



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

**Pucolaninio priedo iš žerutinio molio ir biokuro lakiųjų pelenų
sintezė bei jo įtaka portlandcemenčio hidratacijai**

Baigiamasis magistro projektas

Dionyzas Šlimas

Projekto autorius

Doc. Irmantas Barauskas

Vadovas

Kaunas, 2020



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Pucolaninio priedo iš žerutinio molio ir biokuro lakiųjų pelenų sintezė bei jo įtaka portlandcemenčio hidratacijai

Baigiamasis magistro projektas

Chemijos inžinerija (6211EX020)

Dionyzas Šlimas

Projekto autorius

Doc. dr. Irmantas Barauskas

Vadovas

Doc. dr. Anatolijus Eisinis

Recenzentas

Kaunas, 2020



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Dionyzas Šlimas

Pucolaninio priedo iš žėrutinio molio ir biokuro lakiųjų pelenų sintezė bei jo įtaka portlandcemenčio hidratacijai

Akademinio sąžiningumo deklaracija

Patvirtinu, kad mano, Dionyzo Šlimo, baigiamasis projektas tema „Pucolaninio priedo iš žėrutinio molio ir biokuro lakiųjų pelenų sintezė bei jo įtaka portlandcemenčio hidratacijai“ 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-F02-03 2020 m. 04 mėn. 22 d. 2020 m. balandžio mėn. 22 d.

Baigiamojo magistro projekto užduotis

Projekto tema Pucolaninio priedo iš žerutinio molio ir biokuro lakiųjų pelenų sintezė bei jo įtaka portlandcemenčio hidratacijai

Darbo tikslas ir uždaviniai

Darbo tikslas – susintetinti pucolaninį priedą iš žerutinio molio ir biokuro lakiųjų pelenų ir nustatyti jo įtaką portlandcemenčio hidratacijai bei kietėjimui.

Darbo uždaviniai – ištirti žerutinio molio ir medienos biokuro lakiųjų pelenų cheminę ir mineralinę sudėtį; parinkti tinkamas sąlygas susintetinti pucolaninį priedą pasižymintį didžiausia pucolaninio aktyvumo verte; ištirti susintetinto priedo įtaką portlandcemenčio hidratacijai ir kietėjimui.

Reikalavimai ir sąlygos

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

Vadovas

Doc. Irmantas Barauskas

(vadovo pareigos, vardas, pavardė, parašas)

(data)

Užduotį gavau: Dionyzas Šlimas
(studento vardas, pavardė)

(parašas, data)

Šlimas, Dionyzas. Pucolaninio priedo iš žėrutinio molio ir biokuro lakiųjų pelenų sintezė bei jo įtaka portlandcemenčio hidratacijai. Magistro baigiamasis projektas / vadovas doc. dr. Irmantas Barauskas; Kauno technologijos universitetas, Cheminės technologijos fakultetas.

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

Reikšminiai žodžiai: ilitinis molis, biokuro lakieji pelenai, pucolaninis aktyvumas, hidratacija, portlandcementis, pucolaninis priedas

Kaunas, 2020. 53 p.

Santrauka

Pagrindinis darbo tikslas ištirti galimybę naudoti iš žėrutinio molio ir medienos biokuro lakiųjų pelenų susintetintą pucolaninį priedą portlandcemenčiui. Nustatyta, kad žėrutinis molis sudarytas iš SiO_2 , Al_2O_3 ir CaO , vyraujantys mineralai – kvarcas, kalцитas, gismondinas. Medienos biokuro lakieji pelenai sudaryti iš SiO_2 , CaO , vyraujantis mineralas – kvarcas. Remiantis literatūra, dėl didelio SiO_2 kiekio abiejose medžiagose, buvo nuspręsta jas pasirinkti kaip žaliavas pucolaninio priedo sintezei. Atliekant tyrimą buvo įvertinta šių parametrų įtaka pucolaninio priedo aktyvumui: biokuro lakiųjų pelenų dalelių dydis; biokuro lakiųjų pelenų ir molio santykis; sintezės temperatūra. Ištirta, kad pucolaninis priedas sudarytas iš 20% nesijotų biokuro lakiųjų pelenų ir 80% ilitinio molio, susintetinto 500 °C temperatūroje pasižymėjo didžiausiu pucolaniniu aktyvumu – 88,23 mg CaO/g. Atlikus tyrimą matome, kad biokuro lakieji pelenai turi nedidelį, bet teigiamą poveikį pucolaniniam aktyvumui, gryno 500 °C termiškai aktyvuoto ilitinio molio pucolaninis aktyvumas – 73,16 mg CaO/g (17% mažesnis). Susintetintu priedu buvo pakeista 5 – 25% CEM I, ištirta priedo įtaka portlandcemenčio hidratacijai ir cemento akmens savybėms. Nustatyta, kad bandiniuose su priedu portlandcemenčio indukcinis periodas buvo šiek tiek trumpesnis, cemento hidratacija vyko greičiau, hidratacijos metu išsiskyrė mažesnis šilumos kiekis ir pasiektas bandinių stipris gniuždant buvo mažesnis nei gryno portlandcemenčio. Atlikus RSDA ir VTA tyrimus, pastebime, kad bandiniuose ilgėjant hidratacijos trukmei, portlanditui būdingų smailių intensyvumas ir masės nuostoliai mažėja. Ši informacija leidžia daryti išvadą, kad vyksta pucolaninę reakcija. Remiantis literatūros duomenimis teigiamas biokuro lakiųjų pelenų poveikis cemento akmeniui pastebimas po ≤ 28 parų, todėl nuspręsta paruošti bandinius su 5% priedo pasižymėjusiu 14,3% mažesniu pucolaniniu aktyvumu (75,58 mg CaO/g) ir hidratuoti jį 28 paras. Nustatyta, kad šio priedo įtaka cemento hidratacijai buvo tokia pati kaip ir aktyvesnio priedo. Svarbu paminėti, kad po 28 parų hidratacijos, bandinys su 5% priedo sudaryto iš 60% ilitinio molio ir 40% biokuro lakiųjų pelenų pasižymėjo 3,2% didesniu stipriu gniuždant lyginant su bandiniais kuriuose 5% CEM I buvo pakeisti 80/20 pucolaniniu priedu. RSDA kreivėse portlanditui būdingos smailės buvo mažiau intensyvios ir TG analizės metodu užfiksuoti masės nuostoliai buvo mažesni. Gauti rezultatai leidžia daryti išvadą, kad sistemoje esant didesniam kiekiui biokuro lakiųjų pelenų, aktyviau vyksta pucolaninė reakcija.

Šlimas, Dionyzas. Synthesis of Pozzolana Additive from Illite Clay and Biomass Fly Ash and its Influence on the Portland cement Hydration. Master's Final Degree Project/supervisor doc. dr. Irmantas Barauskas; The Faculty of Chemical Technology, Kaunas University of Technology.

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

Keywords: illite clay, bio fly ash, pozzolanic activity, hydration, Portland cement, pozzolanic additive.

Kaunas, 2020. 53 p.

Summary

The main aim of the project was to evaluate the possibility to use pozzolanic additive synthesized from illite clay and biomass fly ash. It was found that illite clay is mostly made of SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , main minerals – quartz, calcite, gismondine. Bio fly ash consist of SiO_2 , CaO , main mineral – quartz. According to the literature, materials with large amount of SiO_2 can be used as raw materials for synthesis of pozzolanic additives. During the synthesis of the additive's different parameters and their influence on pozzolanic activity were monitored: grain size of bio fly ash, ratio of bio fly ash to illite clay, the temperature of synthesis. It was concluded that additive containing 20% of whole bio fly ash and 80% illite clay synthesized at 500 °C degrees, was the best pozzolanic additive with value of 88,23 mg CaO/g. Bio fly ash has small but positive effect on pozzolanic activity, for example just thermally activated clay without bio fly ash had the pozzolanic activity of 73,16 mg CaO/g (17% less). Influence on hydration process and mortar properties where monitored when 5 – 25% of CEM I was replaced with the pozzolanic additive. It was found that in samples with the additive the induction period was shorter, and the hydration process was a bit faster, heat content and the compressive strength was reduced in comparison with pure Portland cement. While analyzing results of XRD and DSC-TG it was observed that with increased time of hydration, the intensity of peaks specific to portlandite and mass loss decreased. This information confirms the presence of pozzolanic reaction. According to the literature positive effect of bio fly ash on mortar can be observed after ≤ 28 days, that is why it was decided to make some samples with 5% of additive that had 14,3% lower value of pozzolanic activity (75,58 mg CaO/g) and hydrate it for 28 days. It was found that the influence on the hydration process of this additive was the same as the previous one. It is worth mentioning that after 28 days the sample with 5% of additive containing 60% illite clay and 40% bio fly ash had 3,2% higher compressive strength in comparison with sample containing 5% 80|20 additive. While analyzing XRD and DSC-TG specific peaks to portlandite where less intense, mass loss was lower. All the results let to assume, that the pozzolanic reaction is more intense in systems with higher amount of bio fly ash.

Turinys

Santrumpų ir terminų sąrašas	8
Įvadas	9
1. LITERATŪROS APŽVALGA	10
1.1. Portlandcementis ir jo hidratacija	10
1.2. Mineraliniai priedai	12
1.2.1. Degtas molis. Įtaka cemento akmens savybėms	13
1.2.2. Lokieji pelenai. Įtaka cemento akmens savybėms	16
1.2.3. Šlakai. Įtaka cemento akmens savybėms.....	18
1.3. Pucolaninio cemento hidratacija	19
2. TIRIAMOJI DALIS	21
2.1. Medžiagos ir metodai	21
2.1.1. Naudotos medžiagos.....	21
2.1.2. Tankio nustatymas He piknometru	21
2.1.3. Savitojo paviršiaus ir ploto nustatymas.....	21
2.1.4. Pucolaninio aktyvumo nustatymas.....	22
2.1.5. Rentgeno skenuojamoji difrakcinė analizė	22
2.1.6. Mikrokolorimetrinė analizė.....	22
2.1.7. Vienalaikė terminė analizė	22
2.1.8. Dalelių pasiskirstymas pagal dydį.....	22
2.1.9. Bandinių paruošimas ir gniuždymas	22
2.2. Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas.....	23
2.2.1. Žaliavų mineralinės sudėties nustatymas ir tinkamumo priedo sintezei įvertinimas	23
2.2.2. Pucolaninio priedo sintezė.....	24
2.2.3. Bandinių paruošimas ir hidratacija.....	28
2.2.4. Pucolaninio priedo sintezė su didesniu (40%) biokuro lakiųjų pelenų kiekiu ir jo savybės .	38
3. REKOMENDACIJOS (INŽINERINĖ DALIS)	44
4. DARBUOTOJŲ SAUGA IR SVEIKATA	46
Išvados	49
Literatūros sąrašas	50

Santrumpų ir terminų sąrašas

Santrumpos:

VTA – vienalaikė terminė analizė

TGA – termogravimetrinė analizė

DSK – diferencinė skenuojamoji kalorimetrija

RSDA – rentgeno spinduliuotės skenuojamoji difrakcinė analizė

$S_{pav.}$ – savitasis paviršiaus plotas

V/C – vandens ir cemento santykis

V/K – vandens ir kietųjų medžiagų santykis

CEM I – įprastinis portlandcementis

C₂S – dikalcio silikatas

C₃S – trikalcio silikatas

C₃A – trikalcio aluminatas

C₄AF – tetrakalcio aliumoferitas (braunmilleritas)

CH – portlanditas

C-S-H – įvairios sudėties kalcio hidrosilikatai

C-A-H – įvairios sudėties kalcio aliumohidratai

80|20; 60|40 – susintetinto priedo žaliavų procentinė išraiška: žėrutinis molis | medienos biokuro lakieji pelenai

Įvadas

Besivystančios įvairios pramonės sritys, statybos sektoriui nuolat kelia naujus iššūkius, didina įvairių rišamųjų medžiagų poreikį. Pramonės augimas – intensyviai vykstantis procesas, susijęs su pramoninių atliekų susidarymu. Statistiškai tik apie 15% pramoninių atliekų yra perdirbama. Racionalus pramoninių atliekų panaudojimas galėtų leisti padidinti šį procentą. Viena iš tokių šakų – rišamųjų medžiagų pramonė. Siekiant sumažinti aplinkos taršą ir patenkinti vartotojų poreikius, ieškoma naujų alternatyvų įprastiniam portlandcemenčiui. Kai kurios pramoninės atliekos ir/ar vietinės žaliavos gali būti panaudojamos pakeičiant dalį klinkerio cementuose ar cemento dalį betonuose. Naudojant atliekas ir vietines žaliavas kaip priedą rišamosioms medžiagoms sprendžiamas taršos klausimas, mažinama portlandcemenčio ir/ar betono savikaina.

