



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Belitinio sulfoaluminatinio feritinio cemento sintezė ir hidratacija

Baigiamasis magistro projektas

Dovilė Rubinaitė

Projekto autorė

Lekt. dr. Tadas Dambrauskas

Vadovas

Kaunas, 2020



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Belitinio sulfoaluminatinio feritinio cemento sintezė ir hidratacija

Baigiamasis magistro projektas

Chemijos inžinerija (6211EX020)

Dovilė Rubinitė

Projekto autorė

Lekt. dr. Tadas Dambrauskas

Vadovas

Doc. dr. Irmantas Barauskas

Recenzentas

Kaunas, 2020



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Dovilė Rubinaitė

Belitinio sulfoaluminatinio feritinio cemento sintezė ir hidratacija

Akademinio sąžiningumo deklaracija

Patvirtinu, kad mano, Dovilės Rubinaitės, baigiamasis projektas tema „Belitinio sulfoaluminatinio feritinio cemento sintezė ir hidratacija“ 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

Dekano potvarkis Nr. ST18-F-02-03

2020 m. balandžio mėn. 22 d.

Baigiamojo magistro projekto užduotis

Projekto tema Belitinio sulfoaliuminatinio feritinio cemento sintezė ir hidratacija

Darbo tikslas ir uždaviniai **Tikslas** – nustatyti optimalias belitinio sulfoaliuminatinio feritinio cemento gamybos sąlygas ir jo bandinių hidratacijos ypatumus skirtingose aplinkose.

Uždaviniai:

1. nustatyti degimo temperatūros (1000–1250 °C) įtaką belitinio sulfoaliuminatinio feritinio klinkerio mineraliniai sudėčiai;
2. nustatyti gipso priedo kiekio (0–20 %) įtaką belitinio sulfoaliuminatinio feritinio cemento bandinių hidratacijai;
3. išnagrinėti kietinimo sąlygų įtaką belitinio sulfoaliuminatinio feritinio cemento bandinių savybėms;
4. pasiūlyti belitinio sulfoaliuminatinio feritinio cemento gamybos principinę technologinę schemą.

Reikalavimai ir sąlygos Turi būti visos privalomos baigiamojo projekto sudėtinės dalys kaip nurodyta dekanu 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 Lekt. dr. Tadas Dambrauskas

(vadovo pareigos, vardas, pavardė, parašas)

(data)

Užduotį gavau: Dovilė Rubinaitė
(studento vardas, pavardė)

(parašas, data)

Rubinaitė, Dovilė. Belitinio sulfoaluminatinio feritinio cemento sintezė ir hidratacija. Magistro baigiamasis projektas / vadovas lekt. dr. Tadas Dambrauskas; Kauno technologijos universitetas, Cheminės technologijos fakultetas.

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

Reikšminiai žodžiai: aplinkai draugiški cementai, technogeninės atliekos, larnitas, hidratacija, hidroterminis kietinimas.

Kaunas, 2020 m. 71 p.

Santrauka

Darbe ištirta Lietuvoje susidarančių technogeninių atliekų – silikagelio su fluoro jonais ir granitmilčių, panaudojimo belitinio sulfoaluminatinio feritinio klinkerio sintezėje galimybė, bei gauto cemento hidratacijos mechanizmas ir pagrindinės savybės. Klinkerio sintezėje naudoti dveju sudėčių pradiniai mišiniai su 3,81 % silikageliu (BSFC-1) ir be silikagelio (BSFC-2). Klinkerio sintezė atlikta aukštatemperatūroje krosnyje 1000–1250 °C temperatūros intervale.

Nustatyta, kad 1100–1150 °C temperatūra yra tinkama belitinio sulfoaluminatinio feritinio klinkerio sintezei, nes šiomis sąlygomis pilnai sureaguoja pradinės žaliavos bei susidaro tik šiam cementui būdingi hidrauliškai aktyvūs junginiai. Nustatyta, kad mišinio sudėtis neturi įtakos pagrindinio sintezės produkto – belito kiekiui (~53 %), tačiau turi įtakos kitų produktų stabilumui ir kiekiui.

Ištirta, kad belitinio sulfoaluminatinio feritinio cemento įkrovos sudėtis ir gipso priedo kiekis keičia šio cemento ankstyvosios hidratacijos mechanizmą. Mišiniuose be priedo hidratacijos reakcijos baigiasi po 30 minučių, o štai naudojant optimalų gipso priedo kiekį (BSFC-1 bandiniui – 7,5 %, BSFC-2 bandiniui – 12,5 %) pagrindinė cemento hidratacijos reakcija prasideda po 2–3 valandų, o tai yra pakankamas laiko periodas norint paruošti gaminius iš cemento.

Darbe ištirta kietinimo sąlygų įtaka pagrindinėms bandinių mechaninėms ir fizikinėms-cheminėms savybėms. Kietinamas vandens aplinkoje atliktas pagal modifikuotą standartinę LST EN 196-1 ir LST EN 197-1 metodiką, kai suformuotos standartinės prizmės 24 valandas laikytos formose virš vandens, o po to, išardžius formas, bandiniai perkelti į 20±1 °C temperatūros vandenį, kur atitinkamai išlaikyta 3, 7, 14, 28, 56 ir 90 parų. Nustatyta, kad po 3 hidratacijos parų BSFC-1 bandinių stipris gniuždant siekia ~4,25 MPa, o BSFC-2 – ~6,61 MPa. Ilginant hidratacijos trukmę iki 90 dienų vertės atitinkamai išaugo iki 10,35 MPa ir 10,24 MPa.

Ištirtas belitinio sulfoaluminatinio feritinio skiedinio kietėjimas sočiųjų vandens garų aplinkoje, kai kietinimo temperatūra buvo 90 °C, 100 °C, 125 °C, 150 °C, 175 °C, 200 °C ir 225 °C, o temperatūros kėlimo greitis lygus 25 °C per valandą. Kietinimo trukmė – 6, 12, 24 ir 48 valandos. Nustatyta, kad optimalios kietinimo sąlygos yra 24 h ir 200 °C temperatūra, nes gaminiai pasiekia didžiausią stiprio gniuždant vertę (20,07 MPa), o cemento akmenyje vyksta 11 Å-tobermorito kristalizacija.

Rubinaitė, Dovilė. Synthesis and Hydration of Belite Sulfoaluminate Ferrite Cement. Master's Final Degree Project / supervisor lekt. dr Tadas Dambrauskas.; Faculty of Chemical Technology, Kaunas University of Technology.

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

Keywords: environmentally friendly cements, technogenic waste, larnite, hydration, hydrothermal curing.

Kaunas, 2020. 71 p.

Summary

This work investigates the possibility to use technogenic wastes generated in Lithuania (silica-gel with fluorine ions and granite powder) in the synthesis of belite sulfoaluminate ferrite clinker, also hydration and main properties of the obtained cement. In order to synthesize clinker, two composition of initial mixtures were used: the first with 3.81% of silica-gel (BSFC-1) and the second without silica-gel (BSFC-2). Clinker synthesis was performed in a high-temperature furnace in the temperature range of 1000–1250 °C.

It was determined that the temperature range of 1100–1150 °C is optimal for the synthesis of belite sulfoaluminate ferrite clinker because raw materials fully reacted and only hydraulically active compounds were formed. It was investigated that the composition of the initial mixture does not affect the amount of the main synthesis product – belite (~53%) however, it affects the stability and quantity of other synthesis products.

It has been observed that the initial composition of BSFC and content of gypsum additive changes the mechanism of belite sulfoaluminate ferrite cement hydration. In the mixtures without gypsum additive, the hydration reactions ends after 20 minutes, meanwhile using the optimal amount of gypsum additive (7.5% for the BSFC-1 sample, 12.5% for the BSFC-2 sample) the main hydration reaction starts after 2–3 hours which is a sufficient time period to prepare cement products.

In this work the influence of hardening conditions on BSFC cement mechanical and physico-chemical properties was determined. The curing in an aqueous environment was performed according to the modified standard LST EN 196-1 and LST EN 197-1 methodology when the formed standard prisms were kept in molds above water for 24 hours and then (after disassembly of the molds) the samples were transferred to water at 20 ± 1 °C temperature where samples were maintained for 3, 7, 14, 28, 56, and 90 days. It was obtained that after 3 days of hydration the compressive strength of the BSFC-1 and BSFC-2 samples were equal to 4.25 MPa and 6.61 MPa, respectively. By extending hydration to 90 days, the mentioned values increased to ~10.35 MPa and ~10.24 MPa, respectively.

In addition, the curing of belite sulfoaluminate ferrite mortar in the saturated water vapor at 90 °C, 100 °C, 125 °C, 150 °C, 175 °C and 200 °C temperatures was investigated. The rate of temperature rise was 25 °C per hour, while curing duration was 6, 12, 24 and 48 hours. It was determined that the optimal curing conditions are 24 h and 200 °C temperature, because the concrete products reached the highest value of compressive strength (20,07 MPa) and crystallization of 11Å-tobermorite proceeded in the cement stone.

Turinys

Santrumpų ir terminų sąrašas.....	8
Įvadas	9
1. Literatūros apžvalga	10
1.1. Portlandcemenčio gamybos problematika.....	10
1.2. Alternatyvios rišamosios medžiagos	13
1.3. Belitinis sulfoaluminatinis feritinis cementas.....	15
1.3.1. BSFC cemento cheminė ir mineralinė sudėtis bei gamyba	15
1.3.2. BSFC cemento hidratacija	17
1.4. Pramoninės atliekos ir jų panaudojimo galimybė BSFC cemento sintezei.....	20
2. Tiriamoji dalis	24
2.1. Naudotos medžiagos	24
2.2. Tyrimų metodika.....	27
2.3. Degimo temperatūros įtaka BSFC klinkerio mineraliniai sudėčiai	32
2.4. BSFC cemento ankstyvosios hidratacijos ypatumai	33
2.5. Standartinių cemento bandinių gamyba	39
2.6. BSFC cemento bandinių kietinimas vandens aplinkoje	43
2.7. BSFC cemento bandinių kietinimas sočiųjų vandens garų aplinkoje	48
3. BSFC cemento gamybos ir kietinimo technologinės rekomendacijos	56
4. Darbuotojų sauga ir sveikata.....	59
Išvados	63
Literatūros sąrašas.....	64

Santrumpų ir terminų sąrašas

A – Al_2O_3
ACSA – alitinis kalcio sulfoaluminatinis
AH₃ – $\text{Al}(\text{OH})_3$ (aliuminio hidroksidas)
BCSA – belitinis sulfoaluminatinis cementas
BSFC – belitinis sulfoaluminatinis feritinis cementas
BSFC-1 – BSFC cementas, kai įkrovos paruošimui naudotas silikagelis
BSFC-2 – BSFC cementas, kai įkrovos paruošimui nenaudotas silikagelis
C – CaO
C₁₂A₇ – $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ (majenitas)
C₂AF – $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ (srebrodolskitas)
C₂AS – $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ (gelenitas)
C₃A – $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (trikalčio aluminatas),
C₃AFSH₄ – hidrogranatai
C₃AH₆ – $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (katoitas)
C₄A₃Ŝ – $4\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3$ (jelimitas)
C₄AF – $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ (braunmileritas)
C₄AŜH₁₂ – $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (monosulfatas; AFm fazė)
C₆AFH₁₂ – $\text{Ca}_2\text{Fe}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ (geležies aktinolitas)
C₆AŜ₃H₃₂ – $6\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ (entringitas)
CA – $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (krotitas arba monokalcio aluminatas),
CA₂ – $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ (grositas arba monokalcio dialuminatas),
CAFSH – $\text{Ca}_3\text{AlFe}(\text{SiO}_4)(\text{OH})_8$ (kalcio aliuminio geležies hidrosilikato)
CH – $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (portlanditas),
CSA – kalcio sulfoaluminatinis
CŜH₂ – $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (gipsas)
DSK – diferencinė skenuojanti kalorimetrija
F – Fe_2O_3
H – H_2O (vanduo)
KRSDA – kiekybinė rentgeno spinduliuotės difrakcinė analizė
OPC – portlandcementis
RSDA – rentgeno spinduliuotės difrakcinė analizė
RSFA – rentgeno spinduliuotės fluorescencinė analizė
S – SiO_2
Ŝ – SO_3
SEM – Skenuojamoji elektroninė mikroskopija
TGA – termogravimetrijos analizė
V/K – vandens ir kietų medžiagų santykis
VTA – vienalaikė terminė analizė
 $\alpha\text{-C}_2\text{S}$ – $\alpha\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$
 $\alpha_{\text{h}}\text{-C}_2\text{S}$ – $\alpha_{\text{H}}\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$
 $\alpha_{\text{L}}\text{-C}_2\text{S}$ – $\alpha_{\text{L}}\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$
 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ – $\beta\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (larnitas/belitas)
 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ – $\gamma\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (olivinas)

Įvadas

Pastaraisiais metais didelis dėmesys skiriamas klimato atšilimui, taršos mažinimui ir kitiems veiksniams, kurie kelia grėsmę pasaulio gamtinei bei ekonominei veiklai. Statybinių rišamųjų medžiagų gamyba yra susijusi tiek su didžiuliais sunaudojamais žemės išteklių kiekiais, tiek su klimato pokyčiais (oro ir geriamo vandens tarša, didžiuliais atliekų kiekiais). Didžiosios dalies konstrukcinių medžiagų sudedamoji dalis yra portlandcementis, kurio gamyba siekia daugiau nei 4 milijardus tonų per metus. Šios medžiagos gamyba susiduria su didžiuliais iššūkiais: 1) gaminant 1 toną portlandcemenčio į atmosferą išmetama apie 730–1100 kilogramų CO₂ dujų, o tai sudaro apie 5–8 % visos pasaulinės šių dujų emisijos; 2) dėl milžiniškų gamybos apimčių ir aukštos įkrovos degimo temperatūros pasižymi vienu intensyviausiu energijos sunaudojimu pasaulyje, t.y. sunaudoja apie 3 % visos pagaminamos energijos pasaulyje; 3) sunaudojami didžiuliai neatsinaujinančių išteklių kiekiai, t.y. gaminant 1 toną portlandcemenčio sunaudojama apie 1,5–1,7 tonos pradinė žaliavų ir apie 0,11–0,15 tonų iškastinio kuro. Todėl mokslininkai didžiulį dėmesį skiria naujų alternatyvių rišamųjų medžiagų kūrimui (alitiniui kalcio sulfoaluminatiniui, belitiniui sulfoaluminatiniui feritiniui (BSFC)), kurios leistų sumažinti neigiamą poveikį aplinkai.

Belitinis sulfoaluminatinis feritinis cementas – tai perspektyvi aplinkai draugiška rišamoji medžiaga, kuri lyginant su portlandcemenčiu pasižymi: 1) 200–250 °C mažesne klinkerio sukepimo temperatūra, todėl sunaudojamas mažesnis energijos kiekis; 2) mažesniu CaCO₃ kiekiu pradinėse žaliavose, todėl iki 35 % sumažinama CO₂ dujų emisija; 3) susidaręs klinkeris yra trapesnis, todėl malimo metu sunaudojama mažiau energijos; 4) gamybos metu galima naudoti technogeninės atliekas, todėl sumažėja gamtinių išteklių suvartojimas ir cemento savikaina. Pagrindiniai BSFC cementą sudarantys junginiai yra belitas, jelimitas, feritai, mažesni kiekiai aluminatų ir kalcio sulfatas, kuris naudojimas hidratacijos mechanizmui kontroliuoti. BSFC cementai pasižymi trumpesne kietėjimo trukme, o gaminiai paruošti iš šio cemento didesniu atsparumu sulfatams ir chloridams bei mažu šarmingumu. Literatūroje yra paskelbta nemažai duomenų apie įvairios sudėties belitinių sulfoaluminatinių feritinių cementų sintezę naudojant grynas žaliavas (gamtines ir reagentus), tačiau yra mažai duomenų apie atliekų panaudojimą jų sintezei ir atliekų įtaką hidratacijos mechanizmui. Be to, Literatūroje nėra informacijos apie Lietuvoje susidarantių atliekų (silikagelio ir granitmilčių) panaudojimą šio cemento gamybai.

Darbo tikslas – nustatyti optimalias belitinio sulfoaluminatinio feritinio cemento gamybos sąlygas ir jo bandinių hidratacijos ypatumus skirtingose aplinkose.

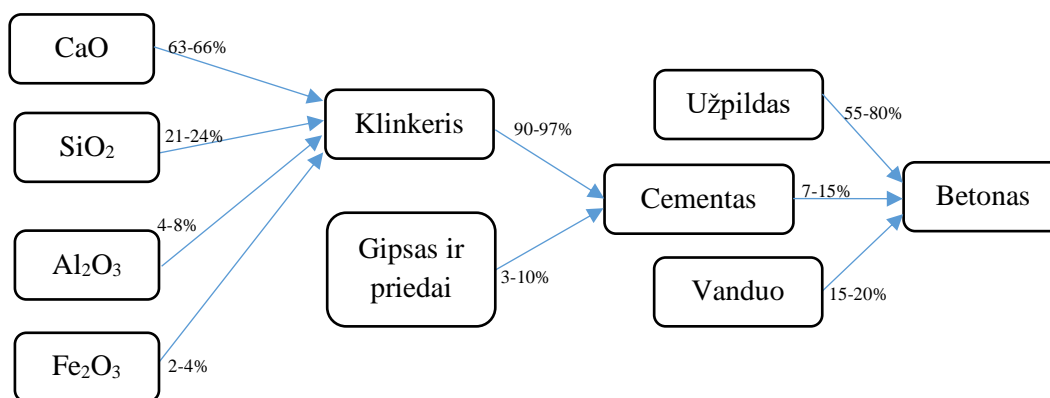
Darbo uždaviniai:

1. nustatyti degimo temperatūros (1000–1250 °C) įtaką belitinio sulfoaluminatinio feritinio klinkerio mineraliniai sudėčiai;
2. nustatyti gipso priedo kiekio (0–20 %) įtaką belitinio sulfoaluminatinio feritinio cemento bandinių hidratacijai;
3. išnagrinėti kietinimo sąlygų įtaką belitinio sulfoaluminatinio feritinio cemento bandinių savybėms;
4. pasiūlyti belitinio sulfoaluminatinio feritinio cemento gamybos principinę technologinę schemą.

1. Literatūros apžvalga

1.1. Portlandcemenčio gamybos problematika

Vienas pagrindinių XXI amžiaus iššūkių – ekologinė krizė: klimato atšilimas, vandenynų ir dirvožemio tarša ir kt. Statybų pramonė daro didžiulę įtaką tiek kraštovaizdžiui, tiek sunaudojant didžiulius žemės išteklius, bei yra susijusi su klimato pokyčiais, oro ir geriamo vandens tarša bei didžiuliais atliekų kiekiais sąvartynuose [1]. Betonas yra svarbiausia dirbtinė medžiaga, kuri dėl savo universalių savybių, naudojama statybų pramonėje. Šis dirbtinis akmuo ruošiamas iš hidrauliškai aktyvių rišamųjų medžiagų (cemento klinkerio, kalkių, statybinio gipso ir kt.) įvairių priedų, stambaus bei smulkaus užpildo (žvyras, smėlis, skalda ir t.t.) ir vandens, paimtų tam tikrais santykiais (žr. 1.1 pav.) [2].

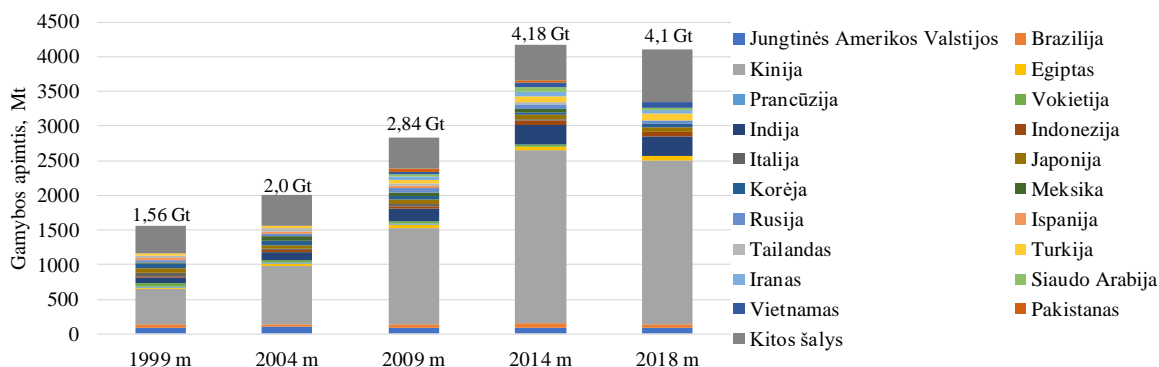


1.1 pav. Betono ir cemento kompozicija

Cementas – viena pagrindinių betono gamyboje naudojamų medžiagų, kurio paskirtis yra surišti užpildo daleles į dirbtinio akmens monolitą. Hidraulinį cementą (kietėjančių vandenyje) kilmė siekia senovės Graikijos ir Romos laikus, kai „romėnų betonas“ buvo gaunamas iš vulkaninės kilmės pelenų – pucolano, juos sutrinant ir įmaišant į kalkių skiedinį arba maišant kartu su akmenų ir plytų skalda. Nors toks betonas pasižymėjo geromis hidraulinėmis ir stipruminėmis savybėmis [3], tačiau netenkino vis didėjančio betono poreikio, todėl nuo cemento gamybos pradžios (maždaug prieš 2000 metų) buvo atlikta didžiulė jo gamybos ir sudėties raida [4]. Portlandcemenčinį išrado tik XIX amžiaus pradžioje Joseph‘as Aspin‘as, kuriam 1824 metais buvo suteiktas patentas gaminti rišamąją medžiagą, bei kuris pirmą kartą panaudojo sąvoką „Portlandcementis“ [5]. Cementas buvo gaminamas kaitinant molio ir kalcio karbonato mišinį iki visiško jo skilimo, tačiau šis procesas buvo vykdomas palyginti žemoje temperatūroje. Vėliau Isaac‘as Johnson‘as (1845 metais) po daugybės bandymų nustatė reikalingas kalkakmenio ir molio proporcijas, todėl dažnai yra laikomas šiuolaikinio portlandcemenčio išradėju. Johnson‘as naudojo mišinio degimą aukštesnėje temperatūroje, kas leido susiformuoti gerų rišamųjų savybių junginiams. Šis palyginti paprastas cemento gamybos technologinis procesas XIX amžiaus antroje pusėje paskatino greitą cemento pramonės plėtrą tiek Europoje, tiek Jungtinėse Amerikos Valstijose [5].

Šiuo metu dėl nuoseklios urbanizacijos ir industrializacijos, po vandens, betonas yra labiausiai naudojama medžiaga žemėje. Portlandcementis (OPC) – didžiosios dalies konstrukcinių betonų rišamoji medžiaga, kurios žmonija kiekvienais metais pagamina daugiau nei 4,1 milijardo tonų, t.y. kiekvienam gyvam žmogui šios medžiagos tenka apie 540 kg [6]. Lyginant su praėjusio šimtmečio pabaiga pasaulinė cemento gamyba nuo 1950 m išaugo daugiau nei 30 kartų, o nuo 1990 m – beveik keturis kartus [7]. Šį augimą daugiausia nulėmė sparti plėtra Kinijoje, nes joje 2018

metais buvo pagaminta apie 57 % pasaulinės cemento produkcijos (apie 2,37 Gt.) (žr. 1.2 pav.). Kasmet cemento poreikis vis labiau auga ir tikimasi, kad jo gamyba 2050 metų pabaigoje sieks net 6 milijardus tonų [8].



1.2 pav. Pasaulinė cemento gamyba [6]

Portlandcementis priskiriamas hidraulinių rišamųjų medžiagų klasei, kurio pagrindinį komponentą – klinkerį sudaro CaO, SiO₂, Al₂O₃ bei Fe₂O₃ oksidai [9]. Be to, klinkerio sudėtyje būna nedideli kiekiai ir kitų oksidų: MgO, K₂O, Na₂O, R₂O, TiO₂, P₂O₅, CrO₃, SO₃, kurie turi didelės įtakos klinkerio susidarymo reakcijoms bei cemento savybėms. Minėti oksidai yra aptinkami žemėje gausiai paplitusiose mineralinėse medžiagose, tokiose kaip klintis, kreida, molis, skalūnai, mergelis ir kt. Paruošta žaliavų įkrova (pvz.: klinties ir molio/skalūno) degama sukamojoje krosnyje 1450 °C temperatūroje, kurioje vyksta intensyvios kietafazės reakcijos ir priklausomai nuo vyraujančių oksidų kiekio formuojasi pagrindiniai OPC klinkerį sudarantys mineralai: 37–60 % trikalcio silikatas (alitas; Ca₃SiO₅; C₃S), 15–37 % dikalcio silikatas (belitas; Ca₂SiO₄; C₂S), 6–15 % trikalcio aluminatas (Ca₃Al₂O₆; C₃A), 10–18 % tetrakalcio geležies aluminatas (braunmilleritas; Ca₄A₁₂Fe₂O₁₀; C₄AF) [9, 10]. Gautas klinkeris malamas su 3–5 % sulfato fazės priedu, dažniausiai gipsu (CaSO₄·2H₂O, C \hat{S}), kuris skirtas kontroliuoti hidratacijos trukmę.

Tačiau pastaraisiais dešimtmečiais įprastinio portlandcemenčio gamyba sulaukia vis didesnio mokslininkų susirūpinimo dėl trejų pagrindinių priežasčių:

- **Milžiniško anglies dioksido (CO₂) kiekio išmetamo į atmosferą.** Portlandcemenčio gamybos metu išskiriamas CO₂ kiekis sudaro 5–8 % visos pasaulinės emisijos [11, 12]. Didžiausias šių dujų kiekis cemento gamybos metu sudaro klinties dekarbonizacijos metu (sudaro apie 60 % viso išmetamo CO₂; CaCO₃ → CaO + CO₂, ΔH = 178 kJ/mol), bei iškastinio kuro deginimo metu (sudaro apie 40 % viso CO₂), siekiant generuoti energiją reikalingą aukštai temperatūrai (1450 °C) krosnyje pasiekti. Literatūros duomenimis, gaminant 1 toną portlandcemenčio į atmosferą išmetama apie 730–1100 kilogramų CO₂ dujų. Milžiniška šių dujų emisija turi didelės įtakos šiltnamio efektui. Be to, gamybos metu kartu su minėtomis dujomis išsiskiria nedidelis kiekis kietųjų dalelių, kitų šiltnamio efektą sukeliančių dujų (SO₂, NO_x, CO), chloridų, organinių junginių ir sunkiųjų metalų [13, 14].
- **Didžiulių energijos sąnaudų.** Cemento sektorius pasižymi vienu intensyviausiu energijos sunaudojimu pasaulyje, t.y. sunaudoja apie 3 % visos pagaminamos energijos pasaulyje ir 12–15 % visos pramonėje naudojamos energijos (pagaminti 1 toną įprastinio portlandcemenčio yra sunaudojama 4,7–6,3 GJ energijos) [15–17]. Įprastinė cemento gamyba susideda iš trejų pagrindinių etapų, kuriuose naudojama energija: pirmajame etape vyksta intensyvus klinties ir

molio malimas, smulkinimas, maišymas, bei džiovinimas (klintyje yra 2–5 %, o molyje 5–10 % drėgmės); antrajame etape, susidedančiame iš pirminio įkrovos pašildymo, degimo ir klinkerio aušinimo, yra sunaudojama apie 90 % visos cemento gamybai reikalingos energijos; trečiajame etape vyksta galutinis cemento klinkerio su reikalingais priedais maišymas ir malimas [18]. Energijos sąnaudos sudaro net 65–70 % visos cemento pagaminimo savikainos.

- ***Sunaudojamų didžiulių neatsinaujinančių išteklių kiekių (žaliavos ir iškastinis kuras).*** Norint pagaminti 1 toną portlandcemenčio yra sunaudojama apie 1,5–1,7 tonos pradinių žaliavų ir apie 0,11–0,15 tonų iškastinio kuro [19, 20].

Dėl šių svarbių cemento gamybos sektoriaus aplinkosaugos aspektų atliekama daugybė tyrimų, siekiant sumažinti išmetamų teršalų kiekį ir energijos suvartojimą. Šiame amžiuje aplinkosaugos problemos, susijusios su šiltnamio efektą sukeliančių dujų išmetimu ir gamtos išteklių išsaugojimu, vaidina pagrindinį vaidmenį tvariame cemento ir betono pramonės vystyme.

Siekiant sumažinti OPC gamybos problemas iki šiol buvo atlikta daugybė tyrimų susijusių su cemento pramone, tačiau pagrindiniai naudojami metodai problemų sprendimui yra šie: 1) sumažintas cemento pagrindu pagamintų medžiagų naudojimas; 2) iškastinis kuras pakeistas atsinaujinančiu kuru; 3) maksimaliai padidintas krosnies šiluminis efektyvumas; 4) cemento sudėties keitimas [8]. Tačiau šių technologijų taikymas tik iš dalies sumažina neigiamą poveikį aplinkai ir tikėtina, kad šie metodai pasieks savo praktines ribas per ateinančią dešimtmetį ir ateityje reikės naujų sprendimo būdų.

Joseph J. Biernacki ir kiti mokslininkai [11] išskyrė septynis pagrindinius XXI amžiaus mokslinius ar technologinius kelius, kurie bus kritiškai svarbūs, norint įgalinti reikšmingus pokyčius cemento ir betono gamybai:

1. Trimatis arba 3-D betono spausdinimas (angl. additive manufacturing also called three-dimensional (3-D) printing);
2. Sintetiniai betono priedai (plastifikatoriai) (angl. designer admixtures);
3. Globaliai prieinama organizuotos informacijos duomenų bazė, skirta kurti pažangiai betono gamybos technologijai (angl. curated materials data);
4. Kompiuterinės cemento kompozicijos modeliavimas (angl. computationally designed composites);
5. „Protingų medžiagų“ kūrimas įterpiant jutiklius (pažangiąsias technologijas) į betono gaminį, siekiant belaidžiu būdu rinkti duomenis apie jo būklę (angl. big data and smart materials);
6. Alternatyvios rišamosios medžiagos (angl. alternative binder systems);
7. Naujos kartos metodinių ir techninių priemonių galimybės (angl. next-generation instrumental capabilities).

Pastaraisiais dešimtmečiais dideli lūkesčiai keliami naujos kartos aplinkai draugiškiems cementams (angl. Eco-friendly Cement ar Green Cement), kurių gamyba pasižymi mažesnėmis energijos sąnaudomis ir mažesne anglies dvideginio emisija. Visuotinai pripažįstama, kad tik sukūrus ir plačiai pradėjus naudoti alternatyvias rišamąsias medžiagas bus pasiekta esminių pokyčių cemento gamybos sektoriuje.

1.2. Alternatyvios rišamosios medžiagos

Mokslininkai, kuriantys aplinkai draugiškas rišamąsias medžiagas, stengiasi laikytis šių esminių reikalavimų: 1) sumažinti statybinių medžiagų gamybos poveikį aplinkai; 2) gaminimo metu naudoti pramonines atliekas ar šalutinius produktus; 3) pagerinti betono gaminių eksploatacines savybes. Būtent tokiomis ypatybėmis pasižymi sulfoaliuminatiniai cementai, kuriuose viena iš pagrindinių sudedamųjų dalių yra tetrakalcio aliuminio sulfatas (jelimitas; $\text{Ca}_4(\text{AlO}_2)_6\text{SO}_4$; $\text{C}_4\text{A}_3\hat{\text{S}}$) [21]. Jelimitas pirmą kartą cementuose panaudotas 1960 m, kai A. Klein'as jį užpatentavo kaip priedą kompensuojantį susitraukimą/plėtimąsi cementiniuose rišikliuose, dar vadinama „Klein'o junginiu“ (angl. "Klein's Compound"). Sulfoaliuminatinuose cementuose paprastai be jelimito vyrauja ir kitos cemento fazės, tokios kaip dikalcio silikatas (belitas; Ca_2SiO_4 ; C_2S), trikalcio aliuminatas ($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$; C_3A) ir kalcio aliumoferitas ($\text{Ca}_2(\text{Al,Fe})_2\text{O}_5$; C_4AF , kai pradinėse medžiagose yra geležies junginių). Be to, siekiant kontroliuoti cemento hidratacijos reakcijos greitį ir užtikrinti darbingumo periodą, panašų į OPC, prieš atliekant galutinį malimą į klinkerį pridedama kalcio sulfato (gipsas ar anhidritas) [22].

Jelimito turintys cementai klasifikuojami atsižvelgiant į juos sudarančių pagrindinių kristalinių fazių kiekius, o dažniausiai sutinkama klasifikacija pateikta 1.1 lentelėje. Yra išskiriamos keturios sulfoaliuminatinų klinkerių grupės [23]: *alitinis kalcio sulfoaliuminatinis* (ACSA; daugiausia sudarytas iš alito ir jelimito), *kalcio sulfoaliuminatinis* (CSA; daugiausia sudarytas iš $\text{C}_4\text{A}_3\hat{\text{S}}$), *belitinis sulfoaliuminatinis* (BCSA; daugiausia sudarytas iš $\beta\text{-C}_2\text{S}$ ir $\text{C}_4\text{A}_3\hat{\text{S}}$) ir *belitinis sulfoaliuminatinis feritinis* (BSFC; daugiausia sudarytas iš $\beta\text{-C}_2\text{S}$, $\text{C}_4\text{A}_3\hat{\text{S}}$ ir C_4AF).

