00190. [Science Citation Index Expanded (Web of Science)] [M.kr.: 05T] [Citav. rod.: 0.646 (2016, SCIE)] [Indėlis: 0,333]
 2. Kaminskas, Rimvydas; Česnauskas, Vytautas; Kubiliūtė, Raimonda. Influence of different artificial additives on Portland cement hydration and hardening // *Construction and building materials*. Oxford : Elsevier. ISSN 0950-0618. eISSN 1879-0526. 2015, vol. 95, p. 537-544. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2015.07.113. [ScienceDirect; Science Citation Index Expanded (Web of Science)] [M.kr.: 05T] [Citav. rod.: 2.421 (2015, SCIE)] [Indėlis: 0,333]
 3. Kaminskas, Rimvydas; Česnauskas, Vytautas. Influence of activated biomass fly ash on Portland cement hydration // *Ceramics - Silikaty*. Prague : Institute Chemical Technology. ISSN 0862-5468. 2014, vol. 58, iss. 4, p. 260-268. [Chemical Abstracts (CAplus); Compendex; Science Citation Index Expanded (Web of Science)] [M.kr.: 05T] [Citav. rod.: 0.435 (2014, SCIE)] [Indėlis: 0,500]
- [Indėlis grupėje: 1,166]

KITOS PUBLIKACIJOS

1. Česnauskas, Vytautas; Kaminskas, Rimvydas. The influence of activated biomass fly ash on cement alkali-silica reaction (ASR) // *Proceedings of the BaltSilica 2014, Poznan, Poland, 1-3 June, 2014 / Editors: A. Wawrzynczak, I. Nowak*. Poznan : faculty of Chemistry, Adam Mickiewicz University, 2014. ISBN 9788362783014. [M.kr.: 05T] [Indėlis: 0,500]
 2. Česnauskas, Vytautas; Kaminskas, Rimvydas. The influence of fly ash on Portland cement properties // *Advanced materials and technologies : book of abstracts of the 15-th international conference-school, 27-31 August 2013, Palanga, Lithuania*. Kaunas : Technologija. ISSN 1822-7759. 2013, p. 130. [M.kr.: 05T] [Indėlis: 0,500]
- [Indėlis grupėje: 1,000]

PADEKA

Ypatingus padėkos žodžius tariau darbo vadovui **prof. dr. Rimvydui Kaminskui** už suteiktas žinias, vertingus patarimus, pasitikėjimą, kantrybę bei visokeriopą pagalbą atliekant tyrimus ir ruošiant disertaciją.

Nuoširdžiai dėkoju Silikatų technologijos katedros draugiškiausiajam kolektyvui už vertingus patarimus, pasiūlymus, karštas diskusijas bei palaikymą.

Šiltus padėkos žodžius tariau **savo artimiesiems bei draugams** už jų meilę, kantrybę, visapusišką paramą, tikėjimą mano darbo sėkme ir didelį palaikymą.

SL344. 2018-04-16, 13 leidyb. apsk. I. Tiražas 12 egz. Užsakymas 169.
Išleido Kauno technologijos universitetas, K. Donelaičio g. 73, 44249 Kaunas
Spausdino leidyklos „Technologija“ spaustuvė, Studentų g. 54, 51424 Kaunas