

KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS

AGNĖ ŠMIGELSKYTĖ

**RANKINITO SINTEZĖ, SAVYBĖS IR PANAUDOJIMAS CO<sub>2</sub>  
APLINKOJE KIETĖJANČIO BETONO GAMYBOJE**

Daktaro disertacijos santrauka  
Technologiniai mokslai, Chemijos inžinerija (T 005)

Kaunas, 2019

Disertacija rengta 2015–2019 metais Kauno technologijos universiteto Cheminės technologijos fakultete, Silikatų technologijos katedroje. Mokslinius tyrimus rėmė Lietuvos mokslo taryba.

**Mokslinis vadovas:**

Prof. dr. Raimundas Šaučiūnas (Kauno technologijos universitetas, Technologijos mokslai, Chemijos inžinerija, T 005).

**Redagavo:** Eglė Dumskytė (leidykla „Technologija“).

**Chemijos inžinerijos mokslo krypties disertacijos gynimo taryba:**

Prof. dr. Kęstutis BALTAKYS (Kauno technologijos universitetas, Technologijos mokslai, Chemijos inžinerija, T 005) – pirmininkas;

Doc. dr. Anatolijus EISINAS (Kauno technologijos universitetas, Technologijos mokslai, Chemijos inžinerija, T 005);

Prof. habil. dr. Aivaras KAREIVA (Vilniaus Universitetas, gamtos mokslai, chemija, N 003).

Prof. dr. Linas KLIUČININKAS (Kauno technologijos universitetas, Technologijos mokslai, Chemijos inžinerija, T 005);

Prof. dr. Martin-Tchingnabe PALOU (Slovakijos technikos universitetas, Slovakija, Technologijos mokslai, Medžiagų inžinerija, T 008);

Disertacija bus ginama viešame chemijos inžinerijos mokslo krypties disertacijos gynimo tarybos posėdyje 2019 m. gruodžio 12 d. 12 val. Kauno technologijos universiteto Disertacijų gynimo salėje.

Adresas: K. Donelaičio g. 73-(403), 44249 Kaunas, Lietuva.

Tel. (370) 37 300 042; faks. (370) 37 324 144; el. paštas [doktorantura@ktu.lt](mailto:doktorantura@ktu.lt).

Disertacija išsiųsta 2019 m. lapkričio 12 d.

Su disertacija galima susipažinti interneto svetainėje <http://ktu.edu> ir Kauno technologijos universiteto bibliotekoje (K. Donelaičio g. 20, 44239 Kaunas).

## 1. ĮVADAS

Cementas yra antras (pirmas – vanduo) Žemės gyventojų kasmet dažniausiai naudojamas produktas. Dėl tokios didelės statybinių medžiagų paklausos cemento pramonė yra atsakinga už maždaug 5–7 % pasaulinių antropogeninių šiltnamio efektą sukeliančių dujų emisijų. Palyginti – vienos cemento tonos gamybos metu į aplinką išmetama beveik tiek pat CO<sub>2</sub> dujų. Dėl šios priežasties mokslinė bendruomenė stengiasi ieškoti būdų, kaip sumažinti šiltnamio efektą sukeliančių dujų emisiją ir neigiamą cemento gamybos poveikį aplinkai. Nors pastaraisiais dešimtmečiais buvo pasiūlyta nemažai sprendimų, kaip sumažinti neigiamą cemento gamybos poveikį aplinkai, tačiau naujausi tyrimai parodė, kad tokių priemonių, kaip klinkerio priedai, alternatyvusis kuras ir (arba) energijos sąnaudų optimizavimas, nepakanka reikiamam CO<sub>2</sub> emisijų lygiui pasiekti. Taigi vienas pagrindinių statybinių medžiagų pramonės ir mokslininkų bendruomenės tikslų – ieškoti alternatyviųjų cementinių medžiagų, turinčių mažesnę CO<sub>2</sub> pėdsaką nei įprastinis cementas. Šiuo metu vienas perspektyviausių metodų yra žemabazių kalcio silikatinių cementų gamyba. Tokio tipo rišamosios medžiagos gamybai reikia mažesnio kalkinių žaliavų kiekio, be to, jų gamybos temperatūra daug žemesnė, todėl į aplinką išmetama gerokai mažiau CO<sub>2</sub> dujų. Tokie rišikliai labiau tausoja aplinką ir dėl kietėjimo CO<sub>2</sub> aplinkoje (karbonizacijos) – taip surišamos CO<sub>2</sub> dujos į stabilius karbonatus betono struktūroje. Dėl tokių efektyvių karbonizacijos technologijų diegimo cementinės medžiagos gali tapti vienu didžiausių CO<sub>2</sub> šalinimo ir izoliavimo sričių.

Rankinitas – Ca<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> – yra vienas iš tokių žemabazių kalcio silikatų, kuris gali būti panaudotas kaip alternatyvioji rišamoji medžiaga. Kadangi rankinito CaO/SiO<sub>2</sub> molinis santykis yra kone dvigubai mažesnis nei įprastinio portlandcemenčio, jo gamybai reikia mažesnio kalkinių žaliavų kiekio. Taip pat reikia mažiau kuro ir energijos sąnaudų, nes rankinito sintezė vyksta apie 200 °C žemesnėje temperatūroje nei cemento klinkerio, taigi rankinitui gaminti nereikia jokio papildomo apdoravimo, pvz., staigaus aušinimo. Be to, rankinito gamybą galima vykdyti iš tų pačių žaliavų kaip ir įprastinio cemento klinkerio, o esamos gamybos technologinės linijos yra tinkamos ir galėtų būti naudojamos be jokių esminių pakeitimų. Kadangi kalcio silikatai gali būti sintetinami iš įvairių žaliavų, ekonomiškai naudingiausia naudoti vietines žaliavas. Viena tokių medžiagų, kurios atsargų gausu Lietuvoje, yra opoka – kreidos periodo uoliena, kurios sudėtyje vyrauja amorfinis silicio dioksidas. Opoka kartu su klintimis, kurių atsargų Lietuvoje taip pat yra gana daug, gali būti sėkmingai panaudota rankinito rišamosios medžiagos gamybai.

Svarbiausia, kad rankinitas yra hidrauliškai neaktyvi medžiaga, kuri kietėja tik CO<sub>2</sub> aplinkoje. Susidaro itin patvari kalcio karbonatų ir silikagelio mikrostruktūra. Kadangi karbonizaciją lemia difuzijos procesai, proceso eiga priklauso nuo daugelio įvairių parametų, tokių kaip CO<sub>2</sub> slėgis, išlaikymo trukmė,

drėgmės kiekis, betono paruošimo ypatumai. Visus juos svarbu išnagrinėti ir tarpusavyje suderinti.

Pagrindinis šio **darbo tikslas** – nustatyti sintezės parametrų įtaką rankinito susidarymo procesui ir mineralinei sudėčiai, ištirti jo kietėjimo CO<sub>2</sub> aplinkoje mechanizmą ir gauto betono savybes.

Norint pasiekti užsibrėžtą darbo tikslą, iškelti tokie **uždaviniai**:

1. Ištirti presavimo slėgio įtaką portlandcemenčio klinkerio žaliavų mišinio degimo temperatūrai, mineralinei sudėčiai ir hidratacijos procesui.
2. Ištirti aukštatemperatūros sintezės sąlygų įtaką kalcio silikatų susidarymo procesui, mineralinei sudėčiai ir struktūros patvarumui, nustatyti optimalias rankinito sintezės sąlygas.
3. Nustatyti karbonizacijos parametrų įtaką iš rankinito rišamosios medžiagos pagaminto betono kietėjimo procesui ir jo eksploatacinėms savybėms.
4. Ištirti rankinito rišamosios medžiagos karbonizacijos proceso kinetiką ir nustatyti reakcijos produktų įtaką sukietėjusio cemento akmens savybėms.
5. Parengti kalcio silikatinės rišamosios medžiagos sintezės ir kietinimo CO<sub>2</sub> aplinkoje technologines gamybos rekomendacijas.

Ginamieji **darbo teiginiai**:

1. Nustatyta, kad rankinito sintezė – tai procesas, turintis daug stadijų ir apimantis tarpinių junginių, daugiausia larnito ir pseudovolastonito, susidarymą. Šie junginiai persikristalizuoja į rankinitą tik 1250–1275 °C temperatūroje.
2. Rankinito rišamosios medžiagos tešlos ir skiedinių karbonizacijos metu gaunami skirtingi reakcijos produktai: tešloje susidaro trys kristalinio CaCO<sub>3</sub> polimorfinės atmainos – kalцитas, vateritas ir aragonitas, o skiediniuose su kvarciniu smėliu – tik kalцитas.
3. Rankinito rišamosios medžiagos karbonizacija apima difuzijos ir reakcijos produktų apribotas stadijas, kurios lemia kietėjimo proceso eigą ir gaunamo betono eksploatacines savybes.