1.1 lentelė. Cementų turinčių jelimito sudėtyje klasifikacija [23]

Pavadinimas	Santrumpa	Vyraujanti fazė	Kitos fazės
Kalcio sulfoaliuminatinis cementas; Sulfoaliuminatinis cementas; Kalcio sulfoaliuminatinis cementas;	CSA	$\text{C}_4\text{A}_3\hat{\text{S}}$ (50-80%) ir C_2S (10-30%)	C_4AF , $\text{C}\hat{\text{S}}$, C_{12}A_7
Belitinis kalcio sulfoaliuminatinis cementas; Belitinis sulfoaliuminatinis cementas;	BCSA	C_2S (>40%) ir $\text{C}_4\text{A}_3\hat{\text{S}}$ (20–30%)	$\text{C}_4\text{A}_3\hat{\text{S}}$, C_{12}A_7 , C_4AF , ...
Alitinis kalcio sulfoaliuminatinis cementas	ACSA	C_3S ir $\text{C}_4\text{A}_3\hat{\text{S}}$	C_2S , CA ...
Belitinis kalcio sulfoaliuminatinis feritinis cementas; Sulfoaliuminatinis feritinis belitinis cementas; Belitinis jelimitinis feritinis cementas	BSFC arba BYF	C_2S ir C_4AF	$\text{C}_4\text{A}_3\hat{\text{S}}$, CA , ...

Jelimito cementai, kaip ir OPC, ruošiami iš klinties, molio, boksito (aliuminio šaltinis), geležies rūdos ir gipso. Pagrindinis iššūkis sulfoaliuminatinų cementų gamyboje – didelė boksito kaina. Todėl, gaminant sulfoaliuminatinio pagrindo klinkerius, daug tyrimų atlikta naudojant pramonines atliekas ir šalutinius produktus (lakiuosius pelenus, marmuro nuoplovas, fosfogipsą, šlakus ir kita), kas leidžia naudoti pigesnes žaliavas ir sumažinti galutinio klinkerio kainą [24]. Sulfoaliuminatinų klinkerių gamybai galima naudoti tą pačią gamybos technologiją kaip ir OPC, tačiau maksimali sintezės temperatūra yra bent 100 °C žemesnė nei naudojama portlandcemenčio gamyboje. Be to, šio tipo klinkeriai lengviau susmulkinami, o tai reikalauja mažesnių energijos sąnaudų [25]. Pagrindinė priežastis, kodėl jelimito turintys cementai laikomi draugiškesni aplinkai, yra ta, kad juos gaminant išmetamas mažesnis CO_2 kiekis nei ruošiant OPC [26]. Pavyzdžiui, sintetinant 1 toną alito, kuris vidutiniškai sudaro apie 65 % portlandcemenčio kiekio, į aplinką išskiriama apie 0,58 t anglies dvideginio (žr. 1.2 lentelę). O štai gaminant vieną toną sulfoaliuminatinus klinkerius sudarančias

fazes – C_2S , $C_4A_3\hat{S}$ ir C_4AF išskiriamo CO_2 kiekio vertės atitinkamai yra lygios 0,51, 0,22 ir 0,49 t. Taip yra todėl, kad ruošiant sulfoaluminatinius cementus yra naudojamas mažesnis CaO kiekis, kas leidžia sulfoaluminatinius klinkerio gamybos metu sumažinti išmetamo anglies dioksido kiekį nuo 25 % iki 35 %.

1.2 lentelė. Susidarantis CO_2 kiekis gaminant pagrindinius cemento komponentus, kai $CaCO_3$ naudojamas kaip kalcio šaltinis [26]

Junginys	C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF	$C_4A_3\hat{S}$
CO_2 , t	0,58	0,51	0,49	0,36	0,22

Taigi, jei limito turintys cementai yra laikomi „ekologiškesniais“ nei OPC, dėl šių pagrindinių priežasčių:

- Žaliavose naudojamas mažesnis klinties kiekis, kas sumažina CO_2 emisiją;
- Maksimali sintezės temperatūra yra bent $100\text{ }^\circ\text{C}$ žemesnė nei reikalinga OPC;
- Klinkerį lengviau sumalti (t.y. malimo metu mažiau sunaudojama energijos);
- Pramonines atliekas ir antrinius produktus galima panaudoti kaip žaliavas.

Cementų sudėtyje turinčių jėgumo savybėms ir panaudojimui didelę įtaką turi: 1) klinkerio cheminė ir mineralinė sudėtis; 2) sulfato priedo kiekis ir rūšis; 3) cemento ir vandens santykis; 4) maišymas su kitais rišikliais, pavyzdžiui, OPC [27, 28]. Sulfoaluminatiniai cementai pasižymi skirtingomis savybėmis, tačiau paprastai yra klasifikuojami kaip kompensuojantys susitraukimą (tokie kaip K tipo cementas) arba greitai sukietėjantys (tokie kaip BCSA) cementai. Rišamosios medžiagos, turinčios savo sudėtyje jėgumo, pasižymi sąlyginai ankstyva kietėjimo pradžia (dažniausiai prasideda po 10–20 hidratacijos minučių), kuri gali būti kontroliuojama naudojant priedus (rišimosi reguliatorius), pavyzdžiui, gipsą ar maistinę citrinų rūgštį [29]. Tačiau net esant tam tikram priedo kiekiui, šių cementų pagrindu pagaminti gaminiai gali pasiekti 27,5 MPa stiprį gniuždant jau po 2–4 hidratacijos valandų. Sutrumpėjęs hidratacijos laikas ir padidėjęs stiprumas ankstyvosios hidratacijos metu yra siejamas su greitu etringito kristalų formavimusi [21]. Be to, šio tipo cementai pasižymi atsparumu cheminiams poveikiams (sulfatinei korozijai, chloridams) bei mažu šarmingumu.

Sulfoaluminatiniai cementai nėra plačiai naudojami Europoje ir JAV, tačiau Kinijoje kalcio sulfoaluminatinis cementas (CSA) gaminamas ir naudojamas jau daugiau nei 40 metų, bei yra žinomas kaip „trečioji cemento serija“ (angl. “third cement series”) [30]. Šie cementai, priklausomai nuo eksploatacinių savybių, yra naudojami gaminant betoninius vamzdžius, tiltų statyboje, surenkamuosiuose betonuose, vandeniui atsparius gaminius, iš anksto įtempto betono gamyboje ir žemos temperatūros konstrukcijose [31]. Šiuo metu yra keletas komercinių CSA klinkerių su dideliu $C_4A_3\hat{S}$ kiekiu (55–70 %): ALIPRE® (2009) CSA klinkeris, kurį pramoniniu būdu gamina „Italcementi Group“; BELITH_CS10 CSA klinkeris, kurį pramoniniu būdu gamina Kinija ir Europoje parduoda “Belith” įmonė (Belgija); S.A.cement CSA klinkeris, kurį pramoniniu būdu gamina „Buzzi Unicem“ įmonė ir t.t. [32]. Tuo tarpu BSFC tipo klinkeriai didesniais kiekiais sintetinami tik laboratorijose, todėl šių cementų sudėtis nėra standartizuota ar apibrėžta reglamentais, kas leidžia mokslininkams plačiau žvelgti į šio klinkerio technologiją.

1.3. Belitinis sulfoaliuminatinis feritinis cementas

1.3.1. BSFC cemento cheminė ir mineralinė sudėtis bei gamyba

Belitinis sulfoaliuminatinis feritinis cementas – tai nauja, daug žadanti, ekologiška rišamoji medžiaga. Kaip minėta anksčiau, BSFC cementas priskiriamas sulfoaliuminatinųjų cementų grupei ir yra sudarytas iš šių pagrindinių mineralų: 40–80 % belito, 10–40 % jelimito, 10–30 % ferito, bei mažesnio kiekio aliuminatų [23, 33]. Cemento sudėtyje gali susidaryti ir kitos fazės pavyzdžiui, ternesitas ($C_5S_2\hat{S}$), kuris susidaro kai pradiniam mišinyje yra anhidrito perteklius, bei aukštesnėje temperatūroje persikristalizuoja į C_2S [34]. Be to, gali susidaryti daugiau nei viena ferito fazė [35–37]. Įprastiniuose BSFC klinkeriuose yra daugiau nei 50 % kalcio silikatų (belito ir (ar) ternezito), kas lemia mažesnę įkrovos žaliavų kainą. Siekiant padidinti belito reaktyvumą, sumažinti jelimito reaktyvumą ir/arba sumažinti klinkerio sintezės temperatūrą, BSFC sintezės metu gali būti naudojami nedideli priedų kiekiai, tokie kaip boro ar fluoro turintys junginiai [38, 39].

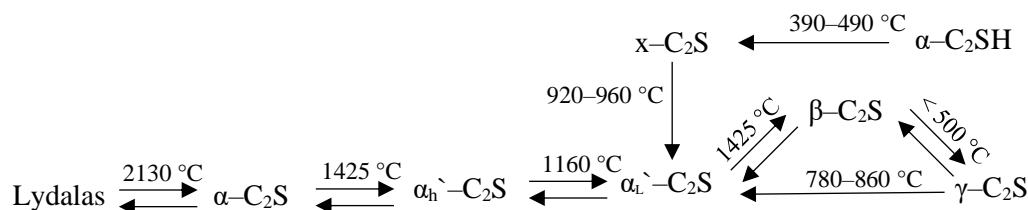
Pagrindinis gamybos skirtumas tarp OPC ir BSFC cementų yra naudojamų žaliavų proporcijos ruošiant homogenizuotą pradinį mišinį. Abejų cementų pagrindinė žaliava yra kalkakmenis (daugiausia sudarytas iš kalcio karbonato), kuris užtikrina reikiamą kalcio kiekį įkrovoje. Tačiau BSFC klinkeriams reikalingas 20–30 % mažesnis kalkakmenio kiekis nei ruošiant OPC, o tai yra pagrindinė priežastis, dėl kurios degimo metu į atmosferą yra išmetama mažiau CO_2 dujų (iki 35 %) [40].

BSFC gamybai yra reikalingas didesnis aliuminio oksido kiekis nei OPC gamybai, todėl ruošiant BSFC žaliavų įkrovą yra naudojamos medžiagos, kurios savo sudėtyje turi daug aliuminio (boksitai, moliai, komunalinių atliekų degimo pelenai, anglių degimo pelenai ir kt.) [41]. Dėl šios priežasties BSFC gamybai reikia įsigyti papildomų žaliavų turinčių aliuminio, o tai yra pagrindinė priežastis, kodėl BSFC klinkeris yra brangesnis nei OPC [23]. Be to dauguma dabartinių cemento gamyklų yra arti karjero, kuris yra pagrindinis tinkamų žaliavų šaltinis OPC gamybai, o tai nulemia mažesnes žaliavų kainas nei reikalaujama BSFC gamybai. Kita vertus BSFC klinkerį yra lengviau gaminti, gamybos metu yra sunaudojama mažiau energijos, kas leidžia padidinti krosnies gamybos našumą [8], o dėl mažesnės degimo temperatūros (paprastai 200–250 °C nei OPC) yra išmetamas mažesnis kiekis šiltnamio efektą sukeliančių dujų. BSFC susidaręs klinkeris yra trapesnis, o tai sumažina energijos sunaudojimą smulkinant jį iki miltelių [42].

BSFC gamybos technologija gali būti laikoma tarpinė tarp įprastinio portlandcemenčio ir CSA cementų gamybos technologijos. Pavyzdžiui, BSFC cementai kaip ir CSA cementai gali būti gaminami standartinėse OPC gamyklose, kas yra didelis pranašumas, susijęs su kapitalo investavimo sąnaudomis. Pagrindinis skirtumas tarp BSFC ir komercinės CSA cemento gamybos yra tai, kad CSA cementuose turi susidaryti didelis kiekis jelimito reikalingo specialiųjų cemento savybių užtikrinimui (pvz.: greitas betono stiprio gniuždant didėjimas ir maži matmenų pokyčiai hidratacijos metu). Komerciniai CSA cementai, turintys didelį jelimito kiekį, pasižymi aukšta pradinių žaliavų kaina, o tai padaro šių cementų gamybą brangesne nei OPC. BSFC klinkeris buvo sukurtas siekiant sumažinti CSA klinkerio gamybos išlaidas naudojant pigesnes žaliavas, bei pasižymintį mažesne anglies dvideginio emisija nei OPC gamyba [26, 43].

Belitas (larnitas) ar dikalcio silikatas yra pagrindinis BSFC klinkerį sudarantis komponentas, kuriam būdingos šešios polimorfines modifikacijos: α , γ , β , α_L , α_H ir α' (žr. 1.3 pav.) [44]. Šios atmainos yra svarbios siekiant užtikrinti tinkamą belito reaktyvumą su vandeniu. Yra žinoma, kad dėl

savo struktūros ypatybių $x\text{-C}_2\text{S}$, $\alpha\text{-C}_2\text{S}$ ir $\beta\text{-C}_2\text{S}$ atmainos pasižymi hidrauliniu aktyvumu, o $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ kambario temperatūroje nesihidratuoja. $x\text{-C}_2\text{S}$ ir $\alpha\text{-C}_2\text{S}$ atmainos pasižymi didesniu hidrauliniu aktyvumu nei $\beta\text{-C}_2\text{S}$, tačiau gamybos metu α atmainas yra sudėtingiau stabilizuoti bei jų sintezei yra reikalinga aukštesnė temperatūra. Tuo tarpu $x\text{-C}_2\text{S}$ atmaina gaunama degant dvibazį kalcio hidrosilikatą $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ ($2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$), todėl $\beta\text{-C}_2\text{S}$ forma paprastai vyrauja tiek OPC tiek BSFC cementuose. Siekiant stabilizuoti $\beta\text{-C}_2\text{S}$ atmainą klinkeryje, jis gali būti greitai aušinamas arba degimo metu naudojami mineraliniai priedai (SO_3 , B_2O_3 , Cr_2O_3 , Na_2O , K_2O , BaO , MnO_2 and Al_2O_3), kurie įsiterpia į $\beta\text{-C}_2\text{S}$ struktūrą ir taip jį stabilizuoja [45]. Be to, $\beta\text{-C}_2\text{S}$ stabilumui įtakos gali turėti klinkerio išlaikymo trukmė kietafazių reakcijų temperatūroje.



1.3 pav. Polimorfinės belito modifikacijos

Jelimitas („Klein‘o junginys“) arba **kalcio sulfoaluminatas** yra laikomas reaktyviausiu BSFC klinkerio mineralu. Šis junginys sintetinamas iš susmulkinto aliuminio oksido, kalcio karbonato ir kalcio sulfato mišinio (susidaro keturkomponentėje sistemoje $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SO}_3$), kuris degamas $1100\text{--}1300\text{ °C}$ temperatūroje [46]. Sintezės metu susidaro tarpiniai kalcio aluminatai (krotitas) kurie sąveikauja su įkrovoje esančiu anhidritu, bei suformuoja jelimitą ($3\text{CaCO}_3 + 3\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{SO}_3 + 3\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$). Cuesta ir kiti [47] nustatė, kad yra dvi pagrindinės jelimito kristalinės atmainos, kurios vyrauja BSFC cementuose: žemos temperatūros ortorombinė ir aukštos temperatūros pseudo-kubinė. Įdomu tai, kad jelimito struktūroje esančius Al^{3+} jonus gali pakeisti Fe^{3+} jonai, o dėl to mažėja hidraulinis jelimito aktyvumas [48]. Be to jelimito hidratacijai didelę įtaką turi gipso priedas: esant per mažam šio priedo kiekiui sumažėja jelimito hidratacijos laipsnis, o įmaišius per daug gipso, jis gali neigiamai paveikti suformuoto gaminio matmenų stabilumą [49].

Kalcio aluminatai susidaro dvikomponentėje $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ sistemoje, kurioje galimos kelios tarpinės mineralų kompozicijos: trikalčio aluminatas (C_3A), **krotitas** (angl. krotite) arba monokalčio aluminatas (CA), **grositas** (angl. grossite) arba monokalčio dialuminatas (CA_2), **gelenitas** (C_2AS , kai sistemoje yra Si jonų) ir **majenitas** (C_{12}A_7) [36, 50]. Aliuminio priturinti kietieji tirpalai susiformuoja klinkerio šaldymo metu, kai aliuminis pereina į kietąją fazę arba aliuminio priturintų feritų persikristalizavimo metu. Paprastai šie mineralai BSFC cementuose aptinkami nedideliais kiekiais. Krotitas yra stabili fazė, kuri gali sudaryti didelius prizminius kristalus ir dažnai savo sudėtyje turi įsiterpusių geležies jonų. Tuo tarpu majenitas pasižymi mažesniu stabilumu ir formuoja mažesnius kristalus, kurie linkę maišytis arba įsiterpti į kitas fazes, tokias kaip krotitas ar feritas. Pažymėtina, kad mejenito struktūra gali būti stabilizuojama naudojant geležį, fluorą, chlorą, cianidą, sulfidą ar magnį [51, 52]. Be to, majenitas pasižymi didesniu hidrauliniu aktyvumu nei krotitas, bet mažesniu nei trikalčio aluminatas. Pažymėtina, kad aluminatų hidratacijai didelę įtaką turi klinkerio sudėtyje esantys skirtingi kalcio jonų ir anhidrito kiekiai.

Ferito fazės formavimasis prasideda 1000 °C temperatūroje, kurioje gali būti aptinkami tokie mineralai kaip **kalcio feritas**, **dikalčio feritas** ar **srebrodoskitas** (C_2AF) [36]. Mišinyje esant

aliuminio oksidui, feritų lydymosi temperatūra mažėja, dėl to dalis aliuminio jonų gali būti pakeisti geležies jonais (mainai gali siekti iki 25 % [34]) ir susiformuoti įvairūs kieti aliumoferitų tirpalai. Geležies įsiterpimas BSFC cementuose priklauso nuo sintezės metu susidarančių mineralų santykio ir įkrovos išlaikymo trukmės kietafazių reakcijų temperatūroje. Plačiausiai BSFC klinkeriuose paplitęs aliumoferitas – **tetrakalcio aliumoferitas arba braunmilleritas**, kurio struktūroje dažnai būna įsiterpusių papildomų elementų, tokių kaip šarminiai ar žemės šarminiai metalai, silicis, siera ar fosforas. Pažymėtina, kad feritinės ir aliumoferitinės fazės hidratacijos greitis priklauso nuo aliuminio oksido, geležies oksido bei kalcio sulfato santykio klinkeryje, tačiau aliuminatinės fazės hidratacija vyksta greičiau nei feritinės [53, 54].

1.3.2. BSFC cemento hidratacija

BSFC rišimasis ir kietėjimas yra sudėtingas cemento ir vandens sąveikos rezultatas, kurio metu skirtingo dydžio dalelės hidratuojasi skirtingu greičiu, o mineralų hidratacijos procesai dengia vieni kitus. Žinoma, kad susidarę hidratai sąveikauja vieni su kitais dėl to kinta galutinė jų sudėtis. Cemento komponentų ir vandens sąveika vyksta dėl hidratacijos, todėl šis procesas vadinamas – cemento hidratacija, o susidarę junginiai – hidratacijos produktais. Žinoma, kad cementų hidratacijai turi įtakos šie veiksniai [30, 55, 56]:

- 1) cemento mineralinė sudėtis;
- 2) į cemento mineralus įsiterpę papildomi jonai;
- 3) cemento dalelių polidispersiškumas ir granulimetrinė sudėtis;
- 4) vandens – cemento santykis (V/K);
- 5) aplinkos temperatūra;
- 6) priedai, skirti cemento tešlos savybėms koreguoti;
- 7) priedai, skirti daliai cemento pakeisti.

Svarbiausias komponentas reikalingas normaliai cemento hidratacijai užtikrinti yra vanduo. Vandens kiekis, reikalingas hidratacijos procesui, nustatomas pagal kalcio sulfato ir silikatų kiekį ir yra šiek tiek didesnis nei OPC. Didesnis vandens ir cemento santykis gali nulemti mažesnį gaminio stiprumą ir gali įtakoti hidratacijos reakcijų eigą. Mokslininkai dirbantys su BSFC klinkeriu, nustatė kad V/K santykis svyruoja nuo 0,35 iki 0,65 [30, 56]. Pažymėtina, kad priklausomai nuo cemento savybių gaminyje gali būti kietinimas įvairiais būdais: vandenyje, membraniniu būdu, šutinimo metodu, hidroterminiu ir kt. [57]. Svarbu yra tai, kad pasirinktas kietinimo būdas nulemia cemento gaminių eksploatacines savybes.

BSFC cemento hidratacija vandens aplinkoje

Ankstyvoji BSFC hidratacija (iki 24 h)

Ankstyvosios hidratacijos metu pagrindinis susidarantis kristalinis produktas yra etringitas (AFt fazė; $C_6A\hat{S}_3H_{32}$), kartu su juo formuojasi amorfinis aliuminio hidroksidas, kuris gali perkristalizuoti ir į gipsitą (žr. 1.4 pav.). Hidratacijos metu etringitas susidaro tarpusavyje sąveikaujant jelimitui, kalcio sulfatui (gipsas, basanitas, anhidritas) ir vandeniui:

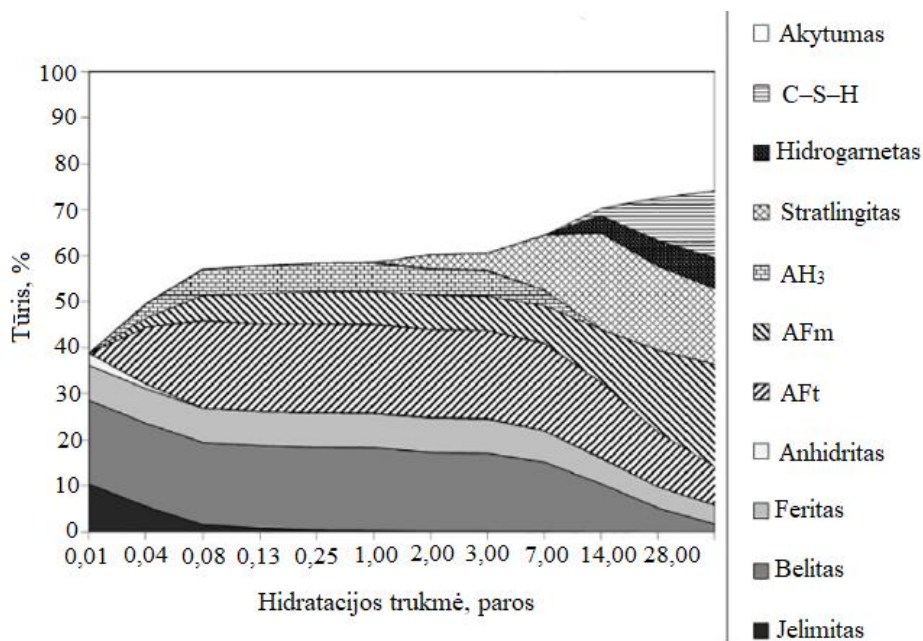


Etringito kristalizacija vyksta kol mišinyje yra kalcio sulfato. Sureagavus sulfato šaltiniui ir esant pakankamam vandens kiekiui hidratacijos produktuose gali susidaryti monosulfatas ($C_4A\hat{S}H_{12}$) [58]:



Tačiau mokslininkai nesutaria dėl jelimito hidratacijos mechanizmo, esant sulfato šaltinio trūkimui cemento tešloje. Kai kurie autoriai teigė, kad vyksta tik 1.2 reakcija [59] tuo tarpu kiti skelbia, kad susidaro AFt ir monosulfato fazių mišinys [56]. Atsižvelgiant į V/K santykį ir jelimito bei kalcio sulfato kiekį cimente, šios reakcijos sunaudoja didelį kiekį pradinio vandens, o susidarę hidratatai formuoja cemento akmens poras.

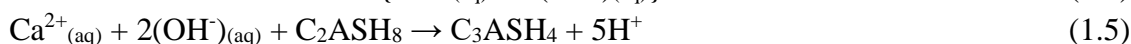
A. Cuesta su bendraautoriais [56] teigia, kad hidratacijos kinetika priklauso ne tik nuo V/K santykio ir sulfato šaltinio tirpumo, bet ir nuo jelimito polimorfizmo bei pašalinių jonų būvimo jo kristalų struktūroje. Dažniausiai šios reakcijos pasibaigia po 1 ar 2 hidratacijos parų, o išimtiniais atvejais net po 6 h. Greita jelimito hidratacija užtikrina didelį ankstyvąjį gaminio mechaninį stiprumą, kuris gali būti didesnis nei to paties amžiaus gaminio paruošto naudojant OPC.



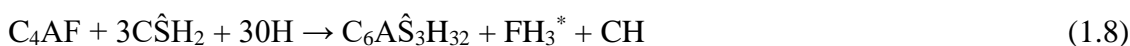
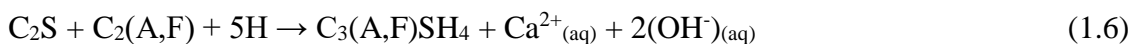
1.4 pav. BSFC cemento hidratacijos metu pradinių komponentų ir susidarančių fazių kiekio kitimo termodinaminis modelis [54]

Pagrindinė BSFC hidratacija (nuo 1 iki 28 parų)

Tęsiant hidrataciją iki 28 parų, belitas pradeda reaguoti su anksčiau susidariusiu amorfiniu aliuminio hidroksidu ir vandeniu, dėl to susidaro stratlingitas (C_2ASH_8) (žr. 1.3 lygtį ir 1.4 pav.). Po pradinės jelimito hidratacijos stratlingito susidarymas yra pagrindinė BSFC cemento akmens mechaninio stiprio didėjimo priežastis. Pažymėtina, kad C_2S ir $C_4A_3\hat{S}$ drėkinimo metu vyksta pradinės hidratacijos reakcijos, kurių metu į tirpalą pereina Ca^{2+} ; OH^- ; SiO_4^{4-} ; SO_2^{4-} jonai, dėl to stebimas terpės pH padidėjimas. Esant aukštesniam pH, dalis stratlingito praranda stabilumą ir virsta hidratuota faze. Ši hidratuota stratlingito fazė reaguoja su likusia belito faze ir maždaug po savaitės suformuoja hidrogarnetą (C_3ASH_4), amorfinį C-S-H(I) ir/arba C-S-H(II) gelį bei portlanditą (CH) (žr. 1.4 ir 1.5 lygtis) [54, 58]. Šiuo hidratacijos laikotarpiu visiškai sureaguoja jelimitas, o pagrindinės bendrosios šio laikotarpio reakcijos yra šios:



Šio hidratacijos periodo metu vyksta ir feritinių bei aluminatinių fazių hidratacija. Įdomu tai, kad ferito fazės reaktyvumas šiuose cementuose yra didesnis nei OPC, nors BSFC yra didesnis geležies kiekis. Manoma, kad to priežastis gali būti žemesnė klinkerio sintezės temperatūra [60]. Ferito hidratacija yra lėtesnė nei jelimito, tačiau yra daug sudėtingesnė, nes susidarant geležies ir aliuminio turintiems hidratams vyksta ir mišrių fazių, tokių kaip daug geležies turintys AFt ar AFm, amorfiniai C–A–H ir C–(A,F)–H geliai ir kt., kristalizacija [61, 62] (žr. 1.4 pav.). Be to esant didesnei kalcio koncentracijai ferito fazė gali dalyvauti katoito susidaryme, kuris gali padidinti BSFC gaminių patvarumą. Galimos šio hidratacijos periodo reakcijų lygtys yra šios [32]:



* – FH₃ žymi geležies turintį amorfinį gelį

Lėtoji BSFC hidratacija (po 28 parų)

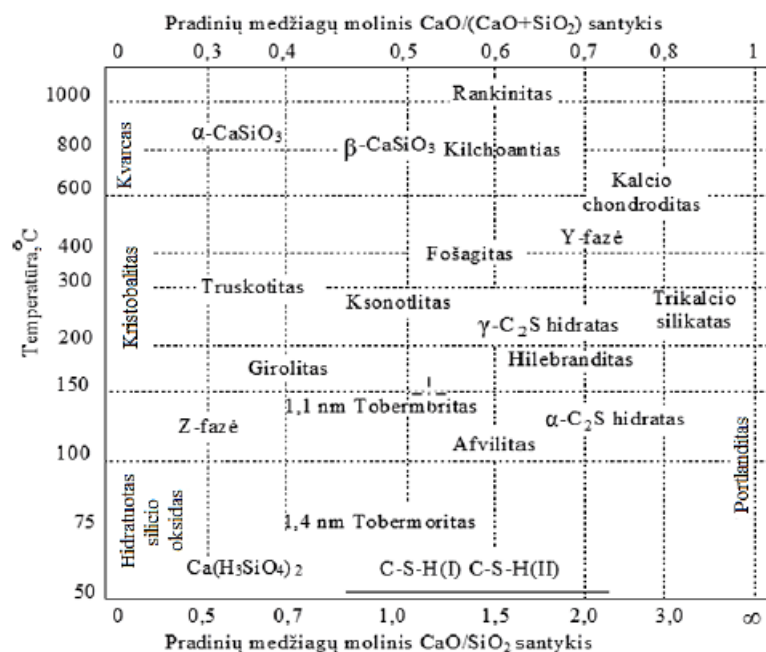
Priklausomai nuo pradinės BSFC cemento sudėties, po 28 hidratacijos parų stebima lėtoji belito ir ferito fazių hidratacija (žr. 1.4 pav.) bei tolimesnis BSFC betono gaminių stiprumo didėjimas. Belito sureagavimo laipsnis po 6 hidratacijos mėnesių gali siekti iki 90 %, o feritas reaguoja lėčiau ir to paties laikotarpio hidratacijos laipsnis gali siekti tik apie 60 % [33]. Literatūros duomenimis [63] įterpus P⁵⁺, Ba²⁺ ir Zn²⁺ jonus į BSFC cemento struktūrą gniuždymo stipris gali padidėti atitinkamai 15,6 %, 8,9 % ir 26,5 %.

Hidratacija sočių vandens garų aplinkoje

Cemento akmens kietinimas sočių vandens garų aplinkoje yra plačiai taikomas pramonėje ir civilinėje statyboje. Šiuo metodu daugiausia gaminamos perdengimo plokštės, kolonos, laiptų maršai, paneliai, betoniniai blokai ir t.t. Pažymėtina, kad naudojant hidroterminį kietinimą sudaromos sąlygos paspartinančios betono gaminių hidrataciją, todėl po kietinimo jie gali būti naudojami statyboje. Deja duomenų apie BSFC kietinimą sočiųjų vandens garų aplinkoje nėra. Todėl trumpai aptarta dažniausiai vykstantys procesai.

Pradinės hidratacijos metu cemento tešloje pirmiausia susidaro C–S–H gelis, kuris kietinant sočių vandens garų aplinkoje virsta kristaliniu dvibaziu kalcio hidrosilikatu – α–C₂SH. Šio junginio susidarymas bandiniuose yra nepageidautinas, nes sumažėja cemento akmens tūris ir stipris gniuždant. Siekiant išvengti pastarojo junginio kristalizacijos, į mišinį dedama silicio dioksido, kuris sumažina CaO ir SiO₂ molinį santykį iki 1. Mažas CaO ir SiO₂ molinis santykis yra nepalankus α–C₂SH kristalizacijai, todėl susidaro kiti kalcio hidrosilikatai (žr. 1.5 pav.) [64], kurie lemia gaminių stiprumo ir pralaidumo vertes.

Tobermoritas (Ca₅Si₆O₁₈H₂·4H₂O) yra kristalinis kalcio hidratosilikatas lemiantis daugelio statybinių gaminių savybes. Šis kalcio hidrosilikatas pasižymi puikiomis savybėmis, tokiomis kaip mažas tankis, dideliu atsparumas ugniai ir gniuždymui [65]. Todėl šis junginys yra pageidaujamas statybinėse medžiagose.



1.5 pav. Kalcio hidrosilikatų susidarymo priklausomybė nuo temperatūros ir CaO/SiO₂ molinio santykio [64]

Literatūros duomenimis yra trys pagrindinės tobermorito fazės [66]: 14 Å–tobermoritas (Ca₅Si₆O₁₆(OH)₂·7H₂O), 11 Å–tobermoritas (Ca₅Si₆O₁₆(OH)₂·5H₂O) ir 9 Å–tobermoritas (Ca₅Si₆O₁₆(OH)₂). Šis junginys susidaro, kai statybiniai gaminiai yra kietinami 5–20 h sočiųjų vandens garų aplinkoje esant 1,5 MPa slėgiui ir 140–200 °C temperatūrai [67]. Pažymėtina, kad minėtą junginį galima sintetinti hidroterminės sintezės metu, naudojant kalcio ir silicio turinčias medžiagas, pavyzdžiui, marmurą, daug portlandito turinčias atliekas, skalūnų atliekas, lakiuosius pelenus ir t.t. Tobermorito susidarymą lemia pašalinių jonų buvimas mišinyje: kai sintezės temperatūra yra žemesnė nei 160 °C, jis persikristalizuoja į ksonolitą (nesant Na₂O), o kai aukštesnė nei 180 °C – į pektolitą (esant Na₂O) [68].