Atliekų antriniam panaudojimui cemento pramonėje puikiai tinka biokuro lakiieji pelenai. Jie galėtų būti panaudojami kaip mineralinis priedas cemento pagrindu pagamintose rišamosiose medžiagose, arba kaip žaliava naujo cemento priedo sintezei. Kaip pucolaninis priedas dažnai naudojamas kaolinitinis molis, tačiau jo telkinių Lietuvoje nėra. Alternatyva kaolinitiniam moliui – Lietuvoje plačiai paplitęs žėrutinis (ilitinis) molis. Nors žėrutinis molis nepasižymi dideliu pucolaniniu aktyvumu, jis gali būti naudojamas kaip mineralinis priedas, pagerinantis kitas portlandcemenčio tešlos savybes, arba kaip žaliava pucolaninio priedo gamybai.

Biokuro lakiųjų pelenų ir ilitinio molio panaudojimas mineralinio priedo portlandcemenčiui sintezei, leistų atrasti naujas pramonės atliekų ir vietinių žaliavų panaudojimo galimybes, padėtų sumažinti aplinkos taršą. Labai svarbu įvertinti tokio tipo priedo įtaką portlandcemenčio hidratacijai ir cemento akmens savybėms, nes ši galimybė mažai tirta.

Darbo tikslas – susintetinti pucolaninį priedą iš žėrutinio molio ir biokuro lakiųjų pelenų ir nustatyti jo įtaką portlandcemenčio hidratacijai bei kietėjimui.

Darbo uždaviniai:

1. Ištirti žėrutinio molio ir medienos biokuro lakiųjų pelenų cheminę bei mineralinę sudėtį;
2. Parinkti tinkamas sąlygas susintetinti pucolaninį priedą pasižymintį didžiausia pucolaninio aktyvumo verte;
3. Ištirti susintetinto priedo įtaką portlandcemenčio hidratacijai ir kietėjimui.

1. LITERATŪROS APŽVALGA

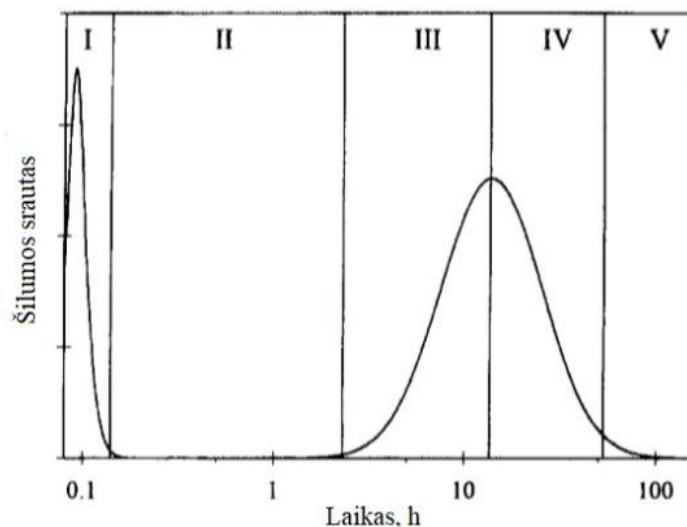
1.1. Portlandcementis ir jo hidratacija

Portlandcementis (CEM I) – hidraulinė rišamoji medžiaga gaunama sumalus portlandcemenčio klinkerį su gipso priedu. Klinkeris gaunamas išdegus homogenišką kalcitinės karbonatinės uolienos ir molio mišinį aukštesnėje nei sukepimo temperatūra [1]. Klinkerio cheminę sudėtį galima išreikšti pagrindiniais oksidais ir jų kiekiais: 60 – 65% CaO, 21 – 24% SiO₂, 4 – 8% Al₂O₃, 2 – 4% Fe₂O₃. Klinkerio sudėtyje randama MgO, P₂O₅, SO₃ ir kitų priemaišų. Priemaišos turi įtakos klinkerio susidarymo reakcijoms, cemento savybėms. Klinkerio degimo metu susidaro didelio baziškumo kalcio silikatai C₃S (45 – 60%) ir C₂S (20 – 30%), aliuminatai C₃A (4 – 12%), aliumoferitai C₄AF (10 – 20%) [2].

Pagal klinkerio kiekį cemente ir priedų pobūdį cementas skirstomas į 5 pagrindines atmainas (I, II, III, IV, V):

1. Portlandcementis (CEM I), priedų kiekis iki 5%;
2. Sudėtinis portlandcementis (CEM II), priedų kiekis 6 – 35% [3]. CEM II gaunamas sumalus klinkerį su atitinkamais priedais, pvz.: 64÷35% granuliuoto aukštakrosnių šlako, 64÷10% mikrodulkių, 64÷37% pucolanų, 64÷35% rūgščių ar bazinių pelenų, 64÷35% skalūnų pelenų, 64÷35% klinties arba minėtų priedų mišinių;
3. Šlakinis cementas (CEM III), priedų kiekis 35 – 95%. Gaminamas iš klinkerio su 36÷95% granuliuoto aukštakrosnių šlako;
4. Pucolaninis cementas (CEM IV), įvairių pucolaninių priedų kiekis 11 – 55%;
5. Sudėtinis cementas (CEM V), priedų kiekis 36 – 80% [1, 3].

Portlandcemenčio hidratacija – procesas kurio metu vandeniui reaguojant su klinkeriu susidaro hidratacijos produktai, kurie veikia vieni kitus. Kalcio silikatams (C₃S ir C₂S) reaguojant su vandeniu susidaro portlanditas (CH) ir gelio pavidalo kalcio hidrosilikatai C-S-H (I) ir C-S-H (II) formuojantys tobermoritinį gelį. Vykstančius procesus galima vaizduoti šilumos išsiskyrimo greičio funkcijos priklausomybę nuo hidratacijos trukmės kreive (žr. pav. 1), kurioje išskiriami penki periodai [4]:

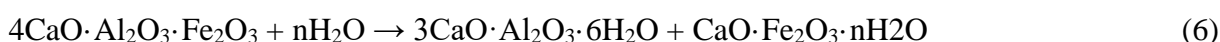
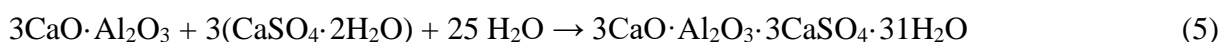
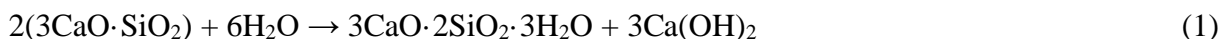


1 pav. Cemento hidratacijos šilumos srauto kreivė

- I Pradinė hidratacija (0 – 15min). Šiame etape sudrėksta cemento paviršius, tirpsta mineralai. Taip pat pradeda susidaryti portlandito ir etringito kristalų užuomazgos;
- II Indukcinis periodas (15min – 4h). Šio periodo metu vyksta etringito kristalų augimas, kalcio silikatus padengia C-S-H gelis;
- III Greitėjimas ir rišimosi pabaiga (4 – 8h). Suyra apsauginis hidratinis sluoksnis, sparčiai auga C-S-H ir CH;
- IV Lėtėjimas ir kietėjimas (8 – 24h). Vyksta etringito mainai į monosulfohidroaluminatą, kalcio silikatai pasidengia antriniu C-S-H sluoksniu;
- V Nusistovėjusi būseną, kietėjimas (1 – 28 paros). Šiuo periodu toliau lėtai vyksta hidratacijos ir kietėjimo reakcijos [5].

Sumaišius cementą su vandeniu prasideda klinkerio mineralų cheminės reakcijos [5]:

- Alito (C_3S) hidratacija (1) ir hidrolizė (2). Susidariusių hidrosilikatų sudėčiai, struktūrai, savybėms įtaką daro $Ca(OH)_2$ koncentracija cemento tešloje ir temperatūra. Jei $Ca(OH)_2$ koncentracija maža, kambario temperatūroje C_3S hidratuojasi sudarant kintamos sudėties kalcio hidrosilikatą C-S-H (I). Susidariusio kalcio hidrosilikato bazingumas priklauso nuo Ca^{+2} koncentracijos tirpale: kuo mažesnė koncentracija, tuo mažesnis kalcio hidrosilikato bazingumas. Kai $Ca(OH)_2$ koncentracija didelė (sotus ar persotintas tirpalas), C_3S hidratacijos metu susidaro didelio bazingumo C-S-H (II) hidrosilikatas [6].
- Belito (C_2S) hidratacija (3). Belito hidratacijos metu susidaro kalcio hidrosilikatai, kurie susidaro ir C_3S hidratacijos metu [7].
- Trikalčio aluminato (C_3A) hidratacija (4). Hidratuojantis C_3A susidaro heksagoninių plokštelių pavidalo nestabilus $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot (10 - 12)H_2O$ junginys. 25 – 105 °C temperatūroje susidaręs hidratas pereina į kubinį hidroaluminatą. Norint sumažinti trikalčio hidroaluminato rišimosi greitį į cemento mišinį dedama gipso. Esant gipsui, C_3A hidratacijos metu susidaro etringitas (5). Sočiame $Ca(OH)_2$ tirpale etringitas koloidiniu pavidalu padengia C_3A ir taip sulėtina rišimosi greitį. Susidarant etringitui, kietosios fazės tūris padidėja 7,5 karto. Dėl tūrio pokyčio tešloje atsiranda vidiniai įtempiai galintys sukelti įtrūkimus, deformacijas ir sumažinti gaminio stiprumą [8].
- Tertakalčio aliumoferito (C_4AF) hidratacija (6). Vykstant šiai reakcijai susidaro hidroaluminatai ir hidroferitai, su gipsu ir kitomis druskomis sudarantys kompleksinius junginius [8].



Siekiant pagerinti cemento savybes, praplėsti panaudojimą, sumažinti gamybos kaštus, užtikrinti kokybę transportuojant ar kietinat cementą naudojamos pagalbinės medžiagos vadinamos cemento priedais. Dažniausiai priedai cementui naudojami nedideliais kiekiais vandenių tirpalų pavidalu.

Tokie priedai, kaip putokšliai ar pigmentai naudojami miltelių pavidalu. Naudojamo priedo efektyvumas priklauso nuo įvairių skirtingų faktorių: cemento klasės ir kiekio, vandens kiekio, maišymo trukmės, reologinių savybių, oro ir cemento temperatūrų [9, 10].