### **Darbo mokslinis naujumas**

Presuojant portlandcemenčio klinkerio žaliavų mišinį, laisvo kalcio oksido kiekis klinkeryje po degimo 1400 °C temperatūroje sumažėja ~30 %, o išsiskyrusios šilumos kiekis padidėja 2,5 % ir taip išauga klinkerio reaktyvumas.

Rankinito rišamosios medžiagos ir jos mišinių su smėliu karbonizacijos metu gaunamos skirtingos kalcio karbonato polimorfinės atmainos: vieninėje sistemoje susidaro kalцитas, vateritas ir aragonitas, o kompleksinėse sistemose – tik kalцитas.

## **Praktinė darbo vertė**

Vietinės gamtinės žaliavos – Stoniškių–Žemaitkiemio telkinio opoka ir Karpėnų karjero klintis – yra tinkamos kalcio silikatų sintezei: rankinitas susidaro 1250 °C temperatūroje, 200 °C žemesnėje nei įprastinio portlandcemenčio klinkerio susidarymas. Be to, rankinito rišamosios medžiagos gamybai reikia apie 2 kartus mažiau karbonatinių žaliavų ir ~20 % mažiau kuro, dėl to sumažėja CO<sub>2</sub> emisija į aplinką, o išskirtos šiltnamio efektą sukeliančios dujos kietėjimo proceso metu gali būti surišamos į stabilius karbonatus betono struktūroje.

Gauta rišamoji medžiaga atitinka esminius keliamus reikalavimus ir pasižymi reikiamomis fizikinėmis ir cheminėmis bei mechaninėmis savybėmis. Po kietinimo CO<sub>2</sub> ir vandens aplinkoje silikatiniam cemente susidaro kalcio karbonatas, dėl kurio sumažėja gaminio poringumas, padidėja stiprumas, patvarumas ir ilgaamžiškumas.

## **Darbo rezultatų patvirtinimas ir publikavimas**

Disertacijos darbo tema paskelbtos 3 mokslinės publikacijos leidiniuose, įtrauktuose į „Clarivate Analytics Web of Science“ duomenų bazę ir turinčiuose citavimo indeksą. Darbo rezultatai pristatyti 9 tarptautinėse mokslinėse konferencijose.

## **Darbo apimtis**

Disertaciją sudaro įvadas, literatūrinių duomenų analizė, eksperimentinė dalis, tyrimų rezultatai ir jų aptarimas, išvados, 189 literatūros šaltinių sąrašas, mokslinių publikacijų sąrašas. Pagrindiniai rezultatai aptarti 57 puslapiuose, įskaitant 8 lenteles ir 45 paveikslus.

## **Autoriaus ir bendra autorių mokslinis indėlis**

Autorė ištyrė ir apibūdino presavimo slėgio įtaką portlandcemenčio klinkerio žaliavų mišinio mineralinei sudėčiai ir hidratacijai. Taip pat ištyrė rankinito rišamosios medžiagos sintezės procesą ir išanalizavo jos kietėjimo CO<sub>2</sub> aplinkoje procesą. Raimundas Šiaučiūnas konsultavo eksperimento, atlikto Kauno technologijos universitete, eigos ir straipsnių parengimo klausimais. Liudvikas Urbonas konsultavo eksperimento, atlikto Miuncheno technologijos universitete, eigos ir straipsnio parengimo klausimais. Matthiasas Wagner'is teikė naudingos informacijos nagrinėjant rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės duomenis ir prisidėjo prie straipsnio rengimo.

## 2. EKSPERIMENTINĖ DALIS

### 2.1. Darbe naudotos medžiagos

1. Portlandcemenčio **klinkerio žaliavų mišinys** (AB „Akmenės cementas“, Lietuva). Sudėtis pateikta 1 lentelėje.
2. **Molis** – Nikiforovo telkinys (Ukraina). Sudėtis pateikta 1 lentelėje.
3. **Opoka** – Stoniškių–Žemaitkiemio telkinys (Lietuva). Džiovinta 24 val.  $100\pm 5$  °C, malta rutuliniame malūne 2 val.; S = 755 m<sup>2</sup>/kg. Sudėtis pateikta 2 lentelėje.
4. **Klintis** – „Naujasis kalcitas“ (Lietuva). Džiovinta 24 val.  $100\pm 5$  °C, malta rutuliniame malūne 2 val., degta 1000 °C 2 val.; S = 550 m<sup>2</sup>/kg. Sudėtis pateikta 2 lentelėje.
5. CEN standartinis **smėlis** EN 196-1 (Vokietija).
6. **Portlandcementis** CEM I 42,5 R (Lietuva).
7. 3 % **NaCl** tirpalas.

1 lentelė. Žaliavų sudėtis, %

	CaO	SiO <sub>2</sub>	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Klinkerio žaliavų mišinys	42,04	12,47	2,87	2,30	3,38
Molis	1,06	58,5	1,08	7,16	20,8
	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Kita	Kaitmenys
Klinkerio žaliavų mišinys	0,80	0,09	0,40	-	35,65
Molis	2,39	0,72	0,11	1,66	6,53

2 lentelė. Žaliavų sudėtis, %

	CaO	SiO <sub>2</sub>	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>
Opoka	34,1	42,8	0,35	1,54	1,73	0,59
Klintis	49,2	3,27	3,31	1,08	0,93	0,38
	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TiO <sub>2</sub>	Kita	Kaitmenys	CaO/SiO <sub>2</sub>
Opoka	0,55	0,14	0,12	0,18	17,9	0,79
Klintis	0,37	0,044	0,056	0,16	41,2	15,05

### 2.2. Bandinių paruošimas ir tyrimo metodika

Nikiforovo molio priedas (1,66 %) buvo naudojamas klinkerio prisotinimo koeficientui  $K_p = 0,93$  pasiekti. Žaliavų mišinys buvo maišytas 2 val. 49 aps./min greičiu homogenizatoriuje „Turbula Type T2F“ („Glen Mills Inc.“, JAV). Homogeniškas mišinys vėliau 10 g porcijomis buvo presuojamas hidrauliniu rankiniu presu MP15 („Across International LLC“) esant 4–20 MPa slėgiui. Siekiama gauti ~4 mm aukščio ir 40 mm skersmens granules, kurios kartu su nepresuotų miltelių bandiniu buvo degamos 20–60 min. laboratorinėje krosnyje „Nabertherm LHT 08/16“ (Vokietija) 1300–1450 °C temperatūroje. Degti

bandiniai atvėsinti kambario temperatūroje, sumalti vibraciniame diskiniame malūne „Pulverisette 9“ („Fritsch“, Vokietija) ir persijoti per 80 µm sietą.

Rankinito iššamosios medžiagos sintezei atlikti pagamintas žaliavų mišinys, kuris atitiko CaO/SiO<sub>2</sub> molinį santykį, lygų 1,5. Mišinys buvo homogenizuotas, sudrėkintas ir suformuotas į ~15–20 mm granules, kurios buvo išdžiovintos 100±5 °C temperatūroje 24 val. ir degamos 900–1300 °C temperatūroje 60 min. Degtos granulės susmulkintos ir persijos per 80 µm sietą.

Žaliavų **savitasis paviršiaus plotas** nustatytas dalelių analizatoriumi „CILAS LD 1090“ (Prancūzija).

Bandinių **tankis** nustatytas piknometru „AccuPyc 1330 V2.02“ („Micromeritics“, JAV).

**Laisvo CaO kiekis** nustatytas pagal ASTM C114–11b standartą.

Karbonizacijai atlikti **bandiniai formuoti ir gniuždyti** pagal EN 196-1 ir EN 12390-6 standartus, naudojant universalią bandymų mašiną FORM+TEST MEGA 10-400-50 (Vokietija).

Karbonizacijos procesas vykdytas „Parr Instruments“ (JAV) autoklave (modelis 4555). Autoklave oras, pripildytas CO<sub>2</sub> dujų iki 2 bar, kurios iškart išleistos iki atmosferinio slėgio, buvo pašalintas pirmiausia. Eksperimento metu reaktorių buvo pildomas CO<sub>2</sub> dujomis 2,5 bar/min greičiu iki reikiamos vertės, atlikus eksperimentą dujos buvo išleidžiamos panašiu greičiu.

Hidratacijos metu išsiskyrusios šilumos kiekis matuotas **mikrokolorimetru** TAM Air III („TA Instruments“).

Žaliavų mineralinė sudėtis nagrinėta **rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės** metodu „D8 Advance“ difraktometru („Bruker AXS“, Vokietija). „Rietveld“ analizei atlikti bandiniai turėjo 10 % ZnO priedą ir buvo susmulkinti iki <32 µm.

Žaliavų sudėtis nustatyta **rentgeno spinduliuotės fluorescencine analize** „Bruker X-ray S8 Tiger WD“ (Vokietija) spektrometru.

**Vienalaikė terminė analizė** atlikta dviem aparatais: „Linseis STA PT 1000“ (Vokietija) ir „Netzsch STA 449F3“ (Vokietija).