1.4. Pramoninės atliekos ir jų panaudojimo galimybė BSFC cemento sintezei

Kasmet didėjantys žmonių poreikiai lemia vis intensyvesnę gamtos išteklių vartojimą, bei atliekų susidarymą, kurios dažniausiai laikomos sąvartynuose. Europos sąjungoje kasmet susidaro daugiau nei 2500 mln. tonų atliekų, iš kurių 184 mln. tonų yra gamybos atliekos, o statybų pramonės atliekos siekia net 910 mln. tonų. Atliekos susidaro visuose gamybinio proceso etapuose (žaliavų išgavime, paruošime, gaminime ir net galutinio produkto pakavime), todėl jų panaudojimo galimybės yra didžiulė problema visame pasaulyje. Lietuvoje kasmet tvarkoma apie 5 mln. tonų atliekų (apie 80 % viso pagaminamo atliekų kiekio), iš kurių apie 25 % yra pakartotinai panaudojama ir net 70 % išmetama sąvartynuose [69]. Todėl, pagrindinis gamybos proceso uždavinys yra ne tik kokybiškos ir turinčios paklausą produkcijos gamyba, bet ir šios gamybos apimčių didinimas racionaliai naudojant materialius išteklius ir perdurbant susidarantią technologines atliekas.

Vienas iš paprasčiausių ir efektyviausių būdų yra perdirtas pramonines atliekas panaudoti statybos sektoriuje. Tradiciškai pramoninės atliekos įtraukiamos į cementinių medžiagų gamybą šiais būdais [70]: 1) pakeičiant jomis pirmines įkrovos žaliavas; 2) pakeičiant dalį cemento; 3) naudojamos kaip priedas rišimosi trukmei reguliuoti. Pastaraisiais dešimtmečiais, vis dažniau pasitaiko tyrimų susijusių su BSFC gamyba iš įvairių technogeninių atliekų, kurios naudojamos kaip pradinės įkrovos

medžiagos [24, 71, 72]. Pažymėtina, kad kai kurios pramoninės atliekos gali ne tik padėti išsaugoti gamtinius išteklius, bet ir sumažinti ar praplėsti klinkerio sukepimo temperatūrą.

Gallardo su bendraautoriais [73] tyrė BSFC sintezės galimybes iš aliuminio nuosėdų, gipso su fluoro jonų priemaišomis, lakiųjų pelenų ir CaCO_3 mišinio. Tyrimų rezultatai parodė, kad naudojant šias žaliavas galima susintetinti BSFC cementą 1100–1400 °C temperatūros intervale, o sumaišius su 20 % gipso priedu, hidratacijos metu galima pasiekti 40–47 MPa stiprio gniuždant vertes.

Ren`as ir kiti [74] siekdami sumažinti energijos ir gamtinių išteklių sunaudojimą cementų gamyboje, išnagrinėjo galimą BSFC susidarymą naudojant tik pramonines atliekas. Tyrimo metu buvo naudojama anglies atlieka iš metalo rūdų (angl. coal gangue), aliuminio ir karbido šlakas, o paruošta pradinė įkrova degta 1100–1300 °C temperatūroje. Tyrimų rezultatai parodė, kad sintetinių bandinių stiprio gniuždant vertės po 3 ir 28 hidratacijos parų atitinkamai siekė 59,5 MPa ir 75 MPa. Šie tyrimai įrodo, kad BSFC cementą galima susintetinti naudojant pramonines atliekas kaip įkrovos žaliavas.

Granito ir silikagelio su fluoro jonais atliekos

Šiuo metu didelis dėmesys yra skiriamas galimoms granito (**granitmilčiams**) ir aliuminio fluorida gamybos metu (**silikageliui**) susidarančių atliekų panaudojimo technologijoms. Šios atliekos susidaro ir Lietuvoje, bei daugiausia yra kaupiamos sąvartynuose, kurie užima milžiniškus plotus ir yra koncentruoti taršos šaltiniai. Todėl yra būtina sukurti ir taikyti technologijas, kurios leistų minėtas atliekas pakartotinai panaudoti, pavyzdžiui, BFSC klinkerio gamybos metu.

Granitas yra vienas iš labiausiai paplitusių akmenų tarp pagrindinių metamorfinių uolienų, kuris plačiai naudojamas žmonių reikmėms. Dėl plataus granito naudojimo yra pagaminami dideli kiekiai atliekų – didesnės kietos atliekos gaunamos kasimo metu ir granito dulkės gaunamos pjaustymo metu [75]. Tokios pramoninės atliekos kaip granito pjaustymo dulkės – granitmilčiai, kurie susidaro pjaustant ir šlifuojant granito akmenis iki reikiamų formų, kelia nemažą mokslininkų susirūpinimą. Literatūros duomenimis [76, 77] granito apdorojimo metu susidariusios granitinės uolienos atliekos sudaro apie 20–30 % galutinio produkto masės. Granito akmens nuoplovos yra suspensija, kuri susidaro iš pjaustymo ir poliravimo proceso metu susidarančių granitinės uolienos dalelių ir vandens naudojamo pjaustymo ir poliravimo mašinoms aušinti ir sutepti. Siekiant išsaugoti vandenį, nuoplovos yra filtruojamos ir patalpinamos į presavimo mašiną. Suspaustos nuoplovos transportuojamos ir išvežamos į sąvartynus. Atliekos tampa sausu purvu, kurį sudaro labai smulkūs milteliai (granitmilčiai). Didelio kiekio granitmilčių tvarkymas yra gana problematiškas gamintojams, kurie turi rasti tinkamas saugojimo ir nusodinimo vietas.

Yra daugybė mokslinių darbų, kurių metu buvo bandoma sumažinti granito atliekas utilizuojant jas betone. M. Vijayalakshmi su bendraautoriais [78] tirdami granitmilčių tinkamumą betono gamyboje kaip natūralaus užpildo pakaitalą nustatė, kad smėlio pakeitimas granito atliekomis dėl grubios ir kampinės jų struktūros padidina betono ilgaamžiškumą. Tuo tarpu K.Chiranjeevi [79] pastebėjo, kad betone cementą keičiant granitmilčiais iki 7,5 % išauga stipris gniuždant, o pakeitus 10 % cemento stiprio vertės yra artimos kontrolinio betono savybėms. Panašius rezultatus gavo ir S. Ghannam ir kiti [80], kurie nustatė, kad mišinys sudarytas iš granito ir geležies atliekų pagerina betono stiprį gniuždant ir lenkiant. Kiti autoriai [81] teigia, kad pakeitus cementą ar į betoną pridėjus 5 % granitmilčių jo atsparumas sulfatiniai korozijai padidėja. Tolimesni tyrimai parodė, kad 30 % smėlio pakeitus granitmilčiais cemento akmenyje susidaro maksimalus kalcio hidratossilikatų kiekis ir susiformuoja tankiausia gryną junginių kristalų matrica [82]. O štai S. Abukersh ir kiti [83] ištyrė,

kad betono mišiniai, paruošti su 30 % raudonųjų granitmilčių priedu, pasižymi geromis mechaninėmis savybėmis ir gera paviršiaus apdaila. Be to, betonas su 25 % granitmilčių priedu vietoje upės smėlio pasižymi geresniu atsparumu karbonizacijai, korozijai, abrazyvams ir vandens įgėrimui [84].

Silikagelis užterštas fluoro jonais – aliuminio fluorida gamybos atlieka, kuri susidaro heksafluorsilicio rūgštį neutralizuojant aliuminio hidroksidu. Silikagelyje vyrauja amorfinis silicio dioksidas (~80 %), bei aliuminio fluorida (AlF_3) ir heksafluoro rūgšties (H_2SiF_6) priemaišos. Šioje atliekoje yra iki 10 % fluoro jonų, kurie apsunkina šios medžiagos panaudojimą. Lietuvoje šios atliekos susidaro AB „Lifosa” gamykloje, o šių atliekų kiekis siekia 16000 tonų per metus. Jos yra apdirbamos ir transportuojamos į atliekų kalnus [85]. Literatūroje yra pateikiami tik pavieniai duomenys apie silikagelio panaudojimą statybų pramonėje. D. Vaičiukynienė su bendraautoriais [86, 87] nustatė, kad betone didinant silikagelio kiekį mažėja bandinių stipris gniuždant. Tie patys autoriai nustatė, kad betone naudojant 10 % silikagelio degto 800 °C temperatūroje, cemento stipris gniuždant po 28 hidratacijos parų padidėja apie 5–7 MPa. Autoriai teigia, kad stiprio gniuždant verčių padidėjimas susijęs su priedo ir kalcio hidroksido reagavimu, bei pusiau kristalinių kalcio hidrosilikatų susidarymu. Literatūroje yra duomenų [88], kad silikagelis degtas su moliu gali būti panaudotas kaip betono priedas. Teigiama, kad tokiu priedu keičiant cementą (iki 15 %), betono stiprio gniuždant vertės padidėja iki 5 %. P. Krivenko [89] su bendraautoriais tirdami natrio silikato ir silikagelio mišinio įtaką cemento hidratacijai nustatė, kad toks priedas: 1) skatina šilumos išsiskyrimą hidratacijos metu; 2) ilgina indukcinio periodo trukmę; 3) kalcio hidrosilikatų ir kalcio hidroaluminatų susidarymą. Be to, autoriai teigia, kad betono bandinių su 1,5 % priedu stiprio gniuždant vertės padidėja 38 %. Tačiau literatūroje pateikiami duomenys apie silikagelio panaudojimą yra neišsamūs, o duomenų apie jo utilizavimo galimybes cemento gamybos metu nėra.

Apibendrinant mokslinės literatūros duomenų analizę, galima teigti, kad kasmet vis sparčiau didėjantis pasaulio gyventojų skaičius skatina ekonomikos, miestų bei pramoninių rajonų plėtrą, o tai lemia didesnę portlandcemenčio gamybą ir vartojimą. Šios medžiagos pagaminama daugiau nei 4,1 milijardo tonų per metus, ir tikimasi, kad jo gamyba 2050 metų pabaigoje sieks net 6 milijardus tonų. Portlandcemenčio gamyba susiduria su dideliais aplinkosauginiais iššūkiais: 1) portlandcemenčio gamybos metu išskiriamas CO_2 kiekis sudaro 5–8 % visos pasaulinės emisijos; 2) gamybos metu sunaudoja apie 3 % visos pagaminamos energijos pasaulyje ir 12–15 % visos pramonėje naudojamos energijos; 3) 1 tonai portlandcemenčio pagaminti sunaudojama 1,5–1,7 tonos pradinių žaliavų ir 0,11–0,15 tonų iškastinio kuro. Todėl atliekama daugybė tyrimų, siekiant sumažinti išmetamų teršalų kiekį ir žaliavų bei energijos suvartojimą rišamųjų medžiagų gamyboje. Tačiau pripažįstama, kad tik sukūrus ir plačiai pradėjus naudoti alternatyvias rišamąsias medžiagas bus pasiekta esminių pokyčių cemento gamybos sektoriuje.

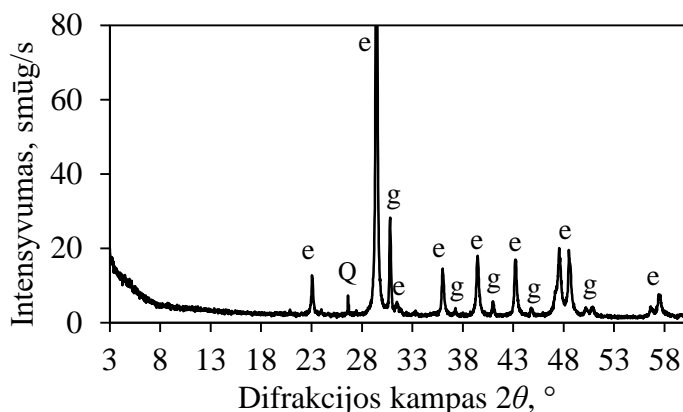
Pastaraisiais dešimtmečiais mokslininkai skiria didelį dėmesį aplinkai draugiškiems cementams sudėtyje turintiems jelimito, kurie pasižymi: 1) mažesniu neigiamu poveikiu aplinkai; 2) gaminimo metu galima pramonines atliekas ar šalutinius produktus; 3) galima pagerinti betono gaminių eksploatacines savybes. Vienas aplinkai draugiškų cementų sudėtyje turintis jelimito yra belitinis sulfoaluminatinis feritinis cementas. Šis cementas yra perspektyvi rišamoji medžiaga, nes gamybos metu ne tik sumažinama CO_2 emisija (iki 35 %) ir energijos sąnaudos, bet ir galima panaudoti/utilizuoti tokias atliekas kaip granitmilčius ir silikagelį. Sintetinant belitinius sulfoaluminatinius feritinius cementus pagrindiniai susidarantys junginiai yra belitas, jelimitas ir

feritas, kurių kiekis ir aktyvumas priklauso nuo sintezės temperatūros, išlaikymo trukmės, pašalinių jonų egzistavimo ir kt. Todėl svarbu nustatyti optimalias belitinio sulfoaluminatinio feritinio cemento sintezės sąlygas, kuriose apdorojus žaliavų mišinius, būtų gautos medžiagos, kurios pasižymi didžiausiu hidrauliniu aktyvumu. Žinoma, kad cemento hidratacijos produktų mineralinė sudėtis ir struktūra lemia susidariusio cementinio akmens eksploatacines savybes, todėl taip pat svarbu nustatyti cemento hidratacijos ypatumus kietėjant skirtingose aplinkose.

2. Tiriamoji dalis

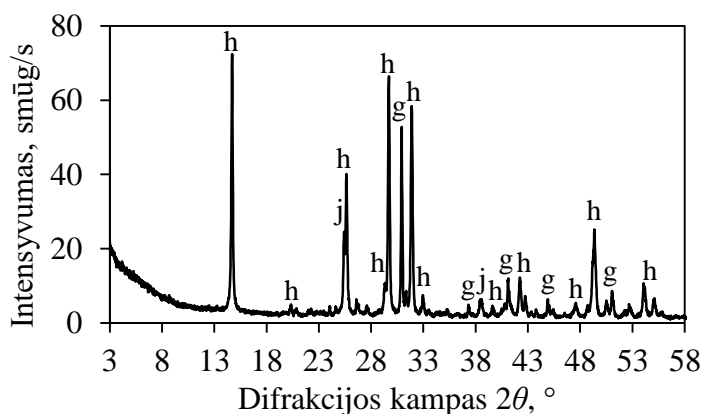
2.1. Naudotos medžiagos

1. Kalcio karbonatas CaCO_3 (AB „Naujasis kalcitas“). Kalcio karbonate be pagrindinio junginio – kalcito (CaCO_3 , PDF Nr. 04–012–0489), identifikuotas dolomitas ($\text{Ca}_{1,13}\text{MgO}_{0,87}(\text{CO}_3)_2$, PDF Nr. 04–011–9631), bei kvarco priemaišos (SiO_2 , PDF Nr. 00–046–1045) (žr. 2.1 pav.). Remiantis RSFA nustatyta, kad kalcio karbonatą sudaro Ca – 36,43 %, Si – 1,4 %, Fe – 0,84 %, Al – 0,41 % bei kiti elementai.



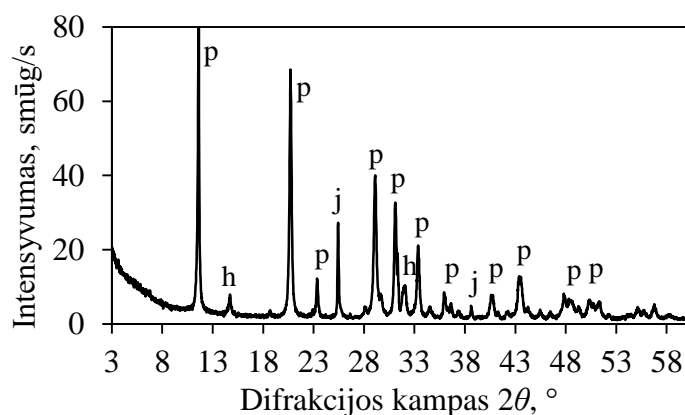
2.1 pav. Kalcio karbonato RSDA kreivė (žymenys: e – kalcitas, Q – kvarcas, g – dolomitas)

2. Pushidratis gipsas $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ („Knauf“, Vokietija), kuriame su pagrindiniu junginiu – basanitu ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, PDF 00–033–0310), identifikuoti ir dolomitas ($\text{Ca}_{1,07}\text{MgO}_{0,93}(\text{CO}_3)_2$, PDF Nr. 04–011–9830) bei anhidritas (CaSO_4 , PDF Nr. 00–006–0226) (žr. 2.2 pav.). Remiantis RSFA duomenimis, nustatyta, kad minėtą žaliavą sudaro Ca – 22,8 %, S – 18,47 %, Si – 1,54 % ir kiti elementai.



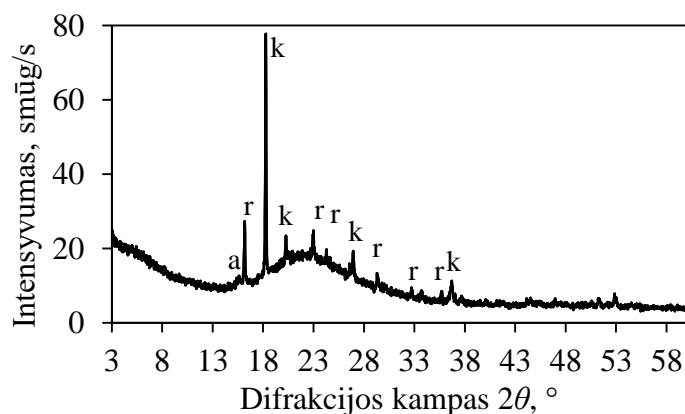
2.2 pav. Pushidračio gipso RSDA kreivė (žymenys: h – basanitas, j – anhidritas, g – dolomitas)

3. Gipsas („Lach–Ner“, Lenkija) – kalcio sulfato dihidratas ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, PDF Nr. 00–036–0432), kuriame identifikuoti ir kiti junginiai: anhidritas (CaSO_4 , PDF Nr. 00–006–0226) ir basanitas ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, PDF Nr. 00–033–0310) (žr. 2.3 pav.). Elementinės analizės tyrimai parodė, kad gipsą sudaro Ca – 27,07 %, S – 20,64 %, ir kiti elementai.



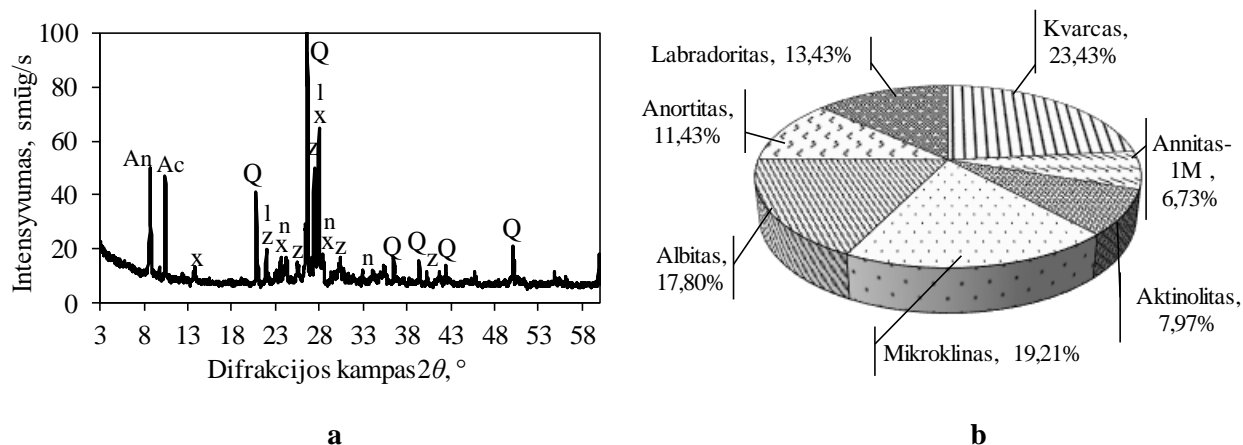
2.3 pav. Gipso RSDA kreivė (žymenys: p – gipsas, j – anhidritas, h – basanitas)

4. Technogeninė atlieka – **silikagelis** (AB „Lifosa“). Mineralinės sudėties tyrimai parodė, kad silikagelį sudaro aliuminio hidroksidas ($\text{Al}(\text{OH})_3$, PDF Nr. 04–011–1369), aliuminio fluorida trihidratas ($\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, PDF Nr. 00–035–0627), aliuminio hidroksido fluorida hidratas ($\text{AlF}_{1,5}(\text{OH})_{1,5}(\text{H}_2\text{O})_{0,375}$, PDF Nr. 01–074–0940) ir amorfinis silicio dioksidas (platus bazinis atspindys 18–37 ° difrakcijos kampo diapazone) (žr. 2.4 pav.). Instrumentinės ir cheminės analizės duomenys patvirtino, kad technogeninėje atliekoje vyrauja silicio (34,11 %), aliuminio (3,55 %) bei fluoro (8,4 %) elementai.



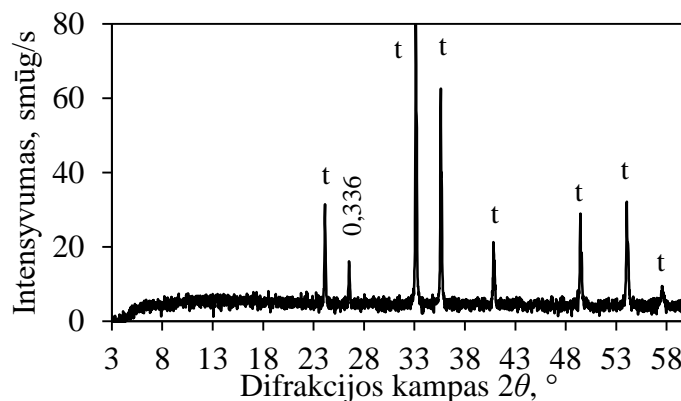
2.4 pav. Silikagelio RSDA kreivė (žymenys: r – aliuminio fluorida trihidratas, a – aliuminio hidroksido fluorida hidratas, k – aliuminio hidroksidas)

5. Granito gamybos atlieka – **granitmilčiai** (UAB „Granitas“). Nustatyta, kad granitmilčius sudaro įvairios cheminės sudėties junginiai: kvarcas (SiO_2 , PDF Nr. 04–007–0522), mikroklinas (KAlSi_3O_8 , PDF Nr. 04–008–1783) ir albitas ($(\text{Na,Ca})\text{Al}(\text{Si,Al})_3\text{O}_8$, PDF Nr. 00–041–1480), annitas-1M ($\text{KFe}_2(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, PDF Nr. 00–042–1413), anortitas ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, PDF Nr. 00–041–1486), aktinolitas ($\text{Na}_{0,08}\text{Ca}_{1,76}\text{Mn}_{0,16}\text{Mg}_{1,88}\text{Fe}_{2,72}\text{Fe}_{0,32}\text{Al}_{0,32}\text{Si}_{7,68}\text{O}_{22}(\text{OH})_2$, PDF Nr. 00–073–2339) ir labradoritas ($\text{Ca}_{0,64}\text{Na}_{0,35}(\text{Al}_{1,63}\text{Si}_{2,37}\text{O}_8)$, PDF Nr. 00–083–1371) (žr. 2.5 pav.). Nustatyta, kad granito atliekas sudaro Si – 27,8 %, Fe – 7,2 %, Al – 6,9 %, K – 4,0 %, Ca – 3,9 % ir kiti elementai (Na, Mg, Ti, P, Ba ir Mn).



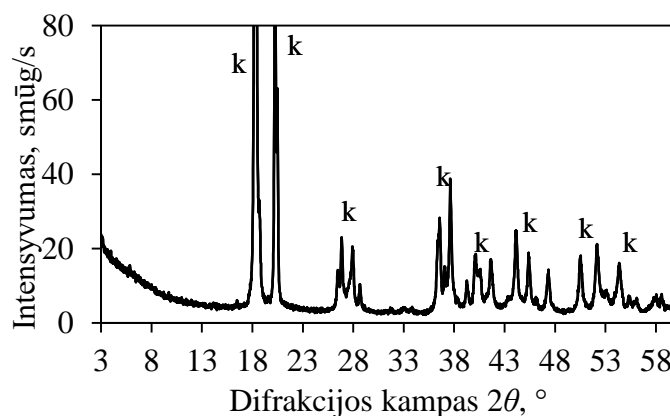
2.5 pav. Granitmičių RSDA kreivė (a) ir Rietveldo kiekybinės analizės rezultatai (b) (žymenys: An – anitas, Ac – aktinolitas, z – mikroklinas, x – albitas, Q – kvarcas, n – anortitas, l – labradoritas)

6. **Geležies (III) oksidas** („Honeywell Riedel de Haën“, Vokietija) – hematitas (Fe_2O_3 , PDF Nr. 01–087–1165) (žr. 2.6 pav.). Žaliavoje identifikuota difrakcinė smailė $d = 0,336$ nm, kurios nepavyko priskirti junginiui esančiam PDF-4 duomenų bazėje. Grynumas – 97,0 %.



2.6 pav. Geležies (III) oksidas RSDA kreivė (žymenys: t – hematitas)

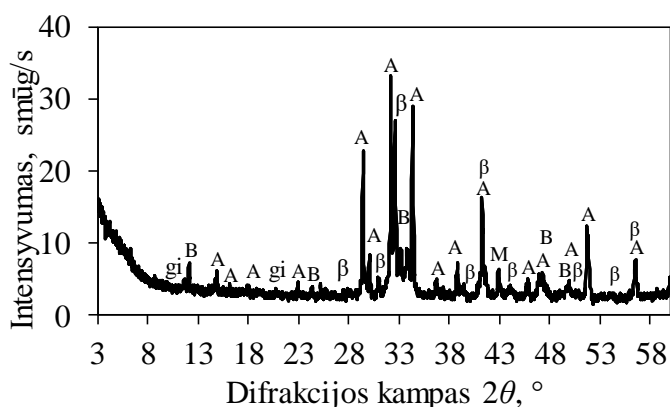
7. **Aluminio hidroksidas** („Honeywell“, Vokietija) – gibšitas ($\text{Al}(\text{OH})_3$, PDF Nr. 00–029–0041). Grynumas – 99,0 % (žr. 2.7 pav.).



2.7 pav. Aluminio hidroksido RSDA kreivė (žymenys: k – aluminio hidroksidas)

8. **Portlandcementis CEM I 42,5R** (AB „Akmenės cementas“). Nustatyta, kad portlandcementį sudaro: alitas (Ca_3SiO_5 , PDF Nr. 00-042-0551), larnitas (Ca_2SiO_4 , PDF Nr. 00-024-0037),

braunmileritas ($\text{Ca}_2\text{Fe}_{0,741}\text{Al}_{1,259}\text{O}_5$, PDF Nr. 04–014–6641), gipsas (CaSO_4 , PDF Nr. 00–003–0044) bei magnio oksidas (MgO , PDF Nr. 00-004-0829) (žr. 2.8 pav.). Nustatyta, kad portlandcemenčio elementinė sudėtis yra: Ca – 40,64 %, Si – 6,55%, Fe – 2,07 %, Al – 1,85 %, Mg – 1,79 %, S – 1,74 % bei kiti elementai.



2.8 pav. Portlandcemenčio RSDA kreivė (žymenys: A – alitas, B – braunmileritas, β – larnitas, M – magnio oksidas, gi – gipsas)

CEN standartinis smėlis EN 196–1 („Normensand“, Vokietija) susidedantis iš skirtingų smėlio frakcijų (žr. 2.1 lentelę). Standartinio smėlio sudėtyje silicio dioksido kiekis yra nemažesnis nei 98 %, o drėgmės kiekis ne daugiau nei 0,2 %.

2.1 lentelė. Standartinio smėlio dalelių dydžio pasiskirstymas pagal skersmenį

Dalelių skersmuo, mm	Kaupiamasis sietų likutis, %
2	0
1,6	7±5
1	33±5
0,5	67±5
0,160	87±5
0,08	99±1

2.2. Tyrimų metodika

Įkrovos paruošimas ir degimas

Remiantis literatūros duomenimis [54, 73, 90] pasirinkta pradinio mišinio sudėtis masės % yra: $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ – 60; $4\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3$ – 20; $4\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ – 20 (žr. 2.2 lentelę). Pradinio mišinio oksidinė sudėtis, %: CaO – 55,63; SiO_2 – 20,93; Al_2O_3 – 14,23; SO_3 – 2,62; Fe_2O_3 – 6,58. Žinoma, kad F^- jonai sumažina kietfazio sukepimo temperatūrą, todėl paruošti dvejios analogiškos sudėties mišiniai, vienas mišinys su fluoro jonais (silikageliu) (BSFC-1), kitas be fluoro jonų (BSFC-2) (žr. 2.2 lentelę).

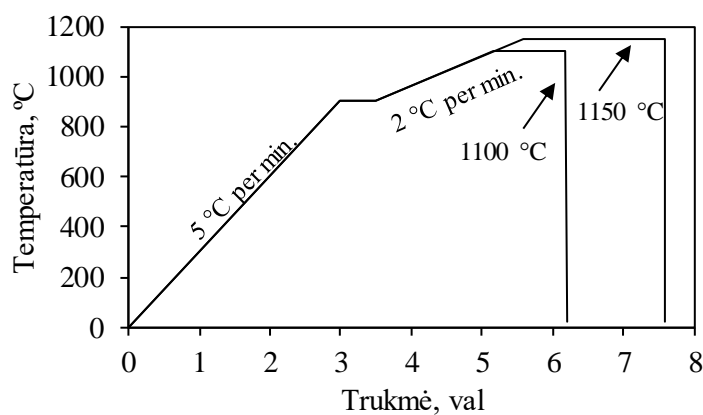
2.2 lentelė. Įkrovos sudėtis

Bandinys	BSFC-1	BSFC-2
Tikslinė mineralinė sudėtis, %		
2CaO·SiO ₂	60	
4CaO·3Al ₂ O ₃ ·SO ₃	20	
4CaO·3Al ₂ O ₃ ·Fe ₂ O ₃	20	
Tikslinė oksidinė sudėtis, %		
CaO	55,63	
SiO ₂	20,93	
Al ₂ O ₃	14,23	
SO ₃	2,62	
Fe ₂ O ₃	6,58	
Žaliavų sudėtis, %		
Kalcio karbonatas	66,67	66,6
Pushidratis gipsas	3,17	3,19
Granitmilčiai	14,35	19,19
Geležies (III) oksidas	2,5	2,18
Aliuminio hidroksidas	9,47	8,85
Silikagelis	3,81	0
Viso:	100	100

Norint nustatyti optimalias BSFC cemento degimo sąlygas, ruošiant pradinis mišinius, pasverti reikiami komponentų kiekiai (žr. 2.2 lentelę), kurie supilti į sandarius plastmasinius indus ir į juos įdėta po 2 malimo kūnus (homogenizavimo kokybei užtikrinti). Mišiniai homogenizuoti 45 min (34 aps/min greičiu) medžiagų homogenizavimo įrenginiu „TURBULA TYPE T 2 F”. Norint užtikrinti reaguojančių medžiagų smulkumą, homogenizuoti pradiniai mišiniai malti 3 minutes 850 aps/min greičiu planetariniame/vibraciniame diskiniame „Pulverisette 9“ malūne.

Optimalios BSFC degimo temperatūros nustatymas. Analitinėmis svarstyklėmis pasverta 20 g pradinio mišinio ir kruopščiai sumaišyta su 2 ml distiliuoto vandens (medžiagos lipnumui užtikrinti). Gauta masė įdėta į 36 mm skersmens formavimo cilindrą ir supresuota hidrauline presavimo mašina *FORM+TEST PRUFSYSTEME DigiMaxx C – 20 (MEGA 10-400-50)* 10 MPa jėga, kai slėgimo jėgos kėlimo greitis 0,5 MPa/s, o išlaikymas esant maksimaliai apkrovai 20 sekundžių.

Supresuota tabletė (apie 11 mm aukščio) degta aukštatemperatūroje krosnyje *Nabertherm (HTC 03/16)*. Bandinių degimo kinetika pasirinkta įvertinus degimo metu vykstančius procesus [91]: iki 900 °C temperatūra kelta 5 °C per minutę greičiu (drėgmės pašalinimas) ir šioje temperatūroje išlaikyta 30 minučių (pilnam karbonatų skilimui ir CO₂ pašalinimui). Tuomet 2 °C per minutę greičiu temperatūra padidinta iki maksimalios (1000–1250 °C) ir joje išlaikyta 1 valandą (2.10 pav.). Siekiant išvengti pašalinių produktų susidarymo, po degimo karštas bandinys išimtas iš krosnies, susmulkintas ir ataušintas pučiant šaltą orą. Gautas BSFC klinkeris sumaišytas su 0 ir 5 % gipso priedu bei maltas 3 min vibraciniame planetariniame malūne (850 aps./min.). Gipso priedas buvo naudojamas sulėtinti pradinę cemento junginių hidrataciją [92, 93].



2.10 pav. Bandinių degimo temperatūrinė kreivė

Didelio BSFC kiekio sintezė. Siekiant ištirti BSFC mechanines savybes, buvo paruošti 4–8 kilogramai pradinių mišinių. Reikiami komponentų kiekiai buvo suberti į sandarius plastmasinius indus ir homogenizuoti maišant 1 valandą. Norint užtikrinti reaguojančių medžiagų smulkumą mišiniai malti 4 valandas rutuliniame malūne į jį įdėjus 25 malimo kūnus. Analitinėmis svarstyklėmis pasverta 500 g sausojo pradinio mišinio ir kruopščiai sumaišyta su 50 ml distiliuoto vandens. Gauta masė sudėta į 100x100 mm formavimo formą ir supresuota hidrauline presavimo mašina anksčiau minėtomis sąlygomis. Remiantis optimaliomis sintezės sąlygomis, supresuotas bandinys (apie 29 mm aukščio) degtas krosnyje 1150 °C temperatūroje, kai išlaikymo trukmė pailginta iki 2 valandų, siekiant užtikrinti tolygų bandinio išdegimą (žr. 2.10 pav.). Gautas BSFC klinkeris sumaišytas su 5, 7,5, 10, 12,5, 15 ir 20 % gipso priedu bei maltas 2 h rutuliniame malūne, kol pasiekiamas cementui būdingas paviršiaus plotas 350–400 m²/kg.