Priedai cementui skirstomi į grupes, pagal tai kokią funkciją atlieka. Pagrindinės penkios priedų grupės yra:

1. Putokšliai. Naudojant putokšlius, cemento susidaro daugybė mikroskopinių oro burbuliukų kurie sumažina vidinius cemento įtempius, padidina atsparumą šalčiui. Naudojant putokšlius dažniausiai pasiekiamas 4 – 7% tūrio pokytis;
2. Vandens kiekį mažinantys priedai. Šios grupės priedo paskirtis sumažinti naudojamo vandens kiekį 5 – 10% ir pasiketi tokias pačias reologines savybes, kai priedas nėra naudojamas. Naudojant priedą pasiekiamas mažesnis V/C santykis, cemento akmuo pasižymi didesniu stipriu naudojant mažiau cemento. Naujausių tyrimų metu, sukurti vidurinės klasės priedai mažinantys reikalingo vandens kiekį bent 8%. Naujos klasės priedai yra stabilūs didesniame temperatūrų intervale, kietėjimo laikas yra nuoseklesnis lyginant su standartiniais vandens kiekį reguliuojančiais priedais.
3. Lėtikliai. Priedo paskirtis prailginti kietėjimo laiką, išlaikyti cemento masę takią ilgiau nei be priedo. Šios grupės priedai dažniausiai naudojami esant aukštai oro temperatūrai, nes ji pagreitina cemento kietėjimą. Lėtikliai dažnai pasižymi savybe mažinti reikalingo vandens kiekį, gali veikti kaip putokšliai.
4. Greitkliai. Jų dėka pasiekiamos didesnės pirminio stiprio vertės, sutrumpėja kietėjimo trukmė. Šie priedai ypač naudingi dirbant su cementu esant žemai oro temperatūrai.
5. Plastifikatoriai (superplastifikatoriai). Šios grupės priedai sumažina reikalingo vandens kiekį 12 – 30% ir naudojami dažniausiai su mažo ir vidutinio takumo cementais paversdami juos itin takiais. Panaudojus šios grupės priedą, jų veikimo trukmė 30 – 60 min., praėjus šiam laikui cemento masė pradeda sparčiai kietėti, pasidaro sunkiau dirbti su cemento mase. Dėl nedidelio darbo laiko intervalo, priedas naudojamas prieš pat darbą [10].

Priedai kurie nepatenka į aukščiau išvardintas grupes atlieka kitas specifines funkcijas, pvz.: korozijos inhibitoriai, lėtina plieninių sutvirtinimų koroziją. Dažnai šio tipo priedai naudojami povandeninėse, stovėjimo aikštelių, greitkelių tiltų ir kitose panašiose konstrukcijose siekiant padidinti atsparumą chloridams. Susitraukimą mažinantys priedai kontroliuoja susitraukimą džiūstant, padeda išvengti įtrūkimų [10].

1.2. Mineraliniai priedai

Pucolaniniai priedai – medžiagos savo sudėtyje turinčios didelį kiekį silicio ir aliuminio. Jos gali būti sintetinės ar natūralios kilmės. Šios medžiagos pasižymi savybe reaguoti su portlanditu kambario temperatūroje [11]. Pucolanai nepasižymi savybėmis būdingoms cementui, tačiau sudaro cementuojančių savybių turinčius junginius. Šio tipo priedai mažina cemento matricos poringumą užpildydami tuščias erdves. Portlandcemytyje dalį klinkerio pakeitus pucolanu, klinkerio hidratacija vyksta greičiau, nes aktyvus mineralinis priedas suriša cemento hidratacijos metu susidarantį portlanditą – $\text{Ca}(\text{OH})_2$ [12]. Pucolaninės medžiagos išskiriamos į tris grupes pagal pagrindinę sudedamąją priedo dalį:

1. Pagrindinė sudedamoji dalis – SiO₂;
2. Pagrindinė sudedamoji dalis – dehidratuotas molis, pelenai, šlakai;
3. Pagrindinė sudedamoji dalis – stikliškos būsenos silikatai, aliumosilikatai [13].

Pucolanai gali būti skirstomi pagal prigimtį į natūralius ar dirbtinius (žr. lentelė 1) [14].

1 lentelė. Pucolanų klasifikacija

	Pucolanas	Aktyvus komponentas
Natūralūs	Vulkaniniai tufai	Stikliški aliumosilikatai, ceolitai, molio mineralai
	Opokos, trepeliai	Amorfinis SiO ₂
	Diatomitai	Grūdėtas SiO ₂ , sudarytas iš diatomų skeletų fosilijų
	Boksitai	Aluminio hidroksidas
Dirbtiniai	Degtas molis, skalūnai	Nestabilūs molio mineralų dehidracijos produktai
	Lakieji pelenai	Stikliški degti silikatai
	SiO ₂ mikrodulkės	Amorfinis SiO ₂
	Ryžių lukštų dulkės	Amorfinis SiO ₂

Pucolaniniai priedai labai įvairūs, pasižymi skirtingomis cheminėmis ir fizikinėmis savybėmis:

- Tankiu. Gali būti lengvi, porėti;
- Spalva. Spalvos kinta nuo gelsvos, pilkos, tamsiai pilkos ir k.t;
- Dalelių dydžio. Smulkesnės dalelės pasižymi didesniu pucolaniniu aktyvumu, nes portlandcemenčio akmenis poros užpildomos greičiau, gaminys tankesnis pasižymi didesniu stipriu;
- Kristališkumu;
- Kilme;
- Savituoju paviršiaus plotu;
- Aktyvaus komponento dalimi.

Platus natūralių ir dirbtinių pucolaninių priedų savybių spektras lemia didelį priedų panaudojimą. Priklausomai nuo prieduose esančio aktyvaus komponento vyksta skirtingos reakcijos su portlandcemenčiu esančiu Ca(OH)₂, susidaro skirtingi hidratai (kalcio hidroaluminatai, hidrosilikatai, hidrogranatai, k.t.), skiriasi pucolaninio aktyvumo vertės [1].

1.2.1. Degtas molis. Įtaka cemento akmens savybėms

Molis – žėručių, feldšpatų ir kitų uolienu erozijos produktas susidedantis iš įvairių komponentų besiskiriančių savo granulometrija ir savybėmis. Molio mineralus įprastai sudaro 4 dalys:

1. Nespėjusių suirti uolienu likučiai;
2. Susidarę molio mineralai;
3. Gyvųjų organizmų liekanos;
4. Pašaliniai mineralai (piritas, glaukonitas, dolomitas) [15].

Molio mineralai – smulkiadispersiai hidroaliumosilikatai, kuriems būdinga sluoksninė struktūra. Jų cheminės, mineralinės, fizikinės savybės kinta plačiame intervale. Molio mineralai sudaryti iš plokštelės formos aliumosilikatinių sluoksnių, kurie moliui suteikia plastiškų savybių. Pagal kristalų struktūrą skiriamos šešios grupės:

1. Kaolinitai;
2. Smektitai;
3. Hidrožėručiai;
4. Chloritai;
5. Mišrių sluoksnių;
6. Amorfiniai [15].

Kaolinitai susidaro dūlėjimo ir pašalinių jonų išplovimo būdu iš feldšpatinių uolienu, granitų turinčių mažą geležies priemaišų kiekį. Kaolinitai skirstomi į pirminius (esantys susidarymo vietoje) ir antrinius/nuosėdinius (pernešami vėjo ir vandens). Cheminė formulė: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, struktūrinė formulė – $\text{Al}_4[\text{Si}_4 \cdot \text{O}_{10}](\text{OH})_8$. Cheminė sudėtis: 39,5% Al_2O_3 , 46,5% SiO_2 , 14% H_2O . Spalva – balta, kietumas Moso skalėje – 1, tankis – 2540 – 2600 kg/m^3 , kaitinamas 500 – 600 °C temperatūroje, netenka vandens, 1000 – 1200 °C temperatūroje skyla. Lietuvoje kaolinito telkinių nėra [15].

Hidrožėručiai (ilitas) – aliumosilikatų grupė, susidaranti dėl dūlėjimo ir išplovimo procesų, hidroterminėje aplinkoje iš muskovito ir feldšpatų. Plačiai paplitę pasaulyje randami nuosėdinėse, metamorfinėse uolienuose, viena pagrindinių skalūnų sudedamųjų dalių. Cheminė formulė: $\text{K}_{0,6-0,85}\text{Al}_2(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, dėl jonų mainių cheminė sudėtis gali keistis plačiame intervale. Spalva kinta nuo balkšvai baltos iki pilkos, kietumas Moso skalėje – 1 – 2, tankis – 2600 – 2900 kg/m^3 . Ilyto randama visuose Lietuvos moliuose [15].

Dažnai naudojama pucolaninė medžiaga – termiškai apdorotas molis. Degto molio priedo naudojimas – būdas mažinti CO_2 taršą kurią sukelia cemento pramonė. Šis priedas plačiai paplitęs gamtoje, todėl jo kaina santykinai maža [16].

Optimali molio degimo temperatūra priklauso nuo molio sudėties. Dažniausia degama 600 – 900 °C temperatūrų intervale, nors kai kuriais atvejais temperatūra gali siekti 1000 °C [17]. Molio degimas skirstomas į keturis etapus:

1. Pirmas etapas (iki 180 °C). Molis netenka adsorbcinio vandens;
2. Antras etapas (180 – 500 °C). Molio mineralų dehidratacija;
3. Trečias etapas (600 – 800 °C). Nutrūksta ryšiai, suyra mineralų struktūra;
4. Ketvirtas etapas (900 – 1000 °C). Formuojasi nauji aukštatemperatūriai junginiai.

Didelį kvarco kiekį turinčios molio granulės veikia kaip malimo kūnai, padidina mechaninę aktyvumą [18]. Manoma, kad smulkiai sumaltas kvarcas didina pucolaninį aktyvumą, nes tirpdamas šarminiuose tirpaluose sudaro tirpų SiO_2 [19].

Metakaolinas – aliumosilikatas sudarytas iš silicio ir aliuminio oksidų paslankių sluoksnių, kurie sujungti tarpusavyje aliuminiu ir siliciu. Cheminė metakaolino sudėtis: 52,1% SiO_2 , 41,0% Al_2O_3 , 4,32% Fe_2O_3 , 0,7% CaO , 0,19% MgO [20]. Pagal ASTM C618 JAV standartą bendras SiO_2 , Al_2O_3 ir Fe_2O_3 kiekis turi sudaryti ne mažiau 70% pucolaninių mineralinių medžiagų sudėties ir metakaolinas atitinka šį standartą [21].

Termiškai apdoroto molio pucolaninis aktyvumas siejamas su struktūrinio vandens pasišalinimu iš molio sluoksnių. Aukštoje temperatūroje kaoline esantis aliuminis ir silicis chemiškai reaguoja su $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Optimalus degimo temperatūrų intervalas 600 – 800 °C. Šiame temperatūrų intervale vyksta dehidroksilinimo reakcija, susiformuoja metakaolinas (amorfine fazė) [22]. Susidariusi amorfinė fazė pasižymi dideliu vidiniu poringumu, pucolaniniu aktyvumu [23]. Dehidroksilinimo reakcija paremta sąveika tarp dviejų hidroksilo grupių, kurios formuoja vandens molekules. Chemiškai reakcija gali būti vaizduojama (1, 2):



Vykstant dehidroksilinimo reakcijai hidroksi grupė skyla į H^+ ir O^{2-} jonus, Atskilę protonai jungiasi su OH^- jonais ir formuoja vandenį, o likę O^{2-} jonai jungiasi prie besiformuojančio metakaolino gardelės [22].