**FT-IR spektrinė analizė** atlikta „PerkinElmer FT-IR System Spectrum X“ (JAV) spektrometru.

**Skenuojamoji elektroninė mikroskopija** atlikta JSM-7600F, („JEOL Co.“, Japonija) mikroskopu, kartu atlikta elektronų dispersinė analizė („Inca Energy 350“, „Oxford Instruments“, „Silicon Drift type detector X-Max20“).

**Gyvsidabrio porometrija** atlikta „AutoPore III“, („Micromeritics“, JAV).

Didelės raiškos **kompiuterinė tomografija** atlikta „RayScan 250 E“ instrumentu naudojant „Fei Avizo Inspect“ („VGStudio MAX“) programinę įrangą.

**Bendrasis vandens įgėris ir atsparumas šalčiui** nustatytas pagal EN 1338:2003+AC:2006 standartą.

**Lazerinė abliacija su induktyviai susieta plazmos masių spektrometrija** atlikta ESI NWR 213 („ESI New Wave Research“, JAV) lazeriu ir NexION 300D („PerkinElmer, JAV) spektrometru.

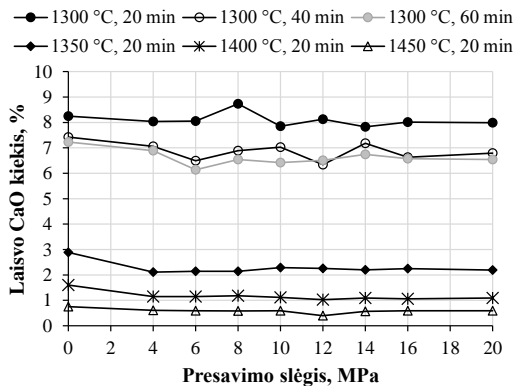
<sup>29</sup>Si branduolių magnetinis rezonansas atliktas „Bruker Advance 300“ spektrometru.

**Cheminė bandinių sudėtis** nustatyta išdegus bandinius 1000 °C temperatūroje platinos tigluose ir ištirpinus 1 M azoto rūgštyje. Praskiestas (iki 100 ml) ultrašvari vandeniu bandinys analizuotas induktyviai susietos plazmos optinės emisijos spektrometru (ICP-OES, „Jobin Yvon Ultima II“).

### 3. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

#### 3.1. Presavimo slėgio įtaka klinkerio mineralų susidarymo reakcijoms ir išsiskyrusios šilumos kiekiui

Išdegus presuotas žaliavų mišinio granules 1300–1450 °C temperatūroje 20–60 min, buvo atlikti laisvo CaO kiekio matavimai, RSDA ir mikrokolorimetriniai tyrimai. Nustatyta, kad laisvo CaO kiekis nepresuotuose bandiniuose, degtuose 1300 °C temperatūroje 20–60 min, buvo apie 7–8 %, o po presavimo sumažėjo iki 6,5–8 % (1 pav.). Degant bandinius aukštesnėje temperatūroje, laisvo CaO kiekis nepresuotuose bandiniuose buvo apie 3, 1,5 ir 1 %, o po presavimo sumažėjo iki 2,5, 1 ir 0,9 %, atitinkamai išdegus 1350, 1400 ir 1450 °C temperatūroje 20 min (1 pav.).

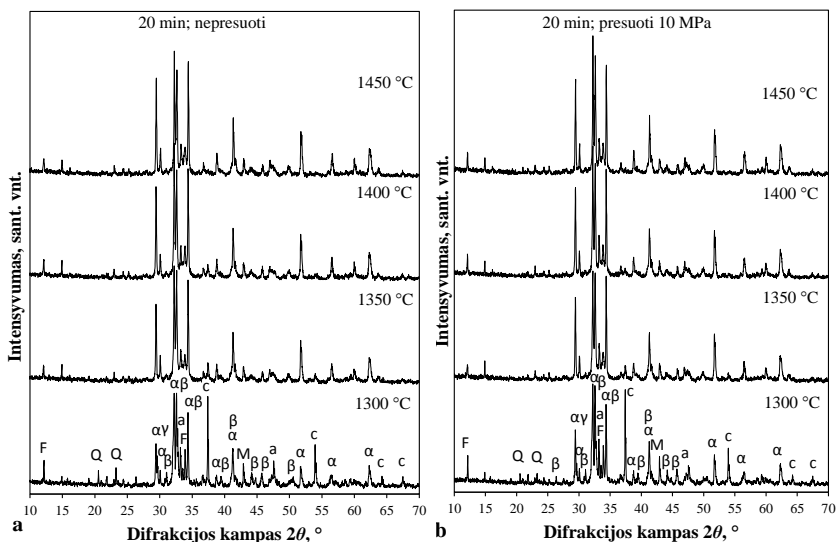


**1 pav.** Presavimo slėgio, temperatūros ir degimo trukmės įtaka laisvo CaO kiekiui degtuose bandiniuose

Atlikus degtų bandinių RSDA analizę, matyti, kad, priešingai nei degimo temperatūra, presavimo slėgis didelės įtakos bandinių mineralinei sudėčiai neturėjo (2 pav.). Tai parodė ir atlikta „Rietveld“ analizė, kurios metu nustatyta, kad, keliant temperatūrą nuo 1300 iki 1450 °C, pagrindinio klinkerio mineralo



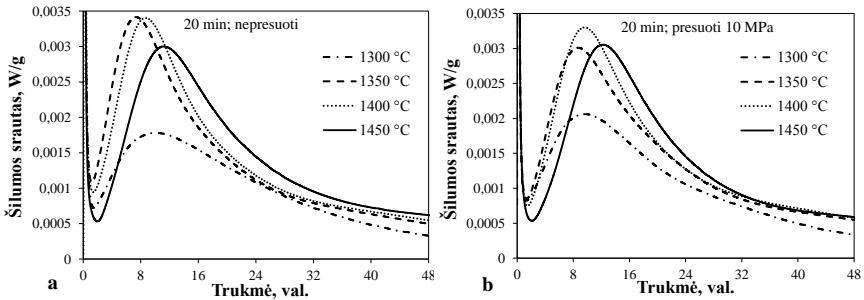
alito kiekis nepresuotuose bandiniuose išauga nuo 29,28 iki 59,40 %, o presuotuose 10 MPa – nuo 33,44 iki 59,68 %. Didžiausią įtaką mineralinei sudėčiai presavimas turėjo degant žemiausioje, 1300 °C, temperatūroje.



**2 pav.** Nepresuotų (a) ir presuotų (b) bandinių, degtų 1300–1450 °C temperatūroje 20 min, RSDA kreivės. Žymenys: Q – SiO<sub>2</sub>, c – CaO, M – MgO, a – C<sub>3</sub>A, F – C<sub>4</sub>AF, α – C<sub>3</sub>S, β – β-C<sub>2</sub>S, γ – γ-C<sub>2</sub>S

Atlikus degtų bandinių mikrokalorimetrijos tyrimus, nustatyta, kad mažiausią išsiskyrusį šilumos kiekį turėjo bandiniai, degti 1300 °C temperatūroje, o didžiausią – bandiniai, degti 1400 °C temperatūroje (3 pav.), tiek nepresuotuose, tiek presuotuose bandiniuose. Supresuotuose bandiniuose, degtuose 1300 °C temperatūroje, išsiskyrusios šilumos kiekis padidėjo 14 %, tačiau didžiausias išsiskyrusios šilumos kiekis, nustatytas bandiniuose, degtuose 1400 °C temperatūroje, po presavimo padidėjo tik 2 %.

Galima daryti išvadą, kad presavimas nedideliu slėgiu turi teigiamos įtakos tiek klinkerio mineralų susidarymo reakcijoms ir laisvo CaO kiekiui, tiek hidratacijos procesui. Presuojant klinkerio žaliavų mišinį, degimo temperatūrą būtų galima sumažinti bent 50 °C. Taip sumažėtų energijos sąnaudos bei išmetamųjų dujų kiekis ir būtų išlaikytos reikiamos klinkerio savybės.