Mikrokalorimetrinė analizė

Ankstyvoji BSFC bandinių hidratacija buvo tiriama naudojant aštuonių kanalų TAM Air III izoterminį kalorimetrą. Eksperimentai vykdyti stiklinėse ampulėse (20 ml), kurios kartu su 3 g sausų medžiagų buvo įdėtos į TAM AIR III aparatą. Nusistovėjus izoterminėms sąlygoms 25±0,1 °C temperatūroje, į ampulės supiltas distiliuotas vanduo 1,5 g ir intensyviai sumaišyta. Matavimas vykdytas 72 h, pakartotiniai matavimai parodė, kad paklaida ± 3 %.

Standartinių cemento bandinių formavimas stipriui nustatyti

Laboratorijoje cemento mechaninės savybės nustatytos pagal modifikuotą standartinę LST EN 196-1 ir LST EN 197-1 metodiką. Trijų prizmių paruošimui pasverta 450 g cemento, 1350 g standartinio CEN smėlio ir atmatuota 300 (BSFC-1) ar 350 (BSFC-1) ml vandens. Pasvertos sausos medžiagos subertos į sferinę lėkštę ir mentele maišytos 1 minutę. Po to į mišinio centre padarytą duobutę įpiltas vanduo. Mišiniui sugėrus vandenį (po 0,5 minutės), jis vėl maišytas 1 minutę. Po to mišinys perkeltas į standartinį maišytuvą, kuriame jis maišytas, kol maišiklis apsisuka 20 kartų ir automatiškai išsijungia. Iš maišytuvo skiedinio mišinys sukraunamas į lėkštę ir formuojamos prizmės. Apie 900 g mišinio sudedama į formos lizdus ir tolygiai juose paskleidžiamas. Prilaikant formą pirmasis sluoksnis sukrotomas 60 kartų. Sudėjus į formos lizdus mišinio likučius ir juos tolygiai paskleidus vėl sutankinama kratant 60 kartų.

Cemento bandinių kietinimas vandens aplinkoje

Suformuotos prizmės 24 valandas laikytos formose virš vandens, o po to, išardžius formas, bandiniai perkelti į 20±1 °C temperatūros vandenį, kur atitinkamai išlaikyta 3, 7, 14, 28, 56 ir 90 parų. Atlikus

bandinių kietinimą gauti betono gaminiai išimti iš vandens ir nustatytas jų stipris lenkiant ir gniuždant.

Cemento bandinių kietinimas sočių vandens garų aplinkoje

Atliekant betono dirbinių kietinimą autoklave, formos su bandiniais 3 valandas išlaikytos virš vandens, kad suformuoti gaminiai įgautų pradinį stiprumą, o po to, išardžius formas, bandiniai perkelti į autoklavą. Hidroterminis kietinimas vykdytas 18,5 litrų talpos autoklave „*Par Instruments*“, kai sočių vandens garų temperatūra buvo 90 °C, 100 °C, 125 °C, 150 °C, 175 °C ir 200 °C, o temperatūros kėlimo greitis lygus 25 °C per valandą. Kietinimo trukmė – 6, 12, 24 ir 48 valandos. Atlikus bandinių kietinimą gauti betono gaminiai išimti iš autoklavo ir nustatytas jų stipris lenkiant ir gniuždant.

Cemento bandinių mechaninių savybių nustatymas

Atlikus prizmių kietinimą, nustatytas jų stipris lenkiant ir gniuždant MPa, kuris išreiškia cemento aktyvumą. Bandinio stipriui lenkiant nustatyti, lenkimo aparate laužytos 3 prizmės. Kiekviena prizmė į prietaisą įdėta taip, kad tos plokštumos, kurios formuojant buvo horizontalios, dabar būtų vertikalios. Sulaužytų prizmių puselės naudotos stiprio gniuždant nustatymui. Kiekviena tokia puselė dėta šoninėmis plokštumomis tarp dviejų metalinių 10 cm² ploto plokštelių ir gniuždyta prese, kai slėgimo jėgos kėlimo greitis lygus 0,05 kN/s. Bandinių stipris lenkiant ir gniuždant nustatytas presu *FORM+TEST PRUFSYSTEME DigiMaxx C – 20*.

RSFA – rentgeno spinduliuotės fluorescencinė analizė

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

RSDA – rentgeno spinduliuotės difrakcinė analizė

Rentgenodifrakcinė analizė atlikta difraktometru *BRUKER AXS D8 ADVANCE*. Naudota: spinduliuotė – CuK_{α} , filtras – Ni, detektoriaus judėjimo žingsnis 0,02 °, intensyvumo matavimo trukmė žingsnyje – 0,2 s, antodinė įtampa $U_a = 40$ kV, srovės stipris $I = 40$ mA. Rentgeno difrakcinės analizės matavimų tikslumas $2\theta = 0,01$ °.

KRSDA – kiekybinė rentgeno spinduliuotės difrakcinė analizė

Kiekybinė fazinė analizė, t.y. fazių kiekio nustatymas daugiafazėje kompozicijoje, remiasi tuo, kad ieškomos fazės difrakcinio maksimumo plotas yra proporcingas duotosios fazės kiekiui mišinyje ir atliekama kiekybiškai lyginant tarpusavyje tiriamosios fazės ir etalono difrakcinių maksimumų profilius. Kiekybinė analizė atlikta naudojant programinę įrangą „*Topas*“, kuria apskaičiuotas teorinis difrakcinis profilis (mažiausiųjų kvadratų priartėjimo būdu) ir sulyginamas su užrašytos difrakcinės kreivės profiliumi.

DSK – diferencinė skenuojamoji kalorimetrija

DSK atlikta *Netzsch Polyma DSC 420* analizatoriumi. DSK parametrai: temperatūros kėlimo greitis – 10 °C/min, temperatūros intervalas – 15–600 °C, etalonas – tuščias aliuminio Al tiglio, atmosfera krosnyje – azotas N₂.

VTA – 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 – Al₂O₃, atmosfera krosnyje – oras. Matavimų tikslumas ± 3 °C

SEM – Skenuojamoji elektroninė mikroskopija

SEM atlikta naudojant prietaisą *JEOL JSM-7600F*. Greitinimo įtampa (ETH) – 10 kV, darbinis atstumas tarp bandinio ir paskutinio elektrooptinio lęšio briaunos (WD) – 8,6 mm, detektorius – SE.

Optinė mikroskopija

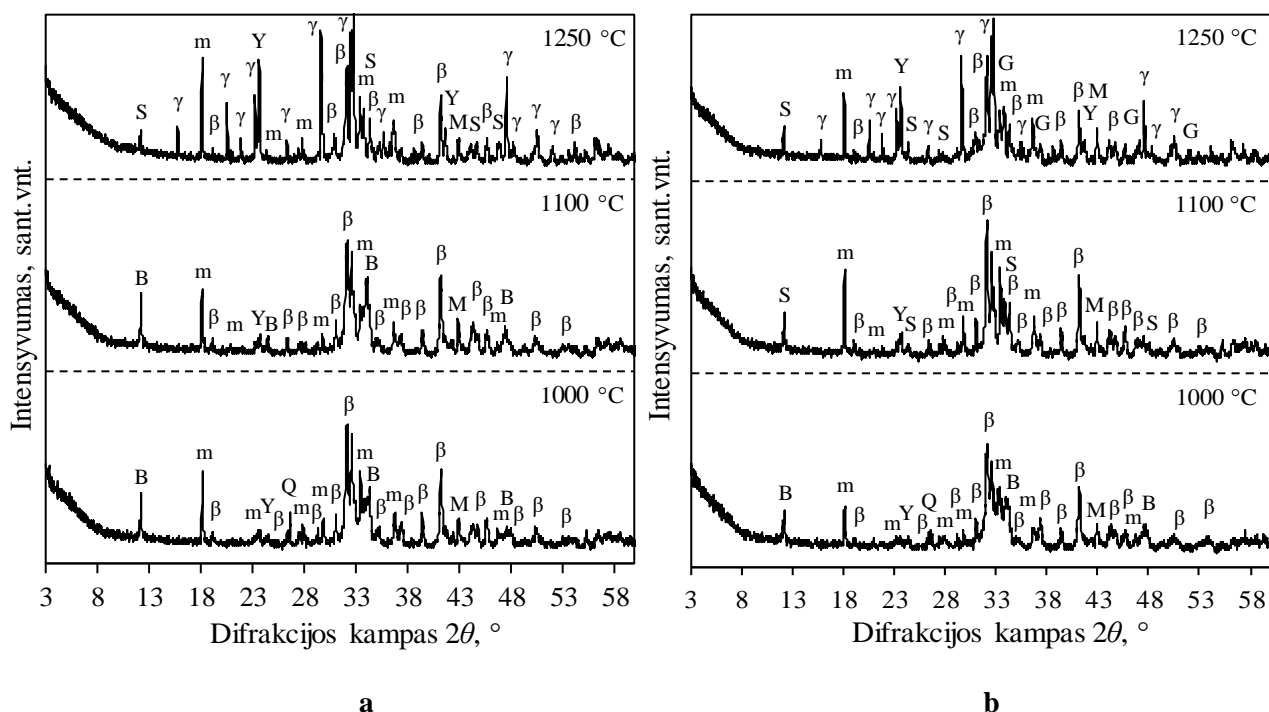
Mikroskopo nuotraukos atliktos naudojant sterini mikroskopą *ZEISS SteRIO scovery V12*, esant PlanApo S1,5x pagrindiniam objektyvui, kai nuotraukos pavaizduotos 22,5x didinimu.

Vandens terpės pH vertės nustatymas

Tirpalų pH vertės buvo išmatuotos pH-metru – „*Mettler Toledo Five Easy FE20*“ su stiklo elektrodu, kurio pH matavimo ribos nuo 1 iki 14,00. Tikslumas ±0,01.

2.3. Degimo temperatūros įtaka BSFC klinkerio mineraliniai sudėčiai

Pirmajame tyrimų etape nustatyta BSFC klinkerio susidarymo temperatūra 11 mm aukščio ir 36 mm skersmens bandiniuose, kai pasirinktas temperatūros intervalas kito nuo 1000 °C iki 1250 °C. Nustatyta, kad tiriamuosius bandinius išdegus 1000 ir 1050 °C temperatūrose pilnai nesureaguoja kvarcas, nes RSDA kreivėje identifikuoti šiam junginiui (SiO₂, PDF Nr. 00–005–0490) būdingi difrakciniai atspindžiai, kurių $d = 0,426; 0,335$ nm (žr. 3.1 pav.). Sintezės produktuose identifikuoti visi pagrindiniai BSFC būdingi junginiai: larnitas (β -C₂S) (Ca₂SO₄, PDF Nr. 00–033–0302), braunmileritas (C₄AF) (Ca₂Fe_{0,741}Al_{1,259}O₅, PDF Nr. 04–014–6641), majenitas (C₁₂A₇) (Ca₆Al₇O_{16,5}, PDF Nr.04–014–8824), magnio oksidas (MgO, PDF Nr. 00–043–1022) ir jelimitas (C₄A₃Ŝ) (Ca₄Al₆O₁₂SO₄, PDF Nr. 00–033–0256). Pastebėta, kad BSFC-1 bandinyje difrakciniai maksimumai, būdingi minėtiems junginiams, yra intensyvesni lyginant su BSFC-2 bandiniu. Todėl, galima daryti prielaidą, kad BSFC-1 bandinio sudėtyje esantys fluoro jonai mažina junginių susidarymo temperatūrą ir didina jų kristalų struktūros tvarkumą [94].



3.1 pav. BSFC-1 (a) ir BSFC-2 (b) degtų įvairiose temperatūrose RSDA kreivės (žymenys:

B – braunmileritas, m – majenitas, β – larnitas (β -C₂S), Q – kvarcas, M – magnio oksidas, Y – jelimitas, S – srebrodolskitas, γ – kalcio silikatas (γ -C₂S), G – gelenitas)

Temperatūros didinimas iki 1100–1150 °C turi teigiamos įtakos kvarco sureagavimui, nes sintezės produktų RSDA kreivėse neidentifikuoti šiam junginiui būdingi difrakciniai maksimumai (žr. 3.1 pav.). Be to, šiomis sintezės sąlygomis BSFC-2 bandinyje vyksta sąveika tarp braunmilerito ir MgO, todėl sintezės produktuose identifikuotas naujas junginys – srebrodolskitas (C₂AF) (Ca₂Mg_{0,1}FeAl_{0,9}O₅, PDF Nr. 04–014–9001).

Padidinus degimo temperatūrą iki 1200 – 1250 °C, pagrindinis sintezės produktas – β -C₂S tampa metastabiliu ir persikristalizuoja į giminingą junginį – γ -C₂S (Ca₂SO₄, PDF Nr. 00–049–1672), kuris nepasižymi hidrataciniu aktyvumu (žr. 3.1 pav., a ir b). Pažymėtina, kad šiomis sintezėmis sąlygomis

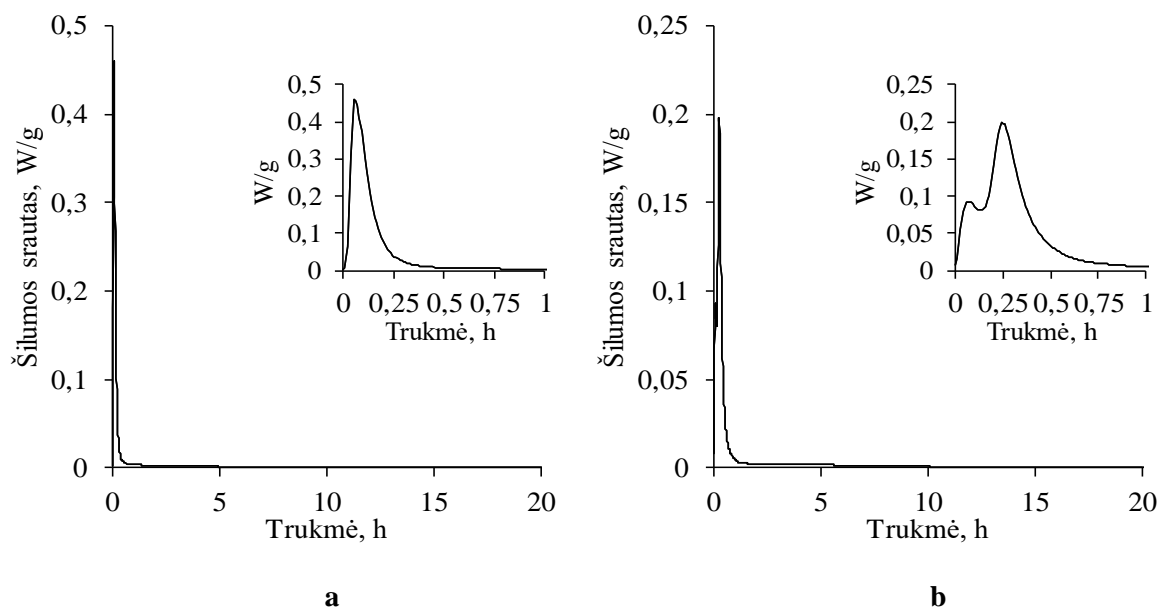
abejuose bandiniuose braunmilleritas pilnai persikristalizuoja į srebrodolskitą, o BSFC-2 bandinyje identifikuotas naujas sintezės produktas – gelenitas (C_2AS) ($Ca_2Al_2SiO_7$, PDF Nr. 00–009–0216).

Galima teigti, kad norint susintetinti hidrataciniu aktyvumu pasižyminti belitinį sulfoaliuminatinį feritinį cementą, įkrovą reikia degti 1100–1150 °C temperatūroje, nes šiomis sąlygomis pilnai sureaguoja pradinės žaliavos, bei nesusidaro nesihidratuojanti γ - C_2S modifikacija.

2.4. BSFC cemento ankstyvosios hidratacijos ypatumai

Literatūros duomenimis [92, 93], belitinio sulfoaliuminatinio feritinio cemento hidratacijos metu vyksta įvairių egzoterminių reakcijų seka, kurias aprašyti klasikinėmis cheminėmis lygtimis yra sunku. Šioms hidratacijos reakcijoms tirti naudojama mikrokalorimetrinė analizė, kurios metu matuojama išsiskyrusio šilumos kiekio priklausomybė nuo hidratacijos trukmės [95, 96]. Remiantis prieš tai gautais rezultatais, tyrimui naudoti abiejų sudėčių bandiniai degti 1100 °C temperatūroje. Matavimai atlikti 25 °C temperatūroje, kai vandens ir kietų dalelių santykis (V/K) buvo lygus 0,5 (3 g medžiagos ir 1,5 g distiliuoto vandens). Eksperimentas vykdytas 72 valandas.

Nustatyta, kad tirtų bandinių mikrokalorimetrijos kreivės skiriasi nuo įprastinio cemento hidratacijos kreivės, kurioje stebimi 5 hidratacijos etapai (žr. 3.2 pav.). Iširta, kad BSFC-1 bandinio hidratacijos reakcijos baigiasi po 15–20 hidratacijos minučių, o maksimali šilumos srauto vertė (0,456 W/g) pasiekama per pirmąsias 4 hidratacijos minutes (žr. 3.2 pav., a). Tuo tarpu BSFC-2 bandinio hidratacijos kreivėje stebimos dvi nuosekliai vykstančios egzoterminės reakcijos, kurios baigiasi po ~30 hidratacijos minučių (žr. 3.2 pav., b). Išmatuota, kad po 72 hidratacijos valandų bendro išsiskyrusios šilumos kiekio vertės abiejuose bandiniuose yra panašios (~278 J/g).

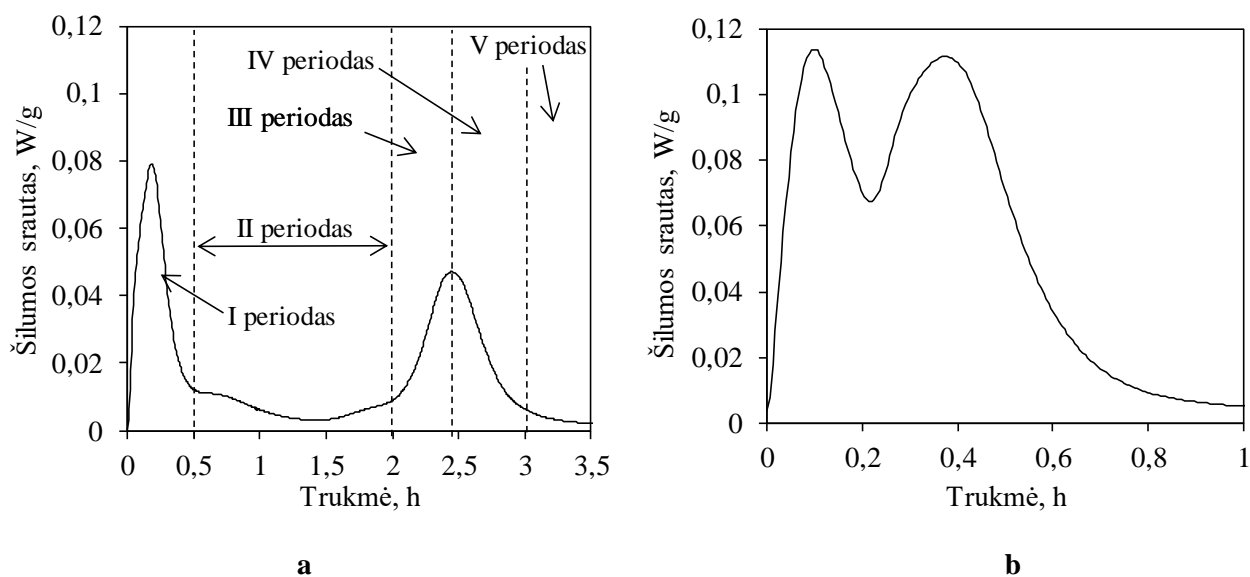


3.2 pav. Išsiskyres iš BSFC-1 (a) ir BSFC-2 (b) bandinių šilumos srautas ankstyvosios hidratacijos metu

Siekiant sintetinį cementą pritaikyti gaminių gamyboje ar kaip statybinę rišamąją medžiagą jos pagrindinės hidratacijos reakcijos turėtų prasidėti ne anksčiau nei po 1 hidratacijos valandos, nes sumaišyta tešla iki rišimosi pradžios turi būti supilama į formas arba sudedama ant mūrijamo paviršiaus. Žinoma, kad 5 % gipso priedas naudojamas portlandcemenčio hidratacijos reakcijoms kontroliuoti, todėl į tirtus bandinius buvo įmaišytas minėtas gipso kiekis, t.y. apskaičiuotas ir pasvertas reikalingas gipso kiekis sumaišytas su degtu cemento bandiniu homogenizatoriuje

„TURBULA TYPE T 2F” (trukmė: 45 min, 34 aps/min greičiu). Sumaišyti bandiniai malti 3 minutes 850 aps/min greičiu malūne „Pulverisette 9”. Siekiant nustatyti gipso įtaką hidratacijai, buvo atlikta mikrokalorimetrinė analizė ankščiau minėtomis sąlygomis.

Nustatyta, kad gipso priedas keičia belitinio sulfoaliuminatinio feritinio cemento hidratacijos mechanizmą, nes bandinių su priedu išsiskyrusio šilumos srauto kreivėse stebimos dvi egzoterminės reakcijos (žr. 3.3 pav. a). BSFC-1 bandinio kreivėje identifikuotos penkios įprastinio cemento hidratacijai būdingos stadijos/periodai – pradinis (drėkinimas), indukcinis, pagreitėjimo, sulėtėjimo ir lėtasis (žr. 3.3 pav. a). Pirmoji hidratacijos reakcija tęsiasi ~0,5 h, o maksimali šilumos srauto vertė (0,0761 W/g) pasiekama po 9–13 hidratacijos minučių. Ši hidratacijos reakcija susijusi su cemento dalelių drėkinimu, sudedamųjų dalių tirpimu bei pirminių hidratacijos produktų susidarymu ant cemento dalelių [54].

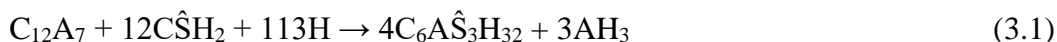


3.3 pav. Išsiskyręs iš BSFC-1 (a) ir BSFC-2 (b) bandinių su 5 % gipso priedu šilumos srautas ankstyvosios hidratacijos metu

Po pradinės reakcijos seka indukcinis periodas, kuris susijęs su ant nehidratuotų cemento dalelių susidariusio hidratų sluoksnio augimu (žr. 3.3 pav. a) [22, 97]. Indukcinio periodo trukmė apie 1,5 valandos, o tai yra pakankamas laikas suformuoti betono gaminiams ar sunaudoti rišamąją medžiagą mūrijimo darbuose. Po indukcinio periodo seka pagrindinės hidratacijos reakcijos (3 periodas, greitėjančios reakcijos periodas), susijusios su apsauginio hidratų sluoksnio suardymu, užuomazgų susidarymu ir kristalų augimu. Nustatyta, kad 3 periodas prasideda po ~2 hidratacijos valandų ir baigiasi po 2 h 26 min, kai pasiekama maksimali antrosios egzoterminės reakcijos šilumos srauto vertė ~0,047 W/g. Toliau seka sulėtėjimo (2 egzoterminės reakcijos pabaiga) ir lėtasis periodai. Pastarasis periodas yra kontroliuojamas difuzijos proceso [98]. Išmatuota, kad bendras išsiskyrusios šilumos kiekis po 72 hidratacijos valandų yra lygus 264 J/g, o tai atitinka literatūroje pateikiamus duomenis [99].

Nustatyta, kad hidratacijos procesas priklauso ne tik nuo naudojamo priedo bet ir pradinio mišinio sudėties, nes BSFC-2 bandinyje su gipso priedu identifikuoti tik 4 periodai (žr. 3.3 pav. b). Pirmasis hidratacijos periodas (drėkinimo reakcija) trunka apie 12 minučių, o maksimali šilumos srauto vertė (0,114 W/g) pasiekama po 5 hidratacijos minučių. Pažymėtina, kad pastaroji vertė yra 1,5 karto didesnė, lyginant su BSFC-1 bandiniu (žr. 3.3 pav.). BSFC-2 bandinyje dėl greitos reakcijos tarp

Šios sąveikos metu, pagrindinių difrakcinių maksimumų būdingų $C\hat{S}H_2$ ir $C_{12}A_7$ intensyvumai atitinkamai sumažėjo 74 % ir 48 % (žr. 3.1 lentelę). Nustatyta, kad vykstant sąveikai tarp pradinių komponentų, hidratacijos produktuose kristalizuojasi etringitas ($C_6A\hat{S}_3H_{32}$) ($Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12}(H_2O)_{26}$, PDF Nr. 04–013–3691), kurio susidarymas gali būti aprašytas sekančia reakcijos lygtimi [12, 14]:



Nustatyta, kad šiomis hidratacijos sąlygomis pagrindinės difrakcinės smailės būdingos jelimitui intensyvumas sumažėjo apie 22 % (žr. 3.4 pav. ir 3.1 lentelę). Jelimito hidratacija yra sudėtingas procesas, kurio metu vyksta įvairios reakcijos susijusios su etringito, sluoksniuotų dvigubų hidroksidų grupės junginio – monosulfato ($C_4A\hat{S}H_{12}$, $d - 0,280, 0,288, 0,185, nm$) ir amorfinio aliuminio hidroksido (AH_3) kristalizacija (žr. 3.4 pav.) [100, 101]:

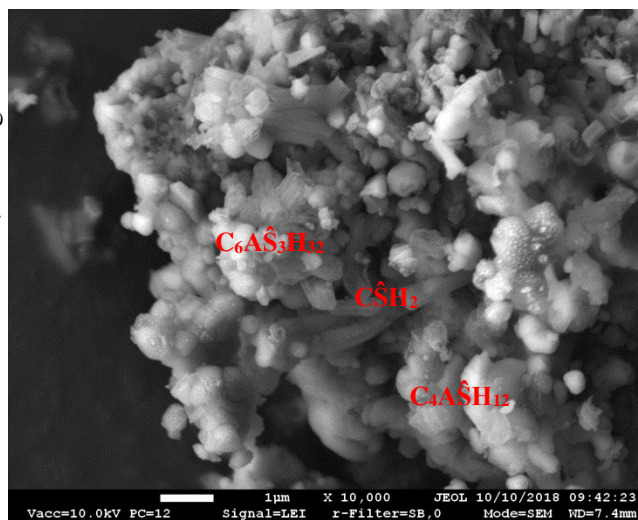
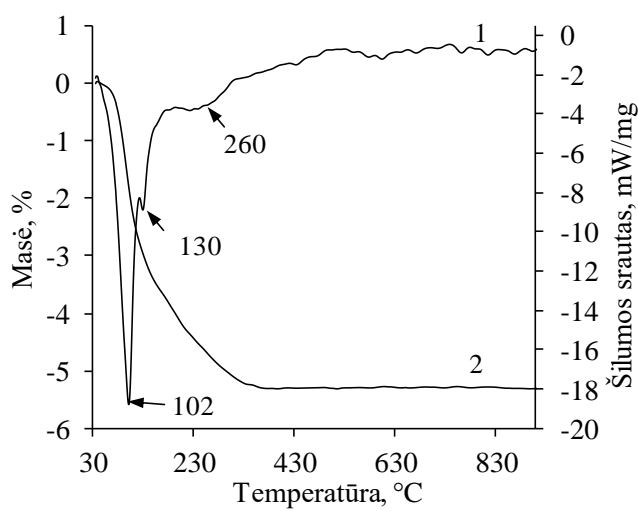


Verta paminėti, kad remiantis pastarosiomis reakcijų lygtimis produktuose susidaręs aliuminio hidroksidas yra amorfinės būsenos ir nebuvo identifikuotas RSDA kreivėse (žr. 3.4 pav.). Nustatyta, kad hidratacijos pradžioje larnitas ir braunmileritas išlieka stabilūs.

3.1 lentelė. Difrakcinių maksimumų būdingų BSFC-1 bandinio sintezės produktams priklausomybė nuo hidratacijos trukmės

Junginys	Trukmė	Smailės intensyvumas, smūg. sk./s					
		0 min	12 min	2 h	2 h 26 min	3 h	24 h
Larnitas (0,279 nm)		943	940	940	866	854	762
Majenitas (0,489 nm)		780	409	85	–	–	–
Gipsas (0,763 nm)		1174	297	–	–	–	–
Braunmileritas (0,723 nm)		235	220	102	–	–	–
Jelimitas (0,376 nm)		205	159	114	–	–	–

Gautus duomenis patvirtino vienalaikės terminės analizės rezultatai: pirmasis endoterminis efektas (102 °C) priklauso adsorbuoto vandens pašalinimui ir amorfinės struktūros junginių dehidratacijai (žr. 3.5 pav., a) [100, 102]. Mažo intensyvumo endoterminis efektas 130 °C temperatūroje gali būti priskirtas etringito ir/arba monosulfato skilimui [100, 103]. Trečiasis efektas (260 °C) patvirtino aliuminio hidroksido susidariusio 3.1–3.4 reakcijų metu egzistavimą, nes literatūros duomenimis 250–300 °C temperatūroje vyksta pastarojo junginio skilimas (žr. 3.5 pav., a). Hidratacijos produktų SEM analizės nuotraukose identifikuoti smulkių plokštelių kristalai būdingi etringitui ir monosulfatui, bei sferinės larnito dalelės (žr. 3.5 pav. b).



a

b

3.5 pav. BSFC-1 bandinio VTA kreivės (a) (DSK (1) ir TGA (2)) ir SEM nuotrauka (b) po 12 min hidratacijos

Nustatyta, kad indukcinio periodo metu prasidėjo braunmilerito hidratacija, nes jam būdingų difrakcinių maksimumų intensyvumai sumažėjo nuo 220 smūg. sk./s (po 12 hidratacijos minučių) iki 102 smūg. sk./s (po 2 h) (žr. 3.1 lentelę). Braunmilerito hidratacija yra sudėtingas procesas, nes jis gali reaguoti tiek su pradiniais komponentais tiek su tarpiniais hidratacijos produktais. Remiantis literatūros duomenimis [103, 105] ir RSDA rezultatais, vykstant minėto junginio hidratacijai, produktuose gali susidaryti hidrogranatai (C_3AFSH_4), portlanditas (CH), kalcio aluminatai – katoitas (C_3AH_6) ($(CaO)_3(Al_2O_3)_{1,425}(H_2O)_{4,8}$, PDF Nr. 01–076–2505), geležies aktinolitas (C_6AFH_{12}) ($(Ca_2Fe_5Si_8O_{22}(OH)_2$, PDF Nr. 00–023–0118), etringitas ir kiti, o jų kristalizacija gali būti aprašyta šiomis reakcijų lygtimis [101, 103]:



Nustatyta, kad po 2 h 26 min hidratacijos pilnai sureaguoja majenitas, braunmileritas ir jelimitas, nes neidentifikuotos šioms junginiams būdingos difrakcinės smailės (žr. 3.4 pav., 3.1 lentelę). Be to vyksta intensyvi etringito sąveika su kitais komponentais (pagrindinės difrakcinės smailės intensyvumas sumažėjo ~ 8,7karto), todėl hidratacijos produktuose identifikuotos intensyvios smailės būdingos monosulfatui [36, 103]:



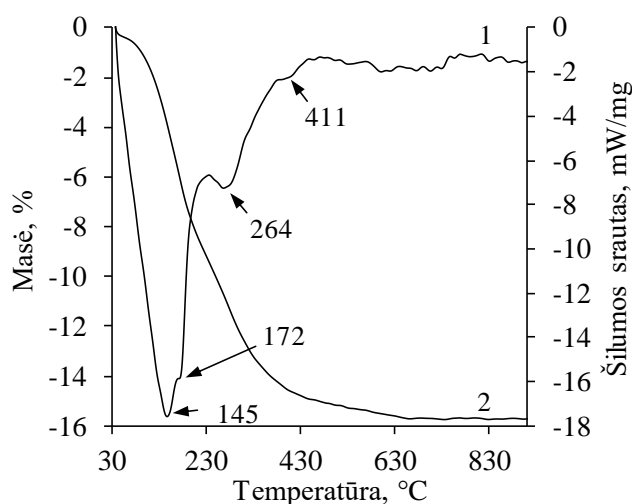
Ilginant BSFC-1 bandinio hidratacijos trukmę (24 h), hidratacijos produktuose identifikuotas mažo kristališkumo aluminio hidroksidas – gibsitai ($Al(OH)_3$, PDF Nr. 00–001–0264), o difrakcinių maksimumų būdingų pagrindiniam sintezės produktui – larnitui intensyvumai sumažėjo apie 19 % (žr. 3.4 pav., 3.1 lentelę). Vykstant larnito hidratacijai susidarė stratlingitas (stratlingite)

($\text{Ca}_2\text{Al}(\text{AlSi})\text{O}_2(\text{OH})_{10} \cdot 2,25\text{H}_2\text{O}$, PDF Nr. 00–046–1348) ir pusiau kristaliniai kalcio hidrosilikatai C–S–H(I) ir/arba C–S–H(II) [54]:

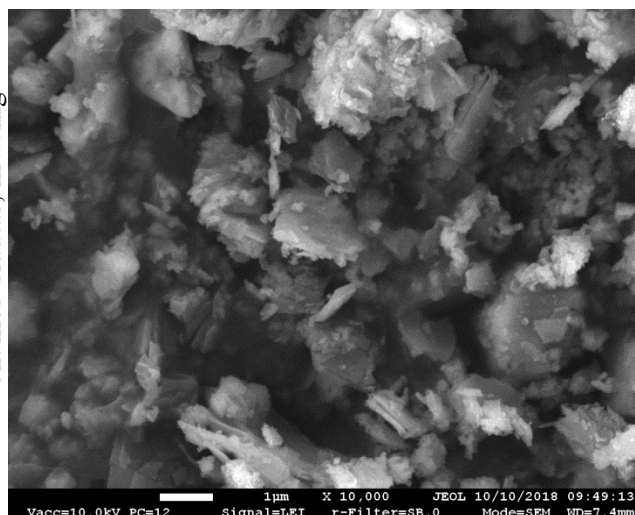


Be to, šioms hidratacijos sąlygoms identifikuotas tarpinis aluminatų hidratacijos produktas – C_2AH_8 [96], o magnio oksidas išliko stabilus (žr. 3.1 pav., a ir 3.4 pav.).