Kaolino dehidroksilinimą sudaro du etapai. Iki 550 °C vyksta pirmasis etapas, kaolinas netenka vandens ir sluoksninės struktūros. 600 °C vyksta antrasis etapas, aliuminis ir silicis persigrupuoja į metakaloiną [24]. Metakaolino susidarymą galima skirti į tris etapus: struktūrinio vandens netekimą, sluoksninės kaolino struktūros suardymą, aliuminio ir silicio tetraedrų perėjimą į metakaloiną. Aktyviausias metakaolinas susidaro 450 – 700 °C intervale. Esant aukštesnei temperatūrai susidaro kubinis aliumosilikatas, amorfinis SiO_2 [22].

Metakaolinas pasižymi dideliu pucolaniniu aktyvumu. Mineralas betonui suteikia ilgaamžiškumo, didina cheminį atsparumą, mažina susitraukimą, kontroliuoja šarminių metalų reakcijas. [25]. 10% metakaolino priedas padidina cemento akmens stiprį gniuždant 10%, stiprį lenkiant iki 50%, sumažina poringumą 35% [26].

Metakaolinas ankstyvoje betono hidratacijoje reaguoja su kalkėmis, sudaro hidrogelenitą ($2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) ir kalcio hidrosilikatus (C-S-H), turi teigiamą efektą pirminiam cemento akmens stipriui. Susidarę hidratai didina stiprį gniuždant, nes metakaolino hidratacija vyksta greičiau nei kitų pucolaninių priedų [27].

Metakaloinas sumažina betono poringumą ir vandens įgertį, nes jo daleles pasiskirsto tarp cemento dalelių [28]. Naudojant 5 – 20% metakaolino priedo. Kapiliarinį vandens įgerties koeficientą galima sumažinti iki 50%. Pakeitus cemento dalį 10% priedo padidinamas atsparumas korozijai, didesnis priedo kiekis įtakos neturi. Metakaolinas gali būti naudojamas kaip plastifikatorius, jei naudojama 25% priedo [29].

Iltas – molio mineralas pasižymintis mažu pucolaniniu aktyvumu. Termiškai neaktyvuotas iltas, cemento sistemoje yra praktiškai inertiškas. Iltito terminės aktyvacijos metu išskiriamos dvi svarbios temperatūros:

- 650 °C – dehidroksilinimo reakcijos pabaiga;
- 930 °C – iltito destrukcija.

Literatūros šaltiniuose taip pat analizuojami terminiai virsmai esant 790 °C, nes tai tarpinė temperatūra tarp anksčiau minėtų procesų [30].

Terminis žėrutinio molio apdorojimas turi įtakos skirtingoms mineralo savybėms. Didinant terminio apdorojimo temperatūrą kinta mineralo tankis. Iki 650 °C termiškai apdoroto ilito tankis, beveik identiškas neapdoroto mineralo tankiui (2900 kg/m³), o kaitinat toliau jis atitinkamai mažėja: 790 °C tankis 2780 kg/m³, 930 °C tankis 2640 kg/m³. Svarbu paminėti, kad termiškai apdorotas ilitas (≥650 °C) cemento sistemoje veikia kaip plisifikatorius [30]

Pastebima, kad 790 °C temperatūroje aktyvuotas ilitas pasižymi šiek tiek didesniu pucolaniniu aktyvumu, nei atlikus aktyvaciją 650 °C. Svarbu paminėti, kad 790 °C temperatūroje degtas ilitas nedaro didelės teigiamos įtakos cemento akmens stipriui, todėl nėra tikslinga vadinti taip paruoštą priedą pucolanu. Didžiausias pucolaninis aktyvumas pasiekiamas priedą išdegus 950 °C. Naudojant 30% taip paruošto priedo cemento akmuo pasiekia iki 79% standartinio stiprio gniuždant po 28 parų. Naudojant termiškai aktyvuotą ilitą vietoje aktyvuoto metakaolino (950 °C) atitinkamai pasiekiamas tik 65% stipris gniuždant. Naudojant termiškai aktyvuotą ilitą jis su cementu nesudaro hidrogelenitų ir hidrogranatų, kurie būdingi naudojant kito tipo pucolaninius priedus [30]

Apibendrinant rezultatus, termiškai aktyvuotas žėrutinis molis cemento pramonėje gali būti priskiriamas mažai/vidutiniškai aktyviems pucolanams ir būti naudojamas kaip cemento priedas [30].

1.2.2. Lakieji pelenai. Įtaka cemento akmens savybėms

Lakieji pelenai – šalutinis produktas susidarantis kuro degimo metu. Kuro degimo metu susidaro dviejų frakcijų pelenai: viršutinės ir apatinės. Susidariusių pelenų cheminė ir minerologinė sudėtis priklauso nuo naudojamo kuro, degimo sąlygų. Skirtingais būdais gauti lakieji pelenai daro skirtingą įtaką cemento sistemai [31].

Nepriklausomai nuo lakiųjų pelenų frakcijos dalelių dydis kinta nuo 0,5 iki 200 μm [32]. Dažniausiai kaip pucolaninis priedas naudojami pelenai kur dalelių dydis iki 45 μm. Didesnė nei 45 μm frakcija gali būti mechaniškai suaktyvinama malant arba stambiosios frakcijos pelenai gali būti naudojami kaip cemento užpildas [33].

Priklausomai nuo kuro ir degimo sąlygų galima gauti skirtingų klasių lakiuosius pelenus besiskiriančius chemine ir minerologine sudėtimi:

- C klasės pelenai gaunami degant bitumines anglis, lignitą. Šios klasės pelenuose $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 \geq 50\%$, $\text{CaO} \geq 15\%$. C klasės pelenai pasižymi pucolaninėmis ir rišamosiomis savybėmis dėl didelio CaO kiekio;
- F klasės pelenai susidaro degant antracitą, bitumines anglis. Šios klasės pelenuose $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 \geq 70\%$, $\text{CaO} \leq 10\%$. F klasės pelenai pasižymi tik pucolaninėmis savybėmis [9, 35].

Lakiųjų pelenų cheminė sudėtis gali kisti plačiame intervale net ir degimui naudojant tą patį kurą (žr. lentelė 2) [34]:

2 lentelė. Lakiųjų pelenų cheminė sudėtis

Oksidas	Ribinės vertės (%)
SiO ₂	11,8 – 62,8
Al ₂ O ₃	2,6 – 35,6
Fe ₂ O ₃	1,4 – 24,4
CaO	0,5 – 54,8
MgO	0,1 – 6,7
Na ₂ O	0,1 – 3,6
K ₂ O	0,1 – 9,3
SO ₃	0,0 – 12,9
Kaitmenys	0,0 – 32,8

Minėti oksidai pelenuose identifikuojami tam tikrų junginių pavidalu: FeO, Fe₂O₃ – magnetitas ir hematitas, SiO₂ – kvarcas, Al₂O₃ – mulitas, SiO₂ ir Al₂O₃ sudaro stiklą [9, 35].

Lakieji pelenai gali būti naudojami kaip cemento priedas pakeičiant iki 80% cemento masės [34]. Įprastai naudojama 15 – 20% lakiųjų pelenų, 30 – 50% naudojama statant masyvias konstrukcijas, dėl mažesnio išsiskiriančio šilumos kiekio hidratacijos metu, 40 – 60% naudojama gaminant cemento gaminius pasižyminčius itin dideliu mechaniniu stipriu [36].

Lakieji kuro pelenai turi įtakos cemento masės paruošimui, pirminei hidratacijai ir susidariusio cemento akmens savybėms. Lakieji pelenai veikia, kaip plastifikatoriai. Pakeitus 10% portlandcemenčio pelenais, reikalingo vandens kiekis plastiškai cemento masei gauti sumažėja ne mažiau nei 3%. [36]. Kiti literatūros šaltiniai teigia, kad pakeitus 20% portlandcemenčio pelenais, reikalingo vandens kiekis paruošti plastiški cemento masei gali sumažėti 10%. Lakieji pelenai pagerina reologines savybes, nes dalelės yra sferinės formos ir teigiamą efektą cemento tešlai suteikia tol, kol dalelių dydis iki 100 μm [35].

Lakieji pelenai kaip cemento priedas gali turėti ir neigiamą efektą, jie lėtina pirminę cemento hidrataciją, tad cemento masė ir darbo laikas išlieka ilgesnis. Tai itin žalinga savybė dirbant esant žemai oro temperatūrai. Nors pelenuose esantys Al₂O₃ ir SiO₂ veikia kaip nukleacijos centrai greitinantys C₃A ir C₄AF, jie lėtina C₃S hidrataciją, o C₂S hidratacijai įtakos neturi. Naudojant lakiuosius pelenus kaip cemento priedą, pirminis stipris gniuždant (iki 28 parų) dažnai būna mažesnis dėl alito hidratacijos lėtinimo, tad gali tekti panaudoti greitiklius norint pasiekti didesnę pirminę stiprį. Lakieji pelenai cemento matricoje veikia kaip užpildas, tad norint gauti mažesnio tankio gaminį reikalingi putoškiai [9, 36].

Didžiausia teigiama lakiųjų pelenų priedo įtaka pastebima ilgalaikėje perspektyvoje. Dalį cemento pakeičiant pelenais pasiekiamas didesnis cemento bandinių stipris gniuždant ir lenkiant (≥90 parų), gaunami didelio tankio gaminiai [34, 35]. Dėl pasiekiamo didelio tankio, pasiekiamas mažas pralaidumo koeficientas, kuris sumažina cemento akmens nusidėvėjimą [35]. Mažas cemento akmens pralaidumas didina atsparumą chloridams. Lakieji pelenai padidina atsparumą ir sulfatinei korozijai sureaguodami su laisvu CaO, o didelis cemento akmens tankis apsunkina SO₄²⁻ jonų patekimą į sistemą [35, 36].

Biokuro lakieji pelenai – platus terminas, apibūdinantis šalutinius produktus susidarančius deginant šiaudus, medienos, aliejaus, popieriaus ar buitines atliekas [37]. Biokuro lakieji pelenai, kaip ir lakieji pelenai skirstomi į dvi frakcijas (viršutinius ir apatinius pelenus) ir į dvi klases (F1 ir F2). F2 klasės pelenai savo chemine sudėtimi panašūs į C klasės pelenus ir savo sudėtyje turi ~25% CaO.

Biokuro pelenų cheminė sudėtis kinta priklausomai nuo deginamo kuro ir degimo sąlygų. Dažniausiai pramonėje naudojami medienos biokuro lakieji pelenai. Įprastai biokuro lakieji pelenai savo sudėtyje turi daugiau šarminių metalų (Na, K) ir mažiau Al, lyginant su tradiciniais lakiisiais pelenais [38]. Svarbu paminėti, kad medienos biokuro pelenai pasižymi itin mažu Cl⁻ kiekiu [39]. Pagrindiniai mineralai identifikuojami biokuro pelenuose – kvarcas, kalcitas [37].

Biokuro pelenai kaip ir tradiciniai lakieji pelenai gali būti naudojami kaip priedai cementui. Pagrindinis skirtumas yra tas, kad biokuro pelenais galima pakeisti tik 5 – 8% cemento masės, nes didesni kiekiai priedo daro neigiamą įtaką cemento akmens stipriui [40].

