



**Kauno technologijos universitetas**

Cheminės technologijos fakultetas

**Aliejaus valymo atliekos – smektitinio molio priedas  
portlandcemenčiui**

Baigiamasis magistro projektas

---

**Brigita Prialgauskaitė**

Projekto autorė

**Prof. Rimvydas Kaminskas**

Vadovas

---

**Kaunas, 2019**



**Kauno technologijos universitetas**

Cheminės technologijos fakultetas

# **Aliejaus valymo atliekos – smektitinio molio priedas portlandcemenčiui**

Baigiamasis magistro projektas

Chemijos inžinerija (6211EX020)

---

**Brigita Prialgauskaitė**

Projekto autorė

**Prof. Rimvydas Kaminskas**

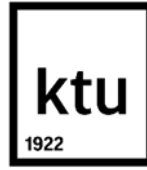
Vadovas

**Doc. Irmantas Barauskas**

Recenzentas

---

**Kaunas, 2019**



**Kauno technologijos universitetas**

Cheminės technologijos fakultetas

Brigita Prialgauskaitė

## **Aliejaus valymo atliekos – smektitinio molio priedas portlandcemenčiui**

Akademinio sąžiningumo deklaracija

Patvirtinu, kad mano, Brigitos Prialgauskaitės, baigiamasis projektas tema „Aliejaus valymo atliekos – smektitinio molio priedas portlandcemenčiui“ yra parašytas visiškai savarankiškai ir visi pateikti duomenys ar tyrimų rezultatai yra teisingi ir gauti sąžiningai. Šiame darbe nei viena dalis nėra plagijuota nuo jokių spausdintinių ar internetinių šaltinių, visos kitų šaltinių tiesioginės ir netiesioginės citatos nurodytos literatūros nuorodose. Įstatymų nenumatytų piniginių sumų už šį darbą niekam nesu mokėjęs.

Aš suprantu, kad išaiškėjus nesąžiningumo faktui, man bus taikomos nuobaudos, remiantis Kauno technologijos universitete galiojančia tvarka.

---

(vardą ir pavardę įrašyti ranka)

---

(parašas)



## Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Tvirtinu:  
Cheminės technologijos fakulteto dekanas  
prof. K. Baltakys

Suderinta:  
Silikatų technologijos katedra  
vedėjas prof. dr. R. Šiaučiūnas  
2019 m. balandžio mėn. 24 d.

Dekano įsakymas Nr. ST18-F-02-03  
2019 m. 05 mėn. 02 d.

### Baigiamojo magistro projekto užduotis

Projekto tema Aliejaus valymo atliekos – smektitinio molio priedas portlandcemenčiui

Darbo tikslas ir uždaviniai

**Darbo tikslas** - Ištirti galimybę naudoti pramoninę aliejaus balinimo proceso atlieką – smektitinį molį – kaip priedą portlandcemenčiui.  
**Darbo uždaviniai:** Ištirti smektitinio molio atliekos cheminę ir mineralinę sudėtį bei nustatyti jos savybes; parinkti aliejaus priemaišų pašalinimo iš šios atliekos būdus ir nustatyti apdorotos atliekos savybes bei tinkamumą cementinėms sistemoms; ištirti tinkamiausios apdorotos atliekos įtaką portlandcemenčio hidratacijai ir kietėjimui.

Reikalavimai ir sąlygos

Turi būti visos privalomos baigiamojo projekto sudėtinės dalys kaip nurodyta dekanų 2019 m. kovo 28 d. potvarkiu Nr. V25-02-02 patvirtintuose „Pirmosios pakopos Cheminė technologija ir inžinerija ir antrosios pakopos Chemijos inžinerija studijų programų baigiamųjų projektų rengimo ir gynimo metodiniuose reikalavimuose“.

Vadovas

Prof. Rimvydas Kaminskas

2019-05-28

(vadovo pareigos, vardas, pavardė, parašas)

(data)

Užduotį gavau: Brigita Prialgauskaitė  
(studento vardas, pavardė)

\_\_\_\_\_  
(parašas, data)

Prialgauskaitė, Brigita. Aliejaus valymo atliekos – smektitinio molio priedas portlandcemenčiui. Magistro baigiamasis projektas / vadovas prof. Rimvydas Kaminskas; Kauno technologijos universitetas, Cheminės technologijos fakultetas.

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

Reikšminiai žodžiai: smektitinis molis, pucolaninis aktyvumas, hidratacija, portlandcementis, pucolaninis priedas

Kaunas, 2019. 62 p.

## Santrauka

Pagrindinis darbo tikslas buvo įvertinti galimybę panaudoti smektitinio molio atlieką (SMA), susidariusią po augalinio aliejaus balinimo proceso, kaip pucolaninį priedą portlandcemenčiui. Nustatyta, kad smektitinio molio atliekoje vyrauja  $\text{SiO}_2$ , o ją sudaro montmorilonitas, kvarcas, anortitas ir kalcio sulfatas. Nors atlieka pasižymi vidutiniu pucolaniniu aktyvumu (117 mg CaO/g), organinės kilmės priemaišas reikia pašalinti. Atliekos valymui pasirinkus ekstrakcijos heksanu metodą nustatyta, kad geriausi rezultatai pasiekiami maišant SMA su heksanu santykių 1:7 ir ekstrahuojant 40 minučių. Ištirta, kad taikant ekstrakciją heksanu, SMA mineralinė sudėtis nekinta, o pucolaninis aktyvumas padidėja nuo 117 mg CaO/g iki 216 mg CaO/g, tačiau po šio proceso smektitiniame molyje išlieka didelis kiekis (12,7%) organinių priemaišų (aliejaus). Nustatyta, kad ekstrahuoto smektitinio molio atliekos priedas prailgina portlandcemenčio hidratacijos indukcinį periodą, lėtina pradinę cemento hidrataciją ir mažina portlandcemenčio bandinių stiprį gniuždant, todėl ekstrahuota smektitinio molio atlieka nėra tinkamas priedas portlandcemenčiui. Taikant terminės aktyvacijos metodą, geriausi rezultatai pasiekiami degant SMA granules 600°C temperatūroje 1 valandą. Degimo metu mineralinė SMA sudėtis kinta nežymiai, tačiau montmorilonitui būdingų smailių intensyvumas yra žymiai mažesnis, nei neapdorotos atliekos RSDA kreivėje, o pucolaninis aktyvumas padidėja iki 320 mg CaO/g. Atlikus bandinių stiprio gniuždant tyrimus nustatyta, kad po 7 parų hidratacijos stipriausias yra bandinys su 10% SMA600 priedo (76,97 MPa), o didinant priedo kiekį, bandinių stipris mažėja. Po 28 parų hidratacijos didžiausiu stipriu gniuždant (98,85 MPa) taip pat pasižymi bandinys su 10% SMA600 priedo. Teigiama SMA600 priedo įtaka bandinių stipruminėms savybėms sietina su šiuose bandiniuose vykstančia pucolanine reakcija, kuri buvo aiškiai identifikuota VTA analizės metodu.

Prialgauskaitė, Brigita. Oil refinement waste – smectite clay additive for Portland cement. Master's Final Degree Project/supervisor prof. Rimvydas Kaminskas; The Faculty of Chemical Technology, Kaunas University of Technology.

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

Keywords: smectite clay, pozzolanic activity, pozzolanic additive, hydration, Portland cement.

Kaunas, 2019. 62 p.

### **Summary**

The main aim of the project was to evaluate the possibility of using smectite clay waste (SMA) which is obtained from the vegetable oil bleaching process as a pozzolanic additive for Portland cement. It was found that smectite clay consists of montmorillonite, quartz, anorthite and calcium sulphate and SiO<sub>2</sub>. Although it has an average pozzolanic activity (117 mg CaO/g), organic impurities need to be removed. When the hexane method for waste treatment was selected, it was found that the best results were achieved by mixing the SMA with hexane at a ratio of 1: 7 and extracting for 40 minutes. It has been investigated that extraction with hexane does not change the mineral composition of SMA, and pozzolanic activity increases from 117 mg CaO/g to 216 mg CaO/g, but after this process a large amount (12,7%) of organic impurities (oil) remain in the smectite clay. It has been determined that the extracted smectite clay waste extends the induction period of the Portland cement hydration, slows down the initial cement hydration and reduces the compressive strength of the Portland cement samples, therefore the extracted smectite clay is not a suitable additive for Portland cement. Using the thermal activation method, the best results are achieved by calcining SMA granules at 600°C for 1 hour. During combustion, the mineral composition of SMA changes slightly but the intensity of montmorillonite peaks is much lower than the untreated waste on the XRD curve, pozzolanic activity increases to 320 mg CaO/g,. Sample strength analysis showed that after 7 day of hydration, the highest compressive strength had sample with 10% SMA600 additive (76,97 MPa), and the compressive strength of the specimen decreases by increasing the amount of additive. After 28 days of hydration, the highest compressive strength (98,85 MPa) is also present with a sample of 10% SMA600. The positive effect of the SMA600 additive on the compressive strength of the specimens is attributable to the pozzolanic reaction in these samples, which was clearly identified by the VTA analysis method.

## Turinys

<b>SANTRUMPOS</b> .....	<b>4</b>
<b>IVADAS</b> .....	<b>5</b>
<b>1. LITERATŪROS APŽVALGA</b> .....	<b>6</b>
1.1. Portlandcementis .....	6
1.2. Priedai cementui .....	6
1.3. Pucolaninės medžiagos .....	7
1.4. Molis .....	8
1.5. Aktyvus termiškai apdorotas molis .....	9
1.6. Aliejaus balinimo procesas .....	10
1.7. Cemento hidratacija .....	11
1.8. Pucolaninio cemento hidratacija.....	13
1.9. Termiškai apdoroto molio įtaka cemento akmenų savybėms.....	14
<b>2. TYRIMŲ METODAI IR NAUDOTOS MEDŽIAGOS</b> .....	<b>17</b>
2.1. Naudotos medžiagos.....	17
2.2. Priedų paruošimas .....	17
2.2.1. Molio priedo paruošimas degant .....	17
2.2.2. Molio ekstrakcija heksanu .....	17
2.3. Bandinių paruošimas ir gniuždymas .....	18
2.4. Mikrokolorimetrinė analizė .....	18
2.5. Pucolaninis aktyvumas .....	18
2.6. Savitojo paviršiaus ploto nustatymas .....	19
2.7. Dalelių pasiskirstymas ir dydis .....	19
2.8. Rentgeno difrakcinė analizė.....	19
2.9. Vienalaikė terminė analizė .....	19
2.10. Infraraudonojo spektro molekulinė absorbcinė spektrinė analizė (FT–IR).....	19
2.11. Tankio nustatymas He piknometru .....	20
2.12. Vandens sąnaudos normaliai tirštai tešlai LST EN 196-3:2017. ....	20
2.13. Rišimosi trukmės nustatymas LST EN 196-3:2017.....	20
<b>3. TYRIMŲ REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS</b> .....	<b>21</b>
3.1. Smektitinis molis (SMA).....	21
3.2. Ekstrahuotas smektitinis molis .....	22
3.3. Degtas smektitinis molis (SMA600) .....	35
<b>4. Rekomendacijos (inžinerinė dalis)</b> .....	<b>49</b>
<b>5. Darbuotojų sauga ir sveikata</b> .....	<b>51</b>
<b>Išvados:</b> .....	<b>54</b>
<b>Literatūros sąrašas</b> .....	<b>55</b>

## **SANTRUMPOS**

SMA – smektitinio molio atlieka

SMA600 - 600°C temperatūroje degta smektitinio molio atlieka

SMA<sub>heks</sub> – heksanu ekstrahuota smektitinio molio atlieka

VTA – vienalaikė terminė analizė

TGA – termogravimetrinė analizė

DSK – diferencinė skenuojamoji kalorimetrija

FT-IR – infraraudonojo spektro molekulinė absorbcinė spektrinė analizė

RSDA – rentgeno spinduliuotės difrakcinė analizė

S<sub>pav.</sub> – savitasis paviršiaus plotas

V/K – vandens ir kietųjų medžiagų santykis

CEM I – įprastinis portlandcementis

C<sub>2</sub>S – dikalcio silikatas

C<sub>3</sub>S – trikalcio silikatas

C-S-H – įvairios sudėties kalcio hidrosilikatai

CH – portlanditas

C<sub>3</sub>A – trikalcio aluminatas

C-A-H – įvairios sudėties kalcio aliumohidratai

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



## ĮVADAS

Sparčiai augant įvairių pramonės šakų gamybos apimtims, aplinkos tarša pramoninėmis atliekomis yra viena iš aktualių problemų. Statistiškai tik apie 15 % pramoninių atliekų yra perdirbama, todėl jų panaudojimas kitose pramonės šakose yra vis labiau nagrinėjama tema. Įvairių tyrimų rezultatai parodė, kad kai kurios pramoninės atliekos gali būti panaudojamos pakeičiant dalį klinkerio cementuose ar cemento dalį betonuose. Naudojant atliekas kaip priedą rišamosioms medžiagoms, ne tik sprendžiamas taršos klausimas, bet ir mažinama portlandcemenčio ar betono savikaina.

Aliejaus balinimo proceso metu yra naudojamas smektitinis molis, kuris po proceso tampa nemalonaus kvapo atlieka, kurios utilizavimas yra sudėtingas. Nors tyrimais nustatyta, kad gautą atlieką galima perdirbti ir pakartotinai naudoti balinimo procese, tačiau tai kainuoja labai brangiai, o efektyvumas siekia tik 70%. Cemento pramonėje smektitinis molis yra žinomas kaip vėlai reaguojantis pucolaninis priedas, kuris pagerina portlandcemenčio akmens stiprumines savybes bei mikrostruktūrą, tačiau panaudoto aliejaus balinimo procese smektitinio molio atliekos panaudojimas yra mažai tirtas.

**Darbo tikslas** – ištirti galimybę naudoti pramoninę aliejaus balinimo proceso atlieką – smektitinį molį – kaip priedą portlandcemenčiui.

### **Darbo uždaviniai:**

1. ištirti smektitinio molio atliekos cheminę ir mineralinę sudėtį bei nustatyti jos savybes;
2. parinkti aliejaus priemaišų pašalinimo iš šios atliekos būdus ir nustatyti apdorotos atliekos savybes bei tinkamumą cementinėms sistemoms;
3. ištirti tinkamiausios apdorotos atliekos įtaką portlandcemenčio hidratacijai ir kietėjimui.

# 1. LITERATŪROS APŽVALGA

## 1.1. Portlandcementis

Portlandcementis (CEM I) – hidraulinė rišamoji medžiaga, sudaryta iš kalcio silikatų, aluminatų ir aliumoferitų. Iki sukepimo išdegus smulkiai sumaltą klinties, molio ir koreguojančių priedų mišinį gaunamas portlandcemenčio klinkeris. Žaliavų mišinio sudėtyje turėtų būti lengvai lydomų mineralų, kurie klinkerio degimo metu sudarytų didelio baziškumo kalcio silikatus – trikalčio silikatą ( $C_3S$ ) ir dikalcio silikatą ( $C_2S$ ), trikalčio aluminatą ( $C_3A$ ) ir braunmilleritą ( $C_4AF$ ). Portlandcemenčio rišimosi trukmei reguliuoti dedama gipso tiek, kad  $SO_3$  kiekis cemente sudarytų 1–3,5% [1].

Klinkerį sudaro 60 – 65%  $CaO$ , 21 – 24 %  $SiO_2$ , 4 – 8%  $Al_2O_3$ , 2 – 4%  $Fe_2O_3$ . Klinkerio sudėtyje taip pat randama  $MgO$ ,  $P_2O_5$ ,  $SO_3$ ,  $R_2O$  ir kitų priemaišų. Šių oksidų priemaišos turi įtakos klinkerio susidarymo reakcijoms ir cemento savybėms. Klinkerio degimo metu oksidai sudaro naujus junginius: 45–60 %  $3CaO \cdot SiO_2$  ( $C_3S$ ); 20–30 %  $2CaO \cdot SiO_2$  ( $C_2S$ ); 4–12 %  $3CaO \cdot Al_2O_3$  ( $C_3A$ ); 10-20 %  $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$  ( $C_4AF$ ) [2].

Portlandcemenčio klinkeris priklausomai nuo naudojamų priedų yra klasifikuojamas į penkias grupes: CEM I (priedų kiekis iki 5 %), sudėtinį portlandcementį CEM II (priedų kiekis 6–35 %), šlakinį cementą CEM III (priedų kiekis 35–95 %), pucolaninį cementą CEM IV (priedų kiekis 11–55 %) ir sudėtinį cementą CEM V (priedų kiekis 36–80 %) [3].

## 1.2. Priedai cementui

Priedai cemente yra naudojami norint pagerinti jo savybes ir praplėsti jo panaudojimo sritis. Naudojant tinkamą kiekį priedo galima pagreitinti kietėjimą, padidinti stiprumą, pralaidumą vandeniui ir atsparumą šalčiui. Dažniausiai priedo naudojama iki 5% priedo nuo rišiklio masės. Priedai gali būti naudojami miltelių arba vandeninių tirpalų pavidalu. Pagal prigimtį priedai naudojami cementui skirstomi į mineralinius ir cheminius [4].

Cheminiai priedai naudojami gamintojo rekomenduojamais kiekiais, kurie apskaičiuojami procentais nuo rišiklio masės ir yra vadinami dozėmis. Bendrieji reikalavimai cheminiams priedams nurodomi LST EN 394-2 standarte.

Cheminiai priedai skirstomi pagal jų atliekamas funkcijas į penkias grupes [4]:

- reologines savybes reguliuojantys priedai;
- rišimosi ir kietėjimo intensyvumą reguliuojantys priedai;
- struktūrą reguliuojantys priedai;
- specialieji priedai;
- daugiafunkciai priedai.

Reologines savybes reguliuojantys priedai keičia nesukietėjusių mišinių reologines ir technologines savybes. Plastikliai ir superplastikliai naudojami pagerinti takių, didelio plastiškumo ir savaime sukietėjančių mišinių savybes. Taip pat plastikliai naudojami gerinti didelio stiprumo betonų savybes.

Naudojant superplastiklius vandens kiekis gali būti gerokai sumažinamas, o mišinio plastiškumas ir betono tirpumas žymiai padidinami.

Rišimosi ir kietėjimo intensyvumą reguliuojantys priedai skirstomi į tris grupes:

- rišimosi lėtikliai;
- rišimosi greitikliai;
- kietėjimo greitikliai.

Rišimosi lėtikliai prailgina mišinio rišimosi pradžios trukmę, tačiau nekeičia mišinio kietėjimo intensyvumo po susirišimo. Rišimosi lėtikliai naudojami atliekant darbus karštu metų laikotarpiu arba transportuojant mišinius dideliais atstumais. Lėtiklių dedama į mišinius ir betonuojant masyvias konstrukcijas tam, kad sumažintų egzoterminės šilumos išsiskyrimą pradinio kietėjimo laikotarpiu, nesusidarytų dideli temperatūrų skirtumai konstrukcijos viduje ir paviršiuje bei vidiniai įtempiai konstrukcijoje. Rišimosi greitikliai sutrumpina rišimosi pradžios ir pabaigos trukmes.

Daugiafunkciniai priedai pakeičia daugiau nei vieną mišinio arba betono savybę. Šie priedai atlieka pirminę ir antrinę funkcijas, kurios vieną kitą papildo.

### 1.3. Pucolaninės medžiagos

Pucolaniniai priedai – tai natūralios arba dirbtinės kilmės mineralinės medžiagos, kambario temperatūroje reaguojančios su portlanditu. Šios medžiagos savo sudėtyje turi didelį kiekį silicio ir aliuminio.[5] Pucolaniniai priedai nepasižymi cementui būdingomis savybėmis, bet sudaro cementuojančių savybių turinčius junginius. Taip pat šie priedai užpildo tuščias erdves ir mažina matricos poringumą. Dalį klinkerio portlandcementeje pakeitus pucolaniniu priedu klinkerio hidratacija vyksta greičiau, nes aktyvūs mineraliniai priedai suriša cemento hidratacijos produktą –  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . [6] Pagal pagrindines sudedamąsias dalis išskiriamos trys pucolanų grupės [7]:

1. pagrindinė sudedamoji dalis yra  $\text{SiO}_2$ ;
2. pagrindinė sudedamoji dalis yra dehidratuotas molis, pelenai ir šlakai;
3. pagrindinės sudedamosios dalys – stikliškos būsenos silikatai ir aliumosilikatai.

Natūralūs pucolanai skiriasi savo sudėtimi, fizikinėmis savybėmis ir pucolaniniu aktyvumu (susiję su  $\text{SiO}_2$ ). Taip pat jie skirstomi į vulkaninius tufus, diatomitus, boksitus, opokas ir trepelius. Pucolaninių priedų klasifikacija pateikta lentelėje [8].

Pucolaniniai priedai yra labai įvairūs, skiriasi jų cheminės, fizikinės savybės:

- tankis, priklausomai nuo tankio pucolaniniai priedai gali būti labai lengvi, porėti;
- spalva, gali būti šviesiai pilkos, gelsvos, tamsiai pilkos ir kitų spalvų;
- dalelių dydžiu, kuo dalelės smulkesnės, tuo medžiagos pucolaninis aktyvumas didesnis, nes portlandcemenčio akmens poros užpildomos greičiau, toks gaminyt tankesnis, stipresnis.
- kristališkumas;
- kilmė;
- savitasis paviršiaus plotas;

- aktyvaus komponento dalis.

Šios savybės lemia dirbtinių ir natūralių pucolaninių priedų pucolaninį aktyvumą, priklausomai nuo prieduose esančio aktyvaus komponento jie skirtingai reaguoja su portlandcementeje esančiu  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ir sudaro kalcio hidroaliuminatus, hidrosilikatus, hidrogranatus ir kitus hidratatus [9].

**1.1 lentelė.** Pucolanų klasifikacija

	Pucolanas	Aktyvūs komponentai
Natūralūs	Vulkaniniai tufai	Stikliški aliumosilikatai, ceolitai, molio mineralai
	Opokos, trepeliai	Amorfinis $\text{SiO}_2$
	Diatomitai	Grūdėtas $\text{SiO}_2$ , sudarytas iš diatomų (titnagdumblių) skeletų fosilijų
	Boksitai	Aliuminio hidroksidas
Dirbtiniai	Degtas molis ir skalūnai	Nestabilūs molio mineralų dehidratacijos produktai
	Lakieji pelenai	Stikliški, degti silikatai
	$\text{SiO}_2$ mikrodulkės	Amorfinis $\text{SiO}_2$
	Ryžių lukštų dulkės	Amorfinis $\text{SiO}_2$

#### 1.4. Molis

Moliai – žėručių, feldšpatų bei kitų uolienuų erozijos produktai. Moliai susideda iš įvairių komponentų, kurie skiriasi savo savybėmis ir granulometrija. Molio mineralus įprastai sudaro keturios dalys [10]:

- nespėjusių suirti uolienuų likučiai;
- susidarę molio mineralai;
- gyvųjų organizmų liekanos;
- pašaliniai mineralai (piritas, glaukonitas, dolomitas).

Molio mineralai – smulkiadispersiai hidroaliumosilikatai, kuriems būdinga sluoksninė struktūra. Jų cheminės, mineralinės ir fizikinės savybės keičiasi plačiame intervale. Molio mineralai yra sudaryti iš plokštelės formos aliumosilikatinių sluoksnių, kurie suteikia moliui plastiškų savybių.

Molio mineralai yra skirstomi į šešias grupes [10]:

1. kaolinitai;
2. smektitai;
3. hidrožėručiai;
4. chloritai;

5. mišrių sluoksnių;
6. anorfiniai.

Kaolinitas ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) – nuosėdinė uoliena susidariusi pašalinių jonų išplovimo būdu bei dūlėjant įvairioms aliumosilikatinėms magminėms uolienoms arba nedidelį geležies kiekį turinčiam granitui. Įprastai kaoline galima aptikti ir smektito, žėručių, tektosilikatų mineralų priemaišų. Kaolinito pagrindinė sudėtis yra  $\text{SiO}_2$  (46,5%),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (39,5%) ir  $\text{H}_2\text{O}$  (14%), taip pat randama ir  $\text{TiO}_2$  (0,03%),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (0,52%),  $\text{MgO}$  (0,08%),  $\text{Na}_2\text{O}$  (0,33%) ir  $\text{K}_2\text{O}$  (0,69%).

Kaolinito kristalus sudaro dvisluoksnė struktūra T–O: tetraedro  $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]^{4-}$  ir oktaedro (gibsite sluoksnis) sluoksniai, kurie stipriai sujungti joniniu-kovalentiniu ryšiu per deguonį. Tarpusavyje T–O sluoksniai yra sujungti vandeniliniais ryšiais per aliuminolines (Al–OH) ir siloksanines (Si–O) grupes ir atstumas tarp dviejų sluoksnių yra 0,72 nm. Be to, atomų plokštumoje, bendrai abiejų sluoksnių, 2/3 sudaro deguonies ir 1/3 hidoksilo atomai [11].