RSDA rezultatus patvirtino STA ir SEM analizių duomenys. Pirmojo endoterminio efekto (30–240 °C), būdingo adsorbcinio vandens pasiūalinimui ir kai kurių hidratacijos produktų ($\text{C}_4\text{A}\hat{\text{S}}\text{H}_{12}$, CAH_{10} , C_2AH_8 , CSH ir kt.) dehidratacijai, šilumos kiekio vertė padidėjo nuo 189 J/g (žr. 3.5 pav., a) iki 748 J/g (žr. 3.6 pav., a). Tuo tarpu 250–400 °C temperatūros intervale vyksta hidrogranatų, katoito ir aluminio hidroksido skilimas [36, 100, 102, 103], o 411 °C temperatūroje – portlandito skilimas. Nustatyta, ilginant hidratacijos trukmę nuo 12 min iki 24 h, masės nuostoliai padidėjo apie 3 kartus, t.y. nuo 5,3 % iki 15,4 % (žr. 3.5 pav. a ir 3.6 pav. a). SEM nuotraukose stebimos hidratacijos produktams būdingos neaiškios formos dalelės, plokštelių formos kristalai ir nesureagavusio larnito fragmentai (žr. 3.6 pav., b).



a



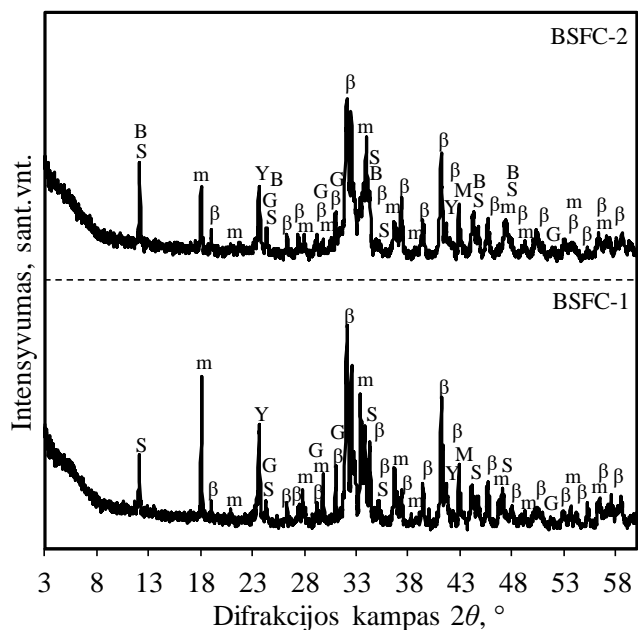
b

3.6 pav. BSFC-1 bandinio VTA kreivės (DSK (1) ir TGA (2)) ir SEM nuotrauka po 24 hidratacijos valandų

Ištirta, kad BSFC-2 bandinio hidratacijos metu susidarančių junginių seka yra artima BSFC-1 bandinio (žr. 3.7 pav. ir 3.2 lentelę). Hidratacijos pradžioje (6 min., pirmosios egzoterminės reakcijos maksimumas (žr. 3.3 pav.)) intensyviai reaguoja gipsas ir majenitas, nes jiems būdingų difrakcinių smailių intensyvumai atitinkamai sumažėjo daugiau kaip ~90 % ir ~77 % (žr. 3.7 pav. ir 3.2 lentelę). Tuo tarpu braunmilerito ir jelimito difrakcinių smailių intensyvumai atitinkamai sumažėjo ~35 % ir ~18 %. Pažymėtina, kad BSFC-1 bandinyje po pirmosios hidratacijos reakcijos difrakcinių maksimumų būdingų braunmileritui intensyvumai pakito neženkiai. Nustatyta, kad ilginant hidratacijos trukmę iki 12 minučių, pilnai sureaguoja gipsas, o iki 1 valandos – majenitas, braunmileritas ir jelimitas (žr. 3.7 pav. ir 3.2 lentelę). RSDA rezultatai sutampa su mikrokalorimetrinės analizės duomenimis, nes po 1 hidratacijos valandos baigiasi antroji egzoterminė reakcija (žr. 3.3 pav. b). Kaip ir tikėtasi, abejuose tirtuose bandiniuose larnito hidratacija

konstrukcinių medžiagų savybė, kuri lemia jo panaudojimo sritis. Todėl siekiant nustatyti sintetinio cemento panaudojimo galimybes skiedinių, betonų ar jų gaminių gamybai, iš tiriamųjų BSFC bandinių reikėjo suformuoti standartines prizmes sudarytas iš 450 g cemento ir 1350 g standartinio smėlio. Visiems kietinimo eksperimentams buvo reikalingi 8 kg BSFC-1 cemento ir 4 kg BSFC-2 cemento. Todėl atsižvelgiant į didelį reikiamos medžiagos kiekį bei 3.1 poskyryje gautus rezultatus, degamos įkrovos kiekis buvo padidintas nuo 20 g iki 500 g, o degimo temperatūra iki 1150 °C.

Nustatyta, kad įkrovos kiekis neturi įtakos susidarancio cemento mineraliniai sudėčiai, nes degimo metu susidaro larnitas, braunmileritas ar srebrodolskitas, gelenitas, majenitas, magnio oksidas ir jelimitas (žr. 3.1 pav. ir 3.8 pav.).



3.8 pav. BSFC-1 ir BSFC-2 bandinių degtų 1150 °C temperatūroje RSDA kreivės (žymenys: B – braunmileritas, m – majenitas, β – larnitas, M – magnio oksidas, Y – jelimitas, S – srebrodolskitas, G – gelenitas)

3.3 lentelė. Sintetinio cemento bandinių mineralinė sudėtis nustatyta „Rietveld“ metodu

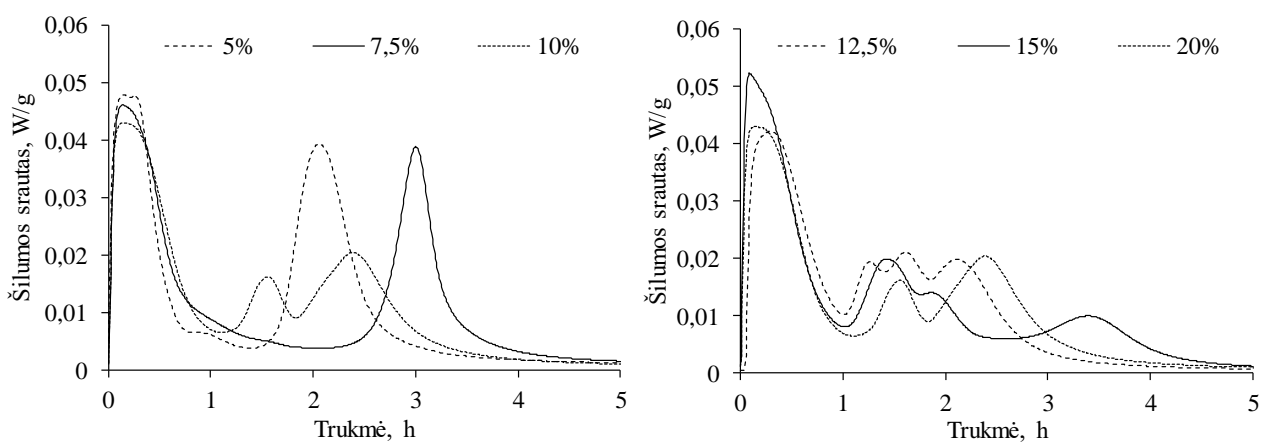
Junginys	BSFC-1	BSFC-2
Larnitas (belitas)	53,53%	53,13
Majenitas	17,42%	6,92
Braunmileritas	-	11,68
Jelimitas	5,24 %	6,06
Srebrodolskitas	15,26 %	7,64
Gelenitas	4,75 %	9,50
Magnio oksidas	3,20 %	3,90
Kvarcas	0,61 %	1,17

Siekiant apskaičiuoti tiriamuosiuose bandiniuose susidariusių junginių kiekius, buvo atlikta kiekybinė fazinė analizė („Rietveld“), o rezultatai pateikti 3.3 lentelėje. Apskaičiuota, kad abiejuose

BSFC bandiniuose vyrauja kalcio silikatas – larnitas (53 %). Remiantis rentgenogramų profilių palyginimo rezultatais nustatyta, kad į larnito esančio BSFC-2 bandinyje struktūrą terpiasi sulfato jonai. Apskaičiuota, kad BSFC-1 junginyje susidaro 15,26 % srebrodolskito, o BSFC-2 bandinyje identifikuoti srebrodolskitas (7,64 %) ir breounmilleritas (9,50 %). Pradinio mišinio sudėtis neturi įtakos jelimito koncentracijai, tačiau turi didelę įtaką kalcio aluminatų ir kalcio aliumosilikatų kiekiui, nes BSFC-1 bandinyje susidaro 17,42 % majenito ir 4,75 % gelenito, tuo tarpu BSFC-2 bandinyje atitinkamai 6,92 % ir 9,50 %.

3.2 poskyryje tiriant ankstyvąją sintetinių bandinių hidrataciją nustatyta, kad bandinių hidratacijai reikalingas gipso priedas, tačiau nebuvo atsižvelgta į priedo kiekio įtaką. Todėl norint suformuoti standartinius cemento bandinius buvo ištirta gipso priedo kiekio įtaka (5 %, 7,5 %, 10 %, 12,5 %, 15 % ir 20 %) išsiskyrusios iš cemento bandinių šilumos srauto kreivėms.

Mikrokalorimetrinės analizės rezultatai parodė, kad gipso kiekis keičia hidratacijos mechanizmą, nes didėjant priedo kiekiui nuo 5 iki 20 %, BSFC-1 bandinio kreivėje egzoterminių reakcijų skaičius didėja nuo 2 iki 4, o BSFC-2 – nuo 1 iki 3 (žr. 3.9 pav. ir 3.10 pav.). Nustatyta, kad visuose BSFC-1 bandiniuose pirmosios egzoterminės reakcijos trukmė ~1 h, o jų maksimalios išsiskyrusios šilumos srauto vertės (0,042–0,052 W/g) yra panašios (žr. 3.9 pav.).



3.9 pav. Išsiskyręs iš BSFC-1 bandinio su skirtingu gipso kiekiu šilumos srautas ankstyvosios hidratacijos metu

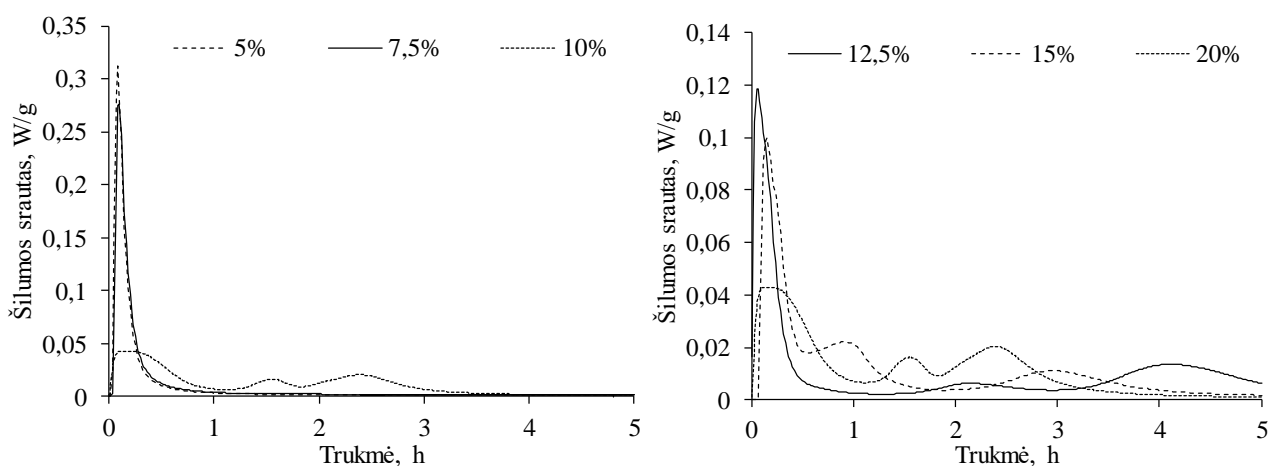
Indukcinis periodas identifikuotas tik bandiniuose su 5 % ir 7,5 % gipso (žr. 3.9 pav.). Bandinyje su 5 % gipso priedo kiekiu pastarasis periodas trunka apie 1 valandą ir baigiasi po 1,5 hidratacijos valandų, tuo tarpu didesnis priedo kiekis (7,5 %) minėtą periodą prailgina ir jis baigiasi tik po 2,5 hidratacijos valandų. Toliau seka pagrindinė hidratacijos reakcija (antrasis egzoterminis efektas) kuri baigiasi po ~3 (5 %) ir 4 (7,5 %) hidratacijos valandų. Nustatyta, kad po 72 hidratacijos valandų išsiskyrusios iš BSFC-1 bandinių su 5 ir 7,5 % gipso priedu šilumos kiekio vertės yra artimos ir lygios ~255 J/g (žr. 3.4 lentelę). Šios vertės yra artimos literatūroje pateiktoms vertėms [99, 106].

3.4 lentelė. Bendras išsiskyręs iš BSFC-1 bandinio su skirtingu gipso priedo kiekiu šilumos kiekis po 72 hidratacijos valandų

Priedo kiekis, %	5	7,5	10	12,5	15	20
Išsiskyrusios šilumos kiekis, J/g	255	257	258	261	264	206

Galima teigti, kad gipso priedo didinimas nuo 7,5 % iki 20 % turi neigiamos įtakos cemento mineralų hidratacijos metu vykstančioms reakcijoms, nes tirtuose bandiniuose neidentifikuojamas indukcinis periodas (žr. 3.9 pav.). Be to, BSFC-1 bandiniuose pagrindinės hidratacijos reakcijos vyksta etapais, t.y. po pirmos hidratacijos valandos identifikuotos 2 arba 3 egzoterminės reakcijos. Pažymėtina, kad toks hidratacijos mechanizmas yra nepageidautinas cemento chemijoje, nes dalis pagrindinių hidratacijos reakcijų vyksta jau sukietėjusiam bandinyje, dėl to suprastėja gaminių eksploatacinės savybės [107, 108]. Įdomu tai, kad bendro išsiskyrusios šilumos kiekio vertės yra artimos bandinių su mažesniu priedo kiekiu (žr. 3.3. lentelę).

BSFC-2 bandinių su gipso priedu mikrokalorimetrijos kreivėse stebimi 1 (su 5 % ir 7,5 % priedo) arba 3 (su >7,5 % priedo) egzoterminiai efektai (žr. 3.10 pav.). Nustatyta, kad egzoterminių efektų pradžios ir pabaigos laikas, bei išsiskyrusio šilumos srauto vertės didėjant priedo kiekiui kinta nenuosekliai.



3.10 pav. Išsiskyręs iš BSFC-2 bandinio su skirtingu gipso kiekiu šilumos srautas ankstyvosios hidratacijos metu

Nustatyta, kad bendras išsiskyrusios šilumos kiekis po 72 hidratacijos valandų priklauso nuo priedo kiekio, o didžiausiomis vertėmis pasižymėjo bandiniai su 12,5 % ir 20 % gipso (žr. 3.5 lentelę).

3.5 lentelė. Bendras išsiskyręs iš BSFC-2 bandinio su skirtingu gipso priedo kiekiu šilumos kiekis po 72 hidratacijos valandų

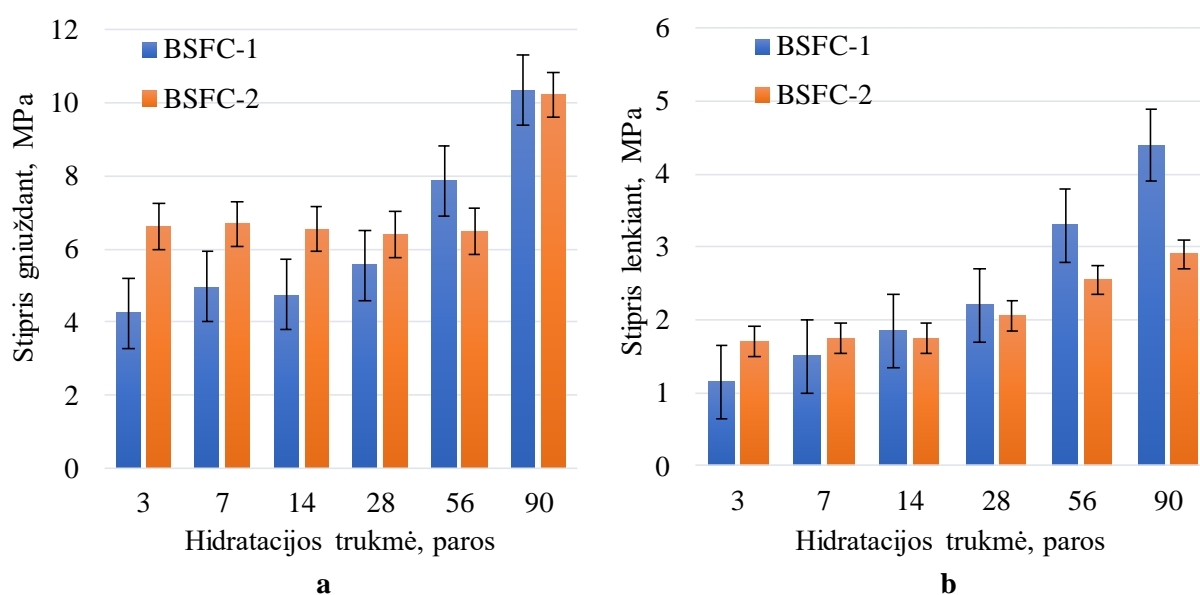
Priedo kiekis, %	5	7,5	10	12,5	15	20
Bendras išsiskyrusios šilumos kiekis, J/g	316	247	238	338	334	378

Galima teigti, kad optimalus gipso priedo kiekis reikalingas BSFC-1 bandinio hidratacijai yra 7,5 %, nes naudojant tokį priedo kiekį pagrindinė cemento hidratacijos reakcija prasideda tik po 2,5 hidratacijos valandų, o tai yra pakankamas laiko periodas bandinių/gaminių formavimui iš cemento. Tuo tarpu BSFC-2 bandinio hidratacijos mechanizmas yra sudėtingesnis, nes į bandinių sudėtį įmaišius 0–7,5 % gipso priedo hidratacijos reakcijos baigiasi per 1 hidratacijos valandą, o naudojant didesnę priedo kiekį vyksta pakopinė hidratacija. Todėl siekiant nustatyti sintetinių cemento bandinių stiprio gniuždant vertes, buvo naudoti bandiniai su 7,5 % (BSFC-1) ir 12,5 % (BSFC-2) gipso priedo kiekiu.

2.6. BSFC cemento bandinių kietinimas vandens aplinkoje

Gaminiai ruošiami iš cemento dažniausiai kietinami vandens aplinkoje, todėl maišant sintetinį BSFC su gipso priedu (7,5 % BSFC-1 ir 12,5 % BSFC-2) bei standartiniu smėliu buvo pagamintos standartinės prizmės ir kietintos vandens aplinkoje 3, 7, 14, 28, 56 ir 90 parų. Sukietinti bandiniai buvo sulaužyti ir sugniuždyti hidrauliniu presavimo mašina.

Atlikus tiriamųjų bandinių gniuždymo tyrimus nustatyta, kad po 3 kietinimo parų BSFC-1 bandinių stiprio gniuždant vertė siekia tik 4,25 MPa, o stiprio lenkiant – 1,15 MPa (žr. 3.11 pav., 3.6 lentelę). Šiomis sąlygomis kietinant BSFC-2 bandinį stiprio gniuždant ir lenkiant vertės yra ~1,5 karto didesnės lyginant su BSFC-1 bandinio vertėmis (žr. 3.6 lentelę).



3.11 pav. Tiriamųjų bandinių stiprio gniuždant (a) ir lenkiant (b) priklausomybė nuo hidratacijos trukmės

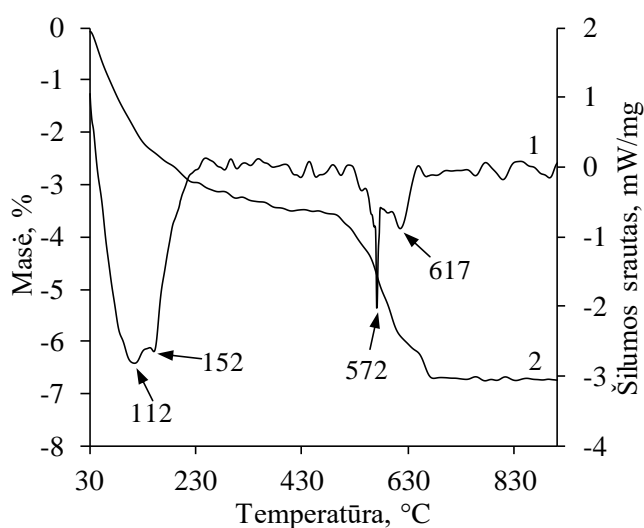
3.6 lentelė. Tiriamųjų bandinių stiprio gniuždant ir lenkiant vertės

Kietinimo trukmė, paromis	3	7	14	28	56	90
BSFC-1						
Stipris gniuždant, MPa	4,25	4,97	4,75	5,56	7,89	10,35
Stipris lenkiant, MPa	1,15	1,50	1,85	2,20	3,30	4,40
BSFC-2						
Stipris gniuždant, MPa	6,61	6,69	6,54	6,40	6,49	10,24
Stipris lenkiant, MPa	1,70	1,75	1,75	2,05	2,55	2,90

Ilginant kietinimo trukmę iki 7 parų, neženkliai padidėja BSFC-1 bandinių stiprio gniuždant vertės (iki 4,97 MPa), o štai po 14 parų sumažėja (žr. 3.11 pav., 3.6 lentelę). Tęsiant hidrataciją iki 28 parų pastaroji vertė išauga iki 5,56 MPa, o stiprio lenkiant – iki 2,20 MPa. Stiprio gniuždant verčių sumažėjimas po 14 hidratacijos parų sutampa su literatūroje pateikiamais duomenimis [109, 110]. Šio sumažėjimo priežastys nėra iki galo ištirtos, tačiau gali būti susijusios su mikrostruktūros pokyčiais, atsirandančiais dėl mikro plėtimosi ir/arba dėl didelio cheminių medžiagų susitraukimo BSFC pagrindu sukurtose sistemose [58, 111].

0593). Pažymėtina, kad remiantis PDF-4 duomenų baze nepavyko identifikuoti difrakcinio maksimumo, kuriam būdingas atstumas tarp atominių $d = 0,320$ nm.

Gauti rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės rezultatai buvo patvirtinti vienlaikės terminės analizės duomenimis (žr. 3.13 pav.). Kietintų BSFC-1 bandinių DSK kreivėje 30–240 °C temperatūros intervale stebimi du endoterminiai efektai: pirmasis (112 °C) būdingas adsorbcinio vandens pasišalinimui ir amorfinės struktūros junginių skilimui, antrasis (152 °C) susijęs su etringito, stratlingito, monosulfato bei monokarbonatų skilimu [58] (žr. 3.14 pav. 1 kr.). Šiame temperatūros intervale bandinys netenka ~2,89 masės % (žr. 3.13 pav. 2 kr.). Aukštesniame temperatūros intervale (510–640 °C) stebimi du efektai 572 °C ir 617 °C temperatūrose, kurie atitinkamai gali būti priskirti grįžtamiesiems kvarco $\alpha \leftrightarrow \beta$ atmainų virsmams ir kalcio karbonato skilimo reakcijai [114, 115]. Vykstant pastarajai reakcijai hidratacijos produktai netenka ~3,14 masės %.



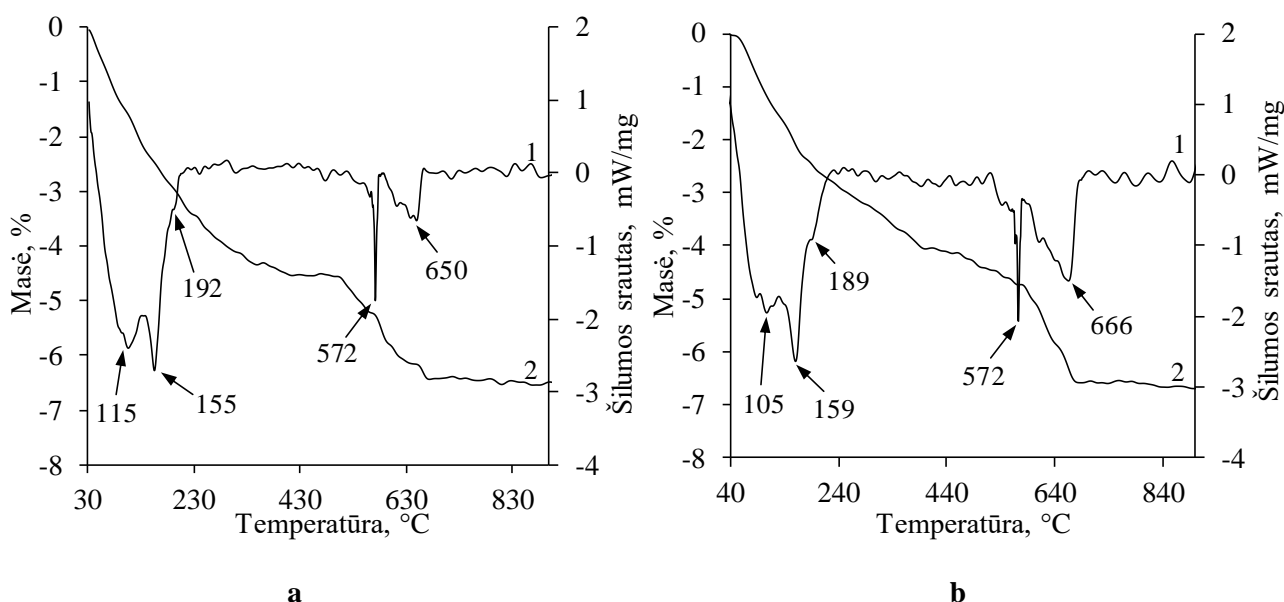
3.13 pav. Prizmės suformuotos iš BSFC-1 cemento VTA kreivės (DSK (1) ir TGA (2)) po 3 hidratacijos parų

Ilginant BSFC-1 bandinių hidratacijos trukmę nuo 3 iki 28 hidratacijos parų, stebima lėta larnito hidratacija (žr. 3.12 pav., a, 3.7 lentelę). Tuo tarpu pagrindinių maksimumų būdingų etringitui, katoitui, geležies-aktinolitui ir kalcitui intensyvumai padidėja neženkliai. Pažymėtina, kad šiomis hidratacijos sąlygomis difrakcinių smailių būdingų stratlingitui intensyvumai išauga apie 1,5 karto (nuo 320 smūg. sk./s. iki 472 smūg. sk./s.). Ištirta, kad tolimesnės hidratacijos metu stebimą BSFC-1 stiprio padidėjimą lemia larnito hidratacija, nes ilginant hidratacijos trukmę iki 90 parų pagrindinės šiam junginiui būdingos smailės intensyvumas sumažėja apie 45 %. Apskaičiuota, kad etringito ir kalcito difrakcinių smailių intensyvumai atitinkamai padidėjo ~7 % ir ~16%, o kitų pagrindinių hidratacijos produktų sumažėjo: katoito ~ 10 %, stratlingito ~18 % ir geležies-aktinolito ~ 17 % (žr. 3.7 lentelę).

BSFC-1 hidratacijos produktų po 28 kietinimo parų DSK kreivėje stebimas pirmojo endoterminio efekto sumažėjimas (žr. 3.13 pav. ir 3.14 pav., a). Tai gali būti susiję su adsorbcinio vandens sumažėjimu ilginant hidratacijos trukmę. Antrasis endoterminis efektas išlieka panašus, nors identifikuotas petys 192 °C temperatūroje. Nustatyta, kad masės nuostoliai 30–200 °C temperatūros intervale po 28 hidratacijos parų yra neženkliai didesni (~ 3,01 %) nei po 3 hidratacijos parų (2,90 %) (žr. 3.14 pav., a). Tai gali būti susiję su pusiau kristalinių kalcio hidrosilikatų C–S–H(I) ir/arba C–S–H(II) ir kitų hidratacijos produktų kiekio padidėjimu.

3.7 lentelė. Difrakcinių maksimumų būdingų bandinių sintezės produktams priklausomybė nuo hidratacijos trukmės

Junginys	Trukmė	Smailės intensyvumas, smūg. sk./s					
		Po 3 parų	Po 7 parų	Po 14 parų	Po 28 parų	Po 56 parų	Po 90 parų
BSFC-1 bandinys							
Larnitas (0,279 nm)		579	553	587	548	334	319
Etringitas (0,973 nm)		382	379	397	404	443	436
Stratlingitas (1,250 nm)		320	421	452	472	348	389
Geležies aktinolitas (0,837 nm)		322	353	349	450	377	375
Magnio oksidas (0,211 nm)		291	307	316	245	180	197
Katoitas (0,505 nm)		214	237	253	257	196	231
Kalcitas (0,303 nm)		207	219	213	213	193	253

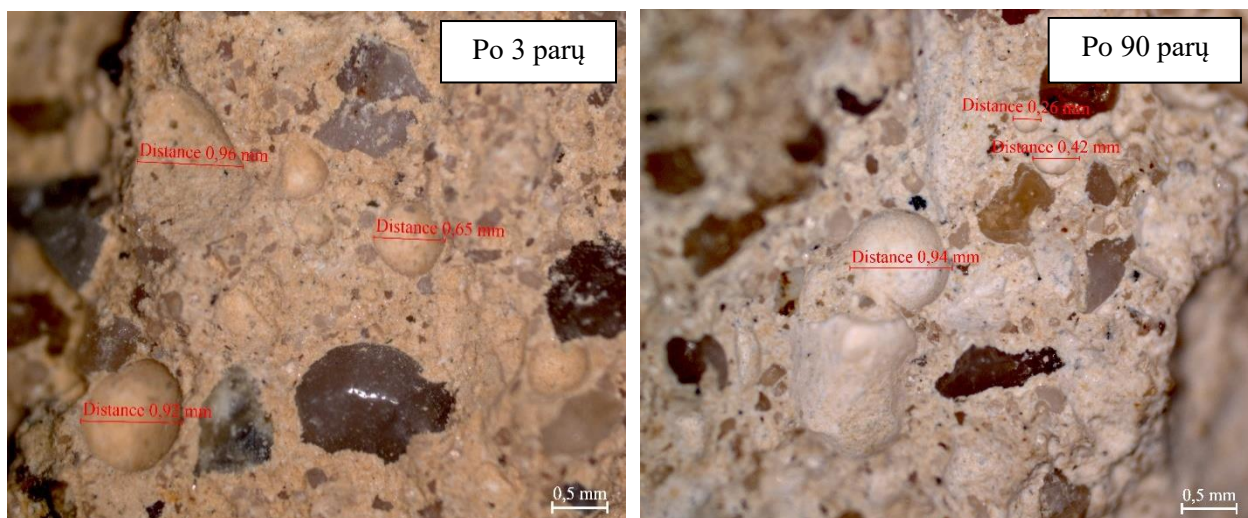


3.14 pav. Prizmės suformuotos iš BSFC-1 cemento VTA kreivės (DSK (1) ir TGA (2)) po 28 (a) ir 90 (b) hidratacijos parų

Ilginant kietinimo trukmę iki 90 parų masės nuostoliai 30–200 °C temperatūros intervale sumažėja iki 2,82 % (žr. 3.14 pav., b). Masės nuostolių sumažėjimas gali būti susijęs su daliniu C-S-H gelio persikristalizavimu į stabilesnes struktūras, kurių skilimui reikalinga aukštesnė temperatūra. Tikėtina, kad C-S-H gelis persikristalizuoja į junginius su mažesniu Ca/Si santykiu, nes C-S-H gelio dehidratacijos temperatūra didėja mažėjant Ca/Si santykiui [116]. Išmatuota, kad ilginant kietinimo trukmę, kalcio karbonato skilimo efektui būdinga šilumos vertė padidėjo nuo 6 J/g po 3 hidratacijos parų (žr. 3.13 pav.) iki 18 J/g po 28 hidratacijos parų, o po 90 parų net iki 46 J/g (žr. 3.14 pav., b). Nustatytų verčių didėjimas patvirtina RSDA duomenis, kur identifikuotos intensyvesnės kalcito difrakcinės smailės. Remiantis TG kreivėmis nustatyta, kad bendri masės nuostoliai BSFC-1 bandiniuose po 3, 28 ir 90 hidratacijos parų skiriasi neženkliai ir atitinkamai yra lygūs 6,68 %, 6,46 % ir 6,65 % (žr. 3.13 pav. ir 3.14 pav.).