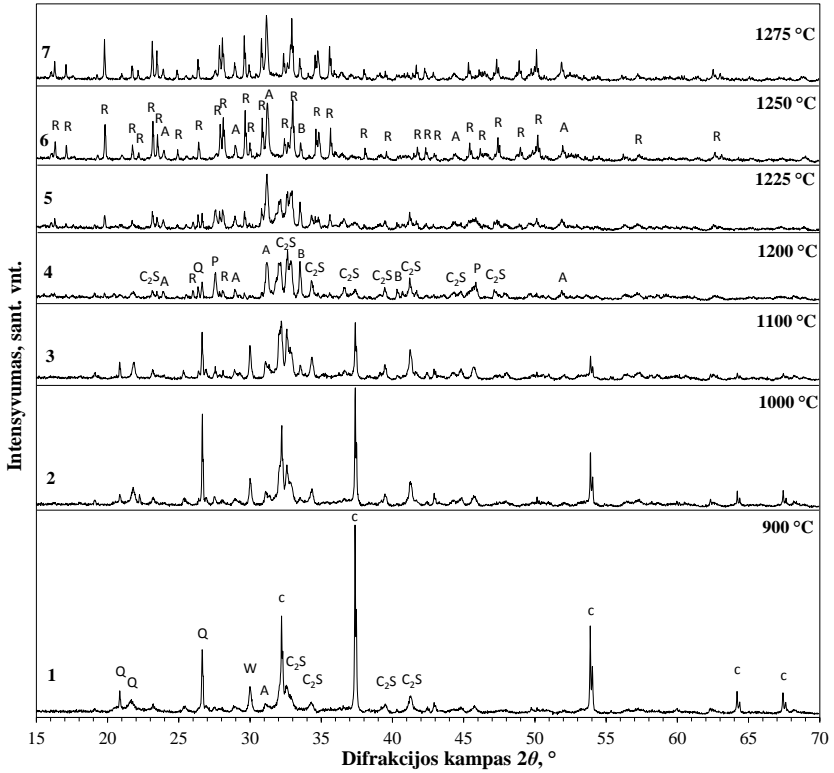


**3 pav.** Nepresuotų (a) ir presuotų (b) bandinių, degtų 1300–1450 °C temperatūroje 20 min, mikrokalorimetrijos kreivės

### 3.2. Rankinito rišamosios medžiagos sintezė

Rankinito rišamoji medžiaga buvo sintetinama iš opokos ir klinties mišinio, kurio molinis santykis  $\text{CaO/SiO}_2 = 1,5$ ; granuliuotas mišinys buvo degtas 900–1300 °C vieną valandą. Atlikus degtų bandinių RSDA analizę (4 pav.), matyti, kad, degant palyginti žemoje temperatūroje (900–1100 °C), sudėtyje vyrauja nesureagavę  $\text{CaO}$  ir  $\text{SiO}_2$ , tačiau jau yra susidarę nedideli volastonito ( $\text{CaSiO}_3$ ) ir larnito ( $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ) kiekiai. Keliant temperatūrą iki 1200–1225 °C, sudėtyje vyrauja tik kietafazių reakcijų produktai – volastonitas ir larnitas, taip pat susidaro nauji junginiai –  $\text{Ca}$ ,  $\text{Mg}$  silikatai akermanitas ( $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ ) ir bredigitas ( $\text{Ca}_7\text{Mg}(\text{SiO}_4)_4$ ). Pakėlus degimo temperatūrą iki 1250–1275 °C, volastonitas ir larnitas visiškai persikristalizuoja į rankinitą. Toliau keliant temperatūrą iki 1300 °C, bandiniai pradeda lydintis, todėl galima teigti, kad aukštesnė temperatūra nėra tinkama rankinito sintezei. Degant bandinius vykstančių reakcijų eiga taip pat patvirtinama termodinaminiais skaičiavimais.

Siekiant optimizuoti rankinito sintezės procesą, bandinių degimo procesas buvo vykdytas sumažinus išlaikymo aukščiausioje temperatūroje trukmę nuo 60 iki 15 min. Nustatyta, kad optimalios sąlygos rankinito rišamosios medžiagos sintezei – 1250 °C temperatūra ir 45 min išlaikymo trukmė. Degant bandinius tokiomis sąlygomis, gautoje medžiagoje vyrauja rankinitas, taip pat susidaro nedideli akermanito, bredigito ir pseudovolastonito kiekiai. Remiantis literatūros duomenimis, šios priemonės neturėtų daryti neigiamos įtakos rišamosios medžiagos savybėms ir karbonizacijos procesui, nes kalcio ir magnio silikatai nedalyvauja karbonizacijos reakcijose, o pseudovolastonitas turėtų karbonizuotis panašiai kaip ir rankinitas.

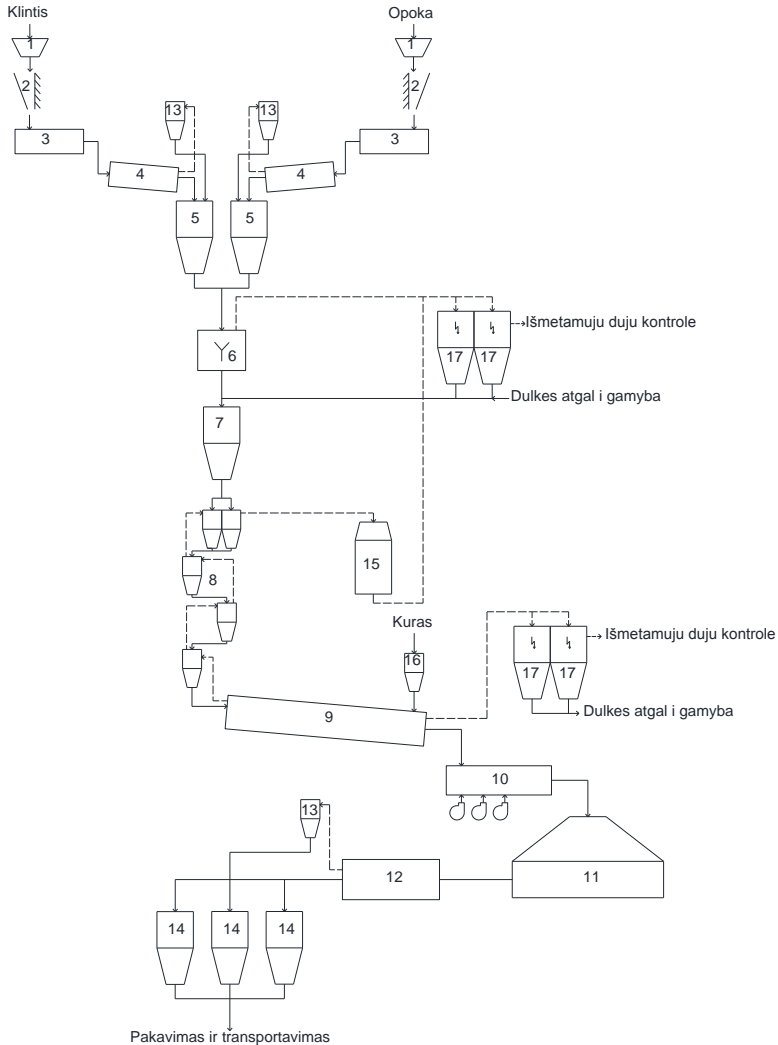


**4 pav.** Aukštatemperatūres sintezės produktų RSDA kreivės bandiniams degant 900–1275 °C temperatūroje 60 min. Žymenys: Q – kvarcas, W – volastonitas, P – pseudovolastonitas, A – akermanitas, B – bredigitas, R – rankinitas, C<sub>2</sub>S – larnitas, c – kalcio oksidas

### **3.3. Rankinito rišamosios medžiagos gamybos technologinės rekomendacijos**

Atlikti tyrimai leidžia rekomenduoti rankinito rišamosios medžiagos gamybos technologinę liniją, kuri pateikta 5 paveiksle. Pagal gautus rezultatus rankinito rišamoji medžiaga gaunama aukštatemperatūros sintezės metu iš stechiometrinio opokos ir klinties žaliavų mišinio, kai  $C/S = 1,5$ , o sintezė vykdoma  $1250\text{ }^{\circ}\text{C}$  temperatūroje 45 min.

Pagal rekomenduojamą gamybos technologinę schemą, pradinės žaliavos – opoka ir klintis – vežamos iš karjerų ir apdorojamos mechaniškai ir termiškai. Žaliavos sutrupinamos žiauniniais trupintuvais, malamos rutuliniuose malūnuose ir džiovinamos sukamosiose džiovyklose  $100\pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$  temperatūroje 2 val. Vėliau pasvertas ir suduotas žaliavų mišinys homogenizuojamas maišyklėje ir per tarpinį bunkerį perduodamas į pašildymo įrenginius, o vėliau – į sukamąją krosnį, kur yra degamas  $1250\text{ }^{\circ}\text{C}$  temperatūroje 45 min. Gauta granuluota rišamoji medžiaga aušinama ir per tarpinį silosą perduodama į rutulinį malūną, iš kurio tiekama į sandėliavimo silosus, kol bus pakuojama ir transportuojama. Gauta rankinito rišamoji medžiaga gali būti naudojama įvairios formuotos ir  $\text{CO}_2$  aplinkoje kietintos betono produkcijos gamyboje.