Bentonitinius/smektitinius molius daugiausia sudaro montmorilonito, felšpato, kristobalito bei kvarco mineralai. Montmorilonitas ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) – susidaro šarminėje dūlėjimo aplinkoje arba pašalinių jonų išplovimo būdu iš aliumosilikatinių uolienu, vulkaninių pelenų ir stiklų. Cheminė šio mineralo sudėtis yra  $\text{SiO}_2$  (45 – 55%),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (2 – 10%) ir  $\text{H}_2\text{O}$  (24 – 26%). Dažnai galima aptikti įsiterpusių kitų mineralų jonų – aliuminį oktaedruose pakeičia magnis, geležis, cinkas, nikelis, litis, o tetraedruose silicį keičia aliuminis arba fosforas. Dėl šio priežasties montmorilonito cheminėje sudėtyje galime aptikti šiuos oksidus:  $\text{CaO}$  (2-10%),  $\text{MgO}$  ( $\leq 1\%$ ),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $\leq 1\%$ ),  $\text{Na}_2\text{O}$  ( $\leq 1,5\%$ ) ir  $\text{K}_2\text{O}$  ( $\leq 1,5\%$ ).

Montmorilonito kristalai sudaryti iš sudėtingos trisluoksnės struktūros T–O–T: oktaedrų  $[\text{AlO}_6]^{6-}$  sluoksnis tarp 2 tetraedrų  $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]^{4-}$  sluoksnių. Šiuo atveju tarp sluoksnių sudaro tik tetraedrinių sluoksnių siloksaninės grupės. Visos tetraedrų viršūnės yra nukreiptos į sluoksnio centrą. Montmorilonito oktaedro sluoksnyje kas šeštas K atomas izomorfiškai yra pakeistas Mg. Kadangi sluoksniams jungiantis vienam su kitu deguonies atomai yra šalia vienas kito, susidaro van der Valso jėgos. Šie ryšiai yra silpni ir lengvai suardomi skilimo ar kitų polinių skysčių adsorbcijos metu [12].

### 1.5. Aktyvus termiškai apdorotas molis

Termiškai aktyvuotas molis dažnai naudojamas kaip pucolaninė medžiaga. Degto molio priedo naudojimas yra vienas iš būdų mažinti cemento pramonės sukeliama  $\text{CO}_2$  taršą. Taip pat šis priedas plačiai paplitęs gamtoje, todėl jo kaina yra santykinai maža [13].

Optimali molio degimo temperatūra priklauso nuo molio sudėties. Dažniausiai ji būna 600 – 900°C temperatūrų intervale, nors išimtinai gali siekti ir 1000°C [14]. Molio degimą galima suskirstyti į keturias grupes:

1. pirmo etapo metu (iki 180°C) molis netenka adsorbcinio vandens.
2. antro etapo (180 - 500°C) vyksta molio mineralų dehidratacija.
3. trečio etapo metu (600 - 800°C) nutrūksta ryšiai ir suyra struktūra.
4. ketvirto etapo (900 - 1000°C) formuojasi nauji aukštatemperatūriai junginiai.

Teigiama, kad didelį kvarco kiekį turinčio molio granulės veikia kaip malimo kūnai ir taip padidina mechaninę aktyvumą. [15] Taip pat manoma, kad smulkiai sumaltas kvarcas didina pucolaninį aktyvumą, nes tirpdamas šarminiuose tirpaluose sudaro tirpų  $\text{SiO}_2$  [16].

Metakaolinas - aliumosilikatas sudarytas iš silicio ir aliumo oksidų paslankių sluoksnių, kurie tarpusavyje sujungti siliciu ir aliuminiu. Cheminė metakaolino sudėtis:  $\text{SiO}_2$  (52,1%),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (41,0 %),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (4,32%),  $\text{CaO}$  (0,7%),  $\text{MgO}$  (0,19%). [17] Remiantis ASTM C618 JAV standartu,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ir  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  bendras kiekis turi sudaryti daugiau nei 70% pucolaninių mineralinių medžiagų sudėties, todėl metakaolinas atitinka šį standartą [18].

Degto molio pucolaninis aktyvumas yra siejamas su struktūrinio vandens pašalinimu iš molio sluoksnių. Aukštoje temperatūroje kaoline esantis silicis ir aliuminis chemiškai reaguoja su  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Optimali degimo temperatūra yra 600-800°C intervale, kuriame vyksta dehidroksilinimo reakcija ir susiformuoja amorfinė fazė (metakaolinas) [19]. Susiformavęs metakaolinas pasižymi dideliu vidiniu poringumu ir pucolaniniu aktyvumu [20]. Kaolino dehidroksilinimo reakcija paremta sąveika tarp dviejų hidroksilo grupių, kurios formuoja vandens molekules. Chemiškai reakcija gali būti pavaizduota (1):



Vykstant dehidroksilinimo reakcijai hidroksi grupė skyla į  $\text{H}^+$  ir  $\text{O}^{2-}$  jonus. Atskilę protonai jungiasi su  $\text{OH}^-$  jonais ir formuoja vandenį, o likę  $\text{O}^{2-}$  jonai jungiasi prie besiformuojančio metakaolino gardelės. [19]

Hindaras teigia [21], kad kaolino dehidroksilinimą sudaro du etapai. Pirmo etapo metu (iki 550°C) kaolinas netenka vandens ir savo sluoksninės struktūros. Antro etapo metu (600°C) vyksta aliuminio ir silicio persigrupavimas į metakaoliną. Frajkorova F. su kitais moksliniais nustatė [19], kad metakaolino susidarymą galime suskirstyti į tris etapus: struktūrinio vandens netekimas, sluoksninės kaolino struktūros suardymas ir aliuminio bei silicio tetraedrų struktūrų perėjimas į metakaoliną. Aktyviausias metakaolinas susidaro kaitinant kaoliną 450 - 700°C temperatūroje. Aukštesnėse temperatūrose susidaro kubinės struktūros aliumosilikatai ir amorfinis  $\text{SiO}_2$ .

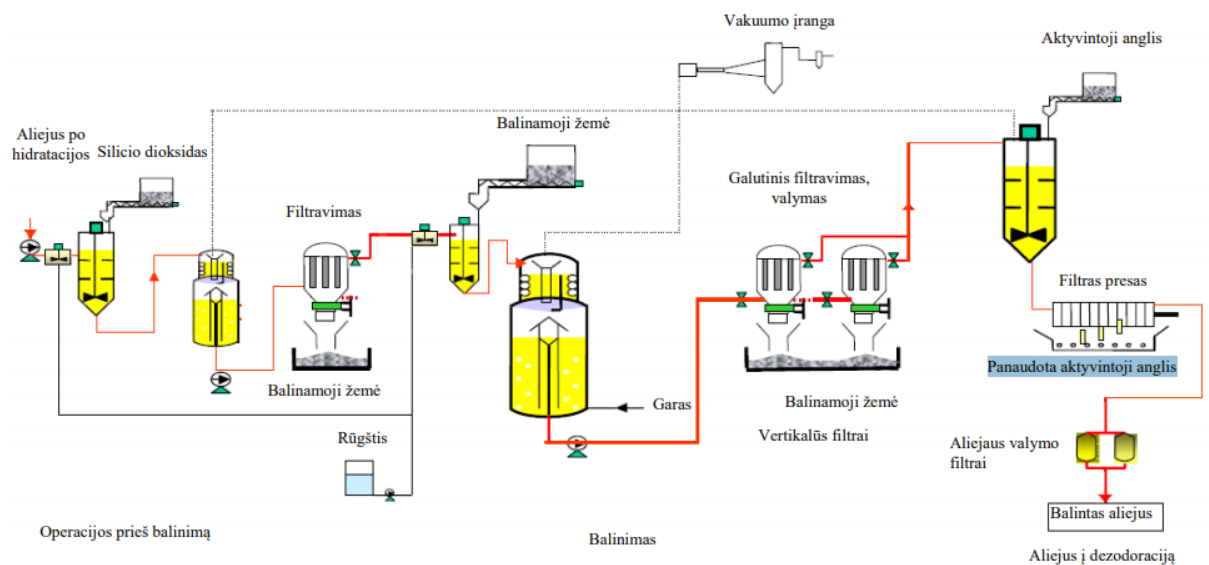
Hidroksi grupių pašalinimas iš molio sluoksnių kaitinant taip pat suaktyvina ir kitus molio mineralus. Teigiama, kad po terminio apdorojimo dideliu pucolaniniu aktyvumu pasižymi ne tik susidaręs metakaolinas, bet ir montmorilonito mineralai. Montmorilonito struktūros suardymas vyksta 800°C temperatūroje. Didžiausiu pucolaniniu aktyvumu montmorilonitas pasižymi degant jį 900°C temperatūroje. Tyrimais nustatyta, kad degant molį 1000°C temperatūroje nebelieka montmorilonito mineralų, o pucolaninis aktyvumas sumažėja [47]. Įvykus montmorilonito dehidroksilinimui jis išlaiko savo struktūrą. Kadangi aliuminis montmorilonito kristale yra išsidėstęs tarp silicio tetraedrų, pucolaninis aktyvumas yra mažesnis, nei metakaolino [48].

## 1.6. Aliejaus balinimo procesas

Aliejaus balinimo proceso esmė – išgryninti aliejų ir pašalinti priemaišas suteikiančias aliejui spalvą: karotinoideus, peroksidus, laisvąsias riebalų rūgštis, chlorofilą, metalus. Įprastai šiam procesui

naudojamas smektitinis molis. Vienas pagrindinių mineralų sudarančių šį molį yra montmorilonitas, kurį sudaro trisluoksnės struktūros. Balinimo proceso metu molis ir aliejus yra maišomi ir kaitinami kartu 15 – 30 minučių, po to vakuumu nufiltruojami ir atskiriami. Proceso pabaigoje gaunamo dvi fazės: aliejus ir smektitinio molio atlieka (SMA). Proceso schema pavaizduota 1 pav. [15]. Tyrimais nustatyta, kad balinimo efektyvumas padidėja aktyvavus molį fizikiniais ar cheminiais metodais [22]. Galimi molio aktyvacijos būdai yra aktyvacija rūgštimis, o reaktyvacijos – terminė ir šarminė aktyvacijos. Dažniausiai aktyvacijai rūgštimis naudojamos sieros bei druskos rūgštys, nes jos yra pigios ir pasižymi geresnėmis molio aktyvavimo savybėmis už kitas rūgštis [23].

Smektitinio molio atlieką (SMA) įprastai sudaro 20 – 40% aliejaus, pigmentų, laisvųjų riebalų rūgščių, fosfolipidų ir metalų. Balinimo proceso pabaigoje molio temperatūra būna 80 - 120°C, todėl absorbuotos medžiagos lengvai oksiduojasi. Oksidacijos metu formuojasi peroksidai, kurie skyla į laisvuosius radikalus. Tolimesniuose oksidacijos etapuose trigliceridų molekulės reaguoja su radikalais sudarydamos kryžminius ryšius – susidaro polimerai [24].



1.1 pav. Dviejų pakopų aliejaus balinimo proceso schema

## 1.7. Cemento hidratacija

Portlandcemenčio hidratacija – sudėtingas procesas. Vandeniui reaguojant su klinkeriu susidaro hidratacijos produktai, kurie veikia vieni kitus. Vandeniui veikiant  $C_3S$  ir  $C_2S$  susidaro portlanditas (CH) ir submikroskopiniai gelio pavidalo kalcio hidrosilikatai C-S-H (I) ir C-S-H (II), kurie formuoja Teiloro tobermoritinį gelį (T).

Hidratacijos metu vykstančius procesus galima pavaizduoti kaip šilumos išsiskyrimo greičio funkcijos priklausomybę nuo hidratacijos trukmės. Portlandcemenčio hidratacijos kreivė pavaizduota 2 pav., kurioje galima išskirti penkis periodus [25]:

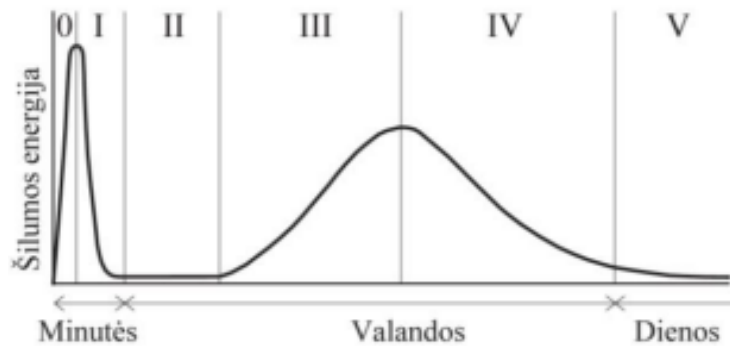
I – pradinė hidrolizė (0–15 min);

II – indukcinis periodas (15 min–4 h);

III – greitėjimo ir rišimosi pabaigos periodas (4–8 h);

IV – lėtėjimo ir kietėjimo periodas (8–24 h);

V – nusistovėjusios būsenos ir kietėjimo periodas (1–28 dienos)



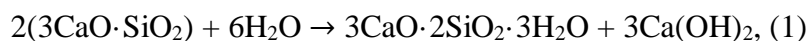
**1.2 pav.** Cemento hidratacijos mikrokalorimetrinės analizės kreivė

Patį hidratacijos procesą galima suskirstyti į penkias dalis [26]:

1. pradinis reakcijos periodas. Jo metu sudrėksta paviršius, pradeda tirpti mineralai. Taip pat vyksta etringito ir portlandito kristalų užuomazgų susidarymas.
2. indukcinis periodas. Jo metu auga adatų formos etringito kristalai, C-S-H gelis padengia kalcio silikatus.
3. pagreitėjimo procesas. Apsauginis hidratinis sluoksnis suyra, greitai auga C-S-H ir CH.
4. sulėtėjimo periodą. Šio periodo metu iš etringito susidaro monosulfohidroaluminatas, taip pat kalcio silikatai pasidengia antriniu C-S-H sluoksniu.
5. besitęsiantis lėtai vykstančių reakcijų periodas. Šiuo periodo metu (visa kietėjimo trukmė) vyksta tolimesnės kietėjimo ir hidratacijos reakcijos.

Sumaišius cementą su vandeniu prasideda cheminės reakcijos.

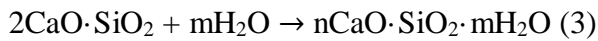
Alito ( $C_3S$ ) hidratacija (1) ir hidrolizė (2) vyksta pagal chemines reakcijas [26]:





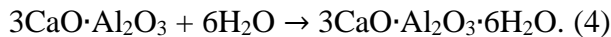
Susidariusių kalcio hidrosilikatų sudėtis, struktūra ir savybės labiausiai priklauso nuo temperatūros ir  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  koncentracijos cemento tešloje. Kai  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  koncentracija nedidelė kambario temperatūroje vykstant  $\text{C}_3\text{S}$  hidratacijai susidaro kintamos sudėties kalcio hidrosilikatai C-S-H (I). Susidariusio kalcio hidrosilikato bazingumas priklauso nuo CaO koncentracijos tirpale. Kuo mažesnė CaO koncentracija tirpale, tuo mažesnis kalcio hidrosilikato bazingumas. Kai  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  koncentracija didelė (sotusis arba persotintas tirpalas), hidratuojant  $\text{C}_3\text{S}$  susidaro didelio bazingumo hidrosilikatas C-S-H (II) [27].

Belito ( $\text{C}_2\text{S}$ ) hidratacija (3) vyksta pagal cheminę reakciją [28]:

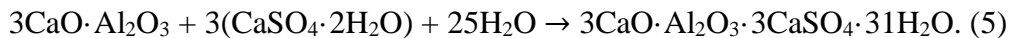


Belito hidratacijos metu susidaro tie patys kalcio hidrosilikatai, kurie susidaro hidratuojantis  $\text{C}_3\text{S}$ .

Trikalcio aluminato ( $\text{C}_3\text{A}$ ) hidratacija (4) vyksta pagal cheminę reakciją:



Vykstant  $\text{C}_3\text{A}$  hidratacijai susidaro heksagoninių plokštelių pavidalo nestabilus junginys -  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot(10-12)\text{H}_2\text{O}$ . Temperatūrų intervale nuo  $25^\circ\text{C}$  iki  $105^\circ\text{C}$  susidaręs junginys pereina į kubinį hidroaluminatą. Dažniausiai norint sumažinti trikalčio hidroaluminato rišimosi greitį, į cemento mišinį dedama gipso. Esant gipsui cimente, trikalčio aluminato hidratacijos metu susidaro etringitas (5):



Sočiame  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  tirpale etringitas koloidiniu pavidalu padengia  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  ir taip sulėtina trikalčio aluminato rišimąsi. Susidarant trisulfačiam hidrosulfoaluminatui, kietosios fazės tūris padidėja 7,5 karto. Dėl šios priežasties sukietėjusiose tešlose atsiranda vidiniai įtempiai, kurie gali sukelti gaminio įtrūkimus, deformacija ir sumažinti stiprumą.

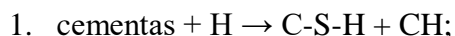
Tetrakalcio alioferitas ( $\text{C}_4\text{AF}$ ) hidratuojasi pagal šią reakcijos lygtį:



Šios reakcijos metu susidaro kalcio hidroaluminatai ir hidroferatai, kurie su gipsu ir kitomis druskomis sudaro kompleksinius junginius [29].

## 1.8. Pucolaninio cemento hidratacija

Pucolaninio cemento hidratacijos metu vyksta lėta cheminė reakcija tarp pucolaninio priedo ir portlandito, mažėjant sistemos šarmingumui. Tang teigia, kad aktyvių mineralinių priedų naudojimas taip pat gali pristabdyti  $\text{C}_3\text{A}$  hidrataciją [30]. Pucolaninės reakcijos metu susidaro papildomi naujadariai C-S-H arba C-A-H, kurie gerina cemento akmens fizikines ir mechanines savybes bei struktūrą [31]: Hidratacijos metu skirtingi pucolaniniai priedai reaguoja skirtingai, o pats procesas priklauso nuo pucolano cheminės sudėties ir aktyvumo [22]. Bendra sąveika tarp pucolaninių medžiagų ir cemento gali būti išreikšta lygtimis [32]:



2. pucolanas + H → suspensija;
3. pucolanas + CH + H → C-S-H + C-A-H (cementuojančių savybių turintys produktai).

Literatūroje išskiriami keturi mechanizmai, apibūdinantys pucolanų vaidmenį:

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

Paruoštos cemento su pucolano priedu tešlos reologija paprastai yra labai sudėtinga, nes sąveika tarp cemento klinkerio mineralų ir pucolaninių komponentų priklauso nuo įvairaus pobūdžio veiksnių:

- fizikinių veiksnių (V/C santykis, cemento grūdelių forma bei dydis ir t.t.);
- cheminių ir mineraloginių veiksnių (cemento sudėtis ir jos struktūros modifikavimas vykstančio hidratacijos proceso metu ir kt.);
- maišymo sąlygų (maišymo būdas, greitis ir trukmė);
- priemaišų buvimo.

Vienos iš plačiausiai naudojamų pucolaninių medžiagų yra  $\text{SiO}_2$  mikrodulkės, kurių didžiąją dalį sudaro  $\text{SiO}_2$  amorfinė struktūra. Pradinėse hidratacijos stadijose jos sudaro hidratacijos centrus. Dėl šios priežasties spartėja hidratacijos procesas ir mažėja poringumas. Vykstant tolimesnėms stadijoms didėja sistemos pH. Taip pat didėja ir porų koncentracija ir formuojasi papildomi kalcio hidrosilikatai. Naudojant amorfinės struktūros  $\text{SiO}_2$  pagerėja betono struktūra, nes amorfinis  $\text{SiO}_2$  sureaguoja su aplink užpildus susidariusiu portlanditu. Nors šis pucolanas yra naudingas, tačiau didelės jo koncentracijos mažina sistemos pH [33].

Sistemoje visiškai nelieka portlandito, kai 20–25% cemento masės pakeičiama  $\text{SiO}_2$  mikrodulkėmis. Esant didesniam  $\text{SiO}_2$  mikrodulkių kiekiui, jos pradės reaguoti su CSH (II) ir sudarys mažesnio Ca/Si santykio kalcio hidrosilikatus CSH (I) [33].

Metakaolino pucolaninės reakcijos mechanizmas yra labai panašus, kaip ir naudojant  $\text{SiO}_2$  mikrodulkes. Metakaolinas išgaunamas iš kaolinito molio, kuriame yra dideli aliuminio dioksido kiekiai, todėl hidratacijos metu susidaro mažiau kalcio hidrosilikatų ir daugiau kalcio aliumohidratų ( $\text{C}_4\text{AH}_{13}$ ,  $\text{C}_3\text{AH}_6$ ) bei kalcio aliumohidrosilikatų ( $\text{C}_2\text{ASH}_8$ ) [34]. Pucolaninės reakcijos metu po 4 valandų sąveikos susidaro hidrogranatas ( $\text{C}_3\text{AS}_x\text{H}_{6-2x}$ ), o po 9 valandų formuojasi gelenito hidratas ( $\text{C}_2\text{ASH}_8$ ). Praėjus 90 parų pastarasis junginys praranda savo cheminį stabilumą, ir kol sistemoje yra galima reakcija su laisvu CaO, vyksta gelenito hidrato virsmas į hidrogranatą [35].

### 1.9. Terminiškai apdoroto molio įtaka cemento akmens savybėms

Metakaolinas pasižymi ypač dideliu pucolaniniu aktyvumu. Dėl šios priežasties betonui jis suteikia didesnę ilgaamžiškumą ir stiprumą, didina cheminį atsparumą, sumažina susitraukimą, kontroliuoja

bendrą šarminių metalų reakcijų vyksmą bei daug aliuminio turinčio cemento (aliuminatinio) hidratų transformaciją [36]. Pakeičiant 10% cemento masės metakaolino priedu, gniuždymo stipris padidėja iki 10%, lenkimo stipris iki 50%, o poringumas sumažinamas 35% [37].

Metakaolinas turi teigiamos įtakos ankstyvajam betono ir skiedinio stiprumui. Vykstant reakcijai su kalkėmis, susidaro hidrogelenitas ( $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SO}_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) ir kalcio hidrosilikatai (C-S-H). Metakaolinas hidratuojasi greičiau nei kiti pucolaniniai priedai, todėl susidarę naujadarai didina gniuždymo stiprį [38].

Metakaolinio dalelės yra pasiskirsčiusios tarp cemento dalelių. Dėl šios priežasties sumažėja betono poringumas ir vandens įmirkis [39]. Pakeitus dalį cemento (5-20%) metakaolino priedu kapiliarinis vandens įgerties koeficientas sumažėja iki 50%, bet vandens įmirkis nekinta arba padidėja nežymiai. Taip pat pakeitus 10% cemento metakaolinu, padidėja atsparumas korozijai, tačiau didesnis priedo kiekis įtakos neturi. Metakaolinas veikia kaip plastifikatorius, kai pakeičiama 25% cemento masės [40].

Metakaolino priedas taip pat daro įtaką cemento rišimosi pradžiai ir trukmei. Teigiama, kad pakeitus 10% cemento metakaolinu ankstyvos hidratacijos metu susiformuoja cemento tešlos karkasas.  $\text{SiO}_2$  ir  $\text{Al}_2\text{O}_3$  reaguoja su cimente susidariusiais hidratais suformuojant C-S-H gelį ir etringitą, taip sutrumpinant rišimosi pradžios ir pabaigos trukmes bei padidinant cemento hidratacijai reikalingą vandens kiekį [38]. Taip pat yra manoma, kad rišimosi trukmei įtakos daro pucolaninės medžiagos savitasis paviršius, nes vyksta spartesnė sąveika tarp dalelių [41].

Aktyvintas montmorilonitas taip pat turi teigiamos įtakos portlandcemenčio hidratacijai ir jo savybėms. Pakeitus 15% portlandcemenčio montmorilonitu, išlaikoma ta pati stiprumo klasė, padidinamas ankstyvasis stiprumas bei sumažinamas vandens įmirkis [47].

\*\*\*\*\*

Apibendrinant literatūros duomenis, galime teigti kad, smektitinis molis pasižymi pucolaninėmis savybėmis: aktyvuoto molio sudėtyje esantys aktyvūs silicio ir aliuminio junginiai dalyvauja pucolaninėje reakcijoje, kurios metu susidaro kalcio hidrosilikatai ir kalcio hidroaluminatai, kurie turi teigiamos įtakos portlandcemenčio akmens struktūros tankėjimui, tuo pačiu ir mechaninio stiprumo padidėjimui.

Smektitinis molis yra puikus absorbentas, naudojamas aliejaus balinimo procese. Susidariusi atlieka gali būti regeneruota ir pakartotinai panaudota aliejaus balinimo procese. Taip pat teigiama, kad molį degant 600 – 900°C temperatūroje, gali būti pašalinamas absorbuotas aliejus ir toks molis gali būti naudojamas kitose pramonės šakose.

Tinkamai apdorotos pramoninės atliekos nežymiai pakeičia ar net pagerina portlandcemenčio akmens savybes. Naudojant atliekas yra mažinama ne tik aplinkos tarša, bet ir cemento savikaina. Tačiau prieš naudojant įvairias atliekas cemento pramonėje, pirma reikia iširti jų sudėtį, fizikines bei chemines savybes, teigiamus bei neigiamus veiksmus portlandcemenčio hidratacijos eigai ir kietėjimui. Nors pramoninių atliekų panaudojamas portlandcemenčio gamyboje šiuo metu yra plačiai nagrinėjamas

objektas, tačiau aliejaus balinimo metu susidariusios smektinio molio atliekos (SMA) panaudojimas cemento pramonėje nėra plačiai ištirtas.