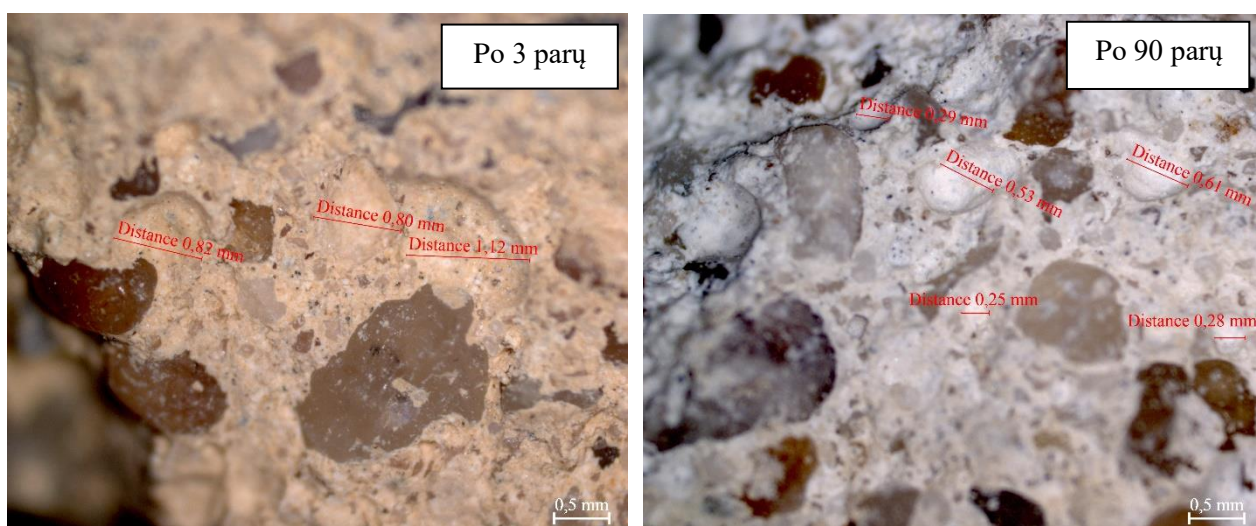
Žinoma, kad betono/skiedinio gaminių mechaninėms savybėms didelę įtaką daro mikrostruktūra (pvz., akytumas), kuri priklauso nuo gaminio kietinimo sąlygų [117]. Remiantis ZEISS optinio

mikroskopo nuotraukomis nustatyta, kad po 3 hidratacijos parų BSFC-1 bandiniuose vyraujančių porų dydis svyruoja nuo ~ 0,92 mm iki ~ 0,65 mm (3.15 pav.).



3.15 pav. BSFC-1 bandinių optinės mikroskopijos nuotraukos

BSFC-1 bandinių optinės mikroskopijos nuotraukose po 90 hidratacijos parų vyrauja 3–4 kartus mažesnio diametro (0,2–0,42 mm) poros, nors išlieka ir didelių porų (~0,9 mm). Vyraujančių porų diametro sumažėjimas susijęs su tankesne bandinio struktūra ir išaugusiu stipriu gniuždant. Kaip ir tikėtasi, BSFC-2 bandinio porų susidarymas yra artimas BSFC-1 bandinio (žr. 3.15 pav. ir 3.16 pav.). Po 3 hidratacijos parų BSFC-2 bandiniuose vyrauja didesnio diametro (0,80 – 1,1 mm) poros, o po 90 hidratacijos – mažesnio (0,2–0,5 mm). Remiantis optinės mikroskopijos nuotraukomis galima teigti, kad ilginant cemento akmens hidratacijos trukmę cemento gaminių porų dydis pamažu mažėja t.y. cemento hidratacijos produktai sujungia vis didesnę smėlio dalelių kiekį taip didinant užpildo susipynimą su rišikliu.



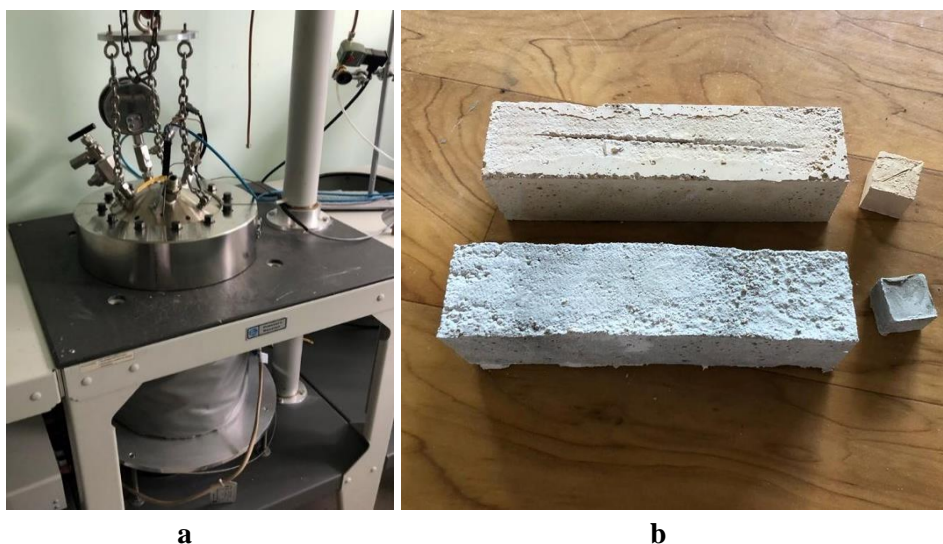
3.16 pav. BSFC-2 bandinių optinės mikroskopijos nuotraukos

Nustatyta, kad ilgėjant cemento bandinių išlaikymo vandenyje trukmei nuo 3 iki 90 parų, vandens terpės pH vertės abiejuose bandiniuose padidėja, t.y. BSFC-2 bandiniuose kinta nuo 11,90 iki 12,44, o BSFC-2 bandiniuose nuo 10,45 iki 11,66. Skystosios terpės pH kitimą lemia kalcio hidroksido koncentracijos padidėjimas ir nuolatinis porų skysčio naudojimas susidarant hidratams [58].

Žinoma, kad įprastinio portlandcemenčio stipris gniuždant po 3 parų gali siekti daugiau nei 16 MPa, po 7 parų – 22 MPa, o po 28 parų – 33 MPa. Tačiau sintetinio BSFC cemento stipris gniuždant po 7 ir 28 parų yra mažesnis nei nustatytas įprastiniam portlandcemenčiui. Remiantis šiais rezultatais galima teigti, kad dėl lėtos pagrindinio BSFC cemento mineralo nulemiančio gaminių stiprumines savybes – larnito, hidratacijos, bandiniai mechaninį stiprį įgauna lėčiau nei rekomenduojama, todėl sekančiame tyrimų etape kietinimas buvo atliktas sočiųjų vandens garų aplinkoje.

2.7. BSFC cemento bandinių kietinimas sočiųjų vandens garų aplinkoje

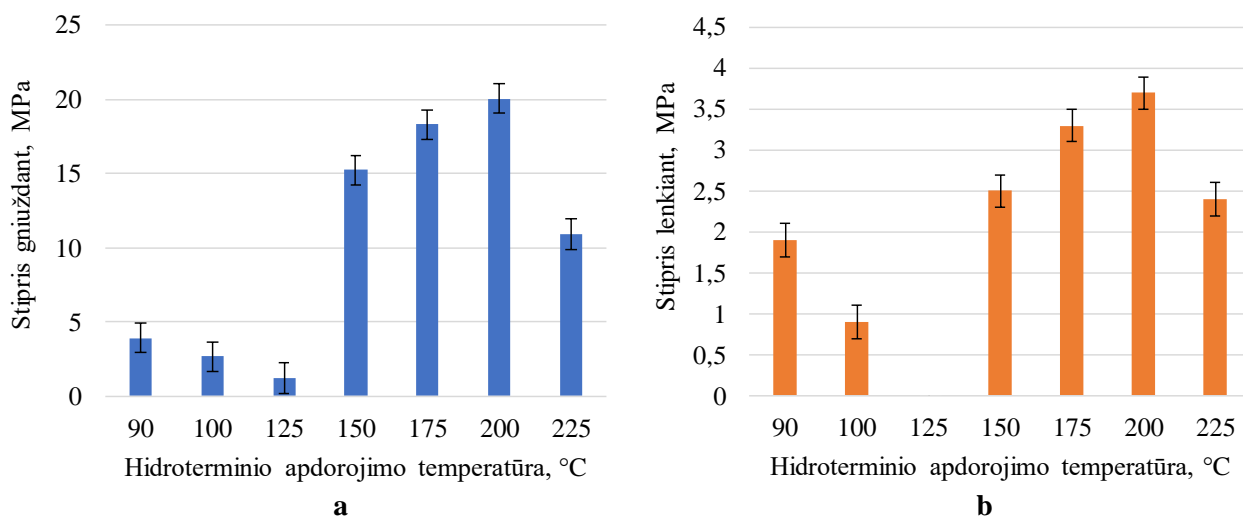
Gaminiai iš rišamųjų medžiagų gali būti kietinami įvairiais būdais: kietinant vandenyje (4–30 °C), šūtinant (iki 95 °C), kietinant sočiųjų vandens garų aplinkoje – autoklavuose ir kitais būdais [57]. Žinoma, kad kietinant vandens aplinkoje (25 °C) bandiniai stiprį įgauna tik po 28 hidratacijos parų, tuo tarpu juos šūtinant ar kietinant autoklavuose tik per 6–48 h. Todėl siekiant ištirti sintetinės rišamosios medžiagos panaudojimo galimybes betoninių gaminių gamybai, iš tiriamojo BSFC cemento bandinio buvo suformuotos standartinės prizmės ir kietintos autoklave 90–225 °C temperatūros intervale (žr. 3.17 pav.). Pažymėtina, kad tyrimai atlikti tik su BSFC-1 bandiniu, nes remiantis gaminių kietinimu vandens aplinkoje rezultatais pastebėta, kad pradinio mišinio sudėtis neturi įtakos kietintų bandinių stiprio gniuždant vertėms, tačiau BSFC-1 bandiniai ankstyvosios hidratacijos metu pasižymi indukciniu periodu.



3.17 pav. „Par Instruments“ autoklavo (a) ir sukietintos prizmės optinės nuotraukos (b)

Pirmajame hidroterminio kietinimo etape ištirta temperatūros įtaka tiriamojo cemento bandinių stipruminėms savybėms, kai pasirinktas temperatūros intervalas kito nuo 90 °C iki 225 °C, o izoterminio išlaikymo trukmė – 24 valandos. Siekiant palyginti gautas tiriamojo BSFC-1 cemento stiprio vertes su portlandcemenčio (OPC) vertėmis, lygiagrečiai buvo kietinamos ir standartinės prizmės suformuotos naudojant CEM I 42,5R cementą ir CEN standartinį smėlį.

Nustatyta, kad po hidroterminio kietinimo 90 °C temperatūroje, BSFC-1 prizmių stiprio gniuždant vertė siekia 3,92 MPa, o stiprio lenkiant – 1,9 MPa (žr. 3.18 pav. ir 3.8 lentelę). Šiomis sąlygomis kietinti OPC bandiniai pasižymi net 4,8 karto didesnėmis stiprio gniuždant vertėmis (žr. 3.8 lentelę).



3.18. pav. Tiriamųjų BSFC-1 bandinių stiprio gniuždant (a) ir lenkiant (b) priklausomybė nuo hidratacijos temperatūros

3.8 lentelė. BSFC-1 ir OPC bandinių stiprio gniuždant ir lenkiant vertės, kai izoterminio išlaikymo trukmė 24 valandos

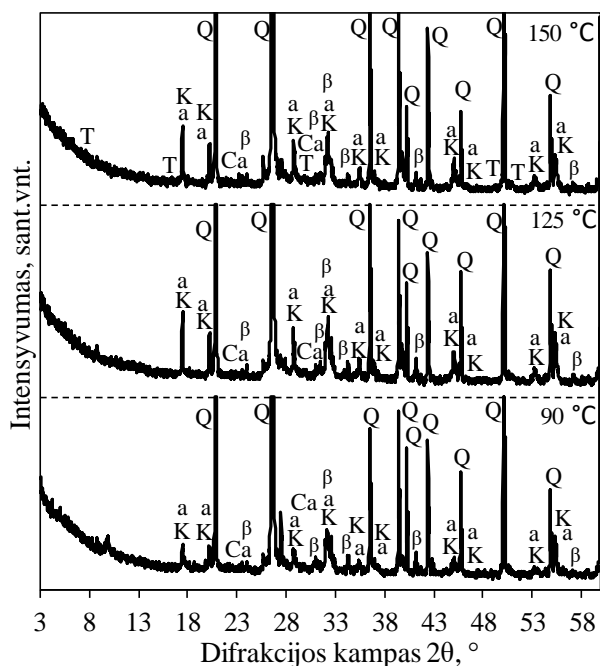
Temperatūra	90 °C	100 °C	125 °C	150 °C
BSFC-1 bandinys				
Stipris gniuždant, MPa	3,92	2,68	1,22	15,25
Stipris lenkiant, MPa	1,9	0,9	0	2,5
OPC bandinys				
Stipris gniuždant, MPa	18,79	20,81	31,51	47,64
Stipris lenkiant, MPa	6,9	6,1	7,2	7,8

Remiantis rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės rezultatais nustatyta (žr. 3.19 pav.), kad jau 90 °C temperatūroje, tiriamojo cemento bandinyje pilnai hidratuojasi majenitas, gipsas, gelenitas, srebrodolskitas, braunmileritas bei jelimitas (RSDA kreivėse neidentifikuojami jiems būdingi difrakciniai maksimumai). Ištirta, kad kietinimo metu hidratuojantis minėtiems junginiams vyksta kalcio aliuminio silikato – katoito ir kalcio aliuminio geležies hidrosilikato (CAFSH) ($\text{Ca}_3\text{AlFe}(\text{SiO}_4)(\text{OH})_8$, PDF Nr. 00–032–0147) kristalizacija. Tikėtina, kad šiomis hidratacijos sąlygomis, be minėtų junginių produktuose taip pat susidaro įvairūs BSFC cementiniam akmeniui būdingi junginiai: kalcio monosulfato hidratas, hidrogranatai ($\text{C}_3\text{A}, \text{FSH}_4$), portlanditas ir kiti junginiai [49,90]. Pažymėtina, kad dėl didelio nesureagavusio kvarco smalių intensyvumo, bei dėl mažo minėtų hidratų kiekio ir/arba kristališkumo, juos sunku identifikuoti remiantis rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės rezultatais. Pažymėtina, kad rentgenogramoje 26 ° ir 34 ° difrakcijos kampo intervale stebimas bukis būdingas kalcio hidrosilikatų geliui (C-S-H gelis) [118]. Naujų junginių kristalizacija gali būti aprašyta šiomis reakcijų lygtimis [49, 90, 112]:



Apskaičiuota, kad šiomis kietinimo sąlygomis pagrindinio belitinio sulfoaliuminatinio feritinio cemento mineralo nulemiančio gaminių stiprumines savybes – larnito difrakcinių maksimumų

intensyvumai sumažėjo neženkliai (žr. 3.19 pav. ir 3.9 lentelę). Pažymėtina, kad kietinimo metu dėl bandinio sąveikos su aplinkoje esančiu anglies dvideginiu, hidratacijos produktuose susidarė kalcio karbonatas.

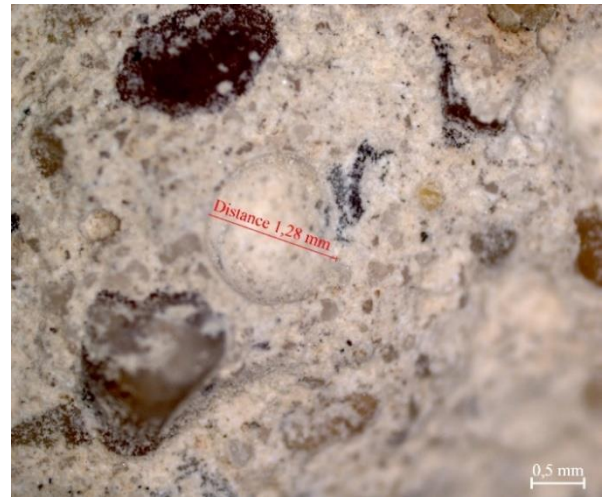
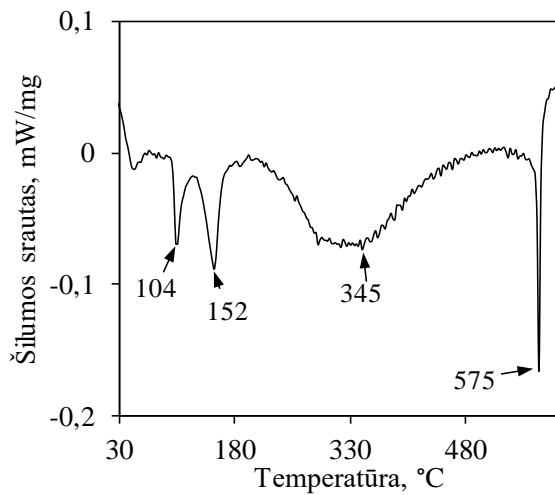


3.19 pav. BSFC-1 bandinių RSDA kreivės po hidroterminio kietinimo skirtingose temperatūrose, kai izoterminio išlaikymo trukmė 24 h. (žymenys: β – larnitas; Q – kvarcas; K – katoitas; T – tobermoritas; Ca – kalcitas; a – kalcio aluminio geležies hidrosilikatas)

3.9 lentelė. Difrakcinių maksimumų būdingų hidratacijos produktams priklausomybė nuo hidratacijos temperatūros

Junginys \ Sąlygos	90 °C 24h	100 °C 24h	125 °C 24h	150 °C 24h	175 °C 24h	200 °C 24h	225 °C 24h
Larnitas (0,279 nm)	349	386	385	343	245	Pėdsk.	Pėdsk.
Magnio oksidas (0,211 nm)	Pėdsk.	Pėdsk.	Pėdsk.	Pėdsk.	Pėdsk.	Pėdsk.	Pėdsk.
Katoitas (0,505 nm)	311	353	593	561	460	484	399
Tobermoritas (1,139 nm)	-	-	-	380	455	695	511
Kalcio aluminio geležies hidrosilikatas (0,438 nm)	302	346	454	430	345	438	323
Kalcitas (0,304)	180	167	203	190	197	200	187

Rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės rezultatai buvo patvirtinti diferencinės skenuojančio mikrokalorimetrijos duomenimis (žr. 3.20 pav., a). DSK kreivėje stebimi keturi endoterminiai virsmai. Pirmasis efektas (104 °C) priskiriamas adsorbcinio vandens pasišalinimui ir amorfinių junginių dehidratacijai. Aukštesnėje temperatūroje stebimas efektas gali būti priskirtas etringito, monosulfato ir amorfinio aluminio hidroksido dehidratacijai. Platus endoterminis efektas 200–380 °C laipsnių temperatūros intervale priskiriamas katoito ir hidrograsuliarų skilimui, o smailus efektas 575 °C temperatūroje būdingas kvarco virsmui iš α į β . Remiantis ZEISS optinio mikroskopo nuotraukomis nustatyta, kad po kietinimo 90 °C temperatūroje, BSFC-1 bandinyje vyrauja poros, kurių skersmuo didesnis nei 1 mm (žr. 3.20 pav., b).

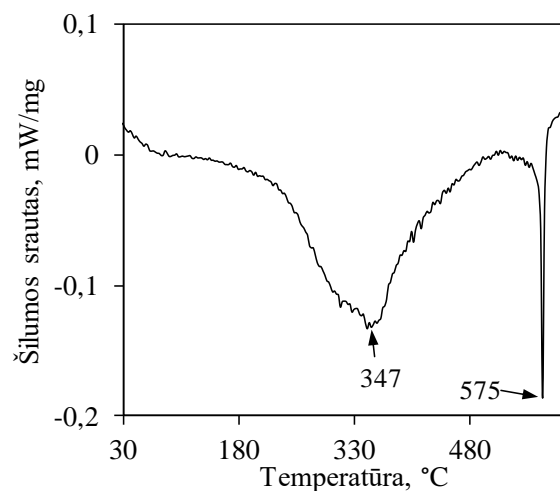
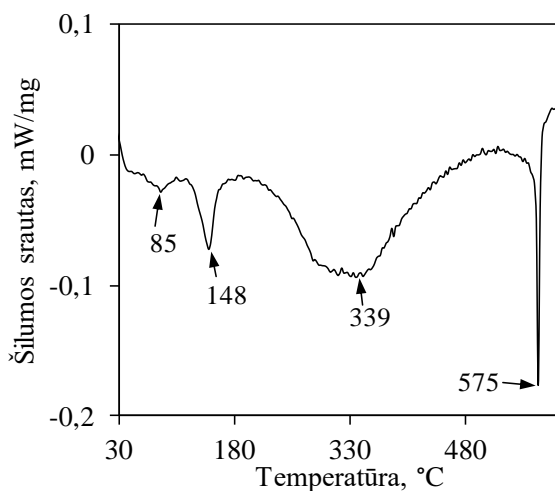


a

b

3.20 pav. BSFC-1 bandinio DSK kreivė (a) ir optinės mikroskopijos nuotrauka (b) po hidroterminio kietinimo 90 °C temperatūroje

Nustatyta, kad kietinimo temperatūros didinimas iki 100 °C ir 125 °C turi neigiamos įtakos belitinio sulfoaliuminatinio feritinio cemento bandinių stiprio gniuždant ir lenkiant vertėms (žr. 3.18 pav. ir 3.8 lentelę). Išmatuota, kad bandinių stiprio vertės siekia iki 3 MPa, o tai yra net 26 kartus mažiau nei etaloninio OPC bandinio (31,5 MPa). Remiantis RSDA rezultatai ištirta, kad šiomis kietinimo sąlygomis kristalizuojasi didesnis kiekis katoito ir hidrograsuliario (žr. 3.19 pav. ir 3.9 lentelę). Nustatyta, kad po kietinimo 100 °C temperatūroje BSFC-1 bandinių DSK kreivėje sumažėja pirmųjų dvejų endoterminių efektų šiluma nuo ~14 J/g (žr. 3.20 pav., a) iki 6 J/g (žr. 3.21 pav., a), o po kietinimo 125 °C temperatūroje minėti efektai nebeidentifikuojami (žr. 3.21 pav., b). Kaip minėta anksčiau, šie endoterminiai efektai priskiriami amorfinių junginių dehidratacijai. Tikėtina, kad 100-125 °C kietinimo temperatūra yra nepalanki C-S-H gelio formavimuisi, kuris suriša užpildo grūdelius į cementinį akmenį. Išmatuota, kad katoito ir hidrograsuliario dehidratacijos proceso šilumos vertė padidėjo nuo 34 J/g (žr. 3.21 pav., a) iki 51 J/g (žr. 3.21 pav., b). Minėtų verčių didėjimas patvirtina RSDA duomenis, kur identifikuotos intensyvesnės katoito ir hidrograsuliario difrakcinės smailės (žr. 3.19 pav.).

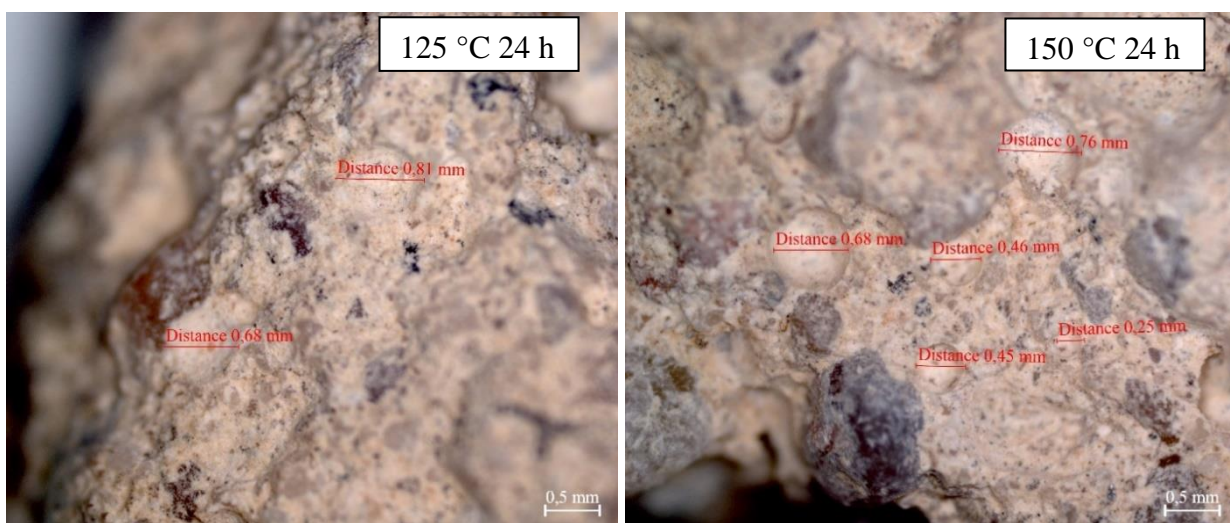


a

b

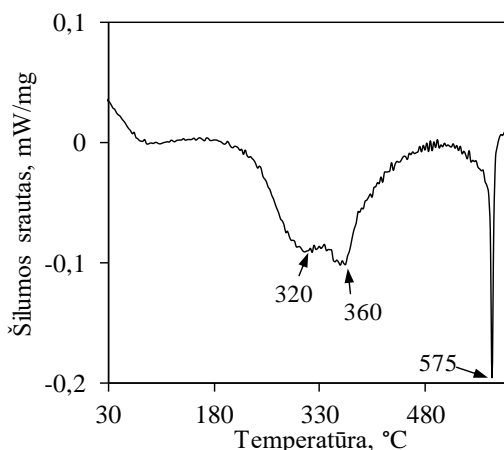
3.21 pav. BSFC-1 bandinio DSK kreivės po hidroterminio kietinimo 100 °C (a) ir 125 °C (b) temperatūrose

Nustatyta, kad keliant kietinimo temperatūrą iki 150 °C, belitinio sulfoaliuminatinio feritinio cemento stiprio gniuždant ir lenkiant vertės atitinkamai išauga iki 15,25 ir 2,5 MPa (žr. 3.18. pav. ir 3.8. lentelę). Nors šiomis sąlygomis kietinto etaloninio bandinio stiprio gniuždant vertė yra didesnė apie 3,1 karto, tokie BSFC cemento gaminiai gali būti naudojami statybinių medžiagų gamyboje (sijų, blokelių). Stiprio gniuždant vertės padidėjimas yra susijęs su naujo kalcio hidrosilikato – 11 Å-tobermorito ($\text{Ca}_{2,24}\text{SiO}_3\text{O}_{7,5}(\text{OH})_{1,5}(\text{H}_2\text{O})$, PDF Nr. 04–011–0270) kristalizacija cemento akmenyje (žr. 3.19. pav.). Žinoma, kad tobermorito kristalizacija nulemia bandinių kietinamų sočiųjų vandens garų aplinkoje stiprumines savybes, nes šio junginio struktūra yra tankesnė. Šie rezultatai buvo patvirtinti optinio mikroskopo nuotraukomis. Nustatyta, kad po kietinimo 150 °C temperatūroje, vyraujančių porų dydis svyruoja nuo ~0,76 mm iki ~0,25 mm, t.y porų dydis yra 2–4 kartus mažesnis nei tiriamąjį bandinį kietinant 125 °C temperatūroje (žr. 3.22. pav.).



3.22 pav. BSFC-1 cemento bandinio optinės mikroskopijos nuotraukos po hidroterminio kietinimo 125 °C ir 150 °C temperatūroje

Šiomis kietinimo sąlygomis neženkliai sumažėja katoito ir kalcio aluminio geležies hidrosilikato difrakcinių maksimumų intensyvumai (žr. 3.19 pav. ir 3.9 lentelę). Remiantis stiprio gniuždant ir RSDA rezultatais galima teigti, kad pastarieji junginiai neturi didelės įtakos hidratuoto belitinio sulfoaliuminatinio feritinio akmenų stipriui. Gauti rezultatai buvo patvirtinti DSK duomenimis (žr. 3.23 pav.), nes endoterminio efekto, 250–400 °C temperatūros intervale, šilumos srauto vertė sumažėjo ~1,5 karto (nuo 51 J/g iki 33 J/g) (žr. 3.22 pav. ir 3.24 pav.). Įdomu tai kad 11 Å-tobermoritas neturi būdingo efekto, t.y. jo dehidracija vyksta palaipsniui iki 700–900 °C temperatūros.

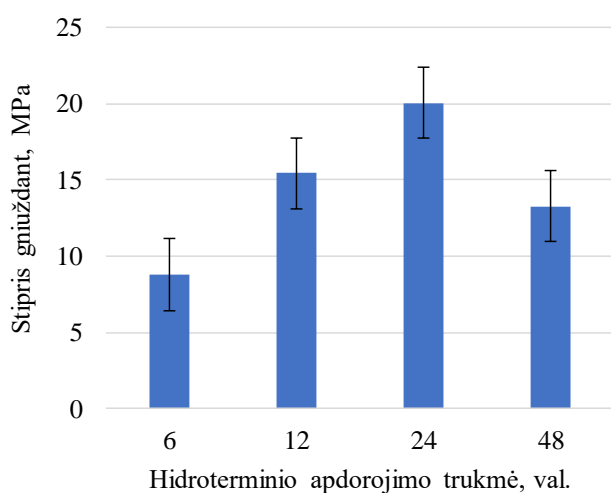


3.23 pav. BSFC-1 bandinio DSK kreivė po hidroterminio kietinimo 150 °C temperatūroje

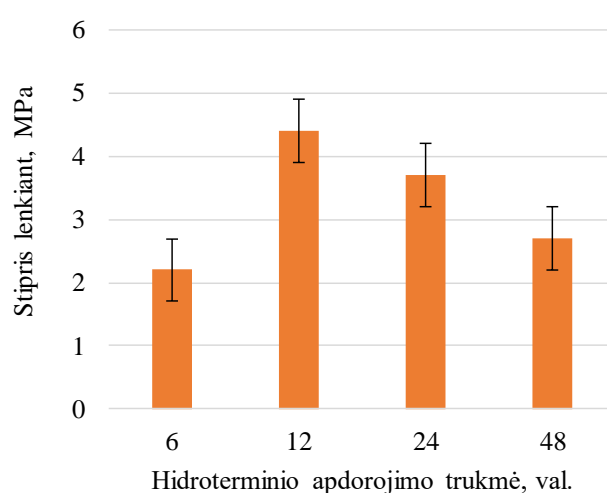
Padidinus kietinimo temperatūrą iki 175 °C belitinio sulfoaluminatinio feritinio cemento bandinių stipris gniuždant padidėja iki 18,32 MPa o stipris lenkiant iki 3,3 MPa (žr. 3.24 pav. ir 3.10 lentelę). Minėtas stipris gniuždant yra pakankamas tiek dviejų – trijų aukštų individualių namų, kotedžų tiek pramoninių ir daugiaaukščių gyvenamųjų pastatų sienų statybai. Pažymėtina, kad šiomis kietinimo sąlygomis etaloninio bandinio stiprio gniuždant vertė išauga neženkliai, t.y. nuo 47,64 iki 48,63 MPa (žr. 3.8 ir 3.10 lenteles). Ištirta, kad izoterminio išlaikymo trukmės sumažinimas iki 12 h, turi neigiamos įtakos tiek BSFC-1 tiek OPC bandinių stiprio gniuždant vertėms, nes jos sumažėjo apie 1,4 karto BSFC-1 cemento bandinyje ir 1,9 karto OPC bandinyje (žr. 3.10 lentelę).

3.10 lentelė. BSFC-1 ir OPC bandinių stiprio gniuždant ir lenkiant vertės po autoklavinio kietinimo

Kietinimo sąlygos	175 °C 12 h	175 °C 24 h	200 °C 6 h	200 °C 12 h	200 °C 24 h	200 °C 48 h	225 °C 24 h
BSFC-1 bandinys							
Stipris gniuždant, MPa	13,44	18,32	8,79	15,45	20,07	10,93	10,93
Stipris lenkiant, MPa	3,1	3,3	2,2	4,4	3,7	2,7	2,4
OPC bandinys							
Stipris gniuždant, MPa	25,49	48,63	34,36	42,12	52,95	34,59	38,71
Stipris lenkiant, MPa	7	4,6	7,6	8,3	10	8,2	2,4



a



b

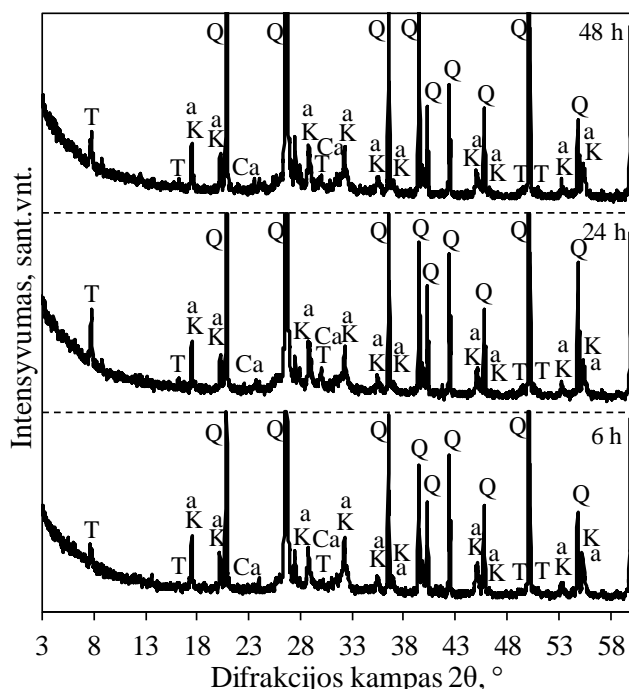
3.24 pav. Tiriamųjų BSFC-1 bandinių po hidroterminio kietinimo 200 °C temperatūroje stiprio gniuždant (a) ir lenkiant (b) priklausomybė nuo hidratacijos trukmės

Remiantis RSDA rezultatais (žr. 3.25 pav. ir 3.11 lentelę) nustatyta, kad didžiausią įtaką BSFC cemento bandinio stipriui turi susidaręs tobermorito kiekis, nes trumpinant apdorojimo trukmę, pagrindinio maksimumo intensyvumas sumažėja nuo 455 smūg. sk./s. iki 394 smūg. sk./s. (žr. 3.25 pav. ir 3.11 lentelę). Apskaičiuota, kad šiomis kietinimo sąlygomis vyksta intensyvi larnito hidratacija, t.y. difrakcinių maksimumų intensyvumai sumažėjo apie 70–78 % (žr. 3.25 pav.).