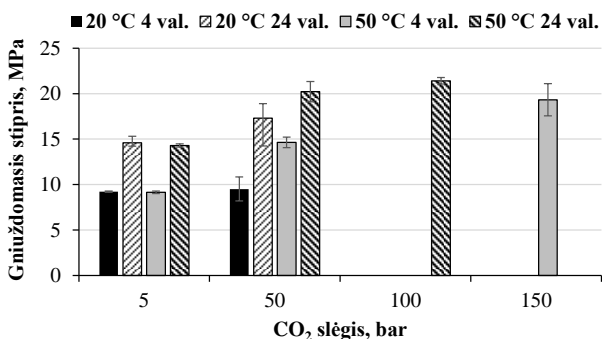


**5 pav.** Principinė rankinito rišamosios medžiagos gamybos technologinė schema. Išsines linija vaizduoja kietų medžiagų srautą, punktyrinė – dujų. 1 – priėmimo bunkeriai, 2 – žiauniniai trupintuvai, 3 – rutuliniai malūnai, 4 – džiovyklos, 5 – žaliavų silosai, 6 – maišyklė, 7 – tarpinis bunkeris, 8 – pašildymo įrenginiai, 9 – sukamoji krosnis, 10 – grotelinis aušintuvas, 11 – rišamosios medžiagos silosai, 12 – rišamosios medžiagos rutulinis malūnas, 13 – ciklonai, 14 – galutinio produkto silosai, 15 – aušinimo bokštas 16 – kuro bunkeris, 17 – elektriniai dulkių šalinimo įrenginiai

### 3.4. Rankinito rišamosios medžiagos karbonizacija virškritiniu CO<sub>2</sub>

Iš gautos rankinito rišamosios medžiagos ir smėlio mišinio suformuoti bandiniai buvo kietinti CO<sub>2</sub> aplinkoje naudojant dujinį (5 ir 50 bar) ir virškritinį (100 ir 150 bar) CO<sub>2</sub> 20 ir 50 °C temperatūroje.

Atlikus bandinių kietinimą CO<sub>2</sub> aplinkoje, nustatyta, kad stipriausi buvo bandiniai, kietinti 24 val. 50 °C temperatūroje esant 100 bar slėgiui, taigi bandinių stiprumas viršijo 20 MPa (6 pav.). Kietinant bandinius virškritiniu CO<sub>2</sub>, bandiniai pasiekė panašų stiprumą kaip ir kietinti dujiniu CO<sub>2</sub>, o virškritiniu CO<sub>2</sub> kietintų bandinių karbonizacijos laipsnis (3 lentelė) buvo netgi mažesnis nei kietintų dujiniu CO<sub>2</sub>. Dėl šios priežasties galima teigti, kad karbonizacija virškritinėmis sąlygomis yra nepraktiška ir ekonomiškai nenaudinga.



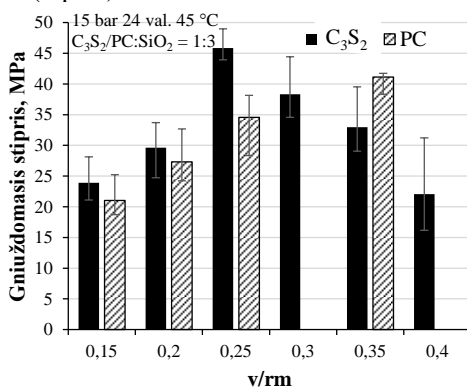
**6 pav.** Rankinito rišamosios medžiagos ir smėlio mišinio bandinių gniuždomojo stiprio priklausomybė nuo kietinimo sąlygų, kai vandens / rišamosios medžiagos santykis v/rm = 0,35

**3 lentelė.** Karbonizuotų rankinito rišamosios medžiagos bandinių masės nuostoliai ir karbonizacijos laipsnis

%	Masės nuostoliai				Karbonizacijos laipsnis			
	20 °C		50 °C		20 °C		50 °C	
	4 val.	24 val.	4 val.	24 val.	4 val.	24 h	4 val.	24 val.
5 bar	3,00	12,72	10,72	15,52	7,97	33,80	28,46	41,23
50 bar	10,60	18,02	9,06	16,98	28,15	47,87	24,06	45,11
100 bar	–	–	–	14,83	–	–	–	39,39
150 bar	–	–	12,90	–	–	–	34,26	–

### 3.5. Rankinito rišamosios medžiagos karbonizacijos parametų optimizavimas

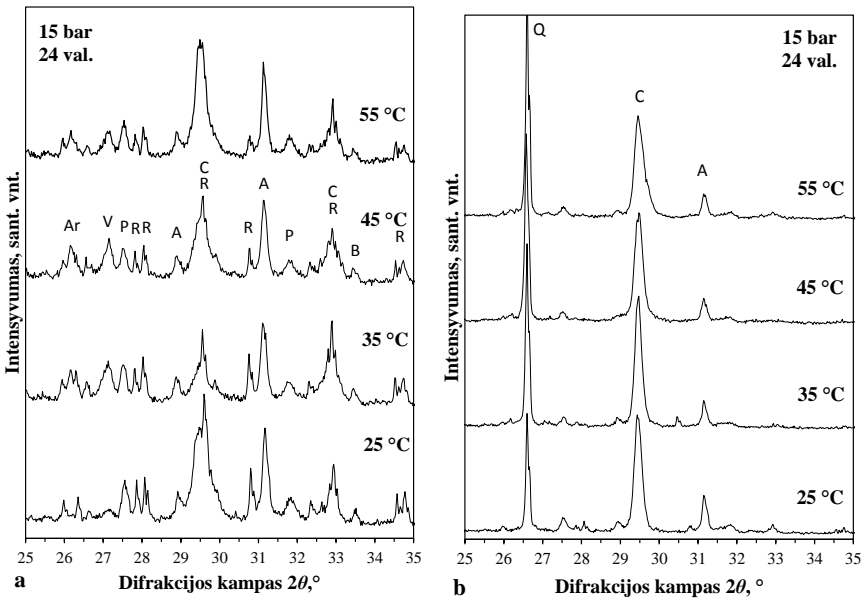
Tęsiant rankinito rišamosios medžiagos karbonizacijos proceso tyrimą, buvo siekta optimizuoti kietinimo CO<sub>2</sub> aplinkoje sąlygas – plačiau įvertinti įvairių parametų įtaką. Nustatyta, kad karbonizacijos proceso parametrai turi didelę įtaką rankinito rišamosios medžiagos kietėjimo procesui. Ištirta ir optimizuota tokių parametų įtaka – CO<sub>2</sub> slėgio, karbonizacijos trukmės, temperatūros, tankinimo, vandens / rišamosios medžiagos (v/rm) ir rišamosios medžiagos / smėlio santykio. Nustatyta, kad stipriausi bandiniai, kietinti 24 val. 45 °C temperatūroje esant 15 bar CO<sub>2</sub> slėgiui, kai vandens / rišamosios medžiagos santykis lygus 0,25, o rišamosios medžiagos / smėlio santykis 1:3. Šiomis sąlygomis kietintų bandinių stipris viršijo 45 MPa (7 pav.).



7 pav. Vandens / rišamosios medžiagos santykio įtaka karbonizuotų rankinito rišamosios medžiagos bandinių stipriui

Atlikus karbonizuotų bandinių RSDA analizę, pirmą kartą pastebėta, kad bandiniai, sudaryti tik iš rišamosios medžiagos bei rišamosios medžiagos ir smėlio mišinio, tomis pačiomis sąlygomis karbonizuojasi nevienodai – susidaro skirtingi reakcijos produktai, t. y. CaCO<sub>3</sub> polimorfinės atmainos. Pastebėta, kad bandiniuose tik iš rišamosios medžiagos susidaro trys kristalinio CaCO<sub>3</sub> polimorfinės atmainos, t. y. kalцитas, vateritas ir aragonitas, o bandiniuose iš rišamosios medžiagos ir smėlio mišinio susidaro tik kalцитas (8 pav.). Šiuos skirtumus lėmė skirtinga bandinių mikrostruktūra ir drėgmės kiekis. Bandiniuose, sudarytuose iš rišamosios medžiagos ir smėlio mišinio, struktūros tankis mažesnis, o rišamosios medžiagos dalelės smėlio dalelių paviršių dengia gerokai mažesniu sluoksniu. Nors bandiniai, sudaryti tiek iš rišamosios medžiagos, tiek rišamosios medžiagos ir smėlio mišinio, buvo ruošiami tokiu pačiu v/k santykiu, tačiau bandiniuose su smėliu rišamai medžiagai tenka daugiau vandens kietėjimo reakcijos metu, nes kvarco (smėlio) dalelės reakcijoje nedalyvauja. Taip pat

daroma prielaida, kad didelę įtaką karbonatų susidarymui gali turėti pats kvarcas, kuris, kaip ir kalcitas, priklauso trigonarinei kristalų formos klasei, todėl lemia šios stabilios  $\text{CaCO}_3$  polimorfinės atmainos formavimąsi.