## 2. TYRIMŲ METODAI IR NAUDOTOS MEDŽIAGOS

### 2.1. Naudotos medžiagos

**Portlandcementis** (CEM I 42,5 AB „Akmenės cementas“, Lietuva.  $S_{pav} = 430 \text{ m}^2/\text{g}$ ). Mineralinė sudėtis: 52,97 %  $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ; 19,61 %  $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ; 9,16 %  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 9,74 %  $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; 5,37 %  $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). Cheminė sudėtis pateikta 2.1 lentelėje.

**Smektitinio molio atlieka** - rūgštinti aktyvuotas smektitinis molis po aliejaus balinimo proceso (UAB "Aliejus", Vilnius). Drėgmės kiekis – 9 %, tankis –  $1740 \text{ kg}/\text{m}^3$ ,  $S_{pav} = 248 \text{ m}^2/\text{kg}$ . Cheminė sudėtis pateikta 2.1 lentelėje.

**Kiti cheminiai reagentai:** CaO, HCl, Trilonas B, acetonas, heksanas.

2.1 lentelė. Žaliavų cheminė sudėtis

Medžiaga	Cheminė sudėtis procentais, %									
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	Cl	K.n.
CEM I	19,52	5,03	61,39	3,93	3,05	0,12	1,06	2,50	≤0,1	-
Smektitinio molio atlieka	53,20	8,37	0,88	1,64	3,13	0,24	0,49	1,54	0,01	30,5

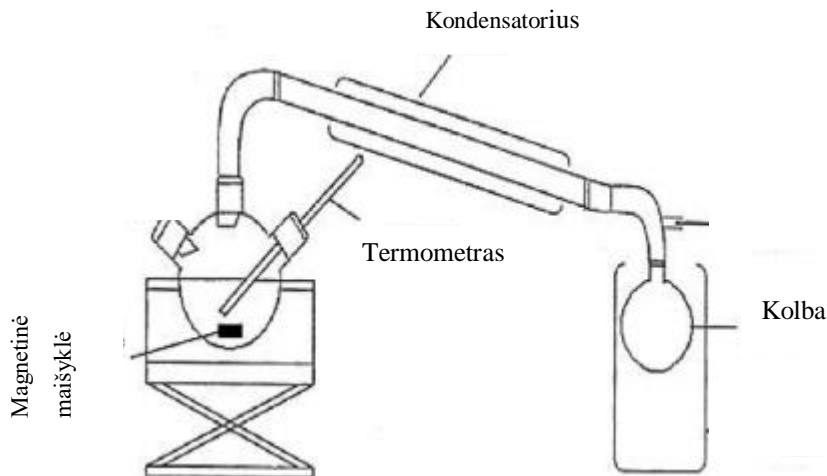
### 2.2. Priedų paruošimas

#### 2.2.1. Molio priedo paruošimas degant

Tiriamasis molis buvo maišomas su vandeniu santykiu (4:1). Iš gautos molio tešlos buvo suformuotos granulės ( $d=1,5 \text{ cm}$ ) ir džiovintos 24 h.  $100^\circ\text{C}$  temperatūroje. Išdžiovintos granulės degtos  $300\text{--}900^\circ\text{C}$  temperatūroje 1 h (temperatūra kelta  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  greičiu). Išdegtos granulės sutrupintos žiauniniu trupintuvu ir homogenizuotos homogenizatoriuje „Turbula“ su kietais kūnais 5 minutes iki  $S_{pav}=800 \text{ m}^2/\text{kg}$ .

#### 2.2.2. Molio ekstrakcija heksanu

Molis buvo maišomas su heksanu santykiu: 1:5, 1:7 ir 1:10. Molio ir heksano mišiniai buvo šildomi ir maišomi magnetine maišykle  $40^\circ\text{C}$  temperatūroje 20, 30 ir 40 minučių. Praėjus nustatytam laikui mišiniai nufiltruoti vakuuminiu filtru. Principinė ekstrakcijos schema pateikta 2 pav [42]. Drėgnas molis išdžiovintas 24 h.  $100^\circ\text{C}$  temperatūroje. Po to homogenizuotas homogenizatoriuje „Turbula“ su kietais kūnais iki  $S_{pav}=700 \text{ m}^2/\text{kg}$ .



2.1 pav. Molio ekstrahavimo heksanu schema

### 2.3. Bandinių paruošimas ir gniuždymas

Tyrimams buvo suformuoti gryno portlandcemenčio (CEM I) bei dalį jo pakeitus 5, 10, 15, 20, 25% plauto SMA ir degto SMA priedų kiekiais bandiniai (30x30x30 mm). Suformuoti bandiniai buvo kietinti 24 valandas, esant 100% santykinei oro drėgmei ir 20°C temperatūrai. Išimti iš formų bandiniai buvo sumerkti į distiliuotą vandenį ir palikti hidratuotis 7, 28 ir 90 parų. Kubeliai buvo gniuždomi naudojant ELE International 250 kN Automatic Cement Compression Maschine, EL39-1501/01 Autotest250. Bandinių gniuždymo greitis – 1,4 mm/s. Atlikus gniuždymą, bandiniai buvo užpilti acetonu ir palikti 24 h, 65°C džiovintis. Po to sumalti vibraciniu diskiniu malūnu 900 rpm greičiu.

### 2.4. Mikrokolorimetrinė analizė

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

### 2.5. Pucolaninis aktyvumas

Į plastikinį 1 litro talpos indą buvo suberta 1 g sausos tiriamosios medžiagos, įdėta ~ 4–6 mm skersmens stiklinių rutuliukų įkrova bei užpilta 10 ml distiliuoto vandens. Indas sukamaisiais judesiais maišytas apie 5 min, po to turinys užpiltas 500 ml 1,2g CaO/l koncentracijos kalkių pienu. Sandariai uždarytas indas purtytas 1 min ir įdėtas į 45±5 °C termostatinę spintelę. Lygiagrečiai su tiriamąja medžiaga buvo paruoštas ir kontrolinis indas be tiriamosios medžiagos, norint nustatyti

pataisą dėl stiklo kamuoliukų, indo sienelių bei įpildo vandens įtakos. Po 3 parų indas išimtas iš termostatinės spintelės, supurtytas ir paliktas ant stalo (~4 h) atvėsti bei nusistovėti. Po to pipete paimta 50 ml skaidraus skysčio ir titruota 0,05 N HCl tirpalu, įlašinus 2-3 lašus metilo raudos indikatoriaus. Titravimo metu nustatytas Ca(OH)<sub>2</sub> tirpalo koncentracijos sumažėjimas ir apskaičiuota, kiek mg CaO sujungė 1 g priedo. Likęs tiriamosios medžiagos su kalkių pienu tirpalas (450 ml) supurtytas ir vėl įdėtas 24 h į termostatinę spintelę. Tyrimas kartotas tol, kol nustatyta nereikšminga pucolaninio aktyvumo kitimo vertė (7 paros).

## **2.6. Savitojo paviršiaus ploto nustatymas**

Savitasis paviršius buvo nustatytas naudojant lazerinį granulimetrą CILAS 1090 LD. Tyrimas atliktas suspausto oro (2500 mbar) dispersinėje terpėje, kurioje kietų dalelių pasiskirstymas 12 – 15%.

## **2.7. Dalelių pasiskirstymas ir dydis**

Dalelių pasiskirstymas ir dydis buvo nustatytas naudojant lazerinį granulimetrą CILAS 1090 LD, 0,04–500 μm intervale. Tyrimas atliktas vandens dispersinėje terpėje, kurioje kietų dalelių koncentracija 13 – 15%. Dalelės disperguotos 100 s.

## **2.8. Rentgeno difrakcinė analizė**

Rentgeno difrakcinė analizė atlikta difraktometru BRUKER AXS D8. Naudota: spinduliuotė CuK<sub>α</sub>, filtras – Ni, detektoriaus judėjimo žingsnis 0,02 °, anodinė įtampa U<sub>a</sub> = 40 kV, srovės stipris I = 40 mA. Skenavimo greitis 6 °/min<sup>-1</sup>, matavimo kampas – 2θ = 3-70 °.

## **2.9. Vienalaikė terminė analizė**

Vienalaikės terminės analizės tyrimai atlikti Netzsch STA 409 PC Luxx (Vokietija) terminiu analizatoriumi. DSK-TGA parametrai: temperatūros didinimo greitis – 15 °C/min, temperatūros intervalas 30–1000 °C, etalonas tuščias Pt/Rh tiglio, inertinė medžiaga – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, atmosfera krosnyje – oras. Matavimų tikslumas ± 3 °C. Masės nuostoliai nustatyti iš TG kreivių.

## **2.10. 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<sup>-1</sup>. Matavimo tikslumas ±0,01 cm<sup>-1</sup>.

### **2.11. Tankio nustatymas He piknometru**

Tankio nustatymui analitinėmis svarstyklėmis 0,0001 g tikslumu buvo pasverta tiriamoji medžiaga ir suberta į žinomo tūrio bandinio celą, kuri įleista į palyginamąją celą, esančią dujų piknometro viduje, uždarytas dangtelis. Bandymai automatiškai kartoti 3 kartus.

### **2.12. Vandens sąnaudos normaliai tirštai tešlai LST EN 196-3:2017.**

Bandymui pasveriami  $500 \pm 1$  g portlandcemenčio ir portlandcemenčio su 15 % tiriamosios medžiagos priedu mišinio ir, pavyzdžiui, 125 g vandens. Vandeniui užpildomas cementas maišomas nuolat keičiant maišymo kryptį. Po 3 minučių vienu paėmimu tešla užpildomas ant stiklo plokštelės padėtas Viko žiedas. Sulyginus tešlos paviršių, žiedas dedamas po po Viko prietaise esančiu strypeliu. Iki paviršiaus nuleistas ir užfiksuotas strypelis po kelių sekundžių atpalaiduojamas, o po 30 s fiksuojamas strypelio įsmigimo į tešlą gylis. Bandymas kartojamas vandens kiekį keičiant tol, kol atstumas nuo strypelio galo iki stiklo plokštelės yra lygus  $6 \pm 2$  mm. Tada užrašomas vandens kiekis šioje tešloje ir apskaičiuojamas vandens/rišamosios medžiagos (V/C) santykis.

### **2.13. Rišimosi trukmės nustatymas LST EN 196-3:2017.**

Viko žiedas užpildomas portlandcemenčio ir portlandcemenčio su 15 % aktyvuotos smektitinio molio atliekos priedu normaliai tiršta tešla. Naudojant V/K santykį buvo atmatuotas ir supiltas reikiamas vandens kiekis bei užrašytas vandens supylimo į cementą laikas. Adata nuleista ir užfiksuota ties bandinio tešlos paviršiumi. Atlaisvinus adatą, įsmigimo gylis fiksuojamas po 30 s. Adatos smeigimai kartoti kas 10 ir 5 minutes kiekvieną kartą į kitą vietą 10 mm atstumu. Rišimosi pradžia nuo tešlos užmaišymo pradžios fiksuojama tada, kai iki žiedo dugno adata neįsminga  $6 \pm 3$  mm. Nustačius rišimosi pradžią, bandinys apverčiamas ir kas 30 ar 15 minučių fiksuojamas adatos įsmigimo gylis. Rišimosi pabaiga nuo tešlos užmaišymo pradžios fiksuojama tada, kai pirmą kartą adata į tešlą įsminga ne daugiau 0,5 mm.

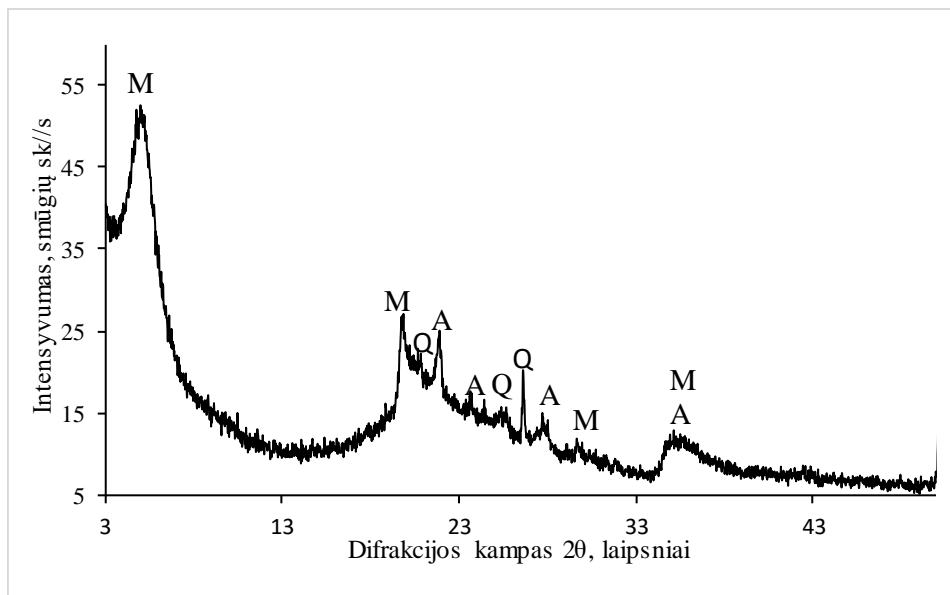


### 3. TYRIMŲ REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

#### 3.1. Smektitinis molis (SMA)

Smektitinis molis yra natūralus absorbentas plačiai naudojamas maisto pramonėje, augalinių aliejų balinimo technologiniame procese. Tačiau aliejaus balinimo proceso metu susidariusio užteršto molio (atliekos) sandėliavimas yra sudėtingas, atlieka skleidžia itin nemalonių kvapą ir teršia aplinką. Nors yra žinoma keletas atliekos valymo būdų, tačiau tai nėra pilnai iširta. Kadangi molio pucolatinis aktyvumas priklauso nuo jų mineralinės sudėties, norint panaudoti smektitinio molio atlieką (SMA) kaip pucolatinį priedą portlandcemenčiui, pirmiausia reikia iširti jo mineralinę sudėtį.

Atlikta RSDA analizė (3.1 pav.) parodė, kad smektitinio molio atliekoje yra montmorilonito ( $d = 1,760; 0,449; 0,150$  nm), kvarco ( $d = 0,425; 0,334; 0,181$  nm), anortito ( $d = 4,0600; 3,7863; 3,1909$ ) ir  $\text{CaSO}_4$  ( $d = 0,760; 0,428; 0,306$  nm). Remiantis literatūra [44], aliejaus balinimo proceso efektyvumui gerinti, smektitinis molis yra apdorojamas sieros rūgštimi, todėl tiriamoje žaliavoje identifikavome  $\text{CaSO}_4$ . Dėl tos pačios priežasties RSDA analizės kreivėje matomas difrakcinis bukis  $18\text{--}29^\circ$  difrakcijos kampo intervale, kuris priskiriamas amorfinės struktūros junginiams [49].

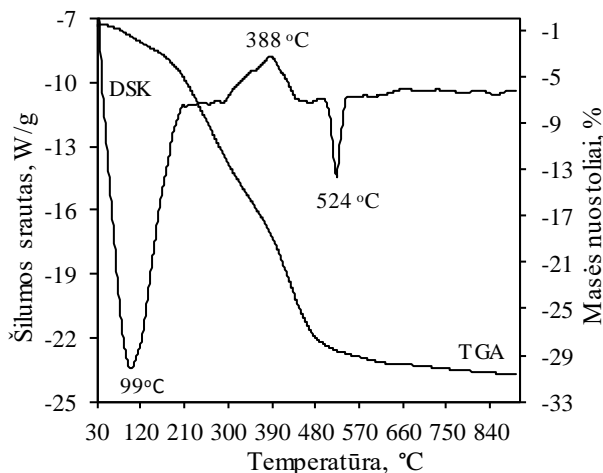


**3.1 pav.** Smektitinio molio atliekos rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės kreivė. M – motmorilonitas ( $(\text{Na}_{0.2}\text{Ca}_{0.1}\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_{10})$ ); S - kalcio sulfatas ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ); Q - kvarcas ( $\text{SiO}_2$ ); A – anortitas ( $\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$ ).

Kadangi RSDA metodu nustatyta, kad atliekoje yra amorfinių junginių, sekančiame tyrimų etape buvo iširtas smektitinio molio atliekos pucolatinis aktyvumas. Atlikus šį tyrimą nustatyta, kad atliekos pucolatinio aktyvumo vertė yra lygi 117 mg CaO/g.

Atlikus smektitinio molio atliekos vienalaikę terminę analizę (VTA) (3.2 pav.), matome vieną ryškų egzotermišką efektą ( $388^\circ\text{C}$ ) ir du endoterminius efektus ( $99^\circ\text{C}$  ir  $524^\circ\text{C}$ ). Endoterminis efektas ( $99^\circ\text{C}$ ) susijęs su sorbcinio vandens pasišalinimu iš tiriamosios medžiagos. SMA esančių organinių

junginių skilimas fiksuojamas 300 – 470°C temperatūrų intervale esančiame egzoterminiame efekte. Efektas susijęs su chemiškai sujungto vandens pasišalinimu iš smektito struktūros pastebimas, kai šilumos srauto maksimumas pasiekiamas esant 524°C temperatūrai. Remiantis TGA kreivės duomenimis, bendras masės netekimas 30 - 900°C temperatūrų intervale yra 30,4%, 13,5% masės nuostolių priskiriama organiniams junginiams.

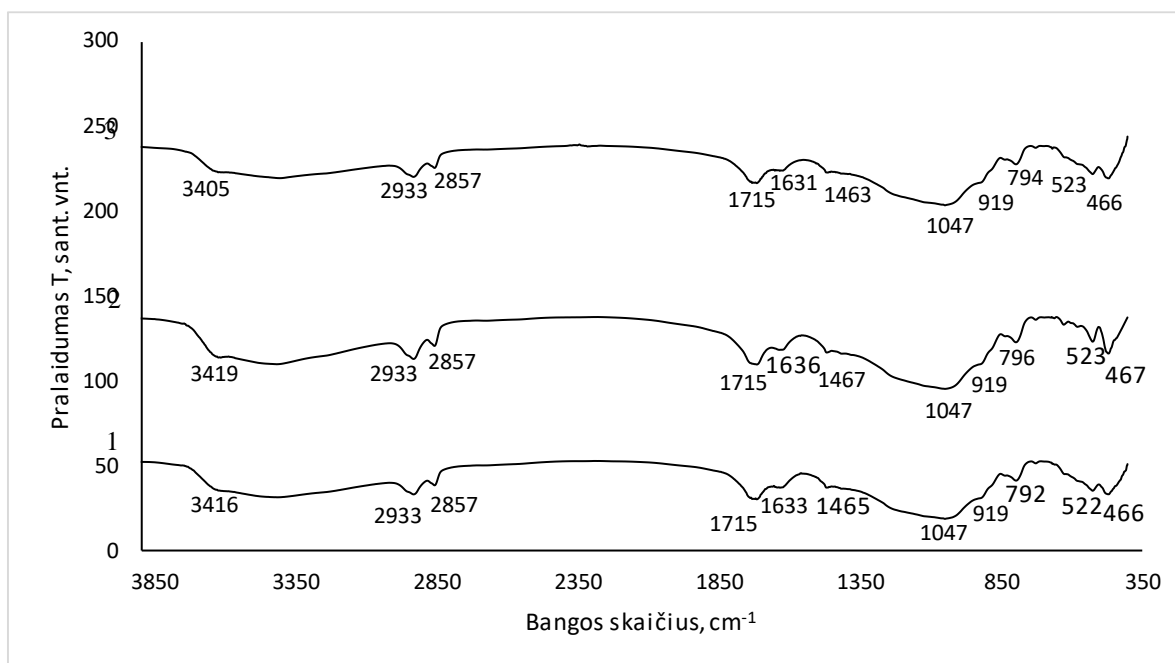


**3.2 pav.** Smektitinio molio atliekos viena laikės terminės analizės kreivės

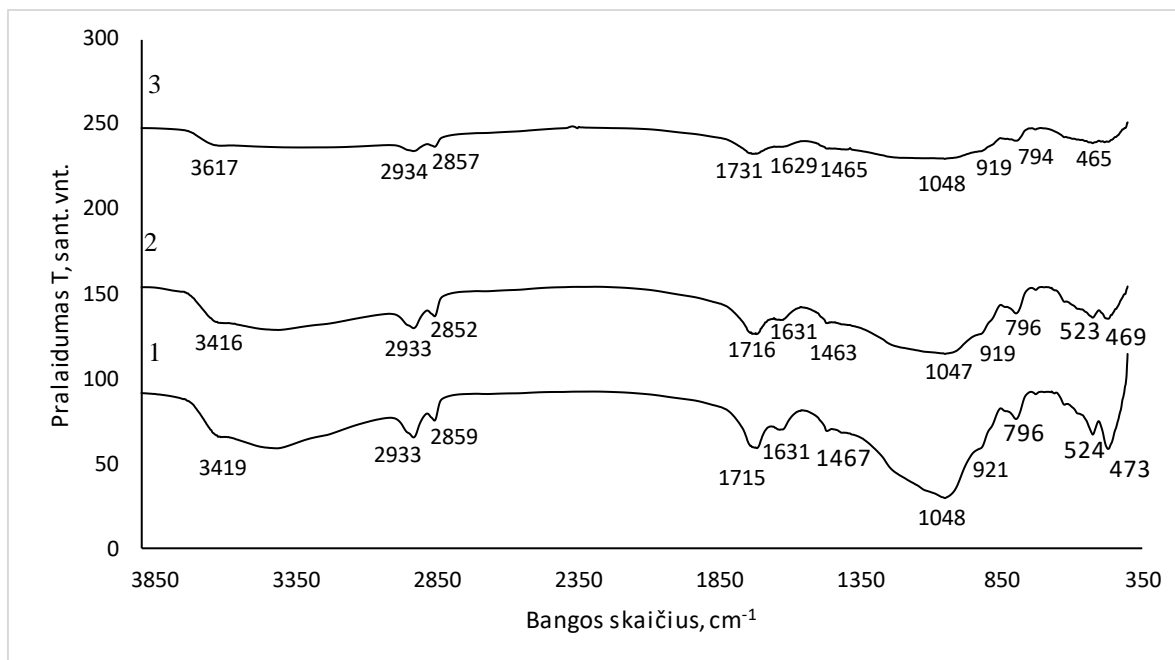
### 3.2. Ekstrahuotas smektitinis molis

Remiantis literatūra, aliejaus pramonėje naudojamo molio valymui galima panaudoti ekstrakciją organiniais tirpikliais. Dažniausiai naudojamas heksanas, todėl buvo nuspręsta naudoti jį. Norit nustatyti optimalią ekstrakcijos trukmę ir molio/heksano santykį, buvo atliktos skirtingos trukmės ekstrakcija 20, 30 ir 40 minučių, taikant 1:5, 1:7 ir 1:10 santykį. Smektitinio molio išvalymo efektyvumui įvertinti buvo naudota FT-IR analizė.

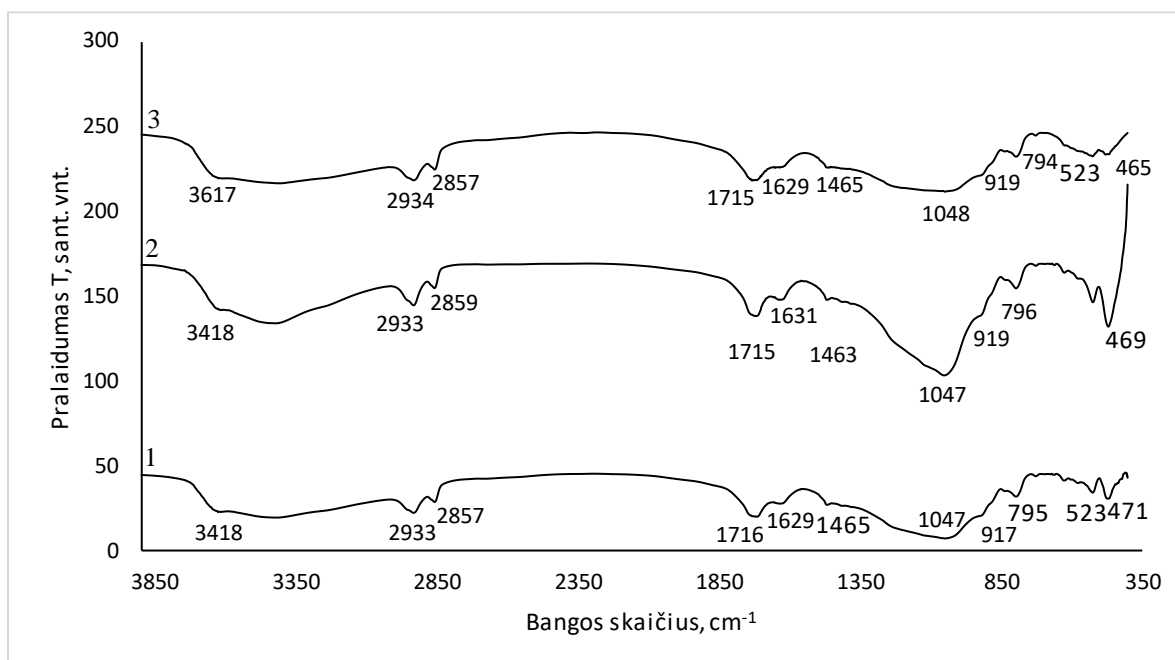
FT-IR analizės rezultatuose (3.3 pav. – 3.5 pav) identifikuotos smailės 1730, 1732  $\text{cm}^{-1}$  bangų ilgio srityje rodo RC-OOR ryšius (R – angliavandenilių radikalai), gali būti vienodi arba skirtingi), 792 - 796 rodo C = O ryšius. Šie ryšiai priskiriami aliejui. Didėjant santykiui tarp molio ir heksano RC-OOR ryšius rodantys smailių intensyvumai mažėja. Taip pat intensyvumų mažėjimas pastebimas ilgėjant ekstrakcijos laikui. Silpniausi smailių intensyvumai pastebimi esant 1:7 santykiui praėjus 40 min nuo ekstrakcijos pradžios ir santykiui 1:10, praėjus 30 min nuo ekstrakcijos pradžios. Analizės metu taip pat pastebėta, jog ekstrahuojant aliejų iš molio santykiu 1:5 atsiranda papildomi du 2351 – 2200  $\text{cm}^{-1}$  bangų ilgio srityje esančios smailės, kurie rodo C≡C ryšius. Taigi, FTIR analizė parodė, kad smektitinio molio atliekos ekstrakcijos metu ne visos aliejaus priemaišos yra pašalinamos iš šios atliekos.