3.11 lentelė. Difrakcinių maksimumų būdingų hidratacijos produktams priklausomybė nuo hidratacijos temperatūros ir izoterminio išlaikymo trukmės

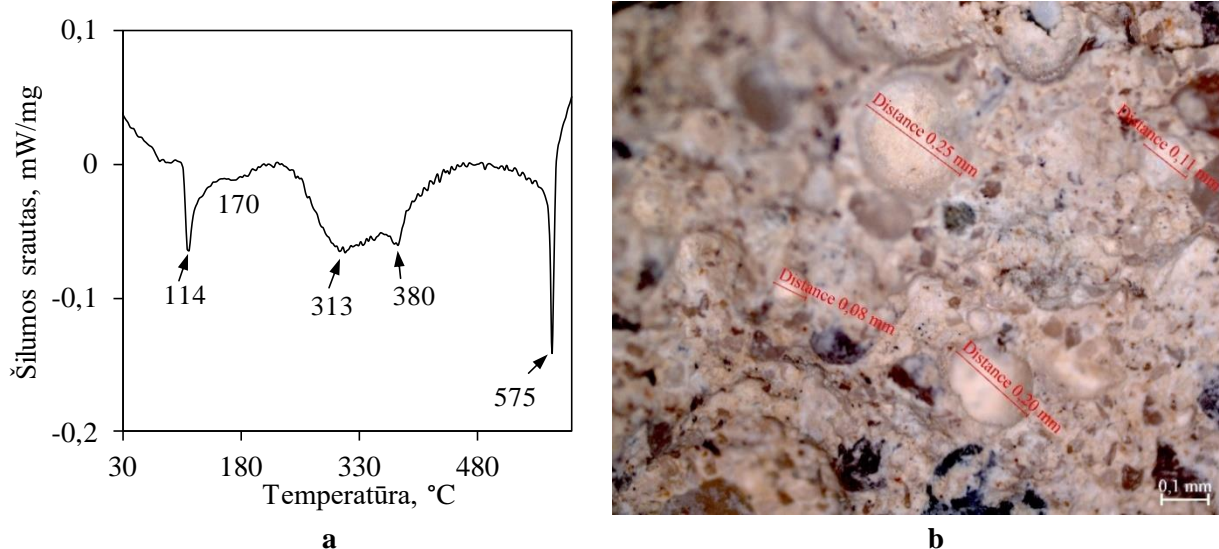
Junginys \ Sąlygos	175 °C 12 h	175 °C 24 h	200 °C 6 h	200 °C 12 h	200 °C 24 h	200 °C 48 h
Larnitas (0,279 nm)	341	245	276	264	Pėdsk.	Pėdsk.
Magnio oksidas (0,211 nm)	Pėdsk.	Pėdsk.	Pėdsk.	Pėdsk.	Pėdsk.	Pėdsk.
Katoitas (0,505 nm)	573	460	519	479	484	482
Tobermoritas (1,139 nm)	394	455	423	457	695	557
Kalcio aliuminio geležies hidrosilikatas (0,438 nm)	400	345	423	396	438	405
Kalcitas (0,304 nm)	225	197	207	207	200	219

Bandinių mineralinės sudėties tyrimai parodė, kad kietinant tiriamąjį bandinį 200 °C temperatūroje 24 valandas, katoito ir CSAFH būdingų difrakcinių maksimumų intensyvumai padidėja apie 5 % ir 21 %, o tobermorito kiekis išauga apie 34 % (nuo 455 smūg. sk./s. iki 695 smūg. sk./s.) lyginant su bandiniu kietintu 24 valandas 175 °C temperatūroje (žr. 3.11 lentelę). Pažymėtina, kad šiomis hidratacijos sąlygomis, pilnai hidratuojasi lartinas, nes RSDA kreivėje neidentifikuoti jam būdingi difrakciniai maksimumai (žr. 3.26 pav.). Trumpinant kietinimo trukmę iki 6 ir 12 valandų, pagrindiniai maksimumai būdingi tobermoritui atitinkamai sumažėja 39 % ir 34 %, bei lieka nesureagavusio larnito (žr. 3.11 lentelę). O štai, ilginant autoklavinio kietinimo trukmę nuo 24 valandų iki 48 valandų, susidaręs tobermoritas tampa metastabiliu ir pradeda persikristalizuoti į kitus hidratacijos produktus (difrakcinių maksimumų intensyvumai sumažėja nuo 695 smūg. sk./s. iki 557 smūg. sk./s.).



3.26 pav. BSFC cemento bandinių RSDA kreivės po hidroterminio kietinimo 200 °C temperatūroje. (žymenys: β – larnitas Q – kvarcas, K – katoitas, T – tobermoritas, Ca – kalcitas, a – kalcio aliuminio geležies hidrosilikatas)

RSDA ir stiprio gniuždant rezultatai patvirtinti DSK ir optinės mikroskopijos duomenimis. Nustatyta, kad BSFC-1 cemento kietinto 24 h 200 °C temperatūroje DSK kreivėje stebimi 3 endoterminiai efektai (žr. 3.27 pav., a). Pirmasis endoterminis efektas gali būti priskirtas tiek amorfinės struktūros hidratų tiek didelio kristališkumo tobermorito dehidratacijai. Kaip ir tikėtasi antrojo efekto, būdingo katoito ir hidrograsuliarių skilimui, šiluma sumažėjo iki 23 J/g. Tuo tarpu kvarcui būdingo efekto šiluma ir forma lieka nepakitusi. Išnagrinėjus optinės mikroskopijos nuotraukas nustatyta, kad sukietinto BSFC-1 bandinio porų tūris ženkliai sumažėja. Išmatuota, kad kietinant minėtomis sąlygomis, bandinyje vyrauja mažo diametro (0,08–0,25 mm) poros (žr. 3.27 pav., b).



3.27 pav. BSFC-1 bandinio DSK kreivė (a) ir optinės mikroskopijos nuotrauka (b) po kietinimo 200 °C temperatūroje 24 h

Ištirta, kad padidinus hidroterminio kietinimo temperatūrą iki 225 °C, belitinio sulfoaliuminatinio feritinio bandinio stipris gniuždant sumažėja beveik du kartus ir yra lygus 10,93 MPa (žr. 3.24 pav. ir 3.10 lentelę). Remiantis RSDA rezultatais nustatyta, kad didinant kietinimo temperatūrą, pilnai sureaguoja larnitas, tačiau susidaro mažesnis kiekis pagrindinio rišamojo komponento – tobermorito (žr. 3.10 lentelę). Išmatuota, kad sumažėja ir kitų pagrindinių hidratacijos produktų difracinių maksimumų intensyvumai: katoito ~ 18 %, o CSAFH ~ 26 %. Tikėtina, kad šie junginiai yra nestabilūs aukštesnėje temperatūroje ir persikristalizuoja į kitus junginius neturinčius rišamųjų savybių.

3. BSFC cemento gamybos ir kietinimo technologinės rekomendacijos

Remiantis darbe gautais rezultatais ir literatūros duomenimis, pasiūlyta belitinio sulfoaluminatinio feritinio cemento principinė technologinė gamybos ir jo gaminių kietinimo schema, leidžianti pagaminti 1 mln. tonų BSFC klinkerio per metus. Įprastai cemento gamyklos dirba ~330 parų per metus (1 mėnuo techniniai profilaktikai), dvejomis pamainomis, po 12 valandų. Gamybos metu susidaro ~3 % nuostolių, o geležies rūdos sudėtyje yra 60 % geležies, boksito sudėtyje yra 49 % aliuminio. Kitų žaliavų cheminė ir mineralinė sudėtis pateikta 2.1 poskyryje. Apskaičiuotas pradinės BSFC įkrovos žaliavų balansas pateiktas 4.1 lentelėje.

4.1 lentelė. BSFC įkrovos gamybai naudojamų žaliavų balansas

Žaliavos	Reikalingas žaliavų kiekis, t			
	Metams	Mėnesiui	Savaitei	Parai
Kalcio karbonatas	723494,30	60291,19	15072,80	2192,41
Granitmilčiai	147938,14	12328,18	3082,04	448,30
Silikagelis	39278,35	3273,20	818,30	119,03
Geležies rūda	470064,91	39172,08	9793,02	1424,44
Boksitas	575589,69	47965,81	11991,45	1744,21
Gipsas sintezei	37864,20	3155,35	788,84	114,74
Gipsas malimui	40540,54	3378,38	844,59	122,85

Paruoštas BSFC klinkeris malamas su 7,5 % gipso priedo, o malimo metu susidaro 2 % nuostolių (smulkiosios dalelės išnešamos iš malūno su oru). Po malimo paruošiama 1059459,5 tonų BSFC cemento, iš kurio 500 000 tonų naudojama betono gaminių formavimui ir kietinimui, o likusi dalis parduodama. Apskaičiuota, kad bandinių paruošimui reikalinga 1500000 tonų žvyro ir 335000 tonų vandens.

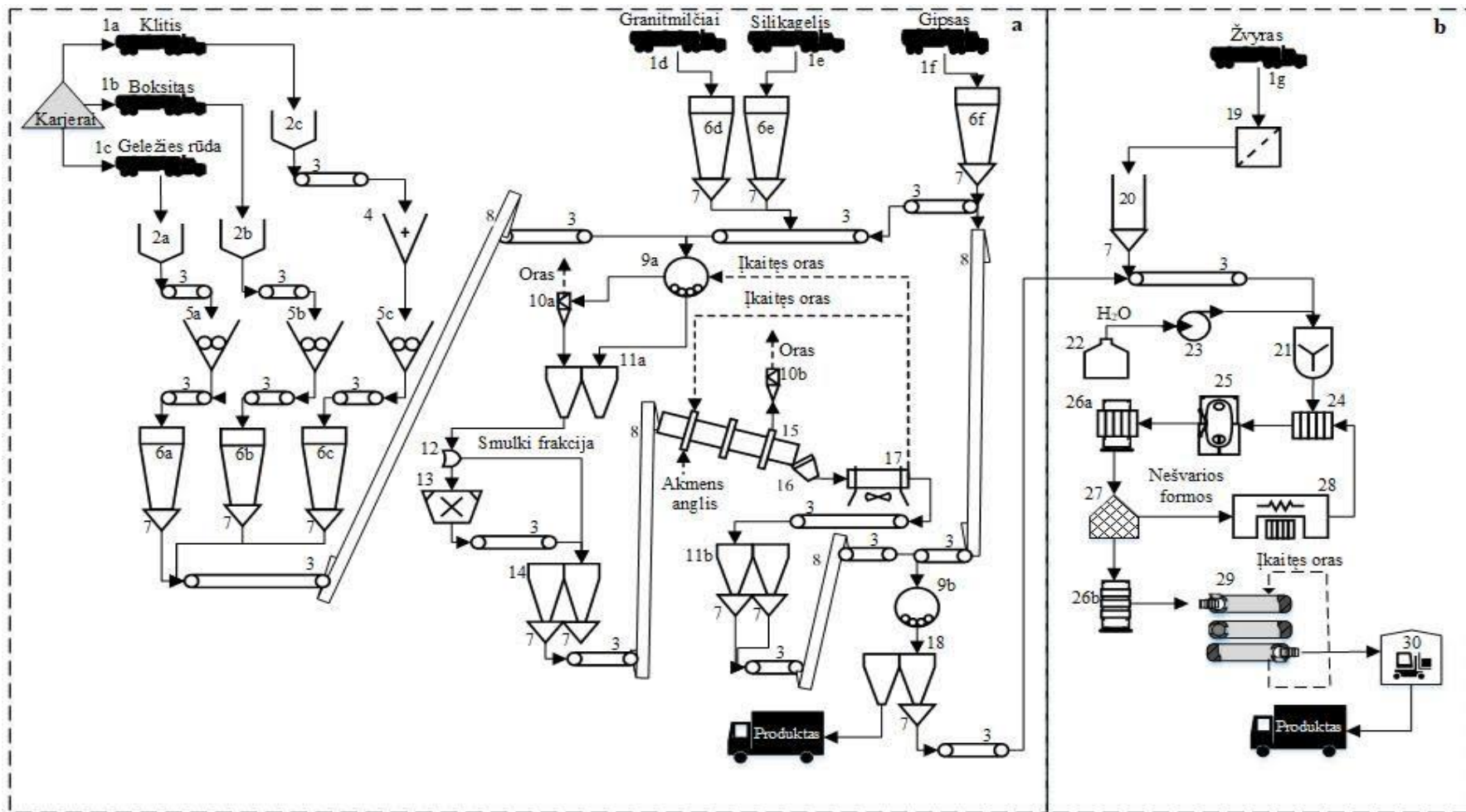
Belitinio sulfoaluminatinio feritinio klinkerio gamybos procesas susideda iš šių pagrindinių etapų: pradinių žaliavų atgabenimo iš karjerų, paruošimo (trupinimas, malimas, džiovinimas) ir sandėliavimo, įkrovos mišinio homogenizavimo ir degimo sukamojoje krosnyje, klinkerio aušinimo ir malimo su gipso priedu bei produkto sandėliavimo silosuose ar pakavimo pardavimui. Belitinio sulfoaluminatinio feritinio cemento principinė gamybos schema pateikta 4.1 paveiksle a dalyje.

Klintis atvežama iš karjerų savivartėmis mašinomis (1a), supilama į priėmimo bunkerius (2a) ir juostiniu transporteriu (3) tiekama į žiauninį trupintuvą (4). Po pirminio trupinimo klintis juostiniu transporteriu (3) tiekama į plaktukinį trupintuvą (5a), kur atliekamas antrinis medžiagos trupinimas. Boksitas ir geležies rūda yra smulkesnės frakcijos bei pasižymi mažesniu kietumu nei klintis, todėl atvežtos savivartėmis mašinomis (1b, 1c), yra supilamos į priėmimo bunkerius (2b, 2c) ir transportuojamos į plaktukinius trupintuvus (5b, 5c). Visos susmulkintos žaliavos juostiniais transporteriais (3) bei kaušniais elevatoriais (8) transportuojamos į sandėliavimo silosus (6a, 6b, 6c). Granitmilčiai, silikagelis ir gipsas, atgabenti sunkvežimiais, pneumatiniiais transporteriais tiekiami į sandėliavimo silosus (6d, 6e, 6f). Toliau reikalingi pradinių žaliavų (klintis, boksitas, geležies rūda, granitmilčiai, silikagelis ir gipsas) kiekiai juostiniais transporteriais (3) tiekiami į rutulinį malūną (9a), kurį yra smulkinamos, homogenizuojamos ir džiovinamos, nes į malūną tiekiamos ir iš sukamosios krosnies aušintuvo (17) ištekanti karštos dujos (300–350 °C). Sumalti įkrovos milteliai pneumatiniu transporteriu tiekiami į tarpinius silosus (11a), o iš silosų šalinamas oras išvalomas

ciklonuose (10a). Ciklonuose surinkta smulkioji frakcija tiekama atgal į tarpinius silosus (11a). Juose esantys įkrovos milteliai maišomi suslėgtu oru (0,2–0,3 MPa), tiekiamu iš silosų dugne esančios aeravimo dėžės. Iš silosų mišinys transportuojamas į separatorius (12), kuriuose smulkiusia frakcija atskiriama ir transportuojama į įkrovos silosus (14), o stambesnė frakcija tiekama galutiniam smulkinimui į vamzdinius uždaruosius malūnus (13), kuriuose žaliavų mišinys susmulkinamas iki 300–400 m²/kg savitojo paviršiaus. Po malimo sausi maltos įkrovos milteliai sandėliuojami ir homogenizuojami įkrovos silosuose (14). Paruošta įkrova juostiniais transporteriais (3) ir kaušiniai elevatoriais (8) tiekama į sukamąją krosnį (15), kurioje yra degama 1150 °C temperatūroje, t.y. 300 °C žemesnėje temperatūroje nei degamas portlandcementis. Siekiant išvengti olivino (nesihidratuojančios γ -C₂S modifikacijos) susidarymo, išdegtas klinkeris iš krosnies pro nukreipimo bunkerius (16) yra tiekiamas į ardyninį aušintuvą (17) ir staigiai aušinamas. Krosnyje gautos degimo dujos tiekiamos valymui (10b). Po klinkerio aušinimo įkaitęs aplinkos oras (iki 600 °C) gražinamas į sukamąją krosnį (15) kaip antrinis oras ir žaliavų džiovinimui (9a). Atvėsintas klinkeris juostiniais transporteriais (3) tiekama į tarpinius silosus (11b), iš kurių patenka į rutulinį malūną (9b) ir yra malamas su 7,5 % gipso priedu (tiekiamas iš gipso silosų (6f)) iki 350–400 m²/kg savitojo paviršiaus ploto. Pagamintas BSFC cementas yra laikomas cemento silosuose (18), iš kurių paruoštas produktas tiekiamas pakavimui ir pardavimui, arba į gamybinę liniją (žr. 4.1 pav., b), bandinių formavimui ir kietinimui.

Belitinio sulfoaluminatinio feritinio cemento gaminių kietinimo procesas sočiųjų vandens garų aplinkoje susideda iš šių etapų: žaliavų sandėliavimo, betono teslos paruošimo, gaminių formavimo, bandinių brandinimo, jų kietinimo autoklave, produkcijos pakavimo ir sandėliavimo. Belitinio sulfoaluminatinio feritinio cemento gaminių principinė autoklavinio kietinimo schema pateikta 4.1 paveiksle b dalyje.

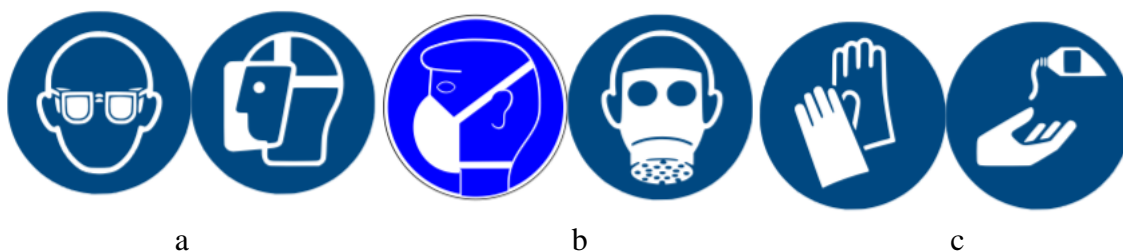
Reikiamos frakcijos žvyras sunkvežimiais atvežamas iš karjero ir sandėliuojamas atvirose aikštelėse (19), toliau ekskavatoriumi tiekiamas į tarpinius bunkerius (20) iš kurių dozuojamas ant juostinio transporterio (3) ir tiekiamas į greitaeigę maišyklę (21). Reikiamas BSFC cemento kiekis iš silosų (18) tiekiamas juostiniais transporteriais į greitaeigę maišyklę (21). Maišyklėje homogenizavus sausuosius komponentus, iš vandens talpyklos (22) siurbliais (23) tiekiamas techninis vanduo ir mišinys dar kartą maišomas. Toliau gauta masė siurbliais pumpuojama į bandinių formas (24), kuriose esantis betono mišinys sutankinamas vibraciniais presais (25). Formos su betonu perkeliama ant vagonėlių (26a) ir transportuojami į brandinimo zoną (27), kur išlaikomi ne trumpiau kaip 3 h. Bandiniams įgavus pradinį stiprumą, jie išimami iš formų ir perkeliama ant vagonėlių (26b) ir transportuojami į autoklavą (29) 24 valandų kietinimui sočiųjų vandens garų aplinkoje 200 °C temperatūroje. Temperatūros kėlimo greitis 25 °C per valandą. Išardytos formos tiekiamos į formų paruošimo skyrių (28), kur jos išvalomos, sumontuojamos, ištepamos tepalu ir vėl naudojamos bandinių formavimui. Po kietinimo panaudotas garas perpumpuojamas į kitą autoklavą, suformuotų bandinių pašildymui, o gauti gaminiai transportuojami į produkcijos sandėlį (30).



4.1 pav. Belitino sulfoaluminatinio feritinio cemento principinė gamybos (a) ir jo gaminių kietinimo (b) schemas. (žymenys: 1a, 1b, 1c, 1d, 1e, 1f, 1g – savivartės mašinos; 2a, 2b, 2c, – žaliavų priėmimo bunkeriai; 3 – juostinis transporteris; 4 – žiauniniai trupintuvai; 5a, 5b, 5c – plaktukiniai trupintuvai; 6a, 6b, 6c, 6d, 6e, 6f – sandėliavimo silosai; 7 – dozatoriai; 8 – kaušiniai elevatoriai; 9a, 9b – rutuliniai malūnai; 10a, 10b – ciklonai; 11a, 11b – tarpiniai silosai; 12 – separatorius; 13 – vamzdinis uždaras malūnas; 14 – įkrovos silosai; 15 – sukamoji krosnis; 16 – nukreipimo bunkeris; 17 – ardininiai aušintuvai; 18 – cemento silosai; 19 – atvira aikštelė; 20 – tarpinis bunkeris; 21 – greitaeigė maišyklė; 22 – vandens rezervuaras; 23 – siurblys; 24 – bandinių formos; 25 – vibracinis presas; 26a, 26b – vagonėliai; 27 – brandinimo zona; 28 – formų paruošimo skyrius; 29 – autoklavai; 30 – produkcijos sandėlis.)

4. Darbuotojų sauga ir sveikata


Šiame skyriuje pateikiama darbuotojų saugos ir sveikatos užtikrinimo reikalavimai, remiantis Lietuvos Respublikos Darbuotojų ir Sveikatos įstatymu bei kitais saugumo aktais ir nuostatomis. Medžiagų trupinimo, malimo bei sijojimo metu į aplinką patenka didelis kiekis dulkių bei patalpose sukeliamas triukšmas, todėl svarbu darbuotojus aprūpinti reikiamomis apsaugos priemonėmis. Norint apsaugoti akis nuo dulkių, darbuotojai privalo dėvėti apsauginius akinius (žr. 5.1 pav. a), o patalpoje esant didesniam dulkėtumui nei 10 mg/m^3 nešioti respiratorius (žr. 5.1 pav. b), kurie apsaugo nuo dulkių patekimo į burną ir kvėpavimo takus. Taip pat siekiant užtikrinti gamybinių patalpų oro užterštumo normines vertes, visose patalpose naudojamos vėdinimo sistemos, kurios pašalina iš patalpų užterštą ir tiekia švarų orą. Darbo metu tokie įrenginiai kaip malūnas, krosnis, autoklavas ir kiti įrenginiai įkaista, todėl norint išvengti nudegimų yra svarbu dėvėti apsaugines pirštines (žr. 5.1 pav. c). Darbo metu patalpoje esant didesniam triukšmo lygiui nei 65 dB, darbuotojai privalo dėvėti apsaugines ausines ar kištukus, kurie apsaugo nuo triukšmo galinčio pakenkti jų klausai. Be to, darbuotojai turi laikytis visų naudojamų medžiagų saugaus naudojimo duomenimis, kurie pateikti 5.1 lentelėje.



5.1 pav. Darbo saugos ženklavimas: a – dėvėti apsauginius akinius; b – dėvėti apsauginę kaukę; c – dėvėti apsaugines pirštines;

5.1 lentelė. Naudojamų medžiagų saugos duomenų informacija

Medžiaga	Galimi pavojai	Apsaugos priemonės	Pirmosios pagalbos priemonės	Priešgaisrinės priemonės	Pavojaus ženklas (-ai)
Kalcio karbonatas	Sudėtyje yra odą dirginančių medžiagų. Gali dirginti akis, nosį, kvėpavimo takus. Saugoti, kad nepatektų į kanalizaciją, paviršinius ir gruntinius vandenis.	Dėvėti apsaugines pirštines, naudoti akių ir kvėpavimo takų apsaugos priemonės. Kūno apsaugos priemonės pasirinkti pagal pavojingų medžiagų koncentraciją ir kiekį darbo vietoje. Vengti dulkių susidarymo.	Įkvėpus: Įleisti gryno oro. Abejotiniais atvejais arba neišnykstant simptomams kreiptis medicininės pagalbos į gydytoją. Patekus ant odos: odą nuplauti vandeniu/čiurkšle. Abejotiniais atvejais arba neišnykstant simptomams kreiptis medicininės pagalbos į gydytoją. Patekus į akis: atsargiai ir kruopščiai praplauti vandeniu kelias minutes. Jei akys sudirgusios kreiptis į gydytoją. Prarijus: skalauti burną vandeniu. Išgerti 1-2 stiklines vandens. Jei savijauta bloga, kreiptis į gydytoją.	Gaisro gesinimo medžiagos turi būti parenkamos, įvertinus aplink degančių medžiagų savybes. Kilus gaisrui gesinti naudojant: putas, sausus gesinimo miltelius, purškiant vandenį, anglies dioksidą (CO ₂). Gaisro metu gali susidaryti anglies monoksidas (CO), anglies dioksidas (CO ₂). Vandens srove gesinti negalima.	Ženklinimas pagal Reglamentą (EB) Nr. 1272/2006 nereikalaujamas.
Silikagelis	Sudėtyje yra odą dirginančių medžiagų. Gali dirginti akis, nosį, kvėpavimo takus. Saugoti, kad nepatektų į kanalizaciją, paviršinius ir gruntinius vandenis.	Dėvėti darbo drabužius avalynė, apsaugines pirštines, naudoti akių ir kvėpavimo takų apsaugos priemonės. Vengti dulkių susidarymo. Ribinė poveikio nesukelianti vertė: 4 mg/m ³ .	Prireikus pirmosios pagalbos: nuvilkti užterštus drabužius. Patekus ant odos: odą nuplauti vandeniu/čiurkšle. Patekus į akis: atsargiai nuplauti vandeniu kelias minutes. Prarijus: išskalauti burną. Pasijutus blogai kreiptis į gydytoją.	Gaisro gesinimo medžiagos turi būti parenkamos, įvertinus aplink degančių medžiagų savybes. Kilus gaisrui gesinti naudojant: putas, sausus gesinimo miltelius, purškiant vandenį, anglies dioksidą (CO ₂). Gaisro metu gali susidaryti anglies monoksidas (CO), anglies dioksidas (CO ₂). Vandens srove gesinti negalima.	Ženklinimas pagal Reglamentą (EB) Nr. 1272/2006 nereikalaujamas.
Granitmilčiai	Sudėtyje yra odą dirginančių medžiagų. Gali dirginti akis, nosį, kvėpavimo takus.	Kūno apsaugos priemonės pasirinkti pagal pavojingų medžiagų koncentraciją ir kiekį darbo vietoje.	Įkvėpus: Įleisti gryno oro. Abejotiniais atvejais arba neišnykstant simptomams kreiptis medicininės pagalbos į gydytoją.	Gaisro gesinimo medžiagos turi būti parenkamos, įvertinus aplink degančių medžiagų savybes. Šiam junginiui	Ženklinimas pagal Reglamentą (EB) Nr. 1272/2006 nereikalaujamas.

			<p>Patekus ant odos: Odą nuplauti vandeniu/čiurkšle. Abejotinais atvejais arba neišnykstant simptomams kreiptis medicininės pagalbos/ į gydytoją.</p> <p>Patekus į akis: atsargiai ir kruopščiai praplauti vandeniu kelias minutes. Jei akys sudirgusios kreiptis į gydytoją.</p> <p>Prarijus: skalauti burną vandeniu. Išgerti 1-2 stiklines vandens. Jei savijauta bloga, kreiptis į gydytoją.</p>	jokių gesinimo priemonių apribojimų nėra.	
Aliuminio oksidas	<p>Patekus į akis, galimi mechaniniai ragenos ir konjunktyvo pažeidimai. Įkvėpus dulkių, galimas kvėpavimo takų dirginimas. Dulkės gali kauptis bronchuose. Ilgalaikis poveikis gali sukelti pykinimą, vėmimą, vidurių užkietėjimą. Vengti produkto patekimo į dirvą, vandens telkinius, kanalizaciją.</p>	<p>Dėvėti darbo drabužius avalynė, apsaugines pirštines, naudoti akių ir kvėpavimo takų apsaugos priemonės</p>	<p>Įkvėpus: išeiti į gryną orą. Patekus ant odos: nedelsiant nuvilkti visus užterštus drabužius. Odą nuplauti vandeniu/ čiurkšle. Po kontakto su akimis: nuskalauti dideliu kiekiu vandens. Išimti kontaktinius lęšius. Prarijus: duoti nukentėjusiajam išgerti vandens (daugiausiai dvi stiklines). Jei jaučiasi blogai, kreiptis į gydytoją.</p>	<p>Gaisro gesinimo medžiagos turi būti parenkamos, įvertinus aplink degančių medžiagų savybes. Šiam junginiui jokių gesinimo priemonių apribojimų nėra.</p>	<p>Ženklinimas pagal Reglamentą (EB) Nr. 1272/2006 nereikalaujamas.</p>
Geležies (III) oksidas	<p>Odos ėsdinimas/ dirginimas, smarkus akių pažeidimas/akių dirginimas, specifinis toksiškumas konkrečiam organui – vienkartinis poveikis (kvėpavimo takų sudirginimas).</p>	<p>Dirbant naudoti apsauginius akinius su šoniniais skydais ir mūvėti tinkamas apsaugines pirštines. Tinka cheminėms medžiagoms atsparios pirštinės (EN 374).</p>	<p>Įkvėpus: įleisti gryno oro. Abejotinais atvejais arba neišnykstant simptomams kreiptis medicininės pagalbos/ į gydytoją. Patekus ant odos: odą nuplauti vandeniu/čiurkšle. Sudirginus odą kreiptis į gydytoją. Patekus į akis: mažiausiai 10 minučių gausiai skalauti švariu vandeniu, laikant atmerktus vokus. Jei peršti akis, kreiptis į gydytoją. Prarijus:</p>	<p>Gaisro gesinimo medžiagos turi būti parenkamos, įvertinus aplink degančių medžiagų savybes. Kilus gaisrui gesinti naudojant: putas, sausus gesinimo miltelius, purškiant vandenį, anglies dioksidą (CO₂). Gaisro metu gali susidaryti anglies monoksidas (CO), anglies dioksidas (CO₂). Vandens srove gesinti negalima.</p>	

			išskalauti burną. Pasijutus blogai kreiptis į gydytoją.		
Gipsas	Ilgalaikis dulkių poveikis gali dirginti kvėpavimo takus, odą, akis.	Dirbant naudoti apsauginius akinius su šoniniais skydais ir mūvėti tinkamas apsaugines pirštines. Tinka cheminėms medžiagoms atsparios pirštines (EN 374).	Įkvėpus: išeiti į gryną orą. Jei savijauta blogėja, kreiptis į gydytoją. Patekus į akis: atmerktas akis, pakėlus akių vokus (jei yra, išimti kontaktinius lęšius), kruopščiai, kelias minutes plauti švairiu tekančiu vandeniu. Jei akys sudirgintos, kreiptis į gydytoją. Patekus ant odos: nuplauti vandeniu. Prarijus: skalauti gerklę, išgerti 1–2 stiklines vandens. Jei savijauta bloga, kreiptis į gydytoją.	Gaisro gesinimo medžiagos turi būti parenkamos, įvertinus aplink degančių medžiagų savybes. Kilus gaisrui gesinti naudojant: putas, sausus gesinimo miltelius, purškiant vandenį, anglies dioksidą (CO ₂). Gaisro metu gali susidaryti anglies monoksidas (CO), anglies dioksidas (CO ₂). Vandens srove gesinti negalima.	Ženklimas pagal Reglamentą (EB) Nr. 1272/2006 nereikalaujamas.