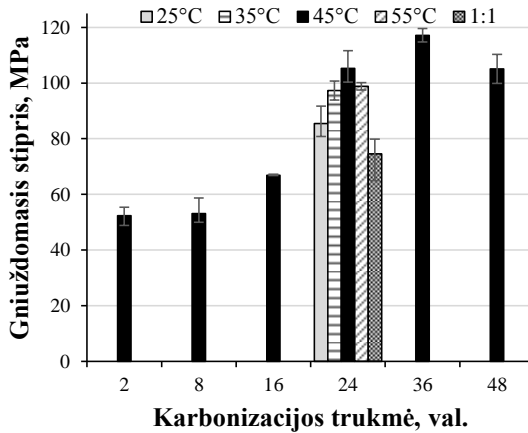


**8 pav.** Karbonizuotų rankinito rišamosios medžiagos tešlos (a) ir mišinių su smėliu (b) RSDA kreivės. Žymenys: R – rankinitas, P – pseudovollastonitas, A – akermanitas, B – bredigitas, C – kalcitas, V – vateritas, Ar – aragonitas, Q – kvarcas

### 3.6. Rankinito rišamosios medžiagos karbonizacijos kinetikos tyrimas

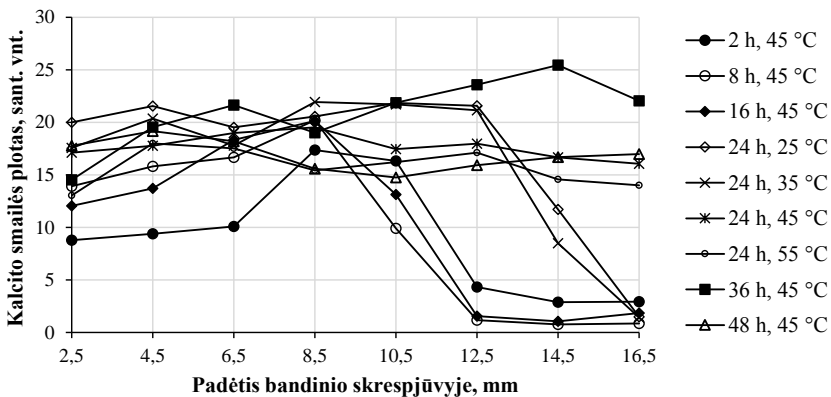
Siekiant nuodugniai ištirti rankinito rišamosios medžiagos karbonizacijos procesą ir jo kinetiką, buvo formuojami ir tiriami bandiniai, sudaryti tik iš rišamosios medžiagos, vandens / rišamosios medžiagos santykis 0,125. Bandiniai kietinti keičiant karbonizacijos trukmę nuo 2 iki 48 val. ir temperatūrą nuo 25 iki 55 °C. Nustatyta, kad stipriausi buvo bandiniai, kietinti 45 °C temperatūroje ilgiau nei 24 val., – daugiau kaip 100 MPa stiprumo bandiniai (9 pav.). Palyginimui buvo suformuoti rišamosios medžiagos ir smėlio mišinio (1:1) bandiniai, kurių, kietinų 24 val. 45 °C temperatūroje esant 15 bar slėgiui, stiprumas buvo apie 70 MPa. Šių bandinių, palyginti su bandiniais, paruoštais tik iš rišamosios medžiagos, stiprumas buvo gerokai mažesnis. Tačiau, palyginti su anksčiau ruoštais bandiniais, kurių rišamosios medžiagos ir smėlio santykis buvo 1:3 (7 pav.), bandiniai, turintys didesnę rišamosios medžiagos kiekį ir kietinti panašiomis sąlygomis, buvo 55 % stipresni.





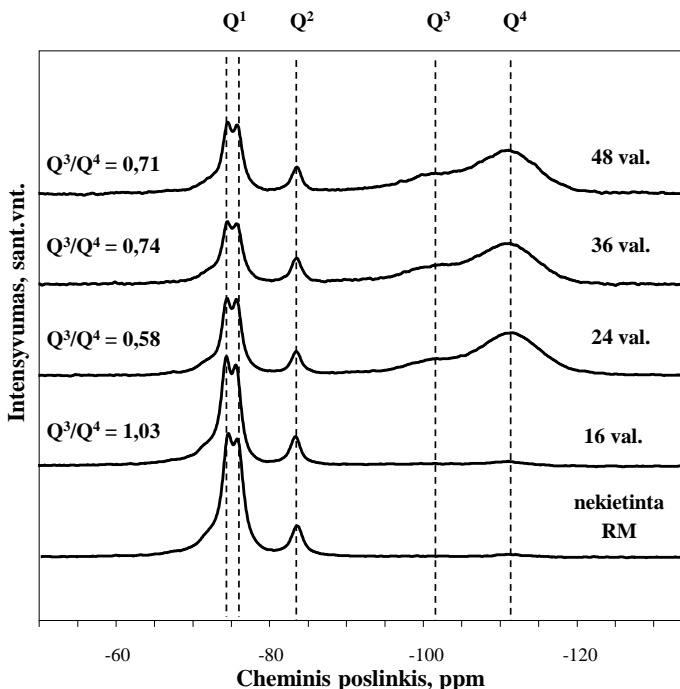
**9 pav.** Karbonizacijos sąlygų įtaka rankinio rišamosios medžiagos bandinių, kietintų esant 15 bar slėgiui, stipriui;  $v/m = 0,125$

Atlikus bandinių mikrostruktūros ir mineralinės sudėties tyrimus, nustatyta, kad bandiniai, kietinti 24 val. ir ilgiau ankštesnėje nei 35 °C temperatūroje, buvo visiškai karbonizuoti, susidarę karbonatai buvo tolygiai pasiskirstę bandinių skerspjūvyje (10 pav.). Šie rezultatai atitinka stiprio gniuždant rezultatus (9 pav.), kurie rodo, kad trumpesnę laiką ar žemesnėje temperatūroje kietintų bandinių stiprumas yra mažesnis.



**10 pav.** Pagrindinės kalcito smailės ( $d = 0,3027 \text{ nm}$ ,  $2\theta = 29,48^\circ$ ) ploto kitimas bandinio skerspjūvyje priklausomai nuo bandinio karbonizacijos sąlygų

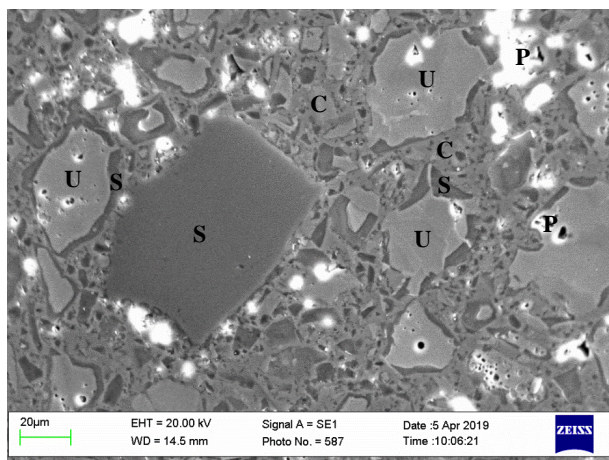
Pastebėta, kad bandinių stiprį lemia ne tik karbonatų susidarymas, bet ir susidariusio silikagelio polimerizacijos laipsnis. Nustatyta, kad, ilginant apdorojimo trukmę iki 24 val., silikagelio polimerizacija padidėja kone dvigubai –  $Q^3/Q^4$  santykis, apibūdinantis silikagelio polimerizaciją, sumažėja (11 pav.).



**11 pav.** Karbonizuotų rankinito rišamosios medžiagos bandinių  $^{29}\text{Si}$  NMR tyrimo rezultatai ir silikagelio polimerizacijos laipsnio priklausomybė nuo apdorojimo trukmės

Atlikus bandinių cheminę ir SEM analizę, pastebėta, kad nors bandiniai ir buvo visiškai karbonizuoti, tačiau tik pusė visos rišamosios medžiagos buvo iš tiesų sureagavusi (12 pav.). Dėl to priimta prielaida, kad reakcijos produktų, pasiekusių tam tikrą sluoksnį aplink rišamosios medžiagos dalelę, tolesnė karbonizacija yra nebegalima, nes  $\text{CO}_2$  nebegali difunduoti per pernelyg tankų susidariusių reakcijos produktų sluoksnį. Nustatyta, kad rišamosios medžiagos dalelių sluoksnis bandinio mikrostruktūroje lemia karbonizacijos eigą ir jos laipsnį. Dėl šios priežasties rišamosios medžiagos ir smėlio mišiniai karbonizuojasi lengviau ir greičiau, nes čia rišklio dalelės padengia smėlio daleles plonesniu sluoksniu – sudaro mažesnio tankio mikrostruktūrą, kuri palengvina karbonizacijos eigą. Tačiau nors bandiniuose, pagamintuose tik iš rišamosios

medžiagos, visa karbonizacija ir nepasiekama, tačiau dėl gerokai tankesnės struktūros tokio tipo bandinių mechaninis stiprumas gerokai didesnis.