**3.3 pav.** Ekstrahuotos (1:5) smektitinio molio atliekos FT-IR kreivės, kai ekstrakcijos trukmė: 1 – 20 min.; 2 – 30 min.; 3 – 40 min.

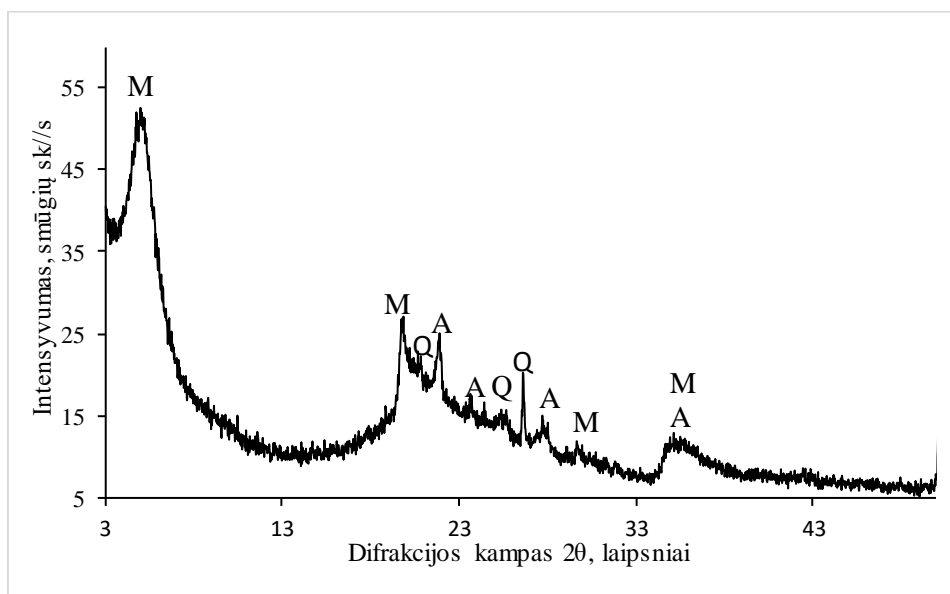


**3.4 pav.** Ekstrahuotos (1:7) smektitinio molio atliekos FT-IR kreivės, kai ekstrakcijos trukmė: 1 – 20 min.; 2 – 30 min.; 3 – 40 min.



**3.5 pav.** Ekstrahuotos (1:10) smektinio molio atliekos FT-IR kreivės, kai ekstrakcijos trukmė: 1 – 20 min.; 2 – 30 min.; 3 – 40 min.

Remiantis FT-IR analizės rezultatais, nuspręsta molį ekstrahuoti 40 minučių, kai molio/heksano santykis lygus 1:7. Kaip ir tikėtasi, po tiriamojo molio ekstrakcijos atliekos mineralinė sudėtis nepasikeitė, nes atlikus ekstrahuoto molio rentgeno spinduliuotės difrakcinę analizę (RSDA) (3.6 pav), kreivėje identifikuotos tų pačių junginių (montmorilonito, anortito ir kvarco) smailės.

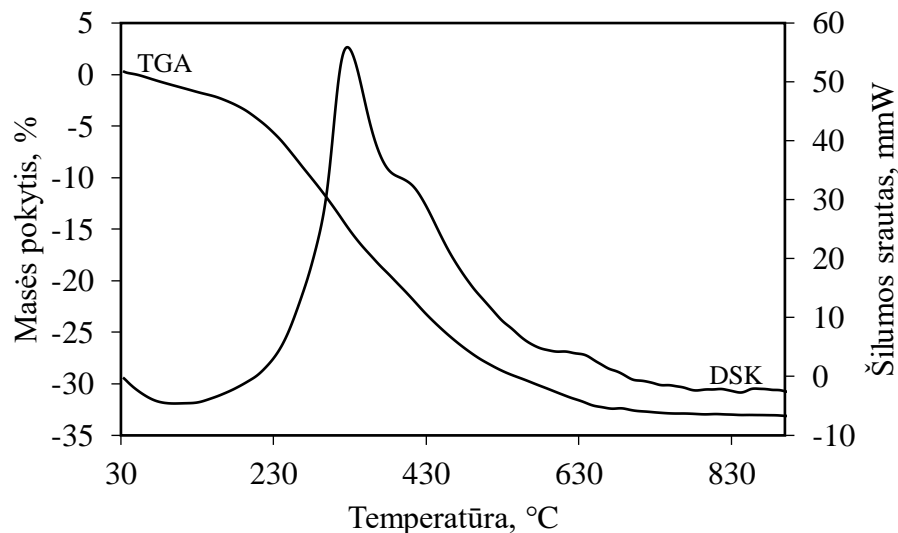


**3.6 pav.** Ekstrahuoto molio rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės kreivė. Žymenys: M - montmorilonitas ( $(\text{Na}_{0.2}\text{Ca}_{0.1}\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_{10})$ ), A – anortitas, Q – kvarcas ( $\text{SiO}_2$ )

FTIR analizės rezultatus patvirtina ir VTA analizė. Kaip matyti iš 3.7 pav duomenų, 40 minučių ekstrahuotos atliekos, kai molio/heksano santykis lygus 1:7, DSC analizės kreivėje išlieka egzoterminė smailė 340 – 460°C temperatūros intervale, būdinga organinių junginių skilimui. Masės nuostoliai šio skilimo metu, lyginant su neapdorota atlieka, sumažėja nežymiai (nuo 13,5 iki 12,7 %), o bendri masės nuostoliai sumažėja nuo 30,4 iki 27,7 %).

Taigi, apibendrinant šios dalies rezultatus, galima teigti, kad ekstrakcijos metodas nėra labai tinkamas aliejaus priemaišų pašalinimui iš atliekos. Matomai, tai susiję su labai stipriomis smektitinio molio sorbcinėmis savybėmis ir šio molio ypatinga kristaline struktūra.

Tačiau atlikus ekstrahuotos heksanu smektitinio molio atliekos pucolaninio aktyvumo tyrimą nustatyta, kad apdorotos atliekos pucolaninis aktyvumas padidėja nuo 117 mg CaO/g iki 216 mg CaO/g. Taigi, įvertinus šį faktorių, buvo nuspręsta tolimesniuose tyrimuose heksanu ekstrahuotą smektitinio molio atlieką panaudoti kaip mikroužpildą portlandcemenčiui.



**3.7 pav.** 1:7 santykių 40 minučių ekstrahuotos smektitinio molio atliekos TGA ir DSK kreivės

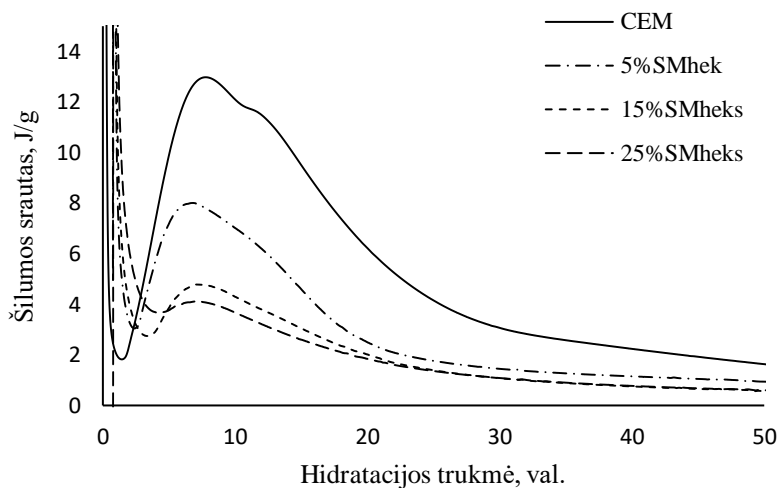
Mikroužpildai – smulkiadispersės medžiagos, kurių dalelių dydis artimas rišamosios medžiagos dalelių dydžiui. Mikroužpildais laikomos tos medžiagos, kuriose daugiau nei 70% dalelių yra mažesnės už 63µm. [46]. Sugniuždžius molio granules ir persijojus jas per sieta, nustatyta, kad per 63µm dydžio akutes prabyra 79% sijoto molio.

Norint įvertinti priedo įtaką pradinei portlandcemenčio hidratacijai buvo atlikta mikrokolorimetrinė analizė, pakeitus 5, 15 ir 25% cemento masės ekstrahuotu tiriamuoju molio. Tyrimo metu buvo nustatytas hidratacijos metu išsiskyręs šilumos srautas (3.7 pav.) ir šilumos kiekis (3.8 pav).

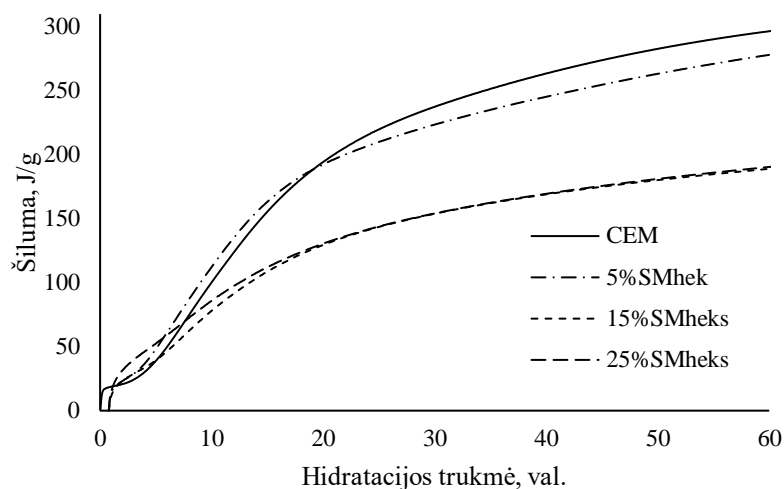
Iš gautų duomenų matome, kad bandiniuose su 5, 15 ir 25% priedais indukcinis periodas trunka žymiai ilgiau, nei cemento bandinyje (1 h. 30 min), atitinkamai 2 h. 48 min., 3 h. 36 min. ir 4 h. 6 min. Pirmasis egzoterminis maksimumas pastebimas visuose bandiniuose. Jis susijęs su energingu šilumos išsiskyrimu dėl cemento miltelių drėkimo ir pradinės kinetinės reakcijos, kurios metu į tirpalą pereina

$\text{Ca}^{2+}$ ;  $\text{OH}^-$ ,  $\text{SiO}_4^{4-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  jonai. Antras egzoterminis maksimumas susijęs reakcija tarp gilesnių  $\text{C}_3\text{S}$  sluoksnių ir vandens. Iš 3.8 pav. duomenų aiškiai matyti, kad šio maksimumo intensyvumas mažėja, didėjant priedo kiekiui portlandcementyje, o bandiniuose su 25% priedo šis maksimumas jau yra vos pastebimas. Antrojo maksimumo petys yra susijęs su aliuminatų ir gipso reakcija ir identifikuojamas tik bandiniuose be priedo.

Tiriamuosiuose bandiniuose, iki ~ 18 val. nuo hidratacijos pradžios didesnis suminis šilumos kiekis pastebimas bandiniuose su priedais. Pastebėta, kad šilumos kiekio vertė yra tuo didesnė, kuo mažesnė cemento dalis yra pakeista priedu. Tačiau jau po 22 valandų nuo hidratacijos pradžios, didesnis suminis išsiskyrusios šilumos kiekis fiksuojamas gryno cemento bandinyje, o po 60 val. hidratacijos, gryno cemento bandinyje išsiskiria beveik dvigubai daugiau šilumos (297 J/g) nei bandiniuose su 15–25% priedo (191 - 277 J/g)



**3.8 pav.** Ekstrahuoto molio priedo (0%, 5%, 15% ir 25%) ir portlandcemenčio mišinių hidratacijos metu išsiskyrusio šilumos srauto kreivės



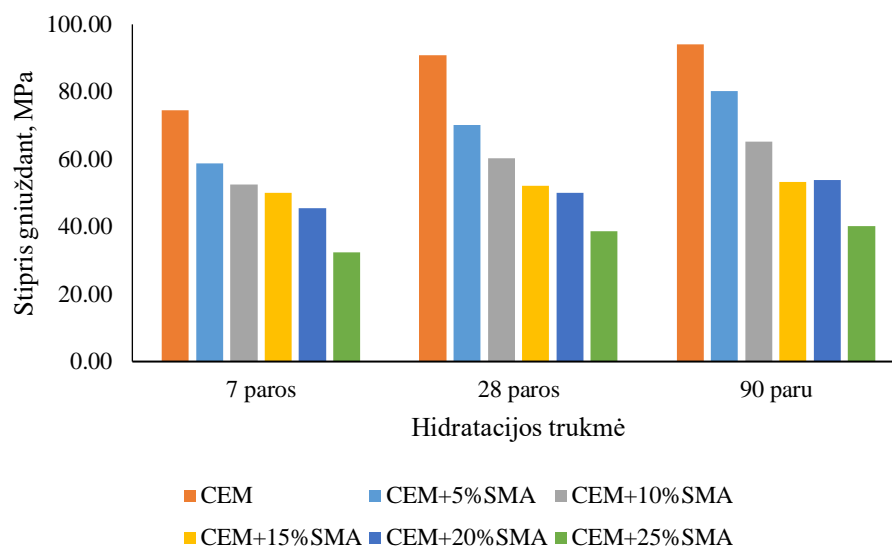
**3.9 pav.** Ekstrahuoto molio priedo (0%, 5%, 15% ir 25%) ir portlandcemenčio mišinių hidratacijos metu išsiskyrusios šilumos kiekio kreivės

Tolimesniems tyrimams buvo suformuoti cemento ir cemento su skirtingais priedo kiekiais (5, 10, 15, 20 ir 25%) bandiniai – kubeliai (30x30x30 mm). Bandinių formavimui, remiantis Lietuvos standartu LST EN 196-1÷3 buvo nustatytas V/K santykis – vandens ir kietų medžiagų santykis, reikalingas cemento tešlai gauti, rišimosi pradžios ir pabaigos trukmės. Rezultatai pateikti 3.1 lentelėje. Iš rezultatų matoma, kad V/K santykis didėja, didėjant priedo kiekiui. Pastebėta, kad priedas pagreitina rišimosi pradžią, tačiau prailgina bendrą rišimosi trukmę. Didesnės vandens sąnaudos normaliai tirštai tešlai gauti susijusios su degtos smektitinio molio atliekos vandens absorbcija.

**3.1 lentelė** Cemento su skirtingais priedo kiekiais (0, 5, 10, 15, 20 ir 25%) V/K santykis, rišimosi pradžios ir pabaigos trukmės

Bandinys	V/K	Rišimosi pradžia, min	Rišimosi pabaiga, min
CEM I	0,247	70	120
CEM+5% SMAheks	0,325	65	127
CEM+10% SMAheks	0,337	60	119
CEM+15% SMAheks	0,345	55	115
CEM+20% SMAheks	0,399	50	113
CEM+25% SMAheks	0,440	45	104

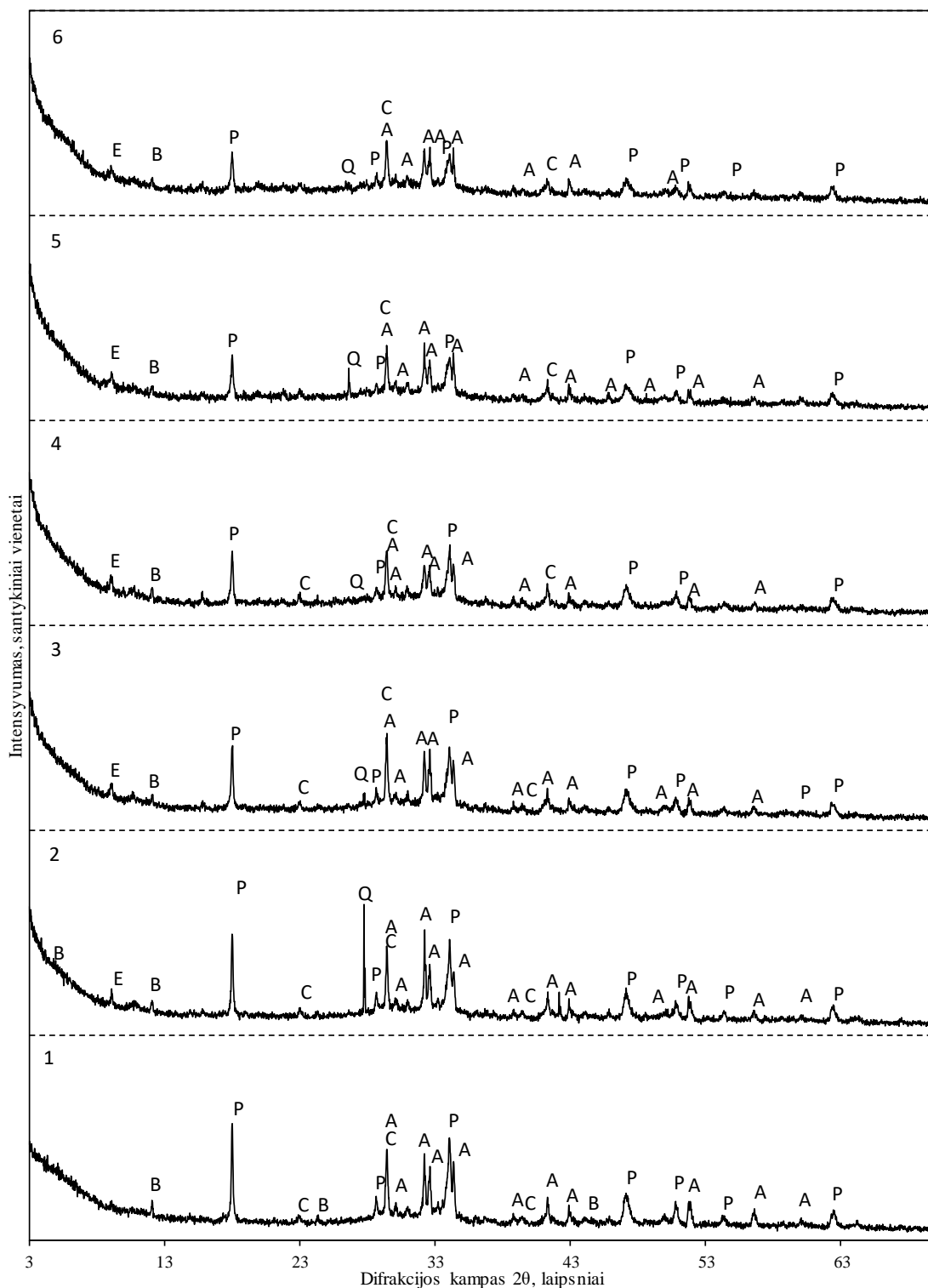
Atlikus bandinių stiprio gniuždant (3.10 pav) tyrimus pastebėta, kad heksanu ekstrahuoto smektitinio molio priedas neigiamai veikia portlandcemenčio bandinių stiprumines savybes: kuo daugiau dedama priedo, tuo mažesnis gaunamas bandinių stipris gniuždant. Ši tendencija išlieka visos hidratacijos metu. Po 7 parų hidratacijos bandinys be priedų pasižymi 74,56 MPa stiprumu. Stipriausias bandinys turintis priedo – bandinys su 5% priedo kiekiu (58,8 MPa). Po 28 parų hidratacijos bandinys be priedo pasižymi 90,86 MPa stiprumu gniuždant, o stipriausiu bandiniu su priedu išliko bandinys turintis 5% priedo. Tokius pačius rezultatus matome ir po 90 parų, stipriai gniuždant atitinkamai yra bandinio be priedo – 94,08 MPa, o bandinio su 5% priedo – 80,25 MPa. Visos hidratacijos metu silpniausias bandinys turintis 25% priedo, ~50% silpnesnis už bandinius be priedo. Jo stipriai gniuždant atitinkamai yra 32,47 MPa; 38,56 MPa; 40,09 MPa.



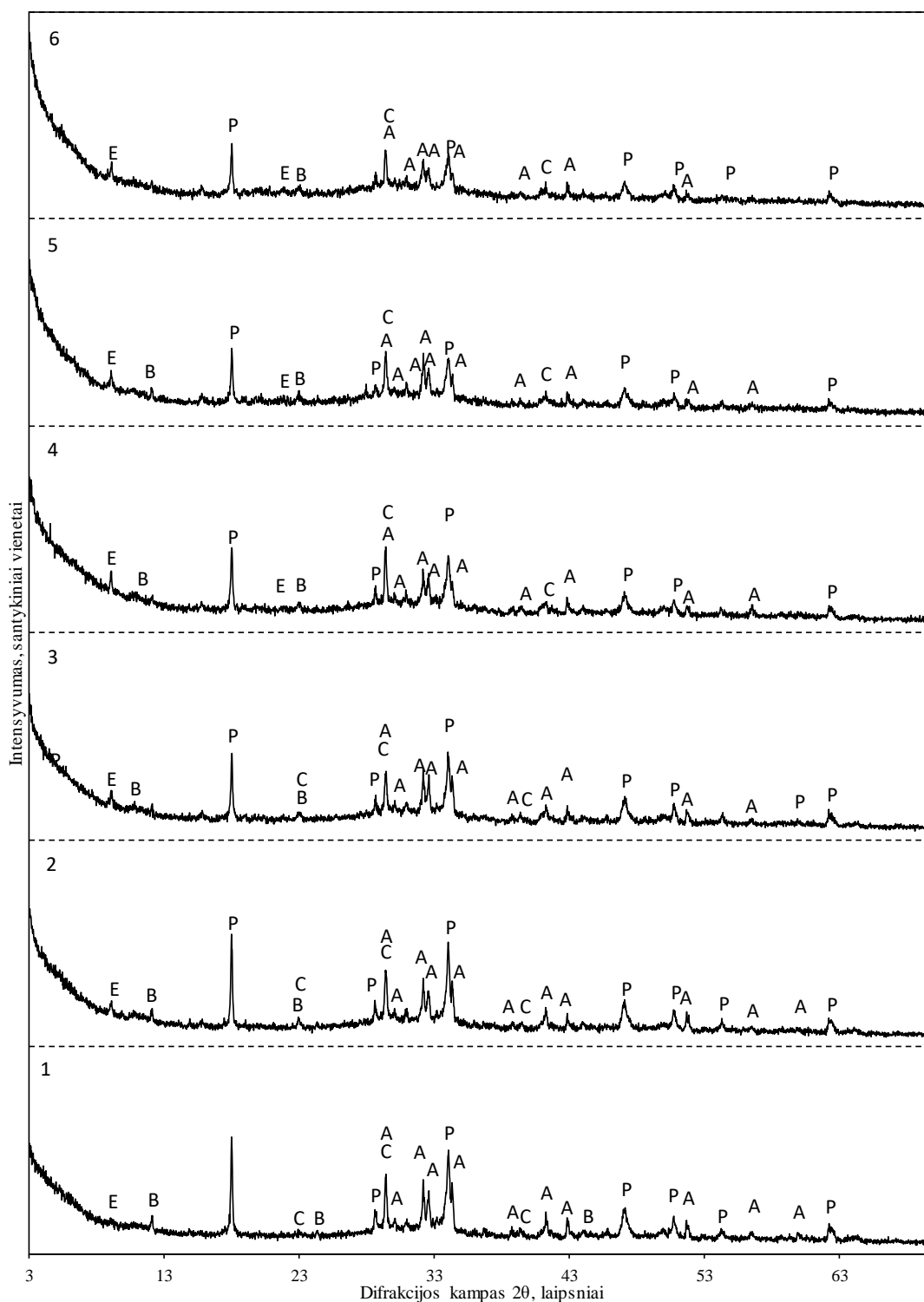
**3.10 pav.** 7 – 90 parų hidratuotų bandinių stipris gniuždant