Išvados

1. Nustatyta, kad Lietuvoje susidarančios technogeninės atliekos – silikagelis ir granitmilčiai, gali būti panaudoti belitinio sulfoaluminatinio feritinio cemento sintezėje. Reikalinga cemento sintezės temperatūra yra 1100–1150 °C, nes susidaro tik hidrauliškai aktyvūs junginiai: larnitas, jelimitas, braunmilleritas ir (ar) srebrodolskitas, majenitas ir gelenitas. Nustatyta, kad nepriklausomai nuo pradinio mišinio sudėties, produktuose vyrauja larnitas (53 %) ir feritas (15–20 %).
2. Belitinio sulfoaluminatinio feritinio cemento hidratacijos procesas priklauso nuo pradinių bandinių sudėties ir naudojamo priedo kiekio. BSFC-1 bandiniam reikalingas 5–7,5 % gipso priedas, nes be šio priedo cemento hidratacijos reakcijos įvyksta per pirmąsias 30 min, o su priedu šios reakcijos prasideda tik po 2–3 hidratacijos valandų. Didesnis priedo kiekis turi neigiamos įtakos hidratacijai, nes mikrokalorimetrijos kreivėse identifikuotos 3–4 egzoterminės reakcijos. Tuo tarpu BSFC-2 bandinių mikrokalorimetrijos kreivėse stebimi 1 (su 0, 5 ar 7,5 % priedo) arba 3 (su >7,5 % priedo) egzoterminiai efektai.
3. Ištirta, kad BSFC cemento hidratacijos metu vyksta etringito, stratlingito, katoito, kalcio hidroaluminatų (CAH_{10} , C_2AH_8), monosulfato, geležies aktinolito ir kitų junginių kristalizacija. Nustatyta, kad pradinio mišinio sudėtis turi įtakos tiek pradinių cemento komponentų sureagavimui tiek susidarančių hidratacijos produktų kiekiui.
4. Nustatyta, kad BSFC-1 ir BSFC-2 bandinių po 3 kietinimo vandenyje parų stiprio gniuždant vertės atitinkamai siekia 4,25 MPa ir 6,61 MPa. Ilginant kietinimo trukmę stebimas lėtas bandinių stiprio gniuždant verčių didėjimas, kuris po 90 hidratacijų parų siekia ~10 MPa. Mažas bandinių stipris gniuždant siejamas su lėta pagrindinio sintezės produkto – larnito hidratacija.
5. Ištirta, kad BSFC-1 skiedinio kietinimo būdas turi ženklią įtaką larnito sureagavimui bei cementinio akmens mechaninėms savybėms. Nustatyta, kad larnitas pilnai sureaguoja tik po 24 kietinimo valandų 200 °C temperatūroje. Šiomis sąlygomis kietinti bandiniai pasižymi didžiausiu stipriu gniuždant (20,07 MPa). Remiantis RSDA rezultatais, nustatyta, kad stiprio gniuždant vertes lemia cementinio akmens struktūroje susidariusio tobermorito kiekis.
6. Remiantis nustatytais belitinio sulfoaluminatinio feritinio klinkerio sintezės sąlygomis pasiūlyta cemento gamybos ir kietinimo technologija leidžianti pasiekti 20 MPa gaminių stiprį gniuždant.

Literatūros sąrašas

1. JAIN, Gagnesh; GUPTA, Vaishant; PANDEY, Mukesh. Case Study of Construction Pollution Impact on Environment. *International Journal of Emerging Technologies in Engineering Research (IJETER)*. 2016, 4, 4–7. ISSN 2454-6410
2. VAN OSS, Hendrik G. Background facts and issues concerning cement and cement data. US Geological Survey Open-File Report, 2005, 1152: 88. [žiūrėta 2020-01-20]. Prieiga per: <https://pubs.usgs.gov/of/2005/1152/2005-1152.pdf>
3. JACKSON, Marie D., et al. Extreme durability in ancient Roman concretes. *American Ceramic Society Bulletin*. 2018, 97, 22–8. ISSN 00027812
4. WICKSTEAD, Helen; BARBER, Martyn. Concrete prehistories: the making of megalithic modernism. *Journal of Contemporary Archaeology*. 2015, 2.1: 195-216. ISSN 2051-3429
5. IGLIŃSKI, Bartłomiej; BUCZKOWSKI, Roman. Development of cement industry in Poland–History, current state, ecological aspects. A review. *Journal of cleaner production*, 2017, 141: 702-720. ISSN 0959-6526
6. VAN OSS, Hendrik G. Cement – Statistics and Information. *USGS science for a changing world*. 2019. [žiūrėta 2020-01-20]. Prieiga per: <https://www.usgs.gov/centers/nmic/cement-statistics-and-information>
7. ANDREW, Robbie M. Global CO₂ emissions from cement production, 1928 – 2018. *CICERO Center for International Climate Research*. 2019, 11, 1675–710. Prieiga per: doi: <https://doi.org/10.5194/essd-11-1675-2019>
8. SCRIVENER, Karen L., JOHN, Vanderley M., GARTNER, Ellis M. Eco-efficient cements: Potential economically viable solutions for a low-CO₂ cement-based materials industry. *Cement and Concrete Research*. 2018, 114: 2-26. ISSN 0008-8846.
9. WESSELSKY, Andreas; JENSEN, Ole Mejlhede. Synthesis of pure Portland cement phases. *Cement and concrete research*, 2009, 39.11: 973-980. ISSN 0008-8846.
10. BALANDIS, A., et al. *Statybinių medžiagų chemija II dalis: mokomoji knyga*. Kaunas: Technologija. 2006. ISBN 9955-09-728-0
11. Biernacki JJ, Bullard JW, Sant G, Brown K, Glasser FP, Jones S, et al. Cements in the 21st century: Challenges, perspectives, and opportunities. *J Am Ceram Soc*. 2017;100:2746–73.
12. BIERNACKI, Joseph J., et al. Cements in the 21st century: challenges, perspectives, and opportunities. *Journal of the American Ceramic Society*. 2017, 100.7: 2746-2773. Prieiga per: doi: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.03.289>
13. HASANBEIGI, Ali, PRICE, Lynn, LIN, Elina. Emerging energy-efficiency and CO₂ emission-reduction technologies for cement and concrete production: A technical review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2012, 16.8: 6220-6238. ISSN 1364-0321.
14. MADDALENA, Riccardo, ROBERTS, Jennifer J., HAMILTON, Andrea. Can Portland cement be replaced by low-carbon alternative materials? A study on the thermal properties and carbon emissions of innovative cements. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 186: 933-942. Prieiga per: doi: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.02.138>
15. WEI, Junxiao, CEN, Kuang, GENG, Yuanbo. Evaluation and mitigation of cement CO₂ emissions: projection of emission scenarios toward 2030 in China and proposal of the roadmap to a low-carbon world by 2050. *Mitigation and adaptation strategies for global change*. 2019, 24.2: 301-328. ISSN 1573-1596

16. OLIVIER, Jos GJ, SCHURE, K. M., PETERS, J. A. H. W. Trends in global CO₂ and total greenhouse gas emissions. *PBL Netherlands Environmental Assessment Agency*. 2017, 5. [žiūrēta 2020-01-26]. Prieiga per: https://www.pbl.nl/sites/default/files/downloads/pbl-2017-trends-in-global-co2-and-total-greenhouse-gas-emissions-2017-report_2674.pdf
17. MADLOOL, Naseer Abboodi, *et al.* A critical review on energy use and savings in the cement industries. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2011, 15.4: 2042-2060. ISSN 1364-0321.
18. STAFFORD, Fernanda N., *et al.* Life cycle assessment of the production of Portland cement: a Southern Europe case study. *Journal of Cleaner Production*. 2016, 126, 159-165. ISSN 0959-6526.
19. ELCHALAKANI, Mohamed, ALY, Tarek, ABU-AISHEH, Emad. Sustainable concrete with high volume GGBFS to build Masdar City in the UAE. *Case Studies in Construction Materials*. 2014, 1, 10-24. Prieiga per: doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cscm.2013.11.001>
20. RAHMAN, Azad, *et al.* Impact of alternative fuels on the cement manufacturing plant performance: an overview. *Procedia Engineering*. 2013, 56, 393-400. Prieiga per: doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.proeng.2013.03.138>
21. THOMAS, Robert J., *et al.* Calcium Sulfoaluminate Cement. *Concrete International*. 2018, 40(4), 65-69. [žiūrēta 2020-01-30]. Prieiga per: <https://www.concrete.org/publications/>
22. ALLEVI, S., *et al.* Hydration of calcium sulfoaluminate clinker with additions of different calcium sulphate sources. *Materials and Structures*. 2016, 49, 1-2, 453-466. Prieiga per: doi: <http://dx.doi.org/10.1617/s11527-014-0510-5>
23. ARANDA, M. A. G. and DE LA TORRE, Angeles G. Sulfoaluminate cement. In: *Eco-efficient concrete*. Woodhead Publishing. 2013, 488-522. ISBN 9780857094247.
24. GALLARDO-HEREDIA, M., *et al.* Calcium sulfoaluminate cement pastes from industrial wastes: effect of hemihydrate content. *Materials and Structures*. 2017, 50 (1), 93. ISSN 1359-5997.
25. GLASSER, Fredrik Paul; ZHANG, L. High-performance cement matrices based on calcium sulfoaluminate–belite compositions. *Cement and Concrete Research*. 2001, 31(12), 1881-1886. Prieiga per: doi: [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(01\)00649-4](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(01)00649-4)
26. GARTNER, Ellis. Industrially interesting approaches to “low-CO₂” cements. *Cement and Concrete research*. 2004, 34 (9), 1489-1498. Prieiga per: doi: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.01.021>
27. COOK, Gabriel W. and MURRAY, Cameron D. Behavior of Reinforced Concrete Made with Belitic Calcium Sulfoaluminate Cement at Early Ages. *ACI Materials Journal*. 2020, 117(1), 167-174. ISSN 0889-325X.
28. GARTNER, Ellis and QUILLIN, Keith. Low-CO₂ cements based on calcium sulfoaluminates. *Sustainability in the Cement and Concrete Industry, Norwegian Cement Association*. 2007, 16, 95-105. [žiūrēta 2020-02-10]. Prieiga per: https://www.researchgate.net/profile/Ellis_Gartner/publication/260422262_Low-CO2_Cements_based_on_Calcium_Sulfoaluminates/links/0a85e5312508e31440000000/Low-CO2-Cements-based-on-Calcium-Sulfoaluminates.pdf
29. GARCÍA-MATÉ, Marta, *et al.* Rheological and hydration characterization of calcium sulfoaluminate cement pastes. *Cement and Concrete Composites*, 2012, 34(5), 684-691. Prieiga per: doi: <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2012.01.008>.
30. PÉRA, J. and AMBROISE, J. New applications of calcium sulfoaluminate cement. *Cement and concrete research*, 2004, 34(4), 671-676. Prieiga per: doi: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2003.10.019>

31. AFROUGHSABET, Vahid, BIOLZI, Luigi, CATTANEO, Sara. Evaluation of Engineering Properties of Calcium Sulfoaluminate Cement-based Concretes Reinforced with Different Types of Fibers. *Materials*. 2019, 12(13), 2151. Prieiga per: doi: <https://doi.org/10.3390/ma12132151>.
32. ÁLVAREZ-PINAZO, Gema, *et al.* Rietveld quantitative phase analysis of Yeelimite-containing cements. *Cement and Concrete Research*. 2012, 42(7), 960-971. Prieiga per: doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2012.03.018>
33. M GARTNER, E., *et al.* Hydration of a belite-calcium sulfoaluminate-ferrite cement: Aether TM. In: *International Congress on the Chemistry of Cement*. 2011. ISBN 9780230616608.
34. BULLERJAHN, Frank, SCHMITT, Dirk, HAHA, Mohsen Ben. Effect of raw mix design and of clinkering process on the formation and mineralogical composition of (ternesite) belite calcium sulphoaluminate ferrite clinker. *Cement and concrete research*. 2014, 59, 87-95. Prieiga per: doi: <http://dx.doi.org/10.1016/J.CEMCONRES.2014.02.004>
35. DIENEMANN, Wolfgang, *et al.* Belite-Calciumsulfoaluminate-Ternesite (BCT)—a new low carbon clinker technology. *Cement international*, 2013, 11(4), 100-109. Prieiga per: doi: <http://dx.doi.org/10.1127/1438-9134/2014/018>
36. BULLERJAHN, Frank, ZAJAC, Maciej, HAHA, Mohsen Ben. CSA raw mix design: effect on clinker formation and reactivity. *Materials and Structures*, 2015, 48(12), 3895-3911. Prieiga per: doi: <http://dx.doi.org/10.1617/s11527-014-0451-z>
37. REDHAMMER, Günther J., *et al.* Structural variations in the brownmillerite series Ca₂(Fe_{2-x}Al_x)O₅: Single-crystal X-ray diffraction at 25° C and high-temperature X-ray powder diffraction (25° C ≤ T ≤ 1000° C). *American Mineralogist*. 2004, 89(2-3), 405-420. Prieiga per: doi: <https://doi.org/10.2138/am-2004-2-322>
38. KOUMPOURI, D. and ANGELOPOULOS, G. N. Effect of boron waste and boric acid addition on the production of low energy belite cement. *Cement and Concrete Composites*. 2016, 68, 1-8. ISSN 0958-9465.
39. GUO, Chengzhou, *et al.* Effect of phosphorus and fluorine on hydration process of tricalcium silicate and tricalcium aluminate. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.* 2012, 27(2), 333-336. Prieiga per: doi: <https://doi.org/10.1007/s11595-012-0462-y>
40. SCHNEIDER, Martin. The cement industry on the way to a low-carbon future. *Cement and Concrete Research*. 2019, 124, 105792. Prieiga per: doi: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2019.105792>
41. JULPHUNTHONG, Phongthorn. Synthesizing of calcium sulfoaluminate-belite (CSAB) cements from industrial waste materials. *Materials Today: Proceedings*. 2018, 5(7), 14933-14938. Prieiga per: doi: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.04.033>
42. HAHA, Mohsen Ben, WINNEFELD, Frank; PISCH, Alexander. Advances in understanding ye'elimite-rich cements. *Cement and Concrete Research*. 2019, 123, 105778. Prieiga per: doi: <https://doi.org/10.1016/J.CEMCONRES.2019.105778>
43. BARCELO, Laurent, *et al.* Cement and carbon emissions. *Materials and structures*. 2014, 47(6), 1055-1065. Prieiga per: doi: <https://doi.org/10.1617/s11527-013-0114-5>
44. GHOSH, Surendra N., *et al.* The chemistry of dicalcium silicate mineral. *Journal of Materials Science*. 1979, 14(7), 1554-1566. Prieiga per: doi: <https://doi.org/10.1007/BF00569274>.
45. CUESTA, Ana, *et al.* Mechanism of stabilization of dicalcium silicate solid solution with aluminium. *Dalton Transactions*. 2014, 43(5), 2176-2182. ISSN 1477-9226.

46. EL KHESSAIMI, Yassine, *et al.* Solid-state synthesis of pure ye'elimite. *Journal of the European Ceramic Society*. 2018, 38(9), 3401-3411. ISSN 0955-2219.
47. CUESTA, Ana, *et al.* Structure, atomistic simulations, and phase transition of stoichiometric yeelimite. *Chemistry of Materials*. 2013, 25(9), 1680-1687. Prieiga per: doi: <https://doi.org/10.1016/J.JEURCERAMSOC.2018.03.018>
48. KOPRIVANAC, Natalija, *et al.* *3 rd International Symposium on Environmental Management Towards Sustainable Technologies*. Faculty of Chemical Engineering and Technology, University of Zagreb. 2015. ISBN 978-953-6470-56-3.
49. CHEN, Irvin A. and JUENGER, Maria CG. Synthesis and hydration of calcium sulfoaluminate-belite cements with varied phase compositions. *Journal of Materials Science*. 2011, 46(8), 2568-2577. ISSN 0022-2461.
50. HEWLETT, Peter and LISKA, Martin (ed.). *Lea's chemistry of cement and concrete. 5th edition*. Butterworth-Heinemann. 2019. ISBN 978-0-08-1000773-0
51. EUFINGER, Jens-Peter, *et al.* Novel anion conductors—conductivity, thermodynamic stability and hydration of anion-substituted mayenite-type cage compounds $C_{12}A_7: X$ (X= O, OH, Cl, F, CN, S, N). *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2015, 17(10), 6844-6857. ISSN 0958-9465.
52. BOYSEN, H., *et al.* Structures and properties of variously doped mayenite investigated by neutron and synchrotron powder diffraction. *Zeitschrift für Kristallographie, Supplement*. 2009, 30, 323-328. Prieiga per: doi: <https://doi.org/10.1524/9783486992588-051>
53. EMANUELSON, Anna, HENDERSON, Eric, HANSEN, Staffan. Hydration of ferrite Ca_2AlFeO_5 in the presence of sulphates and bases. *Cement and concrete research*. 1996, 26(11), 1689-1694. Prieiga per: doi: [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(96\)00154-8](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(96)00154-8)
54. MORIN, Vincent, *et al.* Impact of quantity of anhydrite, water to binder ratio, fineness on kinetics and phase assemblage of belite-ye'elimite-ferrite cement. *Cement and Concrete Research*, 2017, 99: 8-17. Prieiga per: doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.04.014>
55. GARCÍA-MATÉ, Marta, *et al.* Hydration studies of calcium sulfoaluminate cements blended with fly ash. *Cement and Concrete Research*. 2013, 54, 12-20. Prieiga per: doi: <https://doi.org/10.1016/J.CEMCONRES.2013.07.010>
56. CUESTA, Ana, *et al.* Hydration mechanisms of two polymorphs of synthetic ye'elimite. *Cement and concrete research*. 2014, 63, 127-136. Prieiga per: doi: <https://doi.org/10.1016/J.CEMCONRES.2014.05.010>
57. TIGHARE, Prerna and SINGH Mr. R. C. Study of Different Methods of Curing of Concrete & Curing Periods. *International Journal for Research in Applied Science & Engineering Technology*. 2017, 5, 444–7. ISSN 2312-9653.
58. WINNEFELD, Frank; LOTHENBACH, Barbara. Hydration of calcium sulfoaluminate cements—experimental findings and thermodynamic modelling. *Cement and Concrete Research*, 2010, 40(8), 1239-1247. Prieiga per: doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2009.08.014>
59. WINNEFELD, Frank and BARLAG, Stefan. Calorimetric and thermogravimetric study on the influence of calcium sulfate on the hydration of ye'elimite. *Journal of thermal analysis and calorimetry*. 2010, 101(3), 949-957. ISSN 1388-6150
60. PIMRAKSA, Kedsarin and CHINDAPRASIRT, Prinya. *Sulfoaluminate cement-based concrete. In: Eco-Efficient Repair and Rehabilitation of Concrete Infrastructures*. Woodhead Publishing. 2018. ISBN 9780081021811.

61. DILNESA, Belay Zeleke, *et al.* Stability of monosulfate in the presence of iron. *Journal of the American Ceramic Society*. 2012, 95(10), 3305-3316. ISSN 0002-7820
62. MÖSCHNER, Göril, *et al.* Solid solution between Al-ettringite and Fe-ettringite ($\text{Ca}_6 [\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x (\text{OH})_6]_2 (\text{SO}_4)_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$). *Cement and Concrete Research*. 2009, 39(6), 482-489. Prieiga per: doi: <http://dx.doi.org/10.1016/J.CEMCONRES.2009.03.001>
63. LI, Juan, ZHOU, Chun Ying, YANG, Ya Jin. *Effects of Foreign Ions on Minerals of High Belite-Calcium Sulfoaluminate Cement*. In: *Materials Science Forum*. Trans Tech Publications Ltd., 2013. ISBN 9783037856062
64. MELLER, Nicola, HALL, Christopher, PHIPPS, Jonathan S. A new phase diagram for the $\text{CaOAl}_2\text{O}_3\text{SiO}_2\text{H}_2\text{O}$ hydroceramic system at 200° C. *Materials Research Bulletin*. 2005, 40(5), 715-723. ISSN 0025-5408
65. PARADISO, P., *et al.* Formation of nanocrystalline tobermorite in calcium silicate binders with low C/S ratio. *Acta Materialia*. 2018, 152, 7-15. ISSN 1359-6454.
66. MERLINO, Stefano, BONACCORSI, Elena, ARMBRUSTER, Thomas. The real structure of tobermorite 11Å: normal and anomalous forms, OD character and polytypic modifications. *European Journal of Mineralogy*. 2001, 13(3), 577-590. ISSN 0935-1221.
67. HARTMANN, A., KHAKHUTOV, M., BUHL, J.-Ch. Hydrothermal synthesis of CSH-phases (tobermorite) under influence of Ca-formate. *Materials Research Bulletin*. 2014, 51, 389-396. Prieiga per: doi: <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2013.12.030>
68. WU, Yan, *et al.* Crystallization and phase transition of tobermorite synthesized by hydrothermal reaction from dicalcium silicate. *International Journal of Applied Ceramic Technology*. 2020, 17(3), 1213-1223. ISSN 1744-7402.
69. MIELDAŽYS, Ramūnas; PAULAUSKAS, Valdas; VILKEVIČIUS, Gediminas. *Neorganinių atliekų tvarkymas [elektroninis išteklius]: mokomoji knyga*. 2012. ISBN 9786094490330
70. ZHANG, Tongsheng, *et al.* Effectiveness of novel and traditional methods to incorporate industrial wastes in cementitious materials—An overview. *Resources, Conservation and Recycling*. 2013, 74, 134-143. Prieiga per: doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.resconrec.2013.03.003>
71. LONDONO-ZULUAGA, Diana, *et al.* Influence of fly ash blending on hydration and physical behavior of belite–alite–ye’elimite cements. *Materials and Structures*. 2018, 51(5), 128. ISSN 1359-5997
72. RUNGCHET, A., *et al.* Synthesis of low-temperature calcium sulfoaluminate-belite cements from industrial wastes and their hydration: Comparative studies between lignite fly ash and bottom ash. *Cement and Concrete Composites*. 2017, 83, 10-19. Prieiga per: doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2017.06.013>
73. GALLARDO, M., *et al.* Synthesis and mechanical properties of a calcium sulphoaluminate cement made of industrial wastes. *Materiales de Construcción*. 2014, 64(315), 023. ISSN 0465-2746
74. REN, Changzai, WANG, Wenlong, LI, Guolin. Preparation of high-performance cementitious materials from industrial solid waste. *Construction and Building Materials*. 2017, 152, 39-47. ISSN 0950-0618.
75. ALLAM, M. E., BAKHOUM, E. S., GARAS, G. L. Re-use of granite sludge in producing green concrete. *Journal of Engineering and Applied Sciences*, 2014, 9(12), 2731-2737. ISSN 1819-6608.
76. SOLTAN, Abdel Monem Mohamed, *et al.* Lightweight aggregates from mixtures of granite wastes with clay. *Journal of Cleaner Production*. 2016, 117, 139-149. Prieiga per: doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.01.017>

77. TCHADJÉ, L. N., *et al.* Potential of using granite waste as raw material for geopolymer synthesis. *Ceramics International*. 2016, 42(2), 3046-3055. Prieiga per: doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.10.091>
78. VIJAYALAKSHMI, M., *et al.* Strength and durability properties of concrete made with granite industry waste. *Construction and Building Materials*. 2013, 46, 1-7. ISSN 0950-0618.
79. CHIRANJEEVI REDDY, K., YASWANTH KUMAR, Y., POORNIMA, P. Experimental study on concrete with waste granite powder as an admixture. *International Journal of Engineering Research and Applications*. 2015, 5, 87-93. ISSN 2248-9622.
80. GHANNAM, Shehdeh, NAJM, Husam, VASCONEZ, Rosa. Experimental study of concrete made with granite and iron powders as partial replacement of sand. *Sustainable Materials and Technologies*. 2016, 9, 1-9. ISSN 2214-9937.
81. ELMOATY, Abd Elmoaty Mohamed Abd. Mechanical properties and corrosion resistance of concrete modified with granite dust. *Construction and Building Materials*. 2013, 47, 743-752. Prieiga per: doi: <http://dx.doi.org/10.1016/J.CONBUILDMAT.2013.05.054>
82. SINGH, Sarbjeet, *et al.* Performance of sustainable concrete containing granite cutting waste. *Journal of Cleaner Production*. 2016, 119, 86-98. Prieiga per: doi: <http://dx.doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2016.02.008>
83. ABUKERSH, S. A., FAIRFIELD, C. A. Recycled aggregate concrete produced with red granite dust as a partial cement replacement. *Construction and Building Materials*. 2011, 25(10), 4088-4094. Prieiga per: doi: <http://dx.doi.org/10.1016/J.CONBUILDMAT.2011.04.047>
84. SINGH, Sarbjeet, *et al.* Sustainable utilization of granite cutting waste in high strength concrete. *Journal of Cleaner Production*. 2016, 116, 223-235.85. Prieiga per: doi: <http://dx.doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2015.12.110>
85. EUROCHEM Lifosa. [Interaktyvus]. [žiūrėta 2020-04-25] Prieiga per: <https://www.lifosa.com/>
86. VAIČIUKYNIENĖ, Danutė, *et al.* Effect of AlF₃ production waste on the properties of hardened cement paste. *Materials Science*. 2012, 18(2), 187-191. Prieiga per: doi: <http://dx.doi.org/10.5755/j01.ms.18.2.1925>
87. VAIČIUKYNIENE, Danute, *et al.* Utilization of by-product waste silica in concrete-based materials. *Materials Research*. 2012, 15(4), 561-567. Prieiga per: doi: <http://dx.doi.org/10.1590/S1516-14392012005000082>
88. KUBILIŪTĖ, Raimonda and KAMINSKAS, Rimvydas. The pozzolanic activity of calcined clay-silica gel composites. *Materials Science*. 2013, 19(4), 453-460. Prieiga per: doi: <http://dx.doi.org/10.5755/j01.ms.19.4.2300>
89. KRIVENKO, Pavel, *et al.* Effect of AlF₃ production waste on the processes of hydration and hardening of the alkali-activated Portland cement with sodium silicate hydrate. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2019, 138(2), 879-887. Prieiga per: doi: <http://dx.doi.org/10.1007/s10973-019-08086-y>
90. WANG, Jia. *Hydration mechanism of cements based on low-CO₂ clinkers containing belite, ye'elimite and calcium alumino-ferrite*. 2010. PhD Thesis. [žiūrėta 2020-04-25] Prieiga per: <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00595554/>
91. SINGH, N. B. and SINGH, N. P. Formation of CaO from thermal decomposition of calcium carbonate in the presence of carboxylic acids. *Journal of thermal analysis and calorimetry*. 2007, 89(1), 159-162. Prieiga per: doi: <http://dx.doi.org/10.1007/s10973-006-7565-7>.

92. TRAUCHESSEC, Romain, *et al.* Hydration of ordinary Portland cement and calcium sulfoaluminate cement blends. *Cement and Concrete Composites*. 2015, 56, 106-114. Prieiga per: doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2014.11.005>
93. PELLETIER, Laure; WINNEFELD, Frank; LOTHENBACH, Barbara. The ternary system Portland cement–calcium sulphoaluminate clinker–anhydrite: hydration mechanism and mortar properties. *Cement and Concrete Composites*, 2010, 32.7: 497-507. Prieiga per: doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2010.03.010>
94. KOLOVOS, K., *et al.* The effect of foreign ions on the reactivity of the CaO–SiO₂–Al₂O₃–Fe₂O₃ system: Part I. Anions. *Cement and Concrete Research*. 2001, 31(3), 425-429. Prieiga per: doi: [http://dx.doi.org/10.1016/S0008-8846\(00\)00461-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0008-8846(00)00461-0)
95. PACE, Maria Lucia, *et al.* Use of industrial byproducts as alumina sources for the synthesis of calcium sulfoaluminate cements. *Environmental science & technology*. 2011, 45(14), 6124-6128. Prieiga per: doi: <http://dx.doi.org/10.1021/es2005144>
96. BALTAKYS, Kestutis, SARAPAJEVAITE, Gabriele, DAMBRAUSKAS, Tadas. The influence of different additives on the early-stage hydration of calcium aluminate cement. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2018, 134(1), 89-99. Prieiga per: doi: <https://doi.org/10.1007/s10973-018-7153-7>.
97. COLEMAN, Nichola J., LEE, William E., SLIPPER, Ian J. Interactions of aqueous Cu²⁺, Zn²⁺ and Pb²⁺ ions with crushed concrete fines. *Journal of hazardous materials*. 2005, 121(1-3), 203-213. Prieiga per: doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.02.009>
98. CHINDAPRASIRT, P. and CAO, T. *Setting, segregation and bleeding of alkali-activated cement, mortar and concrete binders*. In: *Handbook of alkali-activated cements, mortars and concretes*. Woodhead publishing. 2015. ISBN 9781782422884.
99. MARTIN, Lukas HJ, *et al.* Contribution of limestone to the hydration of calcium sulfoaluminate cement. *Cement and Concrete Composites*. 2015, 62, 204-211. Prieiga per: doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2015.07.005>
100. LONDONO-ZULUAGA, D., *et al.* Clinkering and hydration of belite-alite-ye' elimite cement. *Cement and Concrete Composites*. 2017, 80, 333-341. Prieiga per: doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2017.04.002>
101. ÁLVAREZ-PINAZO, Gema, *et al.* Hydration of belite–ye'elimite–ferrite cements with different calcium sulfate sources. *Advances in Cement Research*. 2016, 28(8), 529-543. ISSN 0951-7197.
102. BORIS, Renata, *et al.* The effect of carbon fiber additive on early hydration of calcium aluminate cement. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2016, 125(3), 1061-1070. Prieiga per: doi: <https://doi.org/10.1007/s10973-016-5312-2>
103. CUESTA, Ana, *et al.* Hydration of C4AF in the presence of other phases: a synchrotron X-ray powder diffraction study. *Construction and Building Materials*. 2015, 101, 818-827. Prieiga per: doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.10.114>
- 104 PEDERSEN, Malene Thostrup, JENSEN, Frank, SKIBSTED, Jørgen. Structural investigation of ye'elimite, Ca₄Al₆O₁₂SO₄, by 27Al MAS and MQMAS NMR at different magnetic fields. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2018, 122(22), 12077-12089. Prieiga per: doi: <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b02497>
105. HUANG, Xiao, *et al.* Brownmillerite hydration in the presence of gypsum: The effect of Al/Fe ratio and sulfate ions. *Journal of the American Ceramic Society*. 2019, 102(9), 5545-5554. Prieiga per: doi: <http://dx.doi.org/10.1111/jace.16384>

106. ZAJAC, Maciej, *et al.* Effect of retarders on the early hydration of calcium-sulpho-aluminate (CSA) type cements. *Cement and Concrete Research*, 2016, 84, 62-75. Prieiga per: doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2016.02.014>
107. BROWN, Paul Wencil. Early-age cement hydration reactions. *Transportation Research Record*. 1990, 1284. [žiūrėta 2020-05-05] Prieiga per: <http://onlinepubs.trb.org/Onlinepubs/trr/1990/1284/1284-007.pdf>
108. BULLARD, Jeffrey W., *et al.* Mechanisms of cement hydration. *Cement and concrete research*. 2011, 41(12), 1208-1223. Prieiga per: doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.09.011>
109. Hargis CW, Lothenbach B, Müller CJ, Winnefeld F. Carbonation of calcium sulfoaluminate mortars. *Cem Concr Compos* [Internet]. Elsevier Ltd; 2017;80:123–34. Prieiga per: doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2017.03.003>
110. MARTIN, Lukas HJ, *et al.* Influence of fly ash on the hydration of calcium sulfoaluminate cement. *Cement and concrete research*. 2017, 95, 152-163. Prieiga per: doi: <http://dx.doi.org/10.1016/J.CEMCONRES.2017.02.030>
111. LURA, Pietro, *et al.* Simultaneous measurements of heat of hydration and chemical shrinkage on hardening cement pastes. *Journal of thermal analysis and calorimetry*. 2010, 101(3), 925-932. Prieiga per: doi: <http://dx.doi.org/10.1007/s10973-009-0586-2>
112. RUNGCHET, A., *et al.* Hydrothermal synthesis of calcium sulfoaluminate–belite cement from industrial waste materials. *Journal of cleaner production*. 2016, 115, 273-283. Prieiga per: doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.12.068>
113. KRAMAR, S., *et al.* Use of fly ash and phosphogypsum for the synthesis of belite-sulfoaluminate clinker. *Materiales de Construcción*. 2019, 69(333), 176. Prieiga per: doi: <http://dx.doi.org/10.3989/mc.2019.11617>
114. KLIMESCH, Danielle S. *et al.* Differential scanning calorimetry evaluation of autoclaved cement based building materials made with construction and demolition waste. *Thermochimica acta*. 2002, 389(1-2), 195-198. Prieiga per: doi: [http://dx.doi.org/10.1016/S0040-6031\(02\)00058-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0040-6031(02)00058-8)
115. KOWALSKI, J. St. Thermal aspects of temperature transformations in silica sand. *Archives of Foundry Engineering*. 2010, 3, 111-114. ISSN 1897-3310.
116. GIRAUDO, Nicolas, *et al.* Dehydration and dehydroxylation of CSH phases synthesized on silicon wafers. *Applied Surface Science*. 2018, 433, 589-595. Prieiga per: doi: <http://dx.doi.org/10.1016/J.APSUSC.2017.10.039>
117. JANOTKA, I., *et al.* The hydration phase and pore structure formation in the blends of sulfoaluminate-belite cement with Portland cement. *Cement and Concrete Research*. 2003, 33(4), 489-497. Prieiga per: doi: [http://dx.doi.org/10.1016/S0008-8846\(02\)00994-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0008-8846(02)00994-8)
118. CAI, Lixiong, *et al.* The slurry and physical-mechanical performance of autoclaved aerated concrete with high content solid wastes: Effect of grinding process. *Construction and Building Materials*. 2019, 218, 28-39. Prieiga per: doi: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.05.107>
119. WONGKEO, Watcharapong, *et al.* Compressive strength, flexural strength and thermal conductivity of autoclaved concrete block made using bottom ash as cement replacement materials. *Materials & Design*. 2012, 35, 434-439. Prieiga per: doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2011.08.046>