**12 pav.** Karbonizuoto (24 val., 25 °C) rankinito rišamosios medžiagos bandinio SEM nuotrauka. Žymenys: *U* – nevisiškai sureagavusi rišamosios medžiagos dalelė, *S* – silikagelis, *C* – kalcio karbonatas, *P* – poros

#### 4. IŠVADOS

1. Presuojant portlandcemenčio žaliavų mišinį, klinkerio degimo temperatūrą galima sumažinti nuo 1450 iki 1400 °C. Presavimas teigiamai veikia klinkerio mineralų susidarymo ir hidratacijos reakcijas, nes 1400 °C temperatūroje išdegtame produkte laisvo CaO kiekis presuotuose bandiniuose sumažėja nuo 1,6 iki 1,1 %, o susidariusio alito kiekis ir išsiskyrusios šilumos kiekis padidėja ~2,5 %.
2. Rankinito rišamosios medžiagos iš vietinių žaliavų – opokos ir klinties – optimalios sintezės sąlygos: mišinio molinis santykis  $\text{CaO/SiO}_2 = 1,5$ , izoterminio apdorojimo temperatūra 1250 °C, trukmė 45 min. Gauto produkto sudėtyje vyrauja rankinitas, turintis nedidelį pseudovolastonito, akermanito ir bredigito priemaišų kiekį.
3. Iš rankinito rišamosios medžiagos mišinių su smėliu galima gaminti ~45 MPa gniuždomojo stiprio betoną, kietinant tokiomis sąlygomis: 24 val. 45 °C esant 15 bar CO<sub>2</sub> slėgiui, kai rišklio / smėlio = 1:3, vandens / rišklio = 0,25 presuojant 12,5 MPa slėgiu.
4. Nustatyta, kad rankinito rišamosios medžiagos tešlos ir jos mišinių su smėliu karbonizacijos metu susidaro skirtingi reakcijos produktai. Vienintelė kristalinė CaCO<sub>3</sub> polimorfinė atmaina mišiniuose su smėliu yra kalцитas, o tešloje susidaro trys polimorfinės atmainos, t. y. kalцитas, vateritas ir aragonitas. Šiuos skirtumus lemia kvarcas ir itin skirtinga bandinių mikrostruktūra ir drėgmės kiekis.
5. Bandiniai, sudaryti tik iš rišamosios medžiagos, pasižymėjo itin didelėmis stiprumo vertėmis, viršijančiomis 100 MPa. Tai lėmė reakcijos produktų – kalcito ir silikagelio – susidarymas. Nustatyta, kad didesnis kalcito kiekis ir didesnio polimerizacijos laipsnio silikagelis lemia didesnę bandinių stiprumą.
6. Bandinių karbonizacijos laipsnis priklauso nuo rišamosios medžiagos sluoksnio mikrostruktūroje. Tik apie 40 % rišamosios medžiagos dalelių turi karbonizuotis, kad tešlos bandinys pasiektų maksimalų karbonizacijos laipsnį. Tai paaiškinama tuo, kad karbonizacijos metu ant rišklio dalelės susidaręs tankus reakcijos produktų sluoksnis trukdo tolesnei CO<sub>2</sub> difuzijai.
7. Nustatyta, kad rankinito rišamoji medžiaga yra tinkamas alternatyvusis labai stiprus cementas itin patvariam karbonizuotam betonui gaminti. Izoliuojant CO<sub>2</sub> betono struktūroje stabilių karbonatų pavidalu, galima sumažinti emisiją.

## **MOKSLINIŲ PUBLIKACIJŲ DISERTACIJOS TEMA SĄRAŠAS**

### **Straipsniai Mokslinės informacijos instituto (ISI) pagrindinio sąrašo leidiniuose**

1. Šmigelskytė, Agnė; Šiaučiūnas, Raimundas. Parameter influence on the rankinite binder paste and mortar accelerated carbonation curing // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. ISSN 1388-6150. eISSN 1588-2926. 2019, DOI 10.1007/s10973-019-08590-1.
2. Šmigelskytė, Agnė; Šiaučiūnas, Raimundas; Wagner, Matthias; Urbonas, Liudvikas. Synthesis of rankinite from natural Ca-Si rocks and its hardening in CO<sub>2</sub> atmosphere // Revista Romana de materiale – Romanian journal of materials. Bucurest: ISSN 1583-3186. eISSN 2457-502X. 2019, vol. 49, iss. 1, p. 111–119.
3. Šmigelskytė, Agnė; Šiaučiūnas, Raimundas. Influence of raw meal compaction pressure on OPC clinker mineral composition and heat flow // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. ISSN 1388-6150. eISSN 1588-2926. 2018, Vol. 131, iss. 1, p. 513–519.

### **Straipsniai konferencijų pranešimų medžiagoje**

1. Šiaučiūnas R.; Šmigelskytė A. Carbonation parameter influence on rankinite hardening process // 15th international congress on the chemistry of cement: Prague, Czech Republic, September 16-20, 2019: papers and posters proceedings. Prague : CONFEA. ISSN 2523-935X. 2019.

### **Publikacijos konferencijų pranešimų medžiagoje**

1. Šmigelskytė, A.; Takulinskas, Ž.; Skirbutas, J. Influence of raw meal composition on sintering and carbonation of calcium silicates // Chemistry and chemical technology: Lithuanian chemists conference, 2019 May 16, Lithuanian Academy of Sciences, Vilnius: conference book. Vilnius: Vilnius University, 2019. eISBN 9786090701676. p. 119.
2. Šiaučiūnas, Raimundas; Šmigelskytė, Agnė. Thermal gravimetric studies of rankinite binder carbonation process // 12th European symposium on thermal analysis and calorimetry, 27–30 August 2018, Brasov, Romania / editors: Andrei Rotaru, Crisan Popescu. Greifswald: Academica, 2018, PS1.051. ISBN 9783940237507. p. 235.
3. Šmigelskytė, Agnė; Šiaučiūnas, Raimundas. Accelerated carbonation curing of rankinite binder and OPC // 38th Cement and concrete science

- conference: 10th & 11th September 2018, Coventry University, UK. Coventry: Coventry University, 2018, art. no. 06. ISBN 9781846000881. p. 25.
4. Šmigelskytė, Agnė; Šiaučiūnas, Raimundas. Temperature influence on rankinite carbonation hardening process // BaltSilica 2018: book of abstracts of the 8th international conference on silicate materials, May 30–June 1, 2018, Riga, Latvia / organized by: Riga Technical University, Kaunas University of Technology, Adam Mickiewicz University in Poznan. Riga: RTU Publishing House. ISSN 2243-6057. 2018, O2, p. 25.
  5. Šmigelskytė, Agnė; Šiaučiūnas, Raimundas. Investigation of rankinite activation and hardening in CO<sub>2</sub> atmosphere // Chemistry and chemical technology 2017: proceedings of the international conference, April 28th, 2017, Kaunas. Kaunas: Kauno technologijos universitetas. ISSN 2538-7359. 2017, p. 85.
  6. Šmigelskytė, Agnė; Šiaučiūnas, Raimundas. Influence of forming pressure on the hydration of clinker minerals // BaltSilica 2016: book of abstracts of the 7th Baltic conference on silicate materials, 26–27 May 2016, Kaunas, Lithuania / Kaunas University of Technology, Riga Technical University, Adam Mickiewicz University in Poznan. Kaunas: Kauno technologijos universitetas. ISSN 2243-6057. 2016, p. 35.
  7. Šmigelskytė, Agnė; Šiaučiūnas, Raimundas. Influence of forming pressure on the synthesis of clinker minerals // Chemistry and chemical technology: international conference of Lithuanian Society of Chemistry: Lithuanian Academy of Science, Vilnius, Lithuania, April 28-29, 2016: book of abstracts / Fizinių ir technologijos mokslų centras, Vilniaus universitetas, Lietuvos mokslų akademija, Kauno technologijos universitetas. 2016. ISBN 9786099551135. p. 220.
  8. Šmigelskytė, Agnė; Šiaučiūnas, Raimundas. Influence of initial mixture pressing pressure on OPC clinker mineral composition and heat flow // International conference on thermal analysis and calorimetry in Russia (RTAC-2016), 16–23, September, 2016, St. Petersburg, Russia. Vol 1: book of abstracts. St. Petersburg: St. Petersburg Polytechnic University, 2016. ISBN 9785742254478. p. 357–359.

## INFORMACIJA APIE AUTORE

*Vardas, pavardė*

Agnė Šmigelskytė

*Tautybė*

lietuviė

*Gimimo data*

1990 m. spalio 26 d.

*Gimimo vieta*

Kaunas

*Išsilavinimas:*

2009–2013

Studijos Kauno technologijos universitete, Cheminės technologijos fakultete, įgytas chemijos inžinerijos bakalauro laipsnis

2013–2015

Studijos Kauno technologijos universitete, Cheminės technologijos fakultete, įgytas chemijos inžinerijos magistro laipsnis

2015–2019

doktorantūros studijos Kauno technologijos universitete, Cheminės technologijos fakultete

*Kontaktai:*

el. paštas agne.smigelskyte@ktu.lt

## SUMMARY

### Relevance of the work

Concrete is the second largest commodity after water consumed annually by the population of Earth. Due to such vast demand for building materials, cement industry is responsible for about 5–7% of the global anthropogenic greenhouse gas emissions, as, in the course of production of one tonne of cement, an almost equal amount of CO<sub>2</sub> is emitted into the atmosphere. Accordingly, the scientific community is struggling to find a solution for greenhouse gas mitigation and for reduction of the negative effect caused by the cement production. Even though in the last decades many solutions to alleviate the adverse effect of cement production to the environment have been proposed, recent studies have shown that such strategies as clinker substitutions, alternative fuels and/or improved energy efficiency alone will not be sufficient to meet the target CO<sub>2</sub> reductions. Thus finding alternative cementitious materials with a lower CO<sub>2</sub> footprint than the ordinary cement is one of the major challenges for the building material industry and the scientific community. One of the most promising approaches is the production of low-lime calcium silicate cement (CSC). This type of binding material not only requires lower amounts of limestone but, on top of that, is denoted by a lower production temperature thereby resulting in much lower CO<sub>2</sub> emissions. Moreover, such binders are environmentally amicable not only due to lower CO<sub>2</sub> emissions but also because of the capacity to permanently store CO<sub>2</sub> in the concrete structure in their carbonation hardening process. Implementation of such efficient carbonation technologies can potentially lead to cementitious materials becoming one of the largest global CO<sub>2</sub> sequestration sectors.