Iš atliktos 7, 28 ir 90 parų hidratuotų bandinių rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės (RSDA) (3.11 pav – 3.14 pav) matome, kad visuose bandiniuose susidarė įprasti cemento hidratai -  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ( $d$  – 3,1139; 4,9280; 1,9322; 1,7978; 1,4529 nm) ir kalcio hidrosilikatai ( $d$  – 0,304; 0,279; 0,182 nm). Taip pat identifikuotos dėl hidratacijos laikotarpiu vykstančios portlandcemenčio bandinių karbonizacijos atsiradusios  $\text{CaCO}_3$  smailės, kurių tarpplokštuminiai atstumai  $d$  - 3,0303; 2,4950; 2,2835; 1,9071; 1,8726 nm. Bandiniuose, turinčiuose priedo, po 7 parų hidratacijos matomas etringitas ( $d$  – 9,7514; 5,6300; 3,8858; 2,7807; 2,5680 nm). Taip pat identifikuoti nehidratuoti mineralai:  $\text{C}_3\text{S}$  ( $d$  - 3,0330; 2,7446; 2,6066; 2,1837; 1,7642 nm); braunmileritas ( $d$  - 2,7920; 2,6870; 2,6560; 2,0603; 1,9361 nm),  $\text{C}_2\text{S}$  (0,279; 0,278; 0,274). Didėjant priedo kiekiui bandiniuose alito ir lartnito smailių intensyvumai mažėja, taip pat mažėja ir susidariusio portlandito smailių intensyvumai. Priedo turinčiuose bandiniuose pastebėtos kvarco smailės ( $d$  – 4,2563; 3,3442; 2,4574 nm), nes kvarco yra smektitinio molio sudėtyje. Taip pat aptikta kalcio aliumohidrosilikato (gismondino) ( $d$  – 0,427; 0,334; 0,270 nm)

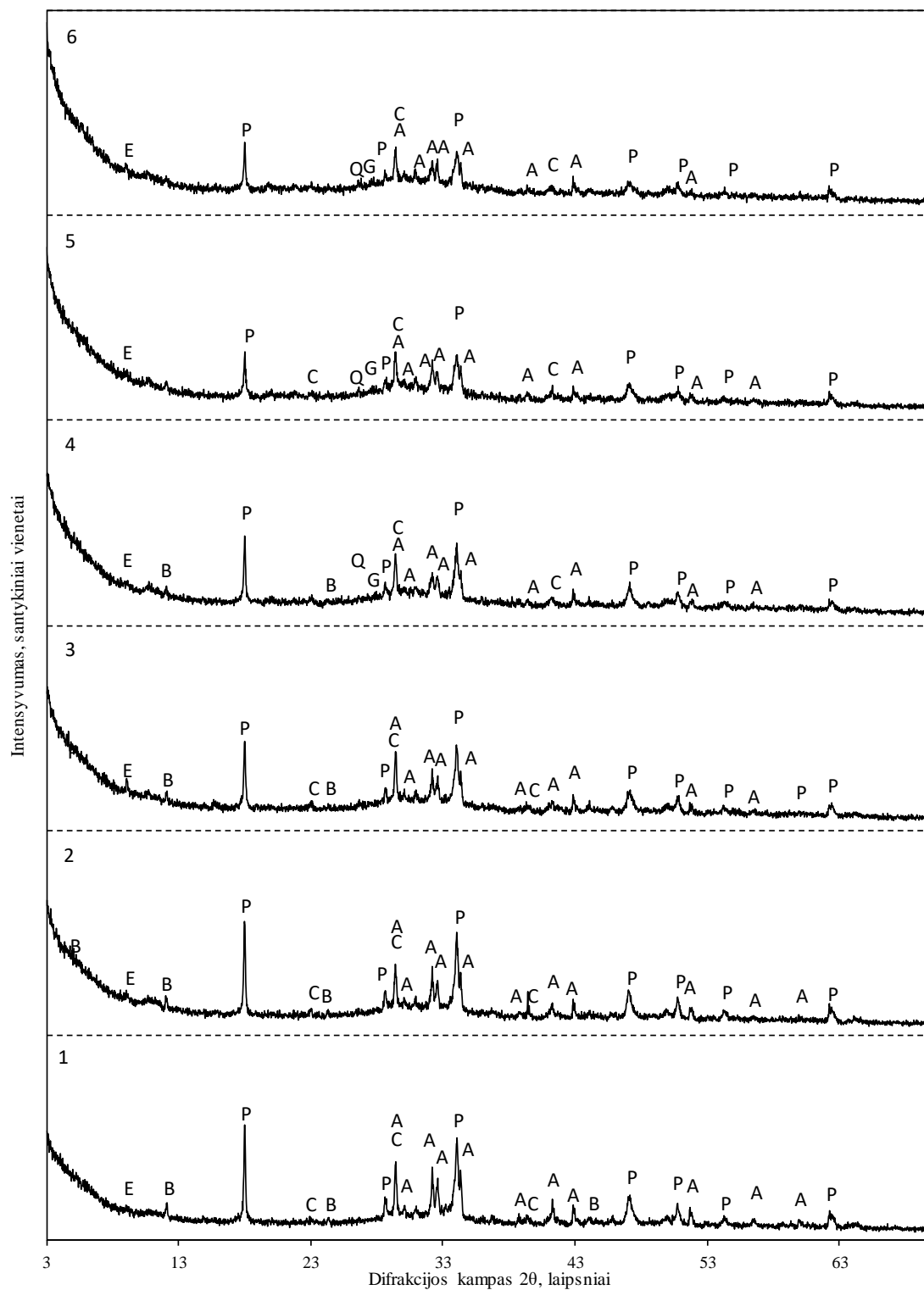




**3.11 pav.** Cemento bandinių su skirtingu SMA<sub>heks</sub> priedo kieku RSDA analizės kreivės po 7 parų hidratacijos: 1 – CEM, 2 – su 5% priedo, 3 – su 10% priedo, 4 – su 15% priedo, 5 – su 20% priedo, 6 - su 25% priedo. Žymenys: E – etringitas ( $\text{Ca}_6(\text{Al}(\text{OH})_6)_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ ); B - Braunmilleritas ( $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_5$ ); P – portlanditas ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ); C – kalcitas ( $\text{CaCO}_3$ ); A – alitas ( $\text{C}_3\text{S}$ ); Q – kvarcas ( $\text{SiO}_2$ )



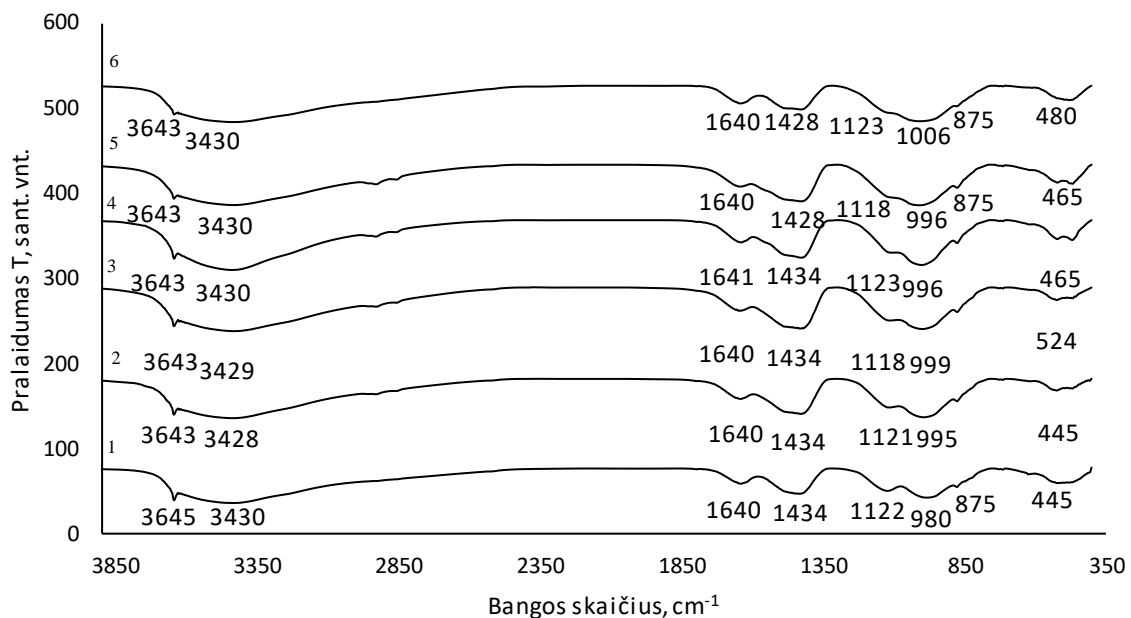
**3.12 pav.** Cemento bandinių su skirtingu SMA<sub>heks</sub> priedo kieku RSDA analizės kreivės po 28 parų hidratacijos: 1 – CEM, 2 – su 5% priedo, 3 – su 10% priedo, 4 – su 15% priedo, 5 – su 20% priedo, 6 - su 25% priedo. Žymenys: E – etringitas ( $\text{Ca}_6(\text{Al}(\text{OH})_6)_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ ); B - Braunmilleritas ( $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_5$ ); P – portlanditas ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ); C – kalcitas ( $\text{CaCO}_3$ ); A – alitas ( $\text{C}_3\text{S}$ ); Q – kvarcas ( $\text{SiO}_2$ )



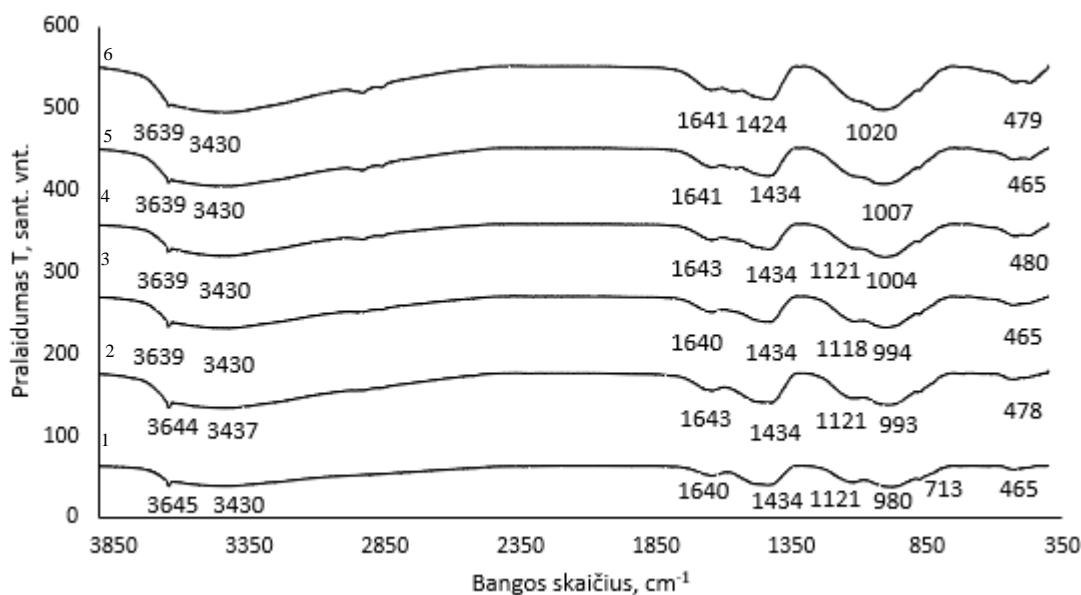
**3.13 pav.** Cemento bandinių su skirtingu SMA<sub>hex</sub> priedo kieku RSDA analizės kreivės po 90 parų hidratacijos: 1 – CEM, 2 – su 5% priedo, 3 – su 10% priedo, 4 – su 15% priedo, 5 – su 20% priedo, 6 - su 25% priedo.

Žymenys: E – etringitas ( $\text{Ca}_6(\text{Al}(\text{OH})_6)_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ ); B - Braunmilleritas ( $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_5$ ); P – portlanditas ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ); C – kalcitas ( $\text{CaCO}_3$ ); A – alitas ( $\text{C}_3\text{S}$ ); Q – kvarcas ( $\text{SiO}_2$ ).

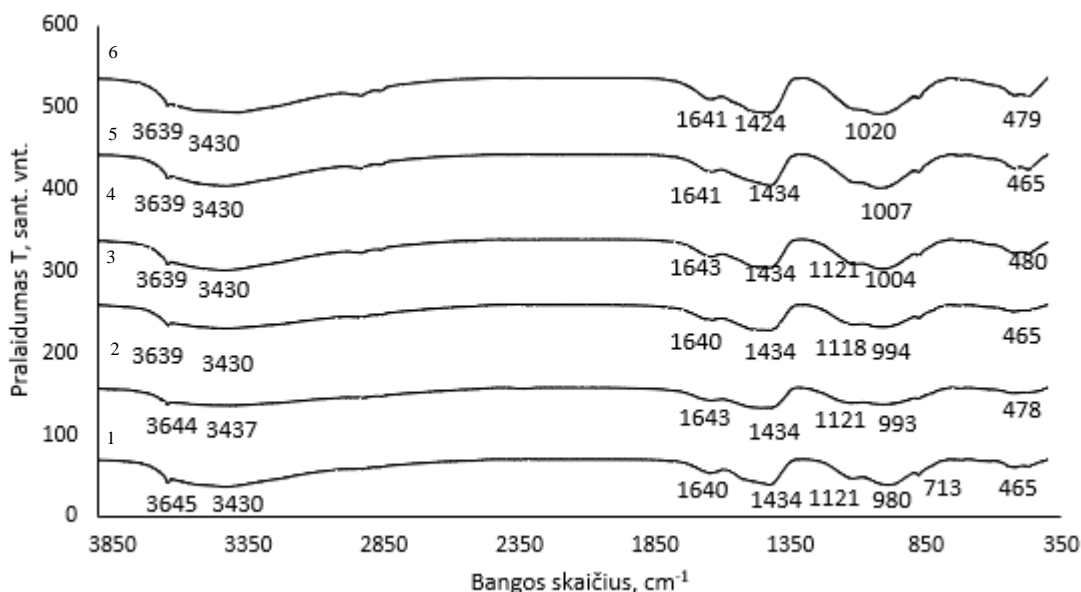
Atlikus FT-IR analizę (3.14 pav. – 3.16 pav.) pastebėta, kad visuose bandiniuose užfiksuotos absorbcijos 3645 – 3639  $\text{cm}^{-1}$ , kurios būdingos O-H jungčių virpesiams. Intensyviausios smailės matomos CEM bandiniuose, didinant priedo kiekį, šių smailių intensyvumas mažėja. Taip pat O-H virpesiai fiksuojami 3428 - 3437  $\text{cm}^{-1}$  bangų ilgio srityse ir gali būti priskiriami susidariusiam etringitui. Etringito susidarymą taip pat rodo 1118 – 1123  $\text{cm}^{-1}$  dažnių srityje esantis petys. Kalcio hidrosilikatams būdingus  $\nu(\text{Si-O})$  virpesius identifikuoja 980 – 1007  $\text{cm}^{-1}$  bangų srityje esantis minimumas. 1640 - 1643  $\text{cm}^{-1}$  dažnių srityje esanti juosta priskiriama deformaciniams  $\delta(\text{H}_2\text{O})$ . Cemento kietėjimo metu vyksta karbonizacija, tai parodo smailės esančios 1424 – 1434  $\text{cm}^{-1}$  bangų srityje.



**3.14 pav.** Portlandcemenčio ir  $\text{SMA}_{\text{heks}}$  priedo (0, 5, 10, 15, 20 ir 25%) mišinių FT-IR kreivės praėjus 7 hidratacijos paroms. 1 – CEM, 2 – CEM + 5% priedo, 3 – CEM + 10% priedo, 4 - CEM + 15% priedo, 5 - CEM + 20% priedo, 6 - CEM + 25% priedo



**3.15 pav.** Portlandcemenčio ir SMA<sub>heks</sub> priedo (0, 5, 10, 15, 20 ir 25%) mišinių FT-IR kreivės praėjus 28 hidratacijos paroms. 1 – CEM, 2 – CEM + 5% priedo, 3 – CEM + 10% priedo, 4 - CEM + 15% priedo, 5 - CEM + 20% priedo 6 - CEM + 25% priedo

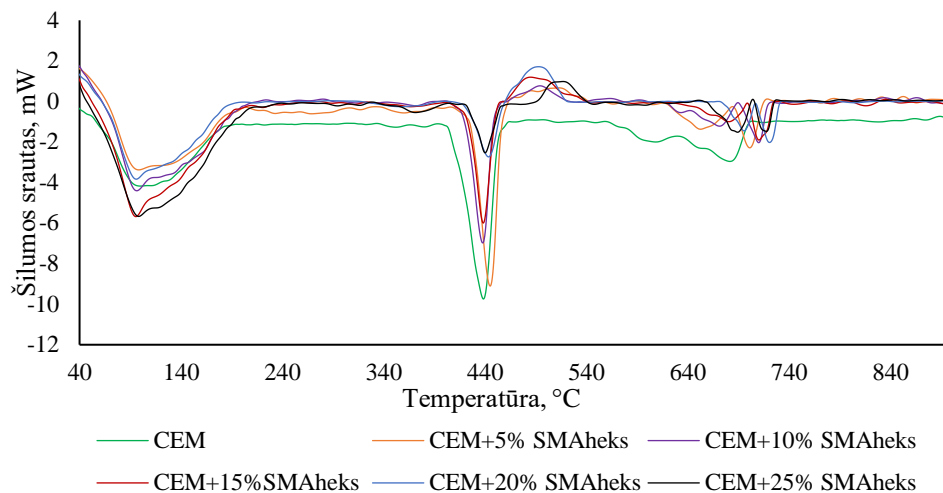


**3.16 pav.** Portlandcemenčio ir SMA<sub>heks</sub> priedo (0, 5, 10, 15, 20 ir 25%) mišinių FT-IR kreivės praėjus 90 hidratacijos parų. 1 – CEM, 2 – CEM + 5% priedo, 3 – CEM + 10% priedo, 4 - CEM + 15% priedo, 5 - CEM + 20% priedo, 6 - CEM + 25% priedo

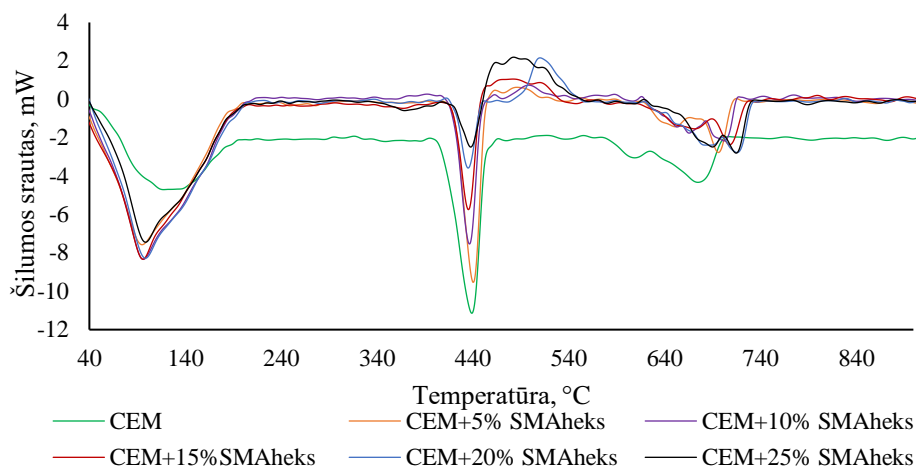
Atlikus hidratuotų bandinių STA analizę, DSK kreivėse (3.16 – 3.17 pav.) matomi trys endoterminiai efektai. Pirmasis identifikuojamas 100 - 200°C temperatūroje ir yra susijęs su daugelio cemento hidratų dehidratacija. Antrojo efekto metu (420 - 450°C) vyksta Ca(OH)<sub>2</sub> skilimas, o trečiasis pastebimas 650-750°C intervale ir yra susijęs su CaCO<sub>3</sub> skilimu. Taip pat bandinių su priedu DSK

kreivėse matoma egzoterminė smailė 450–550°C temperatūroje, susijusi su organinių priemaišų skilimu.

Ilgėjant hidratacijos trukmei,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  skilimą identifikuojančių smailių intensyvumas didėja. Tai rodo vykstančią portlandcemenčio hidrataciją ir lėtą (arba nevykstančią) pucolaninę reakciją. Po 7, 28 ir 90 parų hidratacijos ši smailė intensyviausia yra bandinyje be priedų. Didinant priedo kiekį, smailių intensyvumas atitinkamai mažėja. Bandiniai turintys 5% priedo identifikuojami intensyvesnėmis smailėmis, nei cemento bandiniai su didesniu priedo kiekiu. Visos hidratacijos metu, cemento su 25% priedu smailės yra mažiausios.



**3.16 pav.** 7 paras hidratuotų cemento ir SMA<sub>heks</sub> priedo mišinių DSK kreivės



**3.17 pav.** 28 paras hidratuotų cemento ir SMA<sub>heks</sub> priedo mišinių DSK kreivės

Taigi, apibendrinant šios dalies tyrimų rezultatus galima teigti, kad smektitinio molio atliekos ekstrahavimas heksanu gerokai padidina šios atliekos pucolaninį aktyvumą, tačiau po šio proceso smektitiniame molyje išlieka didelis kiekis organinių priemaišų (aliejaus). Dėl šios priežasties ekstrahuoto smektitinio molio atliekos priedas prailgina portlandcemenčio hidratacijos indukcinį periodą, lėtina pradinę cemento hidrataciją ir mažina portlandcemenčio bandinių stiprį gniuždant, todėl ekstrahuota smektitinio molio atlieka nėra tinkamas priedas portlandcemenčiui.

Kadangi ekstrakcijos būdas nėra tinkamas organinėms priemaišoms iš smektitinio molio atliekos pašalinti, sekančiame tyrimų etape buvo pasirinkta šios atliekos terminės aktyvacijos metodas.

### **3.3. Degtas smektitinis molis (SMA600)**

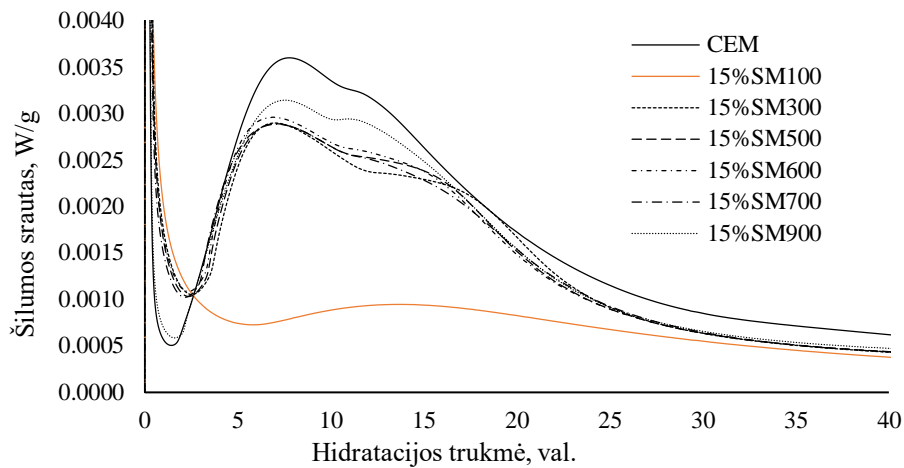
Ankstesniuose KTU Silikatų technologijos katedros atliktuose darbuose [43] buvo nustatyta, kad terminė aktyvacija turi teigiamą įtaką smektitinio molio atliekos pucolaniniam aktyvumui. Tačiau aiškiai pasirinkti geriausią degimo temperatūrą, remiantis tik pucolaninio aktyvumo verte yra sudėtinga, nes kintant degimo temperatūrai nuo 300 iki 900°C, pucolaninio aktyvumo vertė svyruoja 280–320 mg CaO/g ribose. Be to, kaip parodė šio darbo pirmos dalies tyrimai, smektitinio molio atliekos pucolaninis aktyvumas nėra lemiamas veiksnys, parodantis atliekos tinkamumą portlandcemenčio priedui.

Pradiniam geriausios degimo temperatūros nustatymui buvo pasirinktas portlandcemenčio hidratacijos mikrokalorimetrinės analizės metodas. Šiam tikslui buvo paruošti mišiniai su 15% smektitinio molio atliekos priedu, kai atlieka degta skirtingose temperatūrose (300, 500, 600, 700 ir 900°C). Tyrimų duomenys pateikti 3.18 – 3.19 pav.