Biokuro lakieji pelenai priešingai nei lakieji pelenai didina reikalingo vandens kiekį norint pasiekti norimų reologinių savybių cemento masę. Naudojant 30% biokuro lakiųjų pelenų priedo, cemento akmens stipris gniuždant būna 40% mažesnis, nei cemento akmens be priedo. Teigiamas biokuro lakiųjų pelenų efektas pastebimas naudojant 10 – 20% priedo. Toks priedo kiekis penktadaliu padidina cemento akmens atsparumą nusidėvėjimui [37]. Atsparumas nusidėvėjimui padidėja todėl, kad biokuro lakiųjų pelenų dalelės iki 250µm veikia, kaip užpildas ir padidina cemento akmens tankį [41].

Cemento dalies pakeitimas biokuro lakiisiais pelenais iki 10% masės, pasižymi panašiomis pucolaninėmis savybėmis, kaip tradiciniai lakieji pelenai – paspartina pradinę mineralų hidrataciją, sumažina pirminį pasiekiamą stiprį, tačiau ilgalaikėje perspektyvoje pasiekiamas didesnis stipris gniuždant ir lenkiant, nei bandiniuose be priedo. Remiantis literatūra, biokuro pelenus rekomenduojama naudoti kaip užpildą betono gaminiuose, pakeičiant dalį smėlio ar kitų agregatų, nes tai padidina atsparumą cemento akmens nusidėvėjimui [42, 43].

1.2.3. Šlakai. Įtaka cemento akmens savybėms

Granuliuotas aukštakrosnių šlakas – šalutinis geležies rūdos lydimo produktas. Staigiai vandeniu aušinamas lydalas sudaro stikliškos būsenos fazę vadinama granuliuotu aukštakrosnių šlaku [51]. Šlaką pagrinde sudaro CaO, SiO₂, Al₂O₃, MgO. 95% šlaką sudaro stikliškosios būsenos amorfinis kalcio aliumosilikatas [52]. Granuliuotame aukštakrosnių šlake, pucolaninėmis savybėmis pasižymi stikliška fazė. Fazės pucolaninis aktyvumas priklauso nuo dalelių dydžio: kuo smulkesnės dalelės, tuo didesnis pucolaninis aktyvumas [53].

Šlako hidratacija – lėtas procesas, norint jį suaktyvinti reikalinga aktyvacija [9]. Maltą granuliuotą aukštakrosnių šlaką galima aktyvuoti sulfatais, portlandcemenčiu, natrio silikatais ar natrio hidroksidu [54]. Kai šlakas yra mišiniuose su portlandcemenčiu, kaip aktyvinantis komponentas veikia portlanditas, susidaranti portlandcemenčio hidratacijos metu [55]. Vykstant cemento su šlaku priedo hidratacijai, išsiskiria mažesnis šilumos kiekis, lyginant su CEM I [56].

Naudojant granuliuotą aukštakrosnių šlaką, susidaręs cemento akmuo pasižymi didesniu atsparumu sulfatų poveikiui, mažesniu pralaidumu vandeniui lyginant su CEM I [56]. Nors šlakai padidina

atsparumą sulfatinei korozijai, jei taip pat gali sąlygoti ankstyvą betono sutrūkinėjimą, kelti grėšę jo ilgaamžiškumui, tad svarbu kiekybiškai įvertinti priedo įtaką [57].

1.3. Pucolaninio cemento hidratacija

Vykstant pucolaninio cemento hidratacijai, pucolaninis priedas lėtai reaguoja su portlanditu, mažėja sistemos šarmingumas. Aktyvių mineralinių priedų naudojimas lėtina C_3A hidrataciją [44]. Pucolaninės reakcijos metu susidaro C-S-H arba C-A-H. Susidarę hidratai pagerina cemento akmens mechanines, fizikines savybes, struktūrą [45]. Skirtingi pucolaniniai priedai hidratacijos metu reaguoja skirtingai, vykstantis procesas priklauso nuo pucolano aktyvumo ir cheminės sudėties [46]. Sąveiką tarp cemento ir pucolaninių medžiagų apibūdina trys pagrindinės lygtys [47]:



Pucolanai atlieka vieną iš keturių funkcijų:

1. Sumažina vandens pralaidumą, užkerta vandens pratekėjimą ir šarminių metalų, hidroksilo jonų pernašą;
2. Padidina stiprį, cemento akmuo mažiau plečiasi kietėdamas, tampa atsparesnis pleišėjimui;
3. Jei pucolanas turi mažai šarminių metalų jonų, sumažina bendrą šarmų kiekį sistemoje;
4. Reaguoja su Ca(OH)_2 , sudaro mažesnio CaO/SiO_2 santykio hidrosilikatus.

Pucolaninio cemento tešlos reologija sudėtinga, nes sąveika tarp pucolaninių komponentų ir cemento klinkerio mineralų priklauso nuo įvairių veiksnių:

- Fizikinių veiksnių: V/C santykio, cemento grūdelių formos ir dydžio, k.t;
- Minerologinių, cheminių veiksnių: cemento sudėties, struktūros pokyčių vykstančių hidratacijos metu, k.t;
- Maišymo sąlygų: maišymo greičio, trukmės, būdo;
- Priemaišų [47].

Atlikus literatūros analizę, galime teigti, kad termiškai aktyvuotas molis gali būti naudojamas kaip cemento priedas. Kaolinito turintis termiškai aktyvuotas molis pasižymi pucolaninėmis savybėmis, hidratacijos metu aktyvūs aliuminio, silicio junginiai sudaro kalcio hidrosilikatus, kalcio hidroaluminatus, spartina cemento akmens formavimąsi, gerina mechanines jo savybes. Ilito turintys moliai taip pat veikia, kaip pucolanai, tačiau jų aktyvumas mažesnis lyginant su metakaolinu. Svarbiausia termiškai aktyvuoto žerutinio molio funkcija, veikti kaip plastifikatoriui, sumažinant reikalingo vandens kiekį norint pasiekti norimos klampos cemento masę.

Remiantis literatūros duomenimis lakieji pelenai ir lakieji biokuro pelenai gali būti naudojami kaip priedas cementui. Abiejų rūšių lakieji pelenai cemente atlieka pucolaninio priedo ir užpildo funkciją. Esant poreikiui, pelenai gali būti mechaniškai suaktyvinami sumalant. Naudojant bet kurios kilmės lakiuosius pelenus Po 90 parų pasiekiamas didesnis mechaninis stipris ir atsparumas nusidėvėjimui, nei portlandcemenčio bandiniuose be priedo.

Apibendrinant literatūros duomenis nuspręsta eksperimentui naudoti šias žaliavas: žėrutinį molį ir medienos biokuro lakiuosius pelenus. Žėrutinis molis pasirinktas, dėl plataus paplitimo Lietuvoje ir galimybės naudoti vietinę žaliavą. Medienos biokuro lakieji pelenai pasirinkti siekiant sumažinti jų išmetimą į sąvartynus, noras iširti galimybę panaudoti pucolaninio priedo gamybai.

Susintetinus cemento priedą iš tinkamai apdorotų minėtų žaliavų galima nežymiai pakeisti ar pagerinti cemento akmens savybes. Naudojant vietines žaliavas ir pramonines atliekas mažinama aplinkos tarša, cemento savikaina. Svarbu prieš naudojant naujai susintetintą pucolaninį priedą iširti jo įtaka portlandcemenčio hidratacijai, kietėjimui. Nėra atlikta daug tyrimų analizuojančių sintetinių pucolaninių priedų iš molio ir biokuro lakiųjų pelenų įtakos portlandcemenčiui

2. TIRIAMOJI DALIS

2.1. Medžiagos ir metodai

2.1.1. Naudotos medžiagos

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

Ilitinis molis (Akmenės Šaltiškių telkinys, Lietuva. Tankis = $2663 \text{ kg}/\text{m}^3$, $S_{pav} = 683 \text{ m}^2/\text{kg}$). Mineralinė sudėtis: 45,6% SiO_2 ; 13,9% Al_2O_3 ; 11,6% CaO ; 7,95% Fe_2O_3 ; 3,93% MgO ; 3,18% K_2O ; 0,87% TiO_2 ; 0,12% Na_2O . Cheminė sudėtis pateikta 3 lentelėje.

Medienos biokuro lakieji pelenai (Vilniaus šilumos tinklai, Vilniaus elektrinė Nr. 2, Lietuva. Tankis = $2888 \text{ kg}/\text{m}^3$, $S_{pav} = 763 \text{ m}^2/\text{kg}$). Mineralinė sudėtis: 51,13% SiO_2 ; 18,03% CaO ; 6,68% K_2O ; 3,52% P_2O_5 ; 3,35% SO_3 ; 2,57% Al_2O_3 ; 1,99% MgO ; 1,06% Fe_2O_3 . Cheminė sudėtis pateikta 3 lentelėje.

Kiti cheminiai reagentai:

- CaCO_3 (Reagentinis, grynumas 99%, Čekija);
- Fenolftaleinas (indikatorius);
- HCl (0,05N titravimui);
- Acetonas (An. gr; Rusija).

3 lentelė. Žaliavų cheminė sudėtis

Žaliava	Cheminė sudėtis procentais, %									
	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	Fe_2O_3	Na_2O	K_2O	SO_3	Cl	K. n
Portlandcementis	19,52	5,03	61,39	3,93	3,05	0,12	1,06	2,50	≤0,1	-
Ilitinis (žerutinis) molis	45,60	13,90	11,60	3,93	7,95	0,12	3,18	-	-	12,59
Biokuro lakieji pelenai	51,13	2,57	18,03	1,99	1,06	0,36	6,68	3,35	0,41	8,12

2.1.2. Tankio nustatymas He piknometru

Tankio nustatymui analitinėmis svarstyklėmis 0,0001 g tikslumu pasveriami tiriamoji medžiaga ir suberiama į žinomo tūrio bandinio celę. Minėta celė įleidžiama į palyginamąją celę, esančią dujų piknometro viduje, uždaromas dangtelis. Atsukamos helio dujos, prietaiso valdymo skydelyje įvedami bandinio duomenys. Pradedama analizė. Bandymai automatiškai kartojami 3 kartus, nustatomas vidutinės tiriamosios medžiagos tankio ir tūrio vertės.

2.1.3. Savitojo paviršiaus ir ploto nustatymas

Savitasis paviršiaus nustatymas paremtas oro pralaidumu naudojant Bleino prietaisą. Savitojo paviršiaus nustatymas šiuo prietaisu pagrįstas oro prasiskverbimo pro tiriamosios medžiagos sluoksnį pasipriešinimo įvertinimu. Kuo smulkesnė medžiaga, tuo mažiau oro per laiko vienetą praeis pro jos sluoksnį. Savitasis paviršius S (cm^2/g) apskaičiuotas pagal formulę:

$$S = K \cdot \frac{M \cdot \sqrt{\tau}}{p}$$

čia: K – prietaiso konstanta, priklausanti nuo atžymų;

M – dydis, priklausantis nuo medžiagos sluoksnio pasipriešinimo ir aplinkos oro temperatūros;

τ – trukmė;

p – bandinio masė, g.