Rankinite – Ca<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> – is one of such low lime calcium silicates that can be used as an alternative binder. Since the CaO/SiO<sub>2</sub> ratio of rankinite is almost two times lower than ordinary cement, it requires lower amounts of calcareous raw materials. The fuel and energy requirements for this type of binder are also reduced since the synthesis temperature of rankinite is 200 °C lower than that of cement clinker and it does not require any additional processing, such as rapid cooling, either. Moreover, rankinite can be produced from the same raw materials as cement clinker – therefore, the already operating production plants are also suitable for its production. Thus no major adjustments would be necessary. Since calcium silicates can be synthesized from a broad range of raw materials, it is economically conducive to use local materials. One of such materials, which is abundant in Lithuania, is *opoka* – a silica-calcite sedimentary rock that, together with limestone, whose resources are also readily available in Lithuania, can be used for the production of a rankinite binder.

Most importantly, rankinite is a non-hydraulic material that hardens in the CO<sub>2</sub> atmosphere, which results in a highly durable structure of calcium carbonates and silica gel. Since carbonation is a diffusion limited process, it relies on many



process parameters, such as CO<sub>2</sub> pressure, exposure duration, temperature, moisture content, and properties of the concrete itself, all of which must be taken into account and efficiently combined.

Due to this, **the aim of this work** is to determine the influence of synthesis parameters on the rankinite formation process and mineral composition, to investigate the mechanism of its curing in the CO<sub>2</sub> atmosphere and to determine the properties of the obtained concrete.

**The goals of this work are:**

1. To investigate the influence of applied compaction on the raw material mixture for Portland cement clinker, its calcination temperature, mineral composition, and hydration.
2. To investigate the impact of high temperature synthesis conditions on the calcium silicate formation process, its mineral composition, and structural stability, and to determine the optimum parameters for rankinite synthesis.
3. To determine the influence of the carbonation parameters on the hardening process and performance of rankinite binder concrete.
4. To investigate the rankinite binder carbonation process kinetics and reaction product impact on the properties of hardened cement stone.
5. To prepare recommendations for the production of calcium silicate binder and its curing in the CO<sub>2</sub> atmosphere.

**Statements presented for defense:**

1. Rankinite formation is a multi-stage process including the formation of intermediate compounds, mainly larnite and wollastonite, that recrystallize to rankinite only at 1250–1275 °C.
2. Rankinite binder paste and mortar carbonation results in different reaction products as, in pastes, three polymorphs of crystalline CaCO<sub>3</sub>, including meta-stable vaterite and aragonite, were observed, while mortars only contained calcite.
3. Rankinite binder carbonation includes diffusion and phase boundary limited stages which determine the course of the curing process and the mechanical properties of the obtained carbonated concrete.

**Scientific novelty of the research:**

Compaction of the raw mixture for OPC clinker results in the reduction of CaO<sub>free</sub> in the clinker composition by ~30%, while the heat release during the hydration increases by 2.5% after calcination at 1400 °C thus increasing clinker reactivity.

CaCO<sub>3</sub> formation in the rankinite binder carbonation reactions highly depends on the system composition since calcium carbonate polymorphs obtained

in the single binder and complex mortar systems are different as pastes contained calcite, vaterite, and aragonite, while mortars only contained calcite.

### **Practical significance of the scientific research:**

Locally available materials – Stoniškių-Žemaitkiemio opoka and Karpėnai quarry limestone – are suitable raw materials for calcium silicate synthesis: rankinite formation occurs at 1250 °C, which is 200 °C lower than OPC clinker formation. In addition, the production of rankinite binder requires 2 times less calcareous raw materials and ~20% less fuel, which results in lower CO<sub>2</sub> emissions, while the emitted gas can be sequestered in stable carbonates in the concrete structure during the hardening process.

The obtained binder satisfies the essential requirements with regard to the currently existing state of the art technologies and can be characterized by the required physico-chemical and mechanical properties. After the hardening process in the water and CO<sub>2</sub> environment, silicate cement forms CaCO<sub>3</sub> thus increasing product density and reducing porosity. This results in enhanced durability and strength.

### **Approval and publication of the research results:**

The results of the doctoral dissertation were published in 3 scientific publications included in the *Clarivate Analytics Web of Science* database – two papers were published in the *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, while the third one was published in the *Romanian Journal of Materials/Revista Romana de Materiale*.

The results were presented in 9 scientific international conferences: 15<sup>th</sup> *International Congress on the Chemistry of Cement (ICCC'19)* 2019, Czech Republic, *Chemistry and Chemical Technology 2019*, Lithuania, 12<sup>th</sup> *European Symposium on Thermal Analysis and Calorimetry (ESTAC 2019)* 2019, Romania, 38<sup>th</sup> *Cement and Concrete Science Conference (CCS 2018)* 2018, United Kingdom, *BaltSilica 2018*, Latvia, *Chemistry and Chemical Technology 2017*, Lithuania, *BaltSilica 2016*, Lithuania, *Chemistry and Chemical Technology 2016*, Lithuania, *International Conference on Thermal Analysis and Calorimetry (RTAC-2016)* 2016, Russia.

### **Structure and contents of the dissertation:**

The dissertation consists of introduction, literature review, experimental part, results and discussion, conclusions, a list of references and publications on the dissertation topic. The list of references includes 189 bibliographic sources. The main results are discussed in 56 pages and illustrated in 8 tables and 45 figures.

### **The contribution of the author and co-authors:**

The author investigated and described the influence of the compaction pressure of clinker mineral formation as well as the rankinite binder synthesis

process; the author also examined its carbonation hardening process. Raimundas Šiaučiūnas advised on the progress of the experiment that was carried out at Kaunas University of Technology and on the preparation of the manuscripts. Liudvikas Urbonas advised on the progress of the experiment that was carried out at Technical University of Munich and on the preparation of the manuscript. Matthias Wagner helped with X-ray diffraction analysis results and the preparation of the manuscript as well.

## CONCLUSIONS

1. After compacting the OPC raw meal, clinker calcination temperature could be reduced from 1450 to 1400 °C. Pressing has positive influence on the clinker mineral formation and hydration reactions, since in the samples calcined at 1400 °C, the amount of  $\text{CaO}_{\text{free}}$  after pressing reduced from 1.6 to 1.1 % and the amount of alite and heat released after hydration increased by ~2.5 %.
2. Optimal conditions determined for rankinite binder synthesis, from locally available materials of opoka and limestone, are: initial mixture molar ratio  $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1.5$ , isothermal treatment at 1250 °C for 45 min. The obtained binder is mainly composed of rankinite, with small amounts of additional compounds – pseudowollastonite, akermanite, and bredigite.
3. Concrete with compressive strength of ~45 MPa can be produced from rankinite binder and sand mixtures, while carbonating at the following conditions: 15 bar  $\text{CO}_2$  pressure, 24 h duration, 45 °C,  $w/c = 0.25$ , binder/sand = 1:3, compaction of 12.5 MPa.
4. It was determined that rankinite binder mortars and pastes result in different carbonation reaction products. The only polymorph of crystalline calcium carbonate obtained in the mortars was calcite, while pastes contained three of the polymorphs, i.e. calcite, vaterite, and aragonite. These considerable differences were due to presence of quartz, acting as a buffer for calcite formation, as well as, highly different microstructure and moisture content.
5. Rankinite binder paste samples reached a significantly high compressive strength values, exceeding 100 MPa, as a result of calcium carbonate, especially calcite, formation and silica gel polymerization that leads to denser microstructure and thus higher compressive strength.
6. The degree of carbonation highly depends on the thickness of the binder layer in the sample microstructure. It was found that only ~40 % of the binder particles need to react for the paste sample to reach maximum carbonation degree. This is due to the fact, that at some point of the carbonation process, layer of the reaction products on the surface of the unreacted binder particle becomes so thick, it impedes  $\text{CO}_2$  diffusion and finally suspends further carbonation.

7. It was determined that rankinite binder is a suitable cementitious material for high strength, highly durable carbonated concrete products that opens a great opportunity for CO<sub>2</sub> mitigation by permanent sequestration in the concrete structure in the form of stable carbonates.

UDK 549.6+666.97](043.3)

SL344. 2019-10-30, 1,75 leidyb. apsk. I. Tiražas 50 egz.

Išleido Kauno technologijos universitetas, K. Donelaičio g. 73, 44249 Kaunas  
Spausdino leidyklos „Technologija“ spaustuvė, Studentų g. 54, 51424 Kaunas