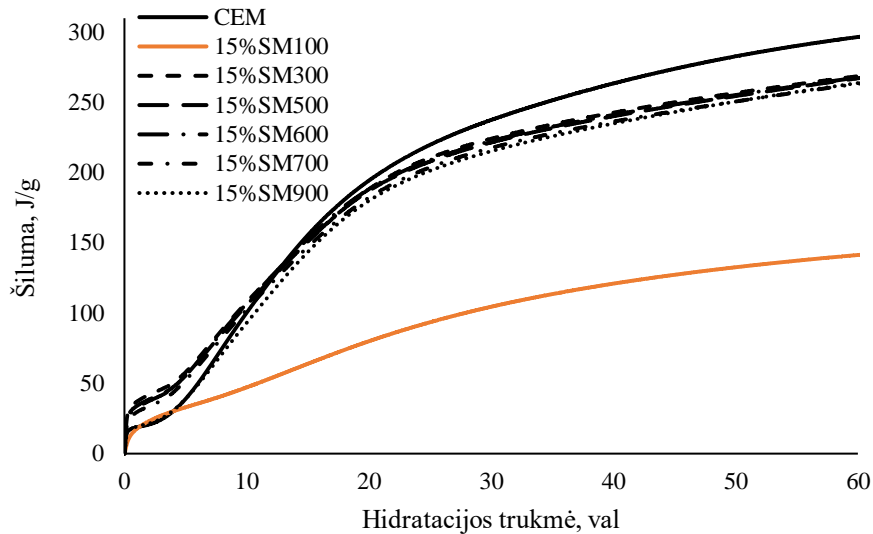
Iš mišinių hidratacijos metu išsiskyrusio šilumos kiekio kreivių (3.19 pav) matyti, kad visuose bandiniuose su skirtingose temperatūrose degtos atliekos priedu po 60 val. hidratacijos išsiskyrė labai panašus šilumos kiekis (264-265 J/g), tačiau nežymiai mažesnis šis kiekis fiksuotas bandiniuose su 300 ir 900°C temperatūroje degtu moliu, atitinkamai 261 ir 263 J/g.

Iš mišinių hidratacijos metu išsiskyrusio šilumos srauto kreivių (3.18 pav) nustatyta, kad antroji smailė, susijusi su reakcija tarp gilesnių C<sub>3</sub>S sluoksnių ir vandens, intensyviausia yra bandinyje su 900°C temperatūroje degtu priedu, tačiau trumpiausiu indukcinio periodu (1 h. 45 min.) ir anksčiausiai pasiekiamu antruoju maksimumu (6 h. 50 min.) pasižymi bandinys su 600°C temperatūroje degtu priedu. Su kitose temperatūrose degtais priedais, indukcinis periodas trunka 1 h. 50 min. – 2 h. 20 min., o antrasis maksimumas pasiekiamas po 7 h. – 7 h. 30 min.

Remiantis mikrokalorimetrinės analizės duomenimis, tolimesniems tyrimams buvo pasirinktas 600°C temperatūroje degtu smektitinio molio atliekos priedas, kurio pucolaninis aktyvumas yra 320 mg CaO/g).



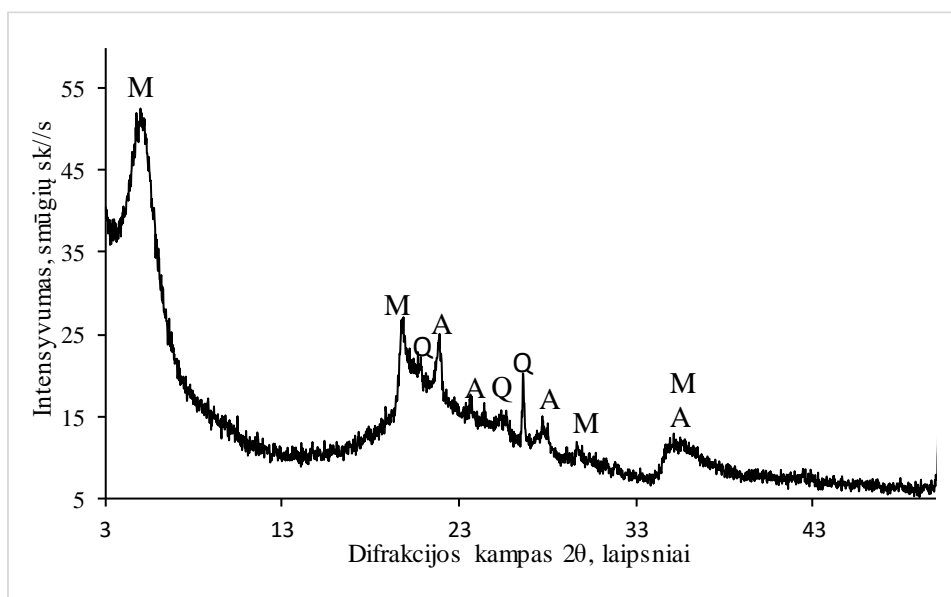
**3.18 pav.** Skirtingose temperatūrose degto molio priedo ir portlandcemenčio mišinio hidratacijos metu išsiskyrusio šilumos srauto kreivės



**3.19 pav.** Skirtingose temperatūrose degto molio priedo ir portlandcemenčio mišinio hidratacijos metu išsiskyrusio šilumos kiekio kreivės

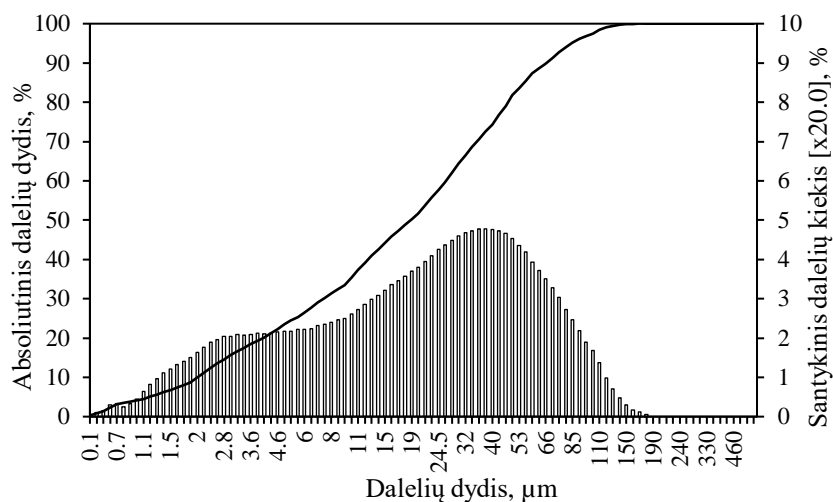
Atlikus išdegto molio (SMA600) rentgeno spinduliuotės difrakcinę analizę (RSDA) (3.20 pav), medžiagoje buvo identifikuotas kvarcas ( $d = 4,2563; 3,3442; 2,4574; 2,2818; 2,2371$ ), montmorilonitas ( $d = 15,000; 5,0100; 4,5000; 3,0200; 1,500$ ), anortitas ( $d = 4,0600; 3,7863; 3,1909; 3,2055; 3,1496$ ) ir degimo metu susidariusi anglis ( $d = 14,480; 7,2400; 3,6200; 2,8960; 2,0437$ ). Pažymėtina, kad montmorilonitui būdingų smailių intensyvumas yra žymiai mažesnis, nei neapdorotos atliekos RSDA kreivėje.





**3.20 pav.** Degto molio (SMA600) RSDA kreivė M – montmorilonitas, C- anglis, Q – kvarcas, A - anortitas

Sugniuždžius molio granules ir persijojus jas per sietą, nustatyta, kad per 63 $\mu\text{m}$  dydžio akutes prabyra 86% sijoto molio. Atlikus degto molio granulimetrinę analizę (3.21 pav) matoma, jog 90% dalelių yra mažesnės už 66,39  $\mu\text{m}$  skersmenį. Dalelės, kurių skersmuo  $\leq 18,81 \mu\text{m}$ , sudaro 50%. Smulčiausios dalelės –  $\leq 2,01 \mu\text{m}$ , sudaro 10%. Gautas savitasis paviršius – 800  $\text{m}^2/\text{kg}$ . Tai leidžia teigti, kad 600 $^{\circ}\text{C}$  temperatūroje išdegtas ir žiauniniame trupintuve sugniuždytas molis gali būti naudojamas kaip mikroužpildas.



**3.21 pav.** SMA600 granulimetrinės analizės kreivės

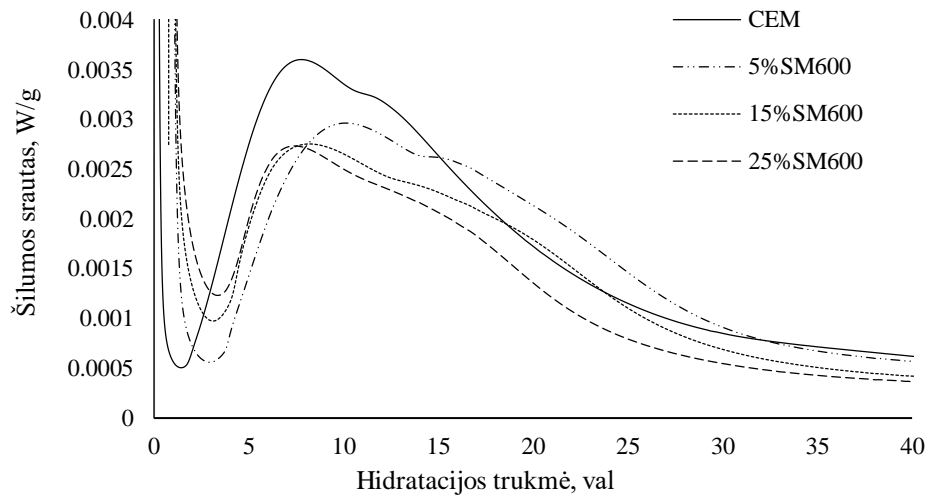
Norint įvertinti skirtingo priedo kiekio įtaką pradinei portlandcemenčio hidratacijai, buvo atlikta mikrokalorimetrinė analizė, pakeitus 5, 15 ir 25% cemento masės 600 $^{\circ}\text{C}$  temperatūroje degtu priedu.

Tyrimo metu buvo nustatytas hidratacijos metu išsiskyręs šilumos srautas (3.22 pav.) ir šilumos kiekis (3.23 pav).

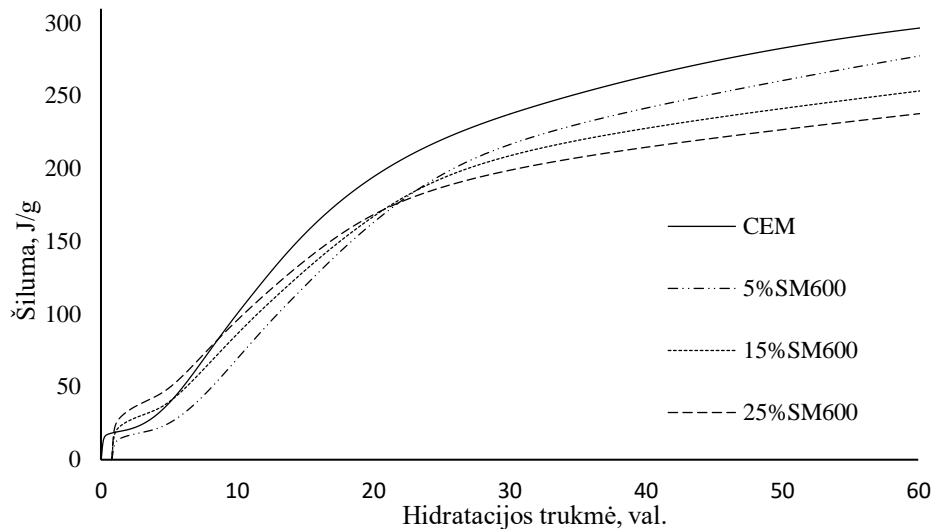
Iš gautų duomenų matome, kad bandiniuose su 5, 15 ir 25% priedo indukcinis periodas trunka ilgiau, nei cemento bandinyje (1 h. 30 min), atitinkamai 1 h. 45 min., 2 h. ir 2 h. 20 min. Visi bandiniai turi du egzoterminius maksimumus ir matomas antrojo maksimumo petys.

Nustatyta, kad antrame egzoterminės reakcijos periode maksimali šilumos srauto vertė gryno portlandcemenčio bandinyje pasiekama po 7 h. 55 min. nuo hidratacijos pradžios, o bandiniuose su 15 ir 25% priedo maksimali vertė pasiekama anksčiau – atitinkamai po atitinkamai po 6 h. 50 min ir 6 h. 30 min. Vėliausiai šis maksimumas pasiekiamas bandinyje su 5% priedo – po 9 h. 10 min.

Pažymėtina, kad didžiausias šilumos kiekis išsiskiria gryno cemento bandinyje – 295,8 J/g, o didinant priedo kiekį nuo 5 iki 25%, šis išsiskyrusios šilumos kiekis atitinkamai mažėja nuo 280 iki 244 J/g, nors iki 4h 30 min. nuo hidratacijos pradžios, didesnis šilumos kiekis išsiskyrė bandiniuose su 15% ir 25% priedo.



**3.22 pav.** Degto molio priedo (0%, 5%, 15% ir 25%) ir portlandcemenčio mišinių hidratacijos metu išsiskyrusio šilumos srauto kreivės



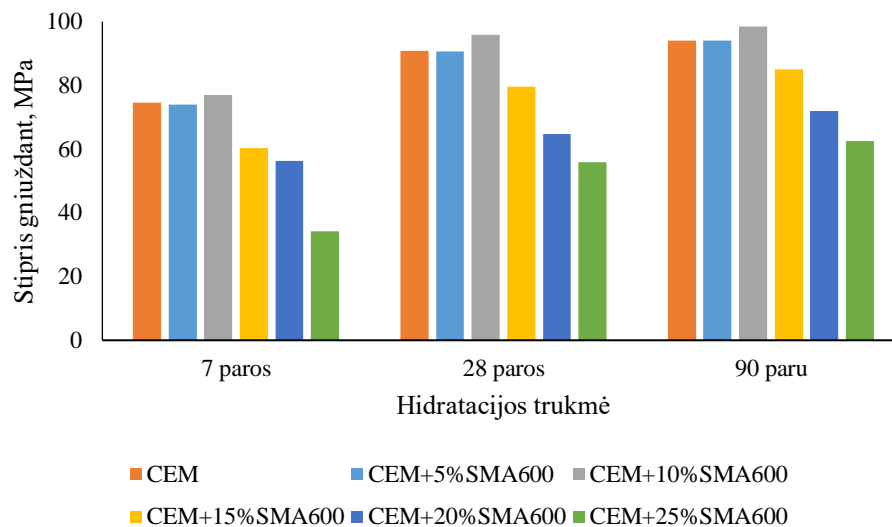
**3.23 pav.** Degto molio priedo (0%, 5%, 15% ir 25%) ir portlandcemenčio mišinių hidratacijos metu išsiskyrusios šilumos kiekio kreivės

Tolimesniems tyrimams buvo suformuoti cemento ir cemento su skirtingais priedo kiekiais (5, 10, 15, 20 ir 25%) bandiniai – kubeliai (30x30x30 mm). Bandinių formavimui, remiantis Lietuvos standartu LST EN 196-1÷3 buvo nustatytas V/K santykis – vandens ir kietų medžiagų santykis, reikalingas cemento tešlai gauti. Rezultatai pateikti 3.2 lentelėje. Iš rezultatų matoma, kad V/K santykis didėja, didėjant priedo kiekiui. Didesnės vandens sąnaudos normaliai tirštai tešlai gauti susijusios su degtos smektitinio molio atliekos vandens absorbcija. Pažymėtina, kad pakeitus 20 ir 25% portlandcemenčio degtu priedu, matomai, dėl degto molio dalelių brinkimo, šie mišiniai jau netenkina standarto LST EN 196-1 reikalavimų rišimosi trukmei: jie pradeda rištis anksčiau, nei numatyta standarte (45 min.)

**3.2 lentelė.** Vandens ir kietų dalelių santykis cemento tešlai gauti

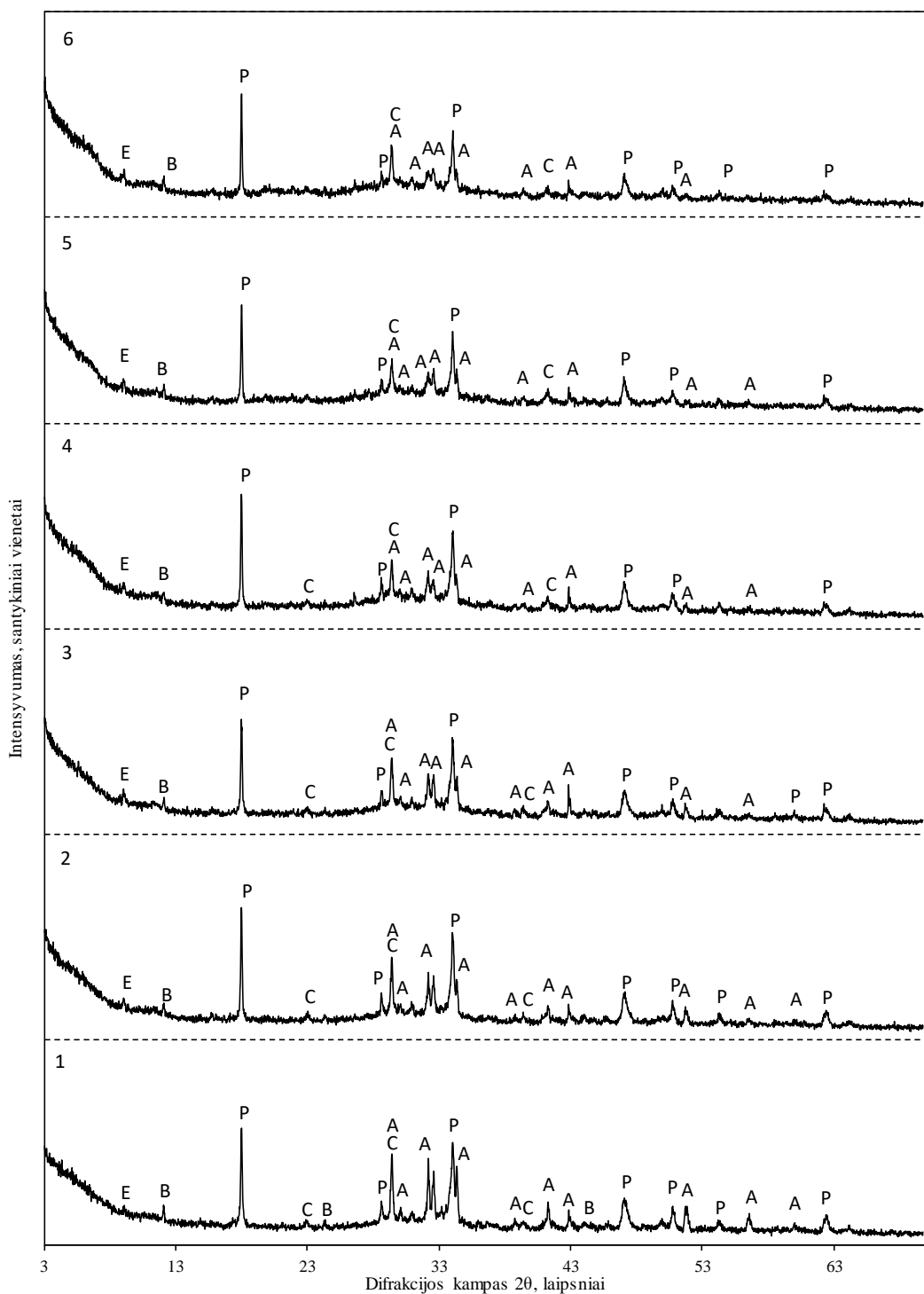
Bandinys	V/K	Rišimosi pradžia, min	Rišimosi pabaiga, min
CEM	0,275	70	120
CEM+5% SMA600	0,320	93	113
CEM+10% SMA600	0,330	60	82
CEM+15% SMA600	0,340	52	72
CEM+20% SMA600	0,390	35	55
CEM+25% SMA600	0,430	30	50

Atlikus bandinių stiprio gniuždant tyrimus (3.24 pav) matyti, kad po 7 parų hidratacijos stipriausias yra bandinys su 10% pucolaninio priedo (76,97 MPa). Didinant pucolaninio priedo kiekį, bandinių stipris mažėja. Po 28 parų hidratacijos didžiausiu stipriu gniuždant (98,85 MPa) taip pat pasižymi bandinys su 10% priedo, o bandinys be priedų ir su 5% priedo pasižymi vienodu stipriu gniuždant (90,8 MPa). stipriu gniuždant. Ši tendencija išlieka ir po 90 hidratacijos parų. Pažymėtina, kad bandinio su 15% priedo, stipris gniuždant po 28 ir 90 parų hidratacijos yra tik apie 10% mažesnis, nei kontrolinio bandinio, tuo tarpu bandinių su 20 ir 25% priedo stipris gniuždant visą tirtą hidratacijos laikotarpį yra gerokai mažesnis, nei bandinio be priedo.

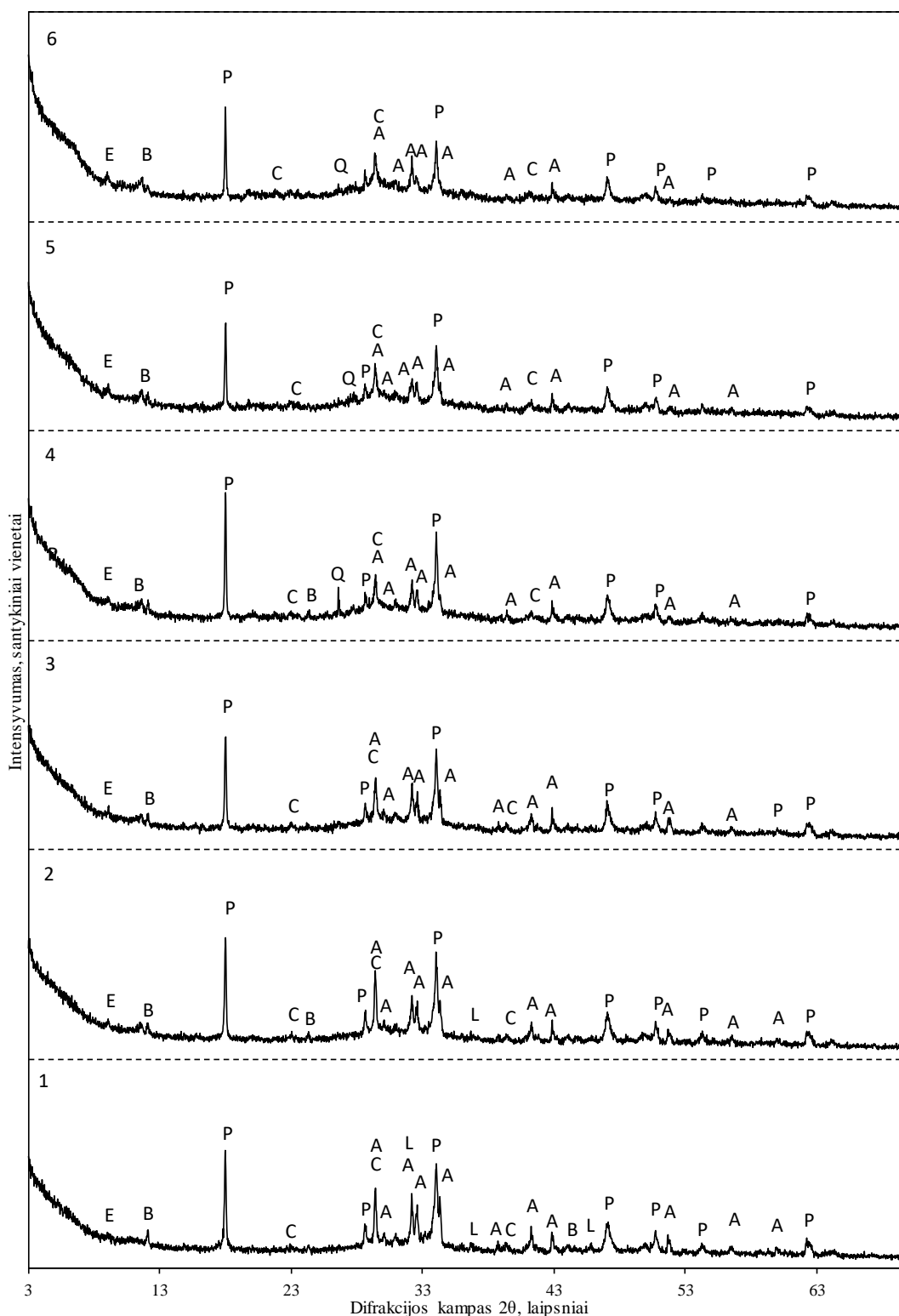


**3.24 pav.** 7 – 90 parų hidratuotų bandinių stipris gniuždant

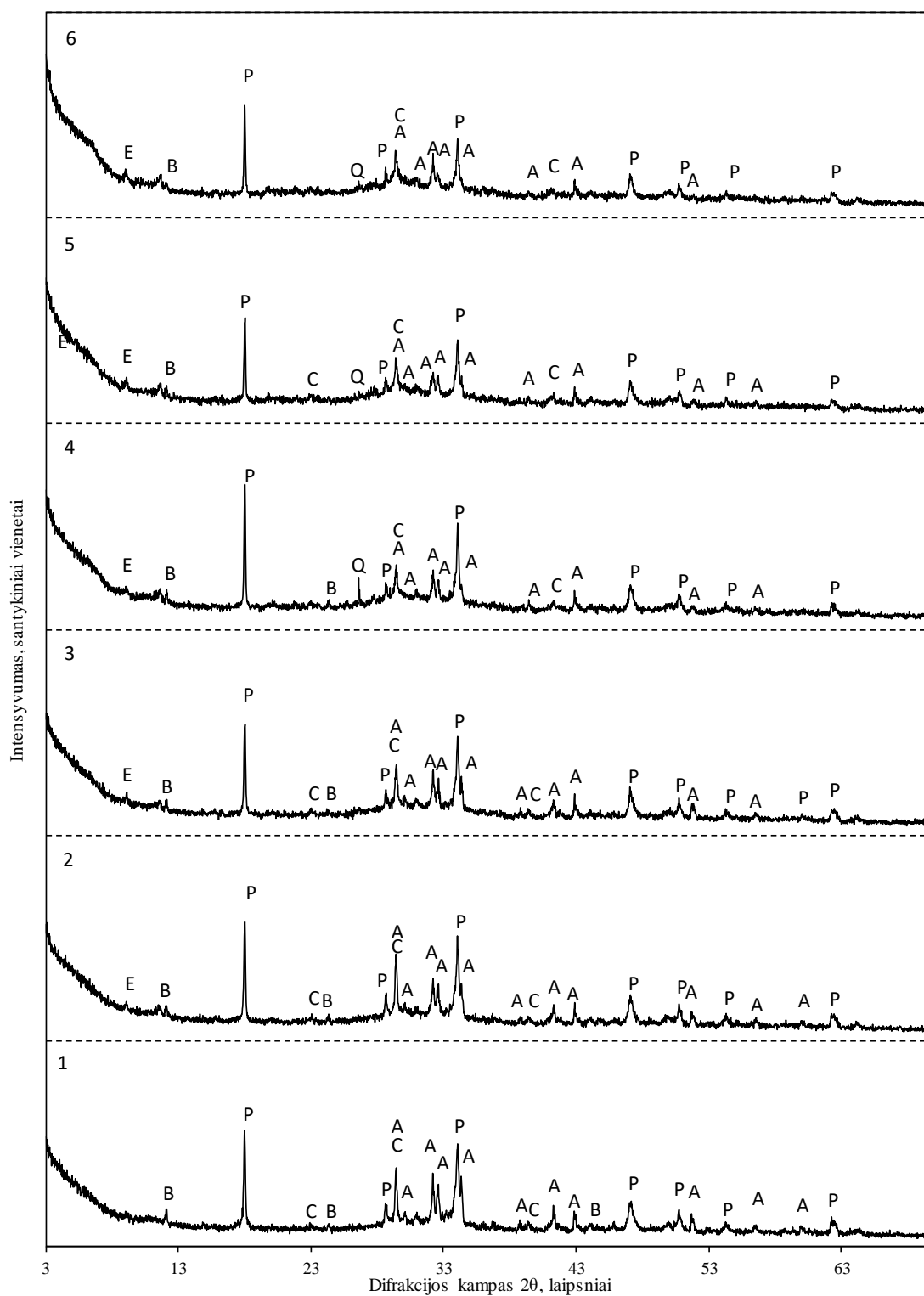
Iš atliktos 7, 28 ir 90 parų hidratuotų bandinių rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės (RSDA) (3.25 pav.-3.27 pav.) matome, kad visuose bandiniuose susidarė įprasti cemento hidratai.  $\text{Ca(OH)}_2$  ( $d$  – 3,1139; 4,9280; 1,9322; 1,7978; 1,4529 nm).  $\text{CaCO}_3$  ( $d$  - 3,0303; 2,4950; 2,2835; 1,9071; 1,8726 nm). Bandiniuose, turinčiuose priedo, jau po 7 parų susidarė etringitas ( $d$  – 9,7514; 5,6300; 3,8858; 2,7807; 2,5680 nm). Taip pat identifikuoti nehidratuoti mineralai:  $\text{C}_3\text{S}$  ( $d$  -3,0330; 2,7446; 2,6066; 2,1837; 1,7642 nm); braunmileritas ( $d$  - 2,7920; 2,6870; 2,6560; 2,0603; 1,9361 nm),  $\text{C}_2\text{S}$  Didėjant priedo kiekiui bandiniuose alito ir larnito smailių intensyvumai mažėja, bet portlandito smailių intensyvumas kinta nežymiai. Bandiniuose su 15, 20 ir 25% identifikuotos kvarco smailės ( $d$  – 4,2563; 3,3442; 2,4574 nm)



**3.25 pav.** Cemento bandinių su skirtingu SMA600 priedo kiekiu RSDA analizės kreivės po 7 parų hidratacijos: 1 – CEM, 2 – su 5% priedo, 3 – su 10% priedo, 4 – su 15% priedo, 5 – su 20% priedo, 6% - su 25% priedo. Žymenys: E – etringitas ( $\text{Ca}_6(\text{Al}(\text{OH})_6)_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ ); B - braunmilleritas ( $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_5$ ); P – portlanditas ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ); C – kalcitas ( $\text{CaCO}_3$ ); A – alitas ( $\text{C}_3\text{S}$ )

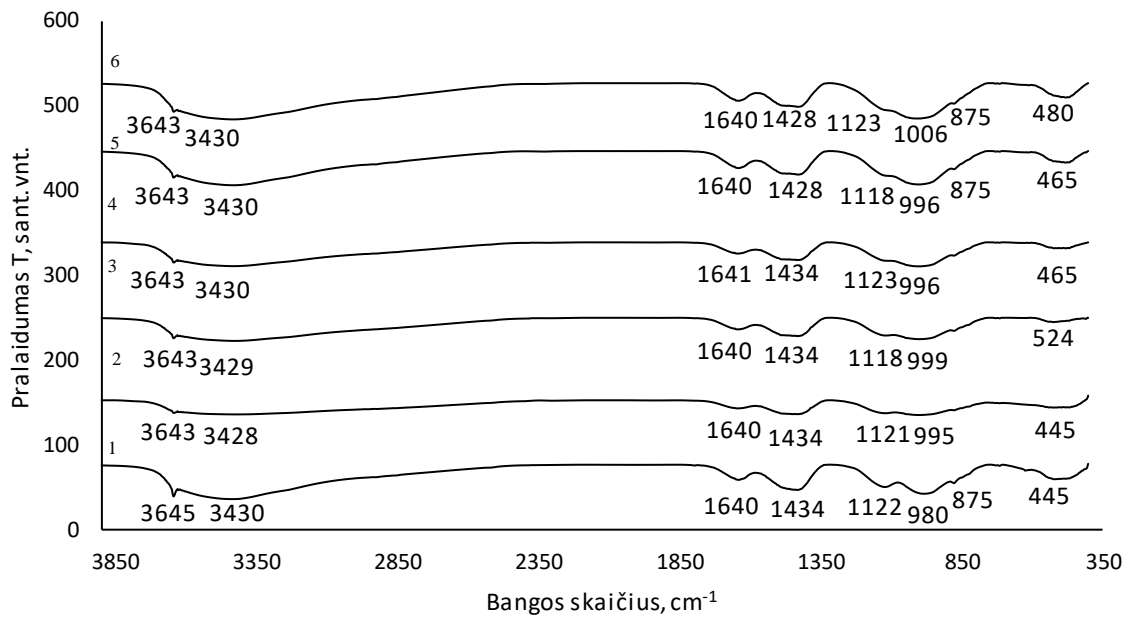


**3.26 pav.** Cemento bandinių su skirtingu SMA600 priedo kieku RSDA analizės kreivės po 28 parų hidratacijos: 1 – CEM, 2 – su 5% priedo, 3 – su 10% priedo, 4 – su 15% priedo, 5 – su 20% priedo, 6 - su 25% priedo. Žymenys: E – etringitas ( $\text{Ca}_6(\text{Al}(\text{OH})_6)_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ ); B - braunmileritas ( $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ); P – portlanditas ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ); C – kalcitas ( $\text{CaCO}_3$ ); A – alitas ( $\text{C}_3\text{S}$ ); L – larnitas ( $\text{C}_2\text{S}$ ); Q - kvarcas ( $\text{SiO}_2$ ).



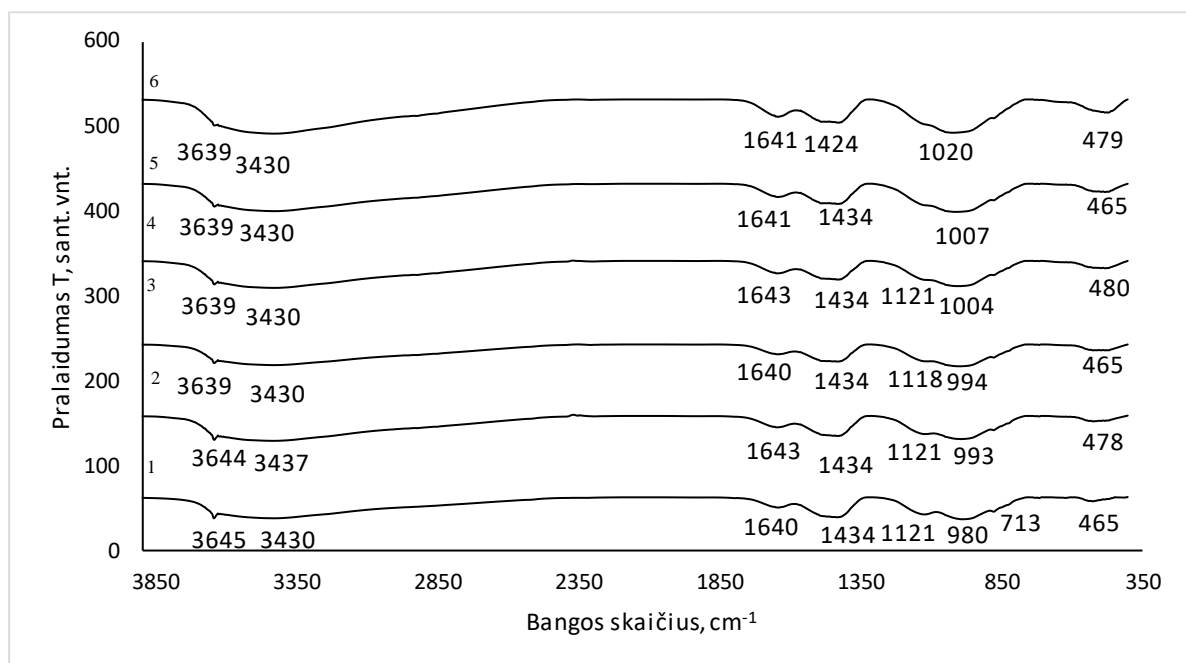
**3.27 pav.** Cemento bandinių su skirtingu SMA600 priedo kiekiu RSDA analizės kreivės po 90 parų hidratacijos: 1 – CEM, 2 – su 5% priedo, 3 – su 10% priedo, 4 – su 15% priedo, 5 – su 20% priedo, 6 - su 25% priedo. Žymenys: E – etringitas ( $\text{Ca}_6(\text{Al}(\text{OH})_6)_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ ); B - braunmileritas ( $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_5$ ); P – portlanditas ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ); C – kalcitas ( $\text{CaCO}_3$ ); A – alitas ( $\text{C}_3\text{S}$ ); Q – kvarcas ( $\text{SiO}_2$ )

Atlikus FT-IR analizę (3.28 pav - 3.30 pav.) pastebėta, kad visuose bandiniuose užfiksuotos absorbcijos 3645 – 3639  $\text{cm}^{-1}$ , kurios būdingos O-H jungčių virpesiams. Intensyviausios smailės matomos CEM I bandiniuose, o bandiniuose su priedu smailių intensyvumas mažesnis. Taip pat O-H virpesiai fiksuojami 3428 - 3430  $\text{cm}^{-1}$  bangų ilgio srityse ir gali būti priskiriami susidariusiam etringitui. Etringito susidarymą taip pat rodo 1118 – 1121  $\text{cm}^{-1}$  dažnių srityje esantis petys. Kalcio hidrosilikatams būdingus  $\nu(\text{Si-O})$  virpesius identifikuoja 980 – 1007  $\text{cm}^{-1}$  bangų srityje esantis minimumas. 996-1006  $\text{cm}^{-1}$  1640 - 1643  $\text{cm}^{-1}$  dažnių srityje esanti juosta priskiriama deformaciniams  $\delta(\text{H}_2\text{O})$ .

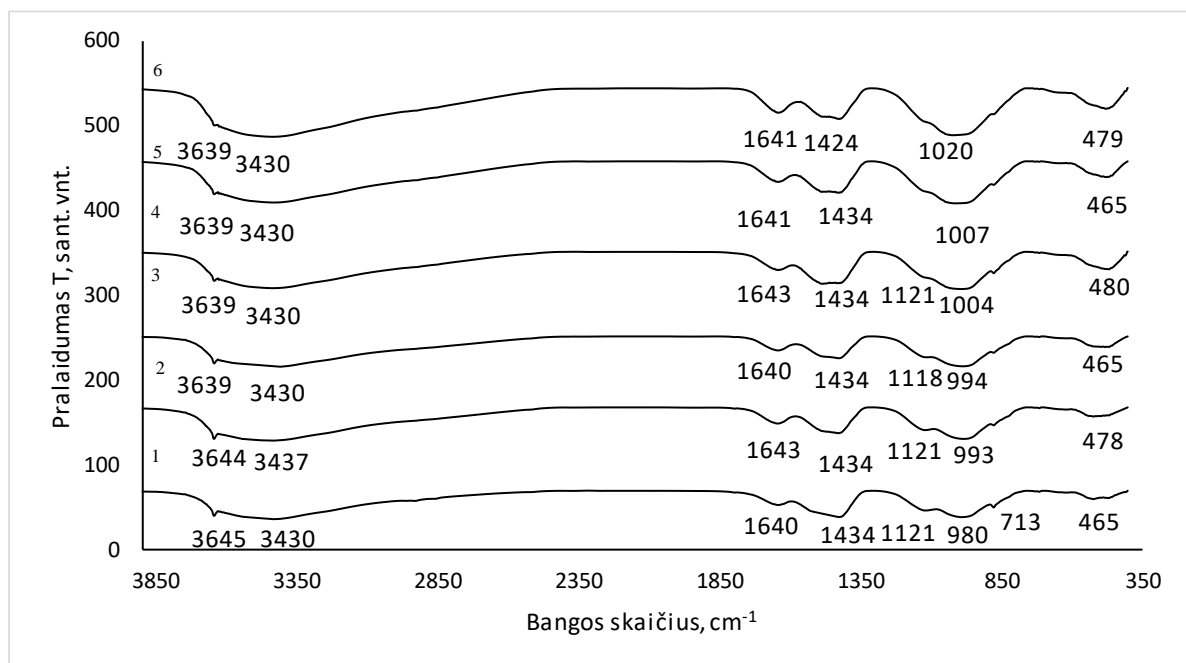


**3.28 pav.** 7 paras hidratuotų bandinių FT-IR analizės kreivės. 1 – CEM; 2 – su 5% priedo; 3 – su 10% priedo; 4 – su 15% priedo; 5 – su 20% priedo; 6 – su 25% priedo.





**3.29 pav.** 28 paras hidratuotų bandinių FT-IR analizės kreivės. 1 – CEM; 2 – su 5% priedo; 3 – su 10% priedo; 4 – su 15% priedo; 5 – su 20% priedo; 6 – su 25% priedo.



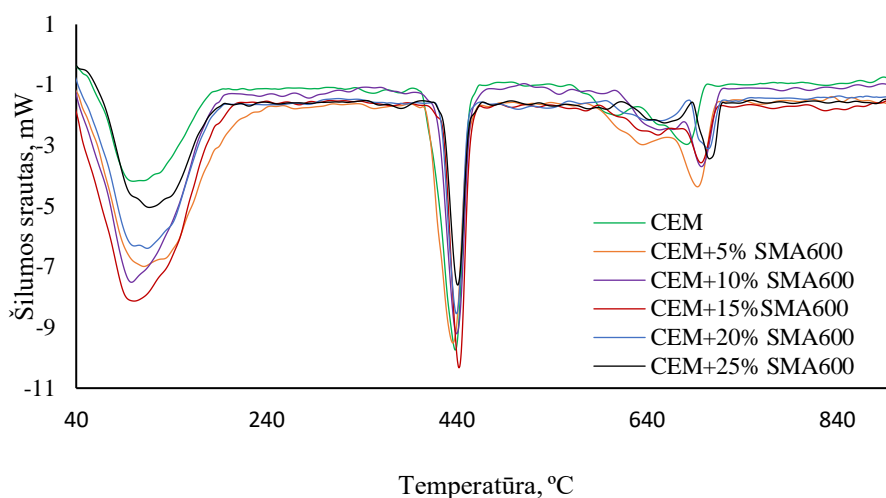
**3.30 pav.** 90 parų hidratuotų bandinių FT-IR analizės kreivės. 1 – CEM; 2 – su 5% priedo; 3 – su 10% priedo; 4 – su 15% priedo; 5 – su 20% priedo; 6 – su 25% priedo.

Lyginant tarpusavyje DSC analizės kreives (3.31 – 3.33 pav.) galima pastebėti, kad  $\text{Ca(OH)}_2$  skilimą identifikuojančių smailių intensyvumas didžiausias yra bandiniuose be priedų ir, ilgėjant hidratacijos trukmei iki 90 parų, jų intensyvumas auga. Tuo tarpu visuose bandiniuose su priedu, ilgėjant

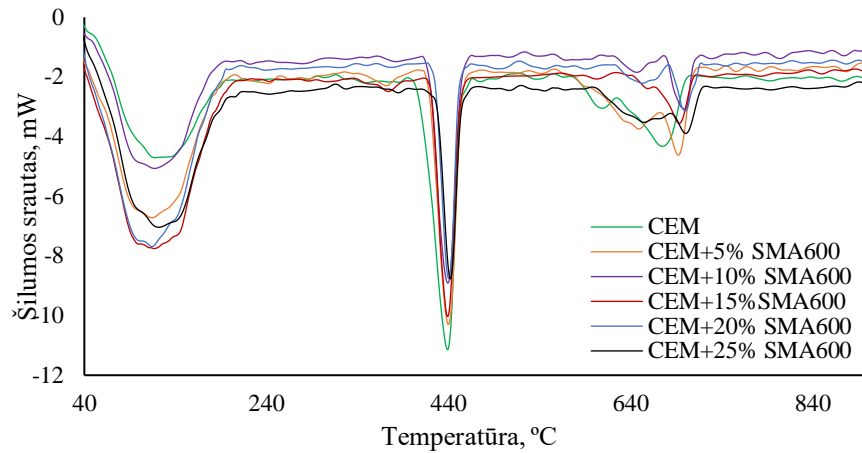
hidratacijos trukmei nuo 7 iki 90 parų, portlandito skilimą apibūdinančių smailių intensyvumas nekinta arba nežymiai mažėja.

Svarbu pažymėti, kad visai priešingas vaizdas DSC kreivėse matomas pagrindinių cemento hidratų dehidratacijos zonoje 100 - 200°C temperatūroje. Visu tirtu bandinių hidratacijos periodu, šios smailės yra intensyvesnės bandiniuose su degtos atliekos priedu. Iš kitos pusės, nėra tiesioginės koreliacijos tarp šių smailių intensyvumo ir pridėto priedo kiekio: po 7 parų hidratacijos, intensyviausios yra bandinių su 10–15% priedo smailės, o po 28 ir 90 parų hidratacijos – bandinių su 15–20% priedo.

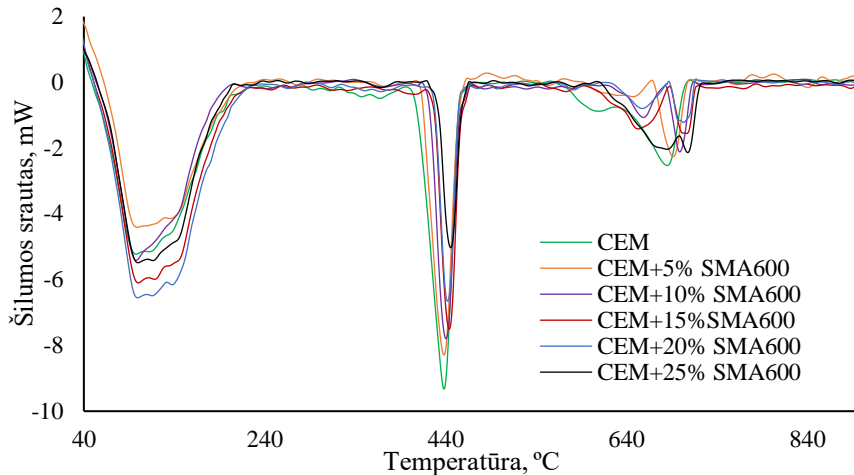
Šie duomenys sudaro prielaidas teigti, kad visuose bandiniuose su priedu pastebima pucolaninė reakcija, nes didesnis dehidratacijos smailių intensyvumas 100 - 200°C temperatūroje gali būti susijęs su naujai susidarantiems hidratams (kalcio hidrosilikatų, hidrogranatų ir kt.) kiekiu didėjimu.



**3.31 pav.** 7 parų hidratacijos SMA 600 priedo ir portlandcemenčio mišinio DSK kreivės



3.32 pav. 28 parų hidratacijos SMA 600 priedo ir portlandcemenčio mišinio DSK kreivės



3.33 pav. 90 parų hidratacijos SMA 600 priedo ir portlandcemenčio mišinio DSK kreivės

Kaip ir tikėtasi, termogravimetrinės analizės metodu (3.3 lentelė) nustatyta, kad visos hidratacijos metu 100–200°C temperatūros intervale bandiniuose su priedais masės nuostoliai yra didesni nei bandiniuose be priedų. Šie masės nuostoliai nuosekliai didėja ilgėjant hidratacijos trukmei ir didėjant priedo kiekiui bandiniuose. Tačiau šį didelį masės nuostolių skirtumą tarp gryno cemento bandinių ir bandinių su priedais priskirti vien naujų cemento hidratų susidarymui būtų netikslu, nes, kaip parodė ir normalios cemento tešlos konsistencijos tyrimai, degtas smektitinis molis pasižymi ypatingomis sorbcinėmis savybėmis. Todėl šie didesni masės nuostoliai gali būti dalinai susiję ir su sorbcinio vandens pasišalinimu iš degto smektitinio molio priedo. Priešingu atveju, jeigu masės nuostolius susietume tik su naujų cemento hidratų susidarymu, bandiniai su 15–25% priedo turėtų būti stipriausi, o nustatyta priešingai (3.24 pav.).

Iš kitos pusės, teiginį, kad bandiniuose su priedais pastebima pucolaninė reakcija patvirtina masės nuostolių kitimas portlandito skilimo srityje (420 - 450°C). Gryno cemento bandiniuose šie nuostoliai, ilgėjant hidratacijos trukmei auga, tuo tarpu bandiniuose su 10–25% priedo masės nuostoliai, ilgėjant hidratacijos trukmei, sumažėja, o bandinyje su 5% priedo – išlieka tokie patys. Didžiausias masės nuostolių sumažėjimas portlandito skilimo srityje matomas bandinyje su 10% priedo, kuris ir buvo stipriausias visą kietėjimo trukmę.

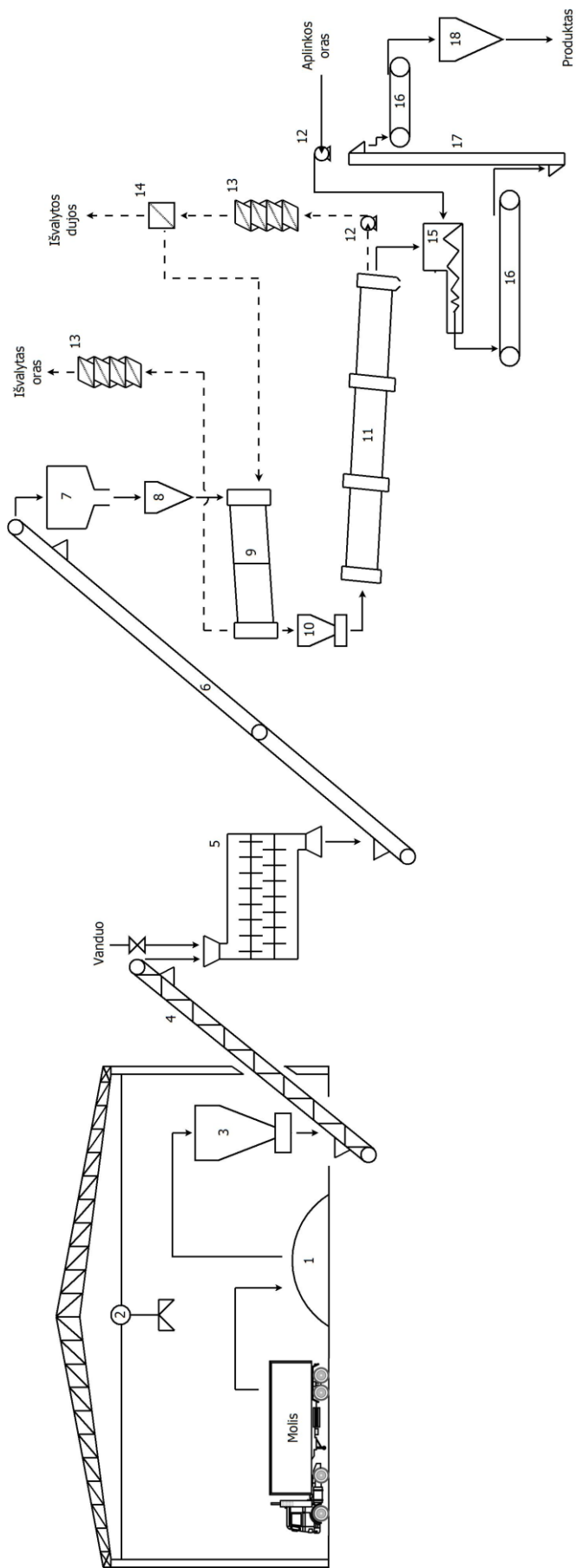
**3.3 lentelė.** 7, 28 ir 90 parų hidratuotų bandinių termogravimetrinės analizės rezultatai

Hidratacijos trukmė	SMA600 priedo kiekis, %	Masės nuostoliai	
		90-140°C	435-450°C
7 paros	0	5,660	2,813
	5	6,861	2,407
	10	7,056	2,342
	15	8,175	1,845
	20	7,077	1,689
	25	8,099	1,296
28 paros	0	5,467	2,889
	5	7,073	0,823
	10	6,671	2,131
	15	8,376	1,824
	20	6,928	1,592
	25	7,395	1,361
90 parų	0	6,627	2,942
	5	8,104	2,475
	10	7,548	1,877
	15	9,301	1,817
	20	9,592	1,588
	25	9,866	1,092

#### 4. Rekomendacijos (inžinerinė dalis)

Pucolaninio priedo sintezės parametrai parinkti pagal sąlygas, kurioms esant darbe gauti kompozitai pasižymintys geromis pucolaninėmis savybėmis: granulės formuojamos iš natūralios drėgmės molio, papildomai įmaišius vandens tiek, kad V/K santykis būtų lygus 0,34; granulių džiovinimo temperatūra – 100°C; degimo temperatūra – 600°C; degimo trukmė – 1 valanda. Pucolaninio priedo portlandcemenčiui gamybos procesas susideda iš šių etapų: žaliavų sandėliavimo ir jų paruošimo, granulių formavimo, jų džiovinimo ir degimo, pagaminto priedo sandėliavimo ir iš sukamosios krosnies išmetamųjų dujų valymo. Visos stadijos sudaro nuolatinio veikimo technologinį procesą. Rekomenduojama pucolaninio priedo gamybos principinė technologinė schema pateikta 4.1 paveiksle.

Iš aliejaus gamyklos dengtomis konteinerinio tipo savivartėmis atvežta molio atlieka išverčiama į uždaro tipo į sandėlį (1). Greiferiniu kranu (2) molis tiekiamas į tarpinį bunkerį (3), iš kurio sudozuota žaliava sraigtiniu transporteriu (4) tiekiamas į dvivelenį maišytuvą (5), kuriame, sklende reguliuojant vandens kiekį, ruošiamas 34 % molio tešla. Paruošta molio masė juostiniu transporteriu (6) tiekiamas į rotorinį granuliatorių (7). Suformuotos granulės talpinamos į tarpinį bunkerį (8) iš kurio patenka į būgninę džiovyklą (9), kurioje yra džiovinamos 100°C temperatūroje. Iš džiovyklos per tarpinį bunkerį su dozatorium (10) granulės tiekiamos į 5° posvyrio kapą turinčią sukamąją krosnį (11), granulės degamos 600°C temperatūroje 1 valandą. Išdegtos granulės vėsinau aušintuve (15) iš aplinkos ventiliatoriumi (12) tiekiamu oru iki 40±5 °C. Iš krosnies išėjusios dujos valomos dviem stadijomis. Dujos ventiliatoriumi (12) nukreipiamos į rankovinį filtrą (13), kuriame išvalomos kietosios dalelės. Siekiant išvalyti dujas nuo aliejaus degimo metu išsiskyrusių dujinių produktų, jos papildomai valomos anglies filtru (14). Atidirbusio ir išvalyto oro srautas ventiliatoriumi (12) nukreipiamas į džiovyklą (9). Iš džiovyklos dujos pakartotinai nukreipiamos į rankovinį filtrą (13). Atvėsintos granulės juostiniu transporteriu (16) ir elevatoriumi (17) tiekiamos ant tarpinio juostinio transporterio (16), kuriuo produktas transportuojamas sandėliavimui į silosą (18). Išdegtos pucolaninio priedo granulės tiekiamos cemento gamyklai, kurioje bus kartu malamos su cemento klinkeriu ir gipso priedu.



**4.1 pav.** Degto molio priedo (SMA600) portlandcemenčiui gamybos technologinė schema. 1 – sandėliavimo vieta; 2 – greiferinis kranas; 3 – tarpinis bunkeris su dozatoriumi; 4 – sraigtinis transporteris; 5 – dvivielianis maišytuvas; 6 – juostinis transporteris; 7 – granuliatorius; 8 – tarpinis bunkeris; 9 – būgninė džiovyklė; 10 – tarpinis bunkeris su dozatoriumi; 11 – sukamoji krosnis; 12 – ventiliatorius; 13 – rankovinis filtras; 14 – anglies filtras; 15 – aušintuvas; 16 – juostinis transporteris; 17 – elevatorius; 18 – silosas.

## 5. Darbuotojų sauga ir sveikata

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

Darbuotojų sveikatai pavojų gali kelti įvairūs veiksniai. Tiriamojo darbo metu buvo naudojamai vibraciniu malūnu. Dirbant su prietaisu privaloma dėvėti pirštines, norint išvengti nudegimų prisilietus prie įkaitusių malimo kūnų paviršių. Malimo metu malūnas skleidžia didesnę nei 75 dBA triukšmą. Remiantis Lietuvos higienos norma HN 33:2001, laboratorijoje leidžiamas triukšmo lygis yra 75dBA [45], todėl būtina užsidėti ausines. Medžiaga malama iki mikroužpildo smulkumo, todėl dirbant privaloma dėvėti respiratorių ir apsauginius akinius.

Bandiniams degti buvo naudojama mufelinė krosnis. Krosnimi galima naudotis tik įsitikinus, kad nėra jokių matomų pažeidimų jos viduje bei išorėje, krosnies durelės privalo sandariai užsidaryti. Degimo metu pastebėjus darbo sutrikimus ar dūmus, išjungti krosnį, esant poreikiui vėdinti patalpas.

Atliekant tyrimus buvo naudoti laboratoriniai indai. Negalima dirbti su įskilusiais indais, indų naudoti ne pagal paskirtį (šildymui ir virinimui naudoti grūdinto stiklo indus). Dirbant privaloma dėvėti chalata, akinius ir pirštines.

Cheminių medžiagų naudojimas taip pat svarbus rizikos faktorius. Laboratorinių tyrimų metu naudotos medžiagos, kurios priskiriamos prie kenksmingų arba pavojingų sveikatai:

- Portlancementis dirgina kvėpavimo takus ir odą, gali pažeisti akis, sukelti alergiją susilietus su oda. Naudojant medžiagą būtina mūvėti apsaugines pirštines, dėvėti apsauginius drabužius, naudoti akių apsaugines priemones. Patekus į akis: atsargiai plauti vandeniu kelias minutes. Patekus ant odos: plauti dideliu kiekiu muilo ir vandens. Portlandcemenčio pavojaus piktograma pateikta 5.1 pav.



5.1 pav. Portlandcemenčio pavojaus piktograma

Druskos rūgštis (HCl) nudegina odą ir pažeidžia akis. Naudojant medžiagą būtina mūvėti apsaugines pirštines, dėvėti apsauginius drabužius, naudoti akių apsaugines priemones. Įkvėpus: įleisti gryno oro. Abejotiniais atvejais arba neišnykstant simptomams kreiptis medicininės pagalbos. Pavojaus piktograma pateikta 5.2 pav.



**5.2 pav.** Druskos rūgšties pavojaus piktograma

- Natrio šarmas (NaOH) smarkiai nudegina odą ir pažeidžia akis. Naudojant medžiagą privaloma mūvėti apsaugines pirštines/naudoti akių apsaugos priemones. Patekus ant odos (arba plaukų): nedelsiant nuvilkti visus užterštus drabužius. Odą nuplauti vandeniu. Patekus į akis: atsargiai plauti vandeniu kelias minutes. Išimti kontaktinius lęšius, jeigu jie yra ir jeigu lengvai galima tai padaryti. Prarijus: išskalauti burną, neskatinėti vėmimo. Įkvėpus: pasirūpinti, jog nukentėjusysis būtų išvestas į gryną orą. Pavojaus piktogramos pateiktos 5.3 pav.



**5.3 pav.** Natrio šarmo pavojaus piktograma



- Acetonas sukelia smarkų akių dirginimą. Gali sukelti mieguistumą arba galvos svaigimą. Naudojant medžiagą būtina mūvėti apsaugines pirštines, dėvėti apsauginius drabužius, naudoti akių apsaugines priemones. Įkvėpus: įleisti gryno oro. Abejotiniais atvejais arba neišnykstant simptomams kreiptis medicininės pagalbos. Pavojaus piktogramos pateiktos 5.4 pav.



5.4 pav. Acetono pavojaus piktogramos

- Heksanas prarijus ir patekus į kvėpavimo takus, gali sukelti mirtį, dirgina odą. Gali sukelti mieguistumą arba galvos svaigimą. Įtariama, kad gali pakenkti vaisingumui. Gali pakenkti organams (nervų sistema), jeigu medžiaga veikia ilgai arba kartotinai (įkvėpus). Toksiška vandens organizmams, sukelia ilgalaikius pakitimus. Nenaudoti, jeigu neperskaityti ar nesuprasti visi saugos įspėjimai. Mūvėti apsaugines pirštines/naudoti akių apsaugos priemones. Patekus ant odos: nedelsiant nuvilkti visus užterštus drabužius. Odą nuplauti vandeniu. Įkvėpus: išnešti nukentėjusį į gryną orą; jam būtina patogi padėtis, leidžianti laisvai kvėpuoti. Esant sąlyčiui arba jeigu numanomas sąlytis: kreiptis į gydytoją. Pavojaus piktogramos pateiktos 5.5 pav.



5.5 pav. Heksano pavojaus piktogramos

## Išvados

1. Smektitinio molio atliekoje vyrauja  $\text{SiO}_2$ , o ją sudaro motmorilonitas, anortitas ir kalcio sulfatas. SMA pasižymi 117 mg CaO/g pucolaniniu aktyvumu. Remiantis TGA analizės duomenimis, smektitinio molio atlieka 30 - 900°C temperatūrų intervale netenka 30,4% savo masės, o 13,5% masės nuostolių priskiriama organinių junginių išdegimui.
2. SMA valymui pasirinkus ekstrakcijos heksanu metodą nustatyta, kad geriausi rezultatai pasiekiami maišant SMA su heksanu santykių 1:7 ir ekstrahuojant 40 minučių. Iširta, kad taikant ekstrakciją heksanu, SMA mineralinė sudėtis nekinta, o pucolaninis aktyvumas padidėja nuo 117 mg CaO/g iki 216 mg CaO/g, tačiau po šio proceso smektitiniame molyje išlieka didelis kiekis (12,7%) organinių priemaišų (aliejaus).
3. Ekstrahuoto smektitinio molio atliekos priedas prailgina portlandcemenčio hidratacijos indukcinį periodą, lėtina pradinę cemento hidrataciją ir mažina portlandcemenčio bandinių stiprį gniuždant, todėl ekstrahuota smektitinio molio atlieka nėra tinkamas priedas portlandcemenčiui
4. Taikant terminės aktyvacijos metodą, geriausi rezultatai pasiekiami degant SMA granules 600°C temperatūroje 1 valandą, nes portlandcemenčio bandiniai su šioje temperatūroje degtu priedu pasižymi trumpiausiu hidratacijos indukcinio periodu (1 h. 45 min.) ir anksčiausiai pasiekiamu antruoju hidratacijos šilumos maksimumu (6 h. 50 min.).
5. Degimo metu mineralinė SMA sudėtis kinta nežymiai, tačiau montmorilonitui būdingų smailių intensyvumas yra žymiai mažesnis, nei neapdorotos atliekos RSDA kreivėje, o pucolaninis aktyvumas padidėja iki 320 mg CaO/g. Suformavus portlandcemenčio ir SMA600 priedo bandinius pastebėta, kad bandiniai su 20 ir 25% priedo neatitinka standarto LST EN 196-1 reikalavimų rišimosi trukmei: jie pradeda rištis anksčiau, nei numatyta standarte (45 min.).
6. Atlikus bandinių stiprio gniuždant tyrimus (3.26 pav) nustatyta, kad po 7 parų hidratacijos stipriausias yra bandinys su 10% SMA600 priedo (76,97 MPa). Didinant priedo kiekį, bandinių stipris mažėja. Po 28 parų hidratacijos didžiausiu stipriu gniuždant (98,85 MPa) taip pat pasižymi bandinys su 10% SMA600 priedo, o bandinys be priedų ir su 5% priedo pasižymi vienodu stipriu gniuždant (90,8 MPa). Ši tendencija išlieka ir po 90 hidratacijos parų. Teigiama SMA600 priedo įtaka bandinių stipruminėms savybėms sietina su šiuose bandiniuose vykstančia pucolanine reakcija.
7. Pateikta degto smektitinio molio atliekos priedo (SMA600) portlandcemenčiui gamybos technologinė schema.

## Literatūros sąrašas

1. Lietuvos standartas LST EN 197-1:2001. Cementas. 1 dalis. Įprastinių cementų sudėtis, techniniai reikalavimai ir atitikties kriterijai. Lietuvos standartizacijos departamentas. Vilnius, 2001
2. Ojovan, M. I; Lee, W. E. 15 – Immobilisation of radioactive waste in cement, An Introduction to Nuclear Waste Immobilisation (Second Edition). ISBN: 978-0-08-099392-8, 2014. Chapter 15, p 205-232.
3. Leškevičienė, Violeta ir Jadvyga Žvironaitė. Silikatinių medžiagų kokybės kontrolė. Mokomoji knyga. Vilnius: Vilniaus pedagoginio universiteto leidykla, 2008. ISBN 978-9955-20-321-6.
4. Baranauskaitė, E; Nagrockienė, D. Plastifikuojančio priedo kiekio ir cemento tipo įtaka betono savybėms. 16-oji Lietuvos jaunųjų mokslininkų konferencija „Mokslas – Lietuvos ateitis“. ISSN 2029-7149, 2013.
5. Dembovska, L.; Bajare, D.; Pundienė, I.; Vitola, L. Effect of Pozzolanic Additives on the Strength Development of High performance Concrete. Procedia Engineering. ISSN: 1877-7058, 2017, Vol. 172, p. 202 – 210.
6. Setina, J.; Gabrene, A.; Juhnevičaitė, I. Effect of Pozzolanic Additives Structure and Chemical Durability of Concrete. Procedia Engineering. ISSN: 1877 – 7058, 2013, Vol. 57, p. 1005 – 1012.
7. Kubiliūtė, R.; Pucolaninio priedo iš molio ir  $AlF_3$  gamybos atliekos sintezė bei įtaka portlandcemenčio savybėms. Daktaro disertacija, Kaunas, 2014.
8. Müller, Christian Jörg. Pozzolanic activity of natural clay minerals with respect to environmental geotechnics. Doctor dissertation. Zurich, 2005.
9. Marijonas Martusevičius, Rimvydas Kaminskas, Julius Arnoldas Mituzas, RIŠAMŲJŲ MEDŽIAGŲ CHEMINĖ TECHNOLOGIJA: vadovėlis. – Kaunas: Technologija, 2002
10. Šiaučiūnas, R. Keraminių medžiagų cheminė technologija. Kaunas, KTU leidykla „Technologija“, 2017. ISBN: 978-609-02-1302-5.
11. King, R. J.; Kaolinite. Geology today. ISSN: 0266 – 6979, 2009, Vol. 25(2), p. 75 – 78
12. Tišljar, J.; Haldar, S. K. Introduction to Minerology and Petrology, 2014. ISBN: 978-0-12-408133-8.
13. Hollanders, S.; Adriaens, R.; Skibsted, J.; Cizer, Ö.; Elsen, J. Pozzolanic reactivity of pure calcined clays, Journal of Applied Clay Science. ISSN: 0169-1317, 2016. Vol. 132-133, p. 552-560.
14. Changling, H.; Makovicky, E.; Bjarne, O. Thermal stability and pozzolanic activity of raw and calcined mixed-layer micarsmectite, Journal of Applied Clay Science. ISSN: 0169-1317, 2000. Vol. 17(3), p. 141-161.
15. Mako, E.; Frost, R. L.; Kristog, J.; Horvath, E. The effect of quartz content on the mechanochemical activation of kaolinite, Journal of Colloid and Interface Science. ISSN: 0021-9797, 2001. Vol. 244, p. 359-364.
16. Frost, R. L.; Mako, E.; Kristof, J.; Horvath, E.; Klopogge, J. T. Modification of kaolinite surfaces by mechanochemical treatment, Journal of Langmuir. ISSN: 0743-7463, 2001. Vol 17(16), p. 4731- 4738.

17. Sabir, B. B.; Wild, S.; Bai, J. Metakaolin and calcinated clays as pozzolans for concrete: a review, *Journal of Cement and Concrete Composites*. ISSN: 0958-9465, 2001. Vol. 23(6), p. 441-454.
18. Pourkhorshidi, A. R.; Najimi, M.; Parhizkar, T.; Jafarpour, F.; Hillemeier, B. Applicability of the standard specifications of ASTM C618 for evaluation of natural pozzolans, *Journal of Cement and Concrete Composites*. ISSN: 0958-9465, 2010. Vol. 32(10), p. 794-800.
19. Ptáček, P., Frajkorová, F., Šoukal, F., Opravil T. Kinetics and mechanism of three stages of thermal transformation of kaolinite to metakaolinite, *Journal of Powder Technology*. ISSN: 0032-5910, 2016. Vol. 264, p. 439-445.
20. Moulin, E.; Blanc, P.; Sorrentino D. Influence of key cement chemical parameters on the properties of metakaolin blended cements, *Journal of Cement and Concrete Composites*. ISSN: 0958-9465, 2001. Vol. 23(6), p. 463-469.
21. Hindar, J., Holm, J. L., Lindemann, J., Lovnik, K. Investigation of some kaolines by simultaneous DTA/TG and thermosonimetry, *Thermal Analysis*. Vol. 2, p. 313-318.
22. Velosa, A. L., Cachim, P.B. Hydraulic-lime based concrete: Strength development using a pozzolanic addition and different curing conditions, *Journal of Construction and Building Materials*. ISSN: 0950-0618, 2009. Vol. 23(5), p. 2107–2111.
23. Aishat, A. B.; Olalekan, S. T.; Arinkoola, A. O.; Omolola J. M. Effect of Activation on Clays and Carbonaceous Materials in Vegetable Oil Bleaching: State of Art Review. *British Journal of Applied Science & Technology*. ISSN: 2231-0843, 2015, Vol. 5(2), p. 130-141.
24. Beshara, A.; Cheeseman, C. R. Reuse of spent bleaching earth by polymerisation of residual organics, *Waste Management*. ISSN: 0956-053X, 2016, vol. 34(10), p. 1770-1774.
25. Jolicoeur, C.; Simard, M. A. Chemical admixture-cement interactions: phenomenology and physico-chemical concepts, *Cement and Concrete Composites* 20(2–3): 87– 101, 1998.
26. 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 heatflow from QXRD. *Cement and Concrete Research*. ISSN: 0008-8846. 2012, Vol. 42, p. 134-138.
27. Omer, A. Effects of elevated temperatures on properties of concrete, *Journal of Fire Safety*. ISSN: 0379 – 7112, 2007, Vol. 42(8), p. 516 – 522.
28. Londono – Zuluaga, D.; Tobón, J. I.; Aranda, M. A. G.; Santacruz, I.; De La Torre, A. G. Clinkering and hydration of belite – alite-ye‘elinite cement. *Cement and Concrete Composites*. ISSN: 0958 – 9465, 2017. Vol. 80, p. 333 – 341.
29. Bullard, J. W.; Jennings, H. M.; Livingston, R. A.; Nonat, A.; Scherer, G. W.; Schweitzer, J. S.; Scrivener, K. L.; Thomas, J. L. Mechanisms of cement hydration. *Cement and Concrete*. ISSN: 0008 – 8846, 2010. Vol. 41(22), p. 1208 – 1223.
30. Tang, S. W.; Zhu, H. G.; Li, Z. J.; Chen, E., Shao, H. Y. Hydration stage identification and phase transformation of calcium sulfoaluminate cement at early age, *Journal of Construction and Building Materials*. ISSN: 0950-0618, 2015, Vol. 75, p. 11-18.
31. Skripkūnas, G. Statybinių konglomeratų struktūra ir savybės. *Kaunas, Vitae Litera*, p. 334, 2007.
32. Askarinejad, A.; Pourkhorshidi, A.R.; Parhizkar, T. Evaluation the Pozzolanic Reactivity of Sonochemically Fabricated Nano Natural Pozzolan. *Ultrasonics Sonochemistry*. ISSN 1350-4177. 2012., vol. 19(1). p. 119-124.

33. Edwin, R., Dunstan J. P.E. How Does Pozzolanic Reaction Make Concrete „Green“?. World of Coal Ash (WOCA) Conferemce – May 9-12, 2011, Denver, CO, USA. p.14
34. Taylor, H.F.W. Cement chemistry. 2nd edition. USA: American Society of Civil Engineers, Publications Sales Department, New York, ISBN: 0 7277 2592 0, p. 480.
35. Donchev, I.; Ninov, J.; Doykov, I.; Petrova, N.; Dimova, L. On The Formation Of Cement Phases In The Course Of Interaction Of Kaolinite With Portlandite. Journal of 111 the University of Chemical Technology and Metallurgy. ISSN 1311-7629. 2010, Vol. 45(4). p. 391-396.
36. Marshdi, Q.; Radi S. Benefits of using mineral additives, as components of the modern oil-well cement, Case Studies in Construction Materials. ISSN: 2214-5095, 2018. Vol.8, p. 455-458.
37. Pavlíková, M.; Brtník, T.; Keppert, M.; Černý, R. Effect of metakaolin as partial portlandcement replacement on properties of high performance mortars, Cement Wapno Beton [interaktyvus] [žiūrėta 2018-12-14] Prieiga per internetą:  
<http://www.cementwapnobeton.pl/en/?s=11&action=getArticle&aid=169&t=Effect+of+metakaolin+as+partial+portlandcement+replacement+on+properties+of+high+performance+mortars>
38. . Li, Z.; Ding, Z. Property improvement of Portland cement by incorporating with metakaolin and slag, Cement and Concrete Research. ISSN: 0008-8846, 2003. Vol. 33(4), p. 579-584.
39. Dinakar, P.; Pradosh, K. S.; Sriram, G. Effect of Metakaolin Content on the Properties of High Strength Concrete, International Journal of Concrete Structures and Materials 7(3).p. 215–223, 2003.
40. Navarro-Blasco, I; Pérez-Nicolás, M.; Fernández, J. M.; Duran, A.; Sirera, R.; Alvarez, J. I. Assessment of the interaction of polycarboxylate superplasticizers in hydrated lime pastes modified with nanosilica or metakaolin as pozzolanic reactives, Construction and Building Materials. ISSN: 0950-0618, 2014. Vol.73, p. 1–12
41. Turanlı, L.; Uzal, B.; Bektas, F. Effect of Material Characteristics on the properties of Blended Cements Containing High Volumes of Natural Pozzolans. Cement and Concrete Research. ISSN 0008-8846. 2004, vol. 34, no. 12. p. 2277-2282.
42. Wafti, N. S. A.; Yoo, C. K.; Lin, S. W.; Yaw, T. C. S.; Abdullah, L. C. Deoiling efficiency for oil extraction from spent bleaching clay and the quality of recovered oil, Journal of Oil Palm Research. 2011. Vol 23, p. 1005-1010.
43. Nagelė, M. Termiškai aktyvuotos smektininės atliekos įtaka portlandcemenčio savybėms. Baigiamasis bakalauro projektas, Kaunas, 2018.
44. Aishat, A. B.; Olalekan, S. T. Arinkoola, A. O.; Omolola, J. M. Effect of Activation on Clays and Carbonaceous Materials in Vegetable Oil Bleaching: State of Art Review. British Journal of Applied Science & Technology. ISSN: 2231-0843, 2015, 5 (2), 130-141.
45. Lietuvos higienos norma HN 33:2001 „Akustinis triukšmas. Leidžiami lygiai gyvenamojoje ir darbo aplinkoje. Matavimo metodikos bendrieji reikalavimai“. LR Sveikatos apsaugos ministerija. 2001.
46. Uchikawa, H.; Okamura, T.; Progress in Cement and Concrete-Mineral Admixtures in Cement and Concrete. New Delhi, 1993.
47. Kaminskas, R.; Valančienė, V.; Monstvilaitė, D. Influence of low-pozzolanic activity calcined mica clay on hydration and hardening of Portland cement, Advances in Cement Research. ISSN: 0951-719, 2018, Vol. 30, p. 231 – 239.

48. Fernandez, R.; Martirena, F.; Scrivener, K. L. The origin of the pozzolanic activity of calcinated minerals: a comparison between kaolinite, illite and montmorillonite. *Cement and Concrete Research*. ISSN: 0008-8846, 2010, Vol. 41(1), p. 113 – 122.
49. Noyan, H.; Onal, M.; Sarikaya, Y. The effect of sulphuric acid activation on the crystallinity, surface area, porosity, surface acidity, and bleaching power of a bentonite. ISSN: 0308-8146, 2007. Vol. 105(1), p. 156 – 163.