2.1.4. Pucolaninio aktyvumo nustatymas

Į plastikinį 1 litro talpos indą suberta 1 g sausos tiriamosios medžiagos, įdėta 4 - 6 mm skersmens stiklinių rutuliukų įkrova, užpilta 10 ml distiliuoto vandens. Indas sukamaisiais judesiais maišytas 5 min, po to turinys užpilamas 500 ml sočiu kalkių pienu (1 g CaO/l). Sandariai uždarytas indas purtytas 1 min, įdedamas į 45 ± 5 °C termostatinę spintelę. Lygiagrečiai tiriamajai medžiagai paruoštas kontrolinis indas be tiriamosios medžiagos, siekiant nustatyti paklaidą dėl stiklo kamuoliukų, indo sienelių, įpilto vandens įtakos. Po 3 parų indas išimtas iš termostatinės spintelės, supurtytas ir paliktas ant stalo nemažiau 4 h atvėsti ir nusistovėti. Po to pipete imama 50 ml skaidraus skysčio, titruojama 0,05 N HCl tirpalu, indikatorius fenolftaleinas. Titravimo metu nustatytas $\text{Ca}(\text{OH})_2$ tirpalo koncentracijos sumažėjimas, apskaičiuota kiek mg CaO sujungė 1 g priedo. Likęs tiriamosios medžiagos ir kalkių pieno tirpalas (450 ml) supurtomas ir vėl įdedamas į termostatinę spintelę 24 h. Tyrimas kartojamas tol, kol nustatoma nereikšminga pucolaninio aktyvumo kitimo vertė (7 paras).

2.1.5. Rentgeno skenuojamoji difrakcinė analizė

Rentgeno difrakcinė analizė atlikta difraktometru BRUKER AXS D8. Naudota: spinduliuotė $\text{CuK}\alpha$, filtras – Ni, detektoriaus judėjimo žingsnis $0,02$ °, anodinė įtampa $U_a = 40$ kV, srovės stipris $I = 40$ mA. Skenavimo greitis 6 °/min-1, matavimo kampas – $2\theta = 3-70$ °.

2.1.6. Mikrokolorimetrinė analizė

Mikrokolorimetrinė analizė atlikta TAM AIR III aparatu izoterminėmis sąlygomis $25 \pm 0,1$ °C temperatūroje. Visi bandymai atlikti naudojant 3 g sausos medžiagos ir 1,5 g vandens. Matavimo tikslumas ± 2 %.

2.1.7. Vienalaikė terminė analizė

Vienalaikės terminės analizės tyrimai atlikti „LINSEIS STA PT1000“ (Vokietija) terminiu analizatoriumi. DSK–TGA parametrai: temperatūros didinimo greitis – 15 °C/min, temperatūros intervalas $30-1000$ °C, etalonas tuščias Pt/Rh tiglio, inertinė medžiaga – Al_2O_3 , atmosfera krosnyje – oras. Matavimų tikslumas ± 3 °C. Masės nuostoliai nustatyti iš TG kreivių.

2.1.8. Dalelių pasiskirstymas pagal dydį

Granulimetrinė sudėtis nustatoma lazeriniu granulimetru CILAS 1090 LD (Prancūzija) $0,05 - 500$ μm intervale. Dispersinė fazė – suspaustas oras (2,5 bar).

2.1.9. Bandinių paruošimas ir gniuždymas

Iš gryno CEM I ir paruoštų mišinių suformuoti bandiniai ($30 \times 30 \times 30$ mm), $V/K=0,3$. Bandiniai kietinti 24 valandas, esant 100% santykinei drėgmei 20 °C temperatūroje. Išimti iš formų bandiniai sumerkti į 20 ± 2 °C vandens vonią ir palikti hidratuotis 7, 28 ir 90 parų.

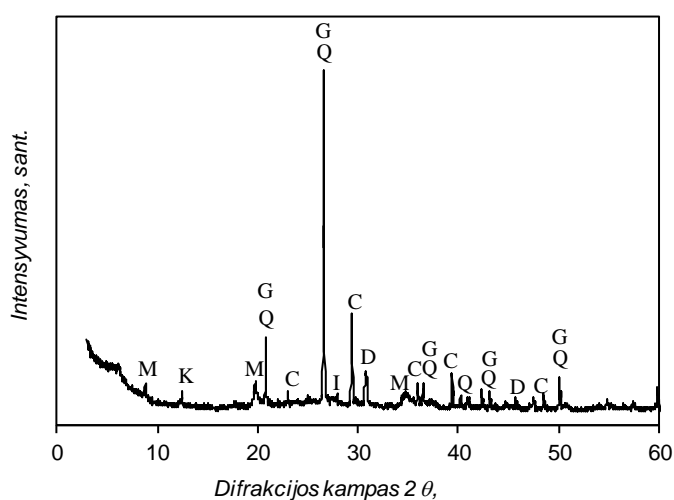
Atitinkamai po 7, 28 ir 90 parų bandiniai išimami iš vandens, nusausinami ir gniuždomi naudojant ELE Auto Test įrenginį. Bandinių gniuždymo greitis – 2,4 kN/s.

Atlikus gniuždymą bandiniai užpilami acetonu ir paliekami 15 – 30 min, siekiant sustabdyti hidrataciją. Išėmus bandinius iš acetono jie džiovinami 70 °C 15 – 30 min. Išdžiovintas bandinys sumalamas vibraciniu malūnu 900 aps/min 1 min, vėl užpilamas acetonu ir džiovinamas 70 °C temperatūroje, kol acetonas išgaruoja (30 – 45 min). Atliekama bandinių rentgeno difrakcinė analizė.

2.2. Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas

2.2.1. Žaliavų mineralinės sudėties nustatymas ir tinkamumo priedo sintezei įvertinimas

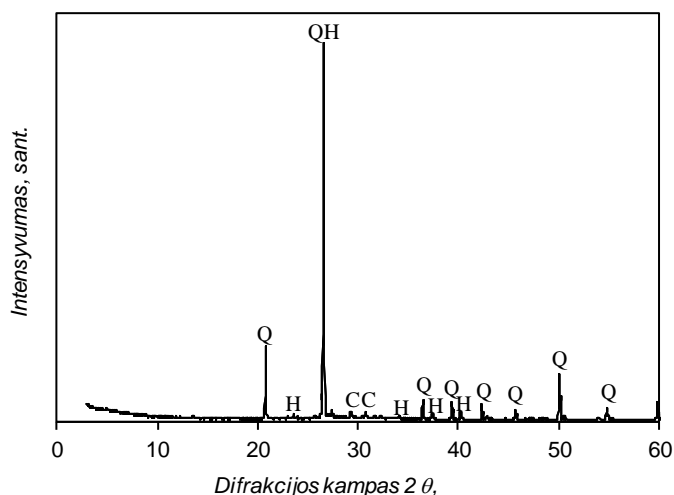
Ilitinis (žerutinis) molis – molis savo sudėtyje turintis kalio alimosilikatinio mineralo ilito. Ilito randama visuose Lietuvos moluose [15]. Ilito turintys moliai naudojami kaip cemento priedas sumažinantis reikalingo vandens kiekį pasiekti tinkamo takumo cemento pastai. Termiškai aktyvuotas (500 – 900 °C) žerutinis molis pasižymi mažu/vidutiniu pucolaniniu aktyvumu [30].



2 pav. Akmenės Šaltiškių telkinio molio rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės kreivė. Žymenys:
 Q – kvarcas (SiO_2), G – gismondinas ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), M – muskovitas ($\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{F},\text{OH})_2$),
 K – kaolinitas ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), C – kalцитas (CaCO_3), I – ilitas ($\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{AlO}_{10})(\text{OH})_2$),
 D – dolomitas ($\text{Ca}_{1,14}\text{Mg}_{0,86}(\text{CO}_3)_2$).

Atlikus žerutinio molio rentgeno spinduliuotės difrakcinę analizę, identifikuoti šie mineralai: kvarcas - ($d - 0,426; 0,335; 0,246 \text{ nm}$), gismondinas - ($d - 0,427; 0,334; 0,270 \text{ nm}$), muskovitas - ($d - 0,997; 0,449; 0,333 \text{ nm}$), kalцитas - ($d - 0,302; 0,228; 0,189 \text{ nm}$), dolomitas - ($d - 0,290; 0,219; 0,179 \text{ nm}$). Pastebėtos mažo intensyvumo smailės būdingos kaolinitui ($d - 0,710; 0,441; 0,356 \text{ nm}$) ir ilitui ($d - 1,000; 0,502; 0,334 \text{ nm}$) (žr. 2 pav.).

Biokuro lakieji pelenai – platus terminas, apibūdinantis šalutinius produktus susidarančius deginant šiaudus, medienos, aliejaus, popieriaus ar buitines atliekas [37]. Įprastai biokuro lakieji pelenai savo sudėtyje turi daug šarminių metalų (Na, K) [38].



3 pav. Medienos biokuro lakiųjų pelenų RSDA kreivė. Žymenys: Q – kvarcas (SiO_2), H – hematitas (Fe_2O_3), C – kalcitas (CaCO_3)

Atlikus medienos biokuro lakiųjų pelenų rentgeno difrakcinę analizę, identifiukuoti didelio intensyvumo difrakciniai maksimumai būdingi kvarcui ($d = 4,262; 3,349; 1,821 \text{ nm}$) bei mažo intensyvumo smailės būdingos hematitui ($d = 3,631; 2,658; 2,485 \text{ nm}$) ir kalcitui ($d = 3,040; 1,920; 1,870 \text{ nm}$). Identifikuotos didelio intensyvumo smailės būdingos kvarcui, kuris cemento sistemoje yra inertiškas, tačiau mechaniškai suaktyvinus (dalelių dydis $\geq 45 \mu\text{m}$) gali būti naudojamas kaip pucolaninis priedas. Net ir stambesnės dalelės (iki $250 \mu\text{m}$) gali būti naudojamos kaip priedas cementui panaudojant biokuro pelenus kaip užpildą.

2.2.2. Pucolaninio priedo sintezė

Medienos biokuro lakiieji pelenai buvo išskirti į dvi frakcijas: sijotus pelenus ($\leq 100 \mu\text{m}$) ir nesijotus pelenus ($\geq 100 \mu\text{m}$). Kiekvienos frakcijos pelenai atitinkamai sumaišyti su žėrutiniu moliu santykiu 3:7 ir homogenizuoti „Turbula“ 10 min, 72 aps/min režimu. Iš paruoštų mišinių formuota plastiška tešla esant $V/K = 0,4$. Iš plastiškos tešlos suformuotos granulės kurios džiovintos 24 h 100°C temperatūroje ($m = 4 - 4,5 \text{ g}$). Išdžiovintos granulės išdegtos atitinkamu režimu ($10^\circ\text{C}/\text{min}$) pasiekiant maksimalią temperatūrą $500 - 900^\circ\text{C}$ ir ją išlaikant 1 h. Išdegtos granulės sumaltos naudojant vibracinį malūną (900 aps/min 1 min).

Ištirtas išdegto gryno žėrutinio molio ir priedo, sudaryto iš 70% molio ir 30% sijotų ir nesijotų pelenų, pucolaninis aktyvumas (žr. 4 lentelė).

4 lentelė. Termiškai aktyvuoto molio ir priedo sudaryto iš 70% ilitinio molio ir 30% biokuro lakiųjų pelenų pucolaninis aktyvumas

Bandinio tipas	Temperatūra, °C	Pucolaninio aktyvumo vertė mg CaO/g
Žėrutinis molis	500 °C	52,96
	600 °C	60,12
	700 °C	68,95
	800 °C	70,66
	900 °C	73,16
Žėrutinis molis + sijoti biokuro lakiieji pelenai	500 °C	70,18
	600 °C	69,22
	700 °C	68,40
	800 °C	70,13
	900 °C	65,36
Žėrutinis molis + nesijoti biokuro lakiieji pelenai	500 °C	78,26
	600 °C	70,86
	700 °C	68,83
	800 °C	69,12
	900 °C	55,72

Nustatyta, kad tirtų bandinių su biokuro pelenų priedu didžiausias pucolaninis aktyvumas pasiekiamas esant 500 °C laipsnių temperatūrai. Didėjant degimo temperatūrai nuo 500 iki 900 °C, bandiniuose su priedu pucolaninis aktyvumas mažėja. Bandinyje su sijotais pelenais pucolaninio aktyvumo vertė sumažėja 4,82 mg CaO/g (6,87%), o naudojant nesijotų biokuro pelenų priedą, pucolaninis aktyvumas sumažėja 22,54 mg CaO/g (28,8%). Priešingai nei bandiniuose su priedu, didėjant degimo temperatūrai, gryno žėrutinio molio pucolaninis aktyvumas didėja. Nors didinat degimo temperatūrą nuo 500 iki 900 °C žėrutinio molio pucolaninis aktyvumas išaugo 20,2 mg CaO/g (38.14%), jis išliko mažesnis, nei atliekant sintezę su nesijotų pelenų priedu 500 °C (10,32%). Pastebėta, kad pelenų priedas turi nežymų, tačiau teigiamą poveikį. Įvertinus, kad sijojimas susintetinto pucolano aktyvumui turi mažai įtakos, tolimesnius eksperimentus nuspręsta vykdyti tik su nesijotais biokuro pelenais.

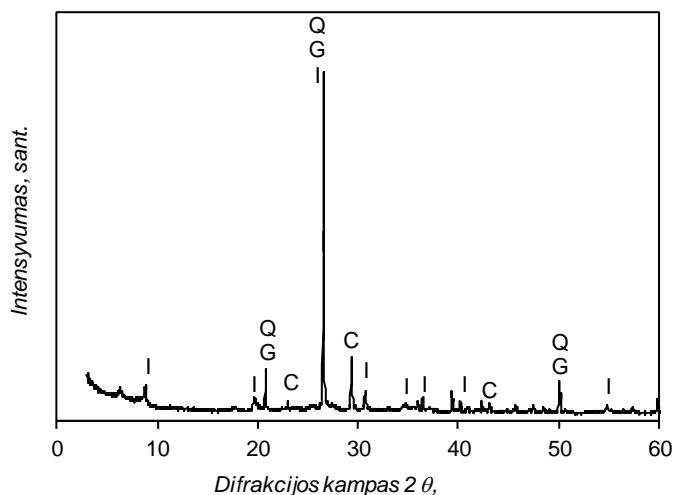
Aukščiau minėtu būdu paruoštos pucolaninio priedo granulės keičiant biokuro pelenų ir molio santykį (1:4 ir 2:3) siekiant susintetinti didžiausiu pucolaniniu aktyvumu pasižyminti priedą. Granulės buvo degamos 500 °C (10 °C/min) išlaikant 1 h maksimalioje temperatūroje. Išdegtos granulės sumaltos naudojant vibracinį malūną (900 aps/min 1 min), nustatytas naujai išdegtų granuliu pucolaninis aktyvumas (žr. 5 lentelė).

5 lentelė. Pucolaninis aktyvumas degant priedą 500 °C temperatūroje

Priedo sudėtis	Pucolaninio aktyvumo vertė, mg CaO/g
80% žėrutinio molio + 20% biokuro lakiųjų pelenų	88,23
70% žėrutinio molio + 30% biokuro lakiųjų pelenų	78,26
60% žėrutinio molio + 40% biokuro lakiųjų pelenų	75,58

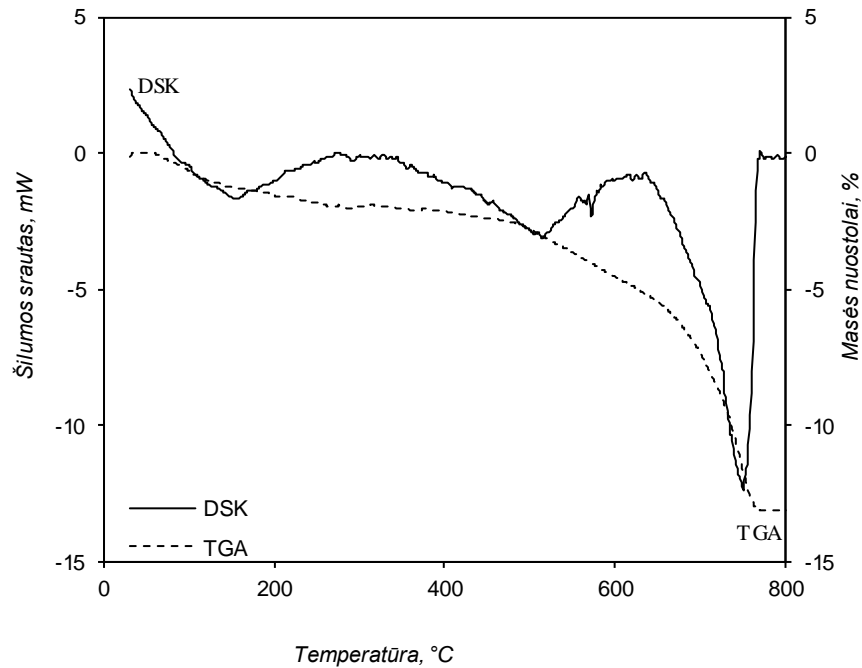
Naudojant 20% biokuro pelenų, pasiekta didžiausia pucolaninio aktyvumo vertė 88,23 mg CaO/g. Ji 9,97 mg CaO/g (12,7%) didesnė, nei naudojant 30% pelenų priedo. Naudojant 40% biokuro pelenų priedo sintezei pasiekiamas mažiausias pucolaninis aktyvumas – 75,58 mg CaO/g, 14,3% mažesnis, nei bandinyje su 20% biokuro lakiųjų pelenų.

Tolimesniems tyrimams nuspręsta naudoti pucolaninį priedą susintetintą iš 80% žėrutinio molio ir 20% nesijotų medienos biokuro pelenų 500 °C, nes jis pasižymi didžiausiu pucolaniniu aktyvumu. Gautas sintetinis priedas apibūdinamas šiais analizės metodais: RSDA, VTA, nustatytas $S_{pav.}$, tankis ir dalelių pasiskirstymas pagal dydį.



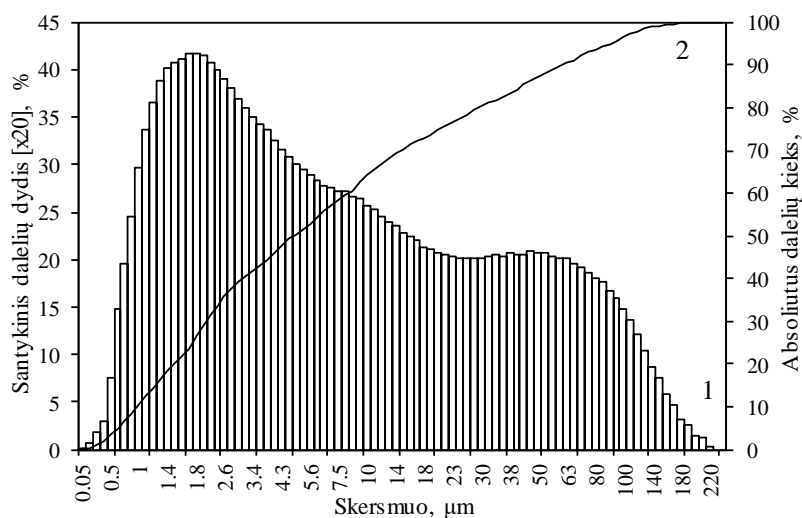
4 pav. Pucolaninio priedo sudaryto iš 80% žėrutinio molio ir 20% medienos biokuro lakiųjų pelenų išdegtos 500 °C RSDA kreivė. Žymenys: Q – kvarcas (SiO_2), C – kalcitas (CaCO_3), G – gismondinas ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), I – ilitas ($\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{AlO}_{10})(\text{OH})_2$)

Atlikus susintetinto pucolaninio priedo RSDA identifikuoti didelio intensyvumo difrakciniai maksimumai būdingi kvarcui ($d = 4,262; 3,349; 1,821$ nm) ir gismondinui ($d = 4,270; 3,340; 1,819$ nm). Identifikuotos mažo intensyvumo smailės būdingos kalcitui ($d = 3,036; 2,285; 1,876$ nm) ir ilitui ($d = 5,030; 3,350; 2,140$ nm).



5 pav. 80% žėrutinio molio ir 20% medienos biokuro lakiujų pelėnų TGA ir DSK kreivės

Atlikus priedo sudaryto iš 80% Akmenės Šaltiškių karjero molio ir 20% medienos biokuro lakiujų pelėnų vienalaikę terminę analizę (VTA) identifikuoti keturi endoterminiai efektai. Trys efektai susiję su ilitianiam molyje vykstančiais virsmis (150 °C, 515 °C, 750 °C) ir vienas susijęs su pokyčiais dėl biokuro lakiuosiuose pelenuose esančio kvarco (573 °C). Pirmasis endoterminis efektas, kurio maksimumas fiksuojamas 150 °C susijęs su sorbcinio vandens pasišalinimu iš žėrutinio molio [30]. Antrasis endoterminis efektas (515 °C) leidžia identifikuoti dehidroksilinimo reakcijos pradžią molyje [30]. Tai parodo 7,89% masės nuostolis termogravimetrinės analizės kreivėje nuo 715 iki 770 °C. Trečiasis endoterminis efektas užfiksuotas 573°C temperatūroje būdingas kvarco rekristalizacijai iš β kvarco į α kvarcą [59]. 750 °C temperatūroje fiksuojamas endoterminis efektas ir nedidelis masės nuostolis (0,32%) būdingas ilito mineralų destrukcijai [30]. Bendras masės nuostolis 30 – 800 °C temperatūrų intervale – 13,5%.



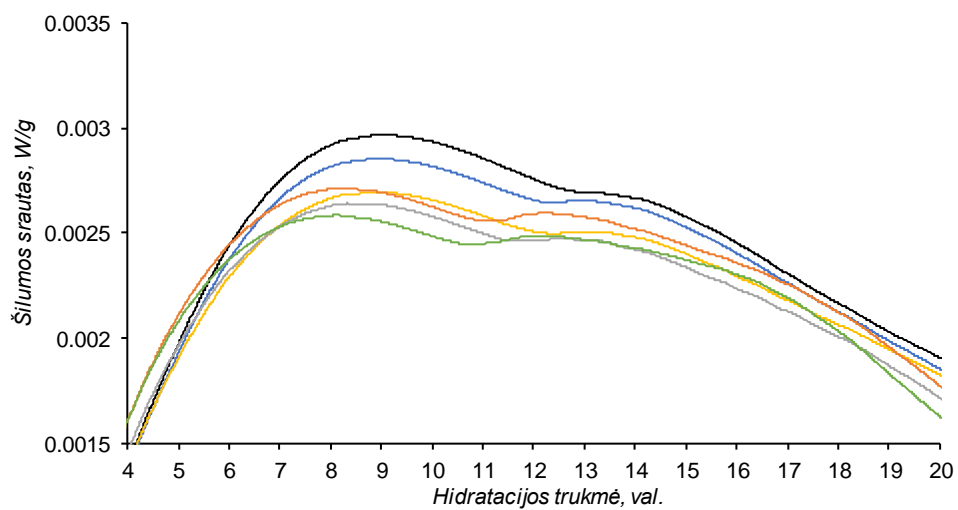
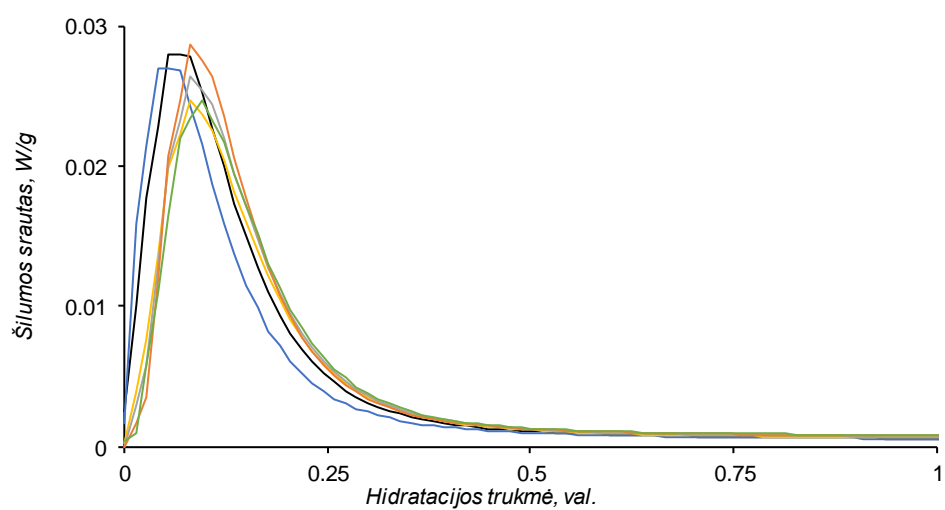
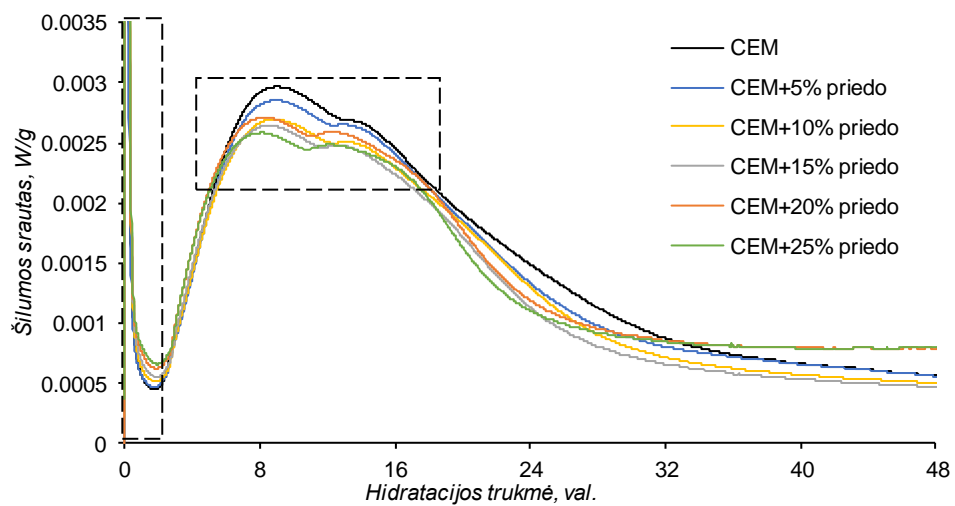
6 pav. Granulimetrinė pucolaninio priedo sudaryto iš 80% žėrutinio molio ir 20% medienos biokuro lakiujų pelėnų sudėtis. 1 – santykinis dalelių dydis [$\times 20$], 2 – absoliutusis dalelių kiekis

Susintetinus pucolaninį priedą 500 °C ir jį sumalus vibraciniu malūnu (900 aps/min 1 min) atlikta jo granulimetrinė analizė (žr. 6 pav.). Gauti rezultatai parodė, kad 90% dalelių yra mažesni nei 64,15µm. Dalelės kurių skersmuo ≤5,09µm, sudaro 50%. Smulkiausias dalelės sudaro 10% ir yra mažesnės nei 1,08µm. Dalelės kurios yra mažesnės nei 45µm, sudaro 87% priedo, didesnės nei 100µm sudaro mažiau nei 3%. Atlikta granulimetrinė analizė, leidžia teigti, kad taip paruoštas priedas galėtų būti naudojamas kaip pucolaninis priedas, cemento užpildas ar plastifikatorius [33, 41]

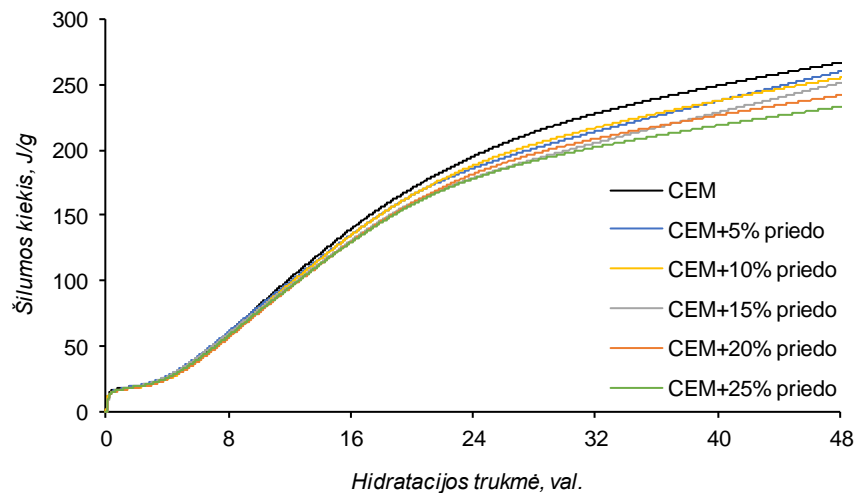
He piknometru nustatytas susintetinto ir sumalto pucolaninio priedo tankis: 2786 kg/m³. Savitojo paviršiaus plotas pagal Bleiną: $S_{pav.} = 1113 \text{ m}^2/\text{kg}$.

2.2.3. Bandinių paruošimas ir hidratacija

Tyrimams buvo paruošti iš gryno portlandcemenčio (CEM I) ir dalį jo pakeitus (5, 10, 15, 20, 25%) pucolaniniu priedu, susintetintu iš 80% žerutinio molio ir 20% biokuro lakiųjų pelenų, mišiniai kurie homogenizuoti „Turbula“ 15 min 72 aps/min. Norint įvertinti priedo įtaką portlandcemenčio hidratacijai buvo atlikta mikrokolorimetrinė analizė, nustatyti hidratacijos metu išsiskyrę šilumos srautai (žr. 7 pav.) ir šilumos kiekiai (žr. 8 pav.).



7 pav. Portlandcemenčio su sintetiniu 80|20 priedu šilumos srauto kreivės



8 pav. Portlandcemenčio su sintetiniu 80|20 priedu šilumos kiekio kreivės

Atlikus CEM I ir CEM I + pucolaninis priedas mišinių mikrokalorimetrinę analizę šilumos srauto kreivėse identifikuojami du pagrindiniai egzoterminiai maksimumai: pirmasis po 7 min, antrasis efektas su dupletu po 8 val.

Pirmasis egzoterminis maksimumas yra susijęs su pirmine portlandcemenčio hidratacija. Šiame etape vyksta energingas šilumos kiekio išsiskyrimas dėl cemento miltelių drėkimo, pradinės kinetinės reakcijos, Ca^{2+} , OH^- , SiO_4^{4-} , SO_4^{2-} jonų perėjimo į tirpalą [8, 9]. Priedas neturėjo didelės įtakos indukciniam periodui, jis visuose bandiniuose prasidėjo panašiu metu. Prasidėjo po 3 min. – 7 min. baigėsi po 1 val. 55min. – 2 val. 5min. Svarbu paminėti, kad po indukcinio periodo, didžiausias šilumos srautas fiksuojamas bandinyje su 25% priedo, o mažiausias kontroliniame bandinyje be priedo.

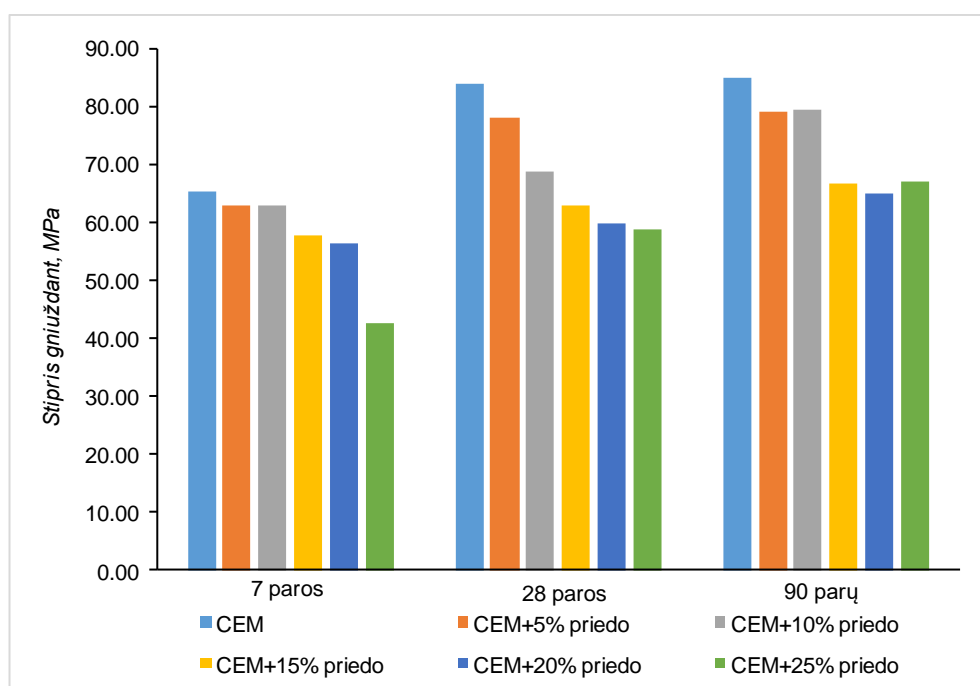
Antrasis egzoterminis efektas po 8 val. identifiukuotas visuose bandiniuose. Šis egzoterminis efektas labiausiai yra susijęs su gilesniuose sluoksniuose esančio alito hidratacija [8, 9]. Šilumos srauto kreivėje, pastebime, kad priedas daro nedidelę įtaką trukmei, kai pasiekiamas antrasis maksimumas. Greičiausiai antrasis maksimumas pasiekiamas bandinyje su 25% priedo (po 8 val. 30 min.), vėliausiai bandinyje be priedo (po 9 val. 15 min.). Svarbu paminėti, kad bandinio be priedo antrasis egzoterminis efektas 13% intensyvesnis nei bandinio su 25% pucolaninio priedo. Tai galima paaiškinti cemento klinkerio mineralų mažesniu kiekiu dėl praskiedimo efekto.

Antrasis egzoterminis efektas yra fiksuojamas su dupletu. Dupleto maksimumas rodo aliuminatinės fazės hidratacijos pradžią ir etringito susidarymą [8, 9]. Pucolaninis priedas didelės įtakos neturi maksimalios vertės pasiekimo trukmei. Analogiškai antrajam maksimumui greičiausiai maksimali vertė pasiekama bandinyje su 25% priedo (po 12 val. 30min.) ir vėliausiai kontroliniame bandinyje, be priedo (po 13 val. 50 min.). Gauti rezultatai rodo, kad priedas nežymiai paspartina ir aliuminatų hidrataciją. Antrojo maksimumo peties intensyvumas gryno portlandcemenčio bandinyje 7% didesnis nei bandinyje su 25% priedo.

Nors susintetintas priedas daro nedidelę įtaką antrojo egzoterminio maksimumo pasiekimo trukmei, aiškiai matome, kad bandiniuose su priedu šių efektų pabaiga fiksuojama greičiau: po 25 val. bandinyje su 25% priedo ir po 35 val. bandinyje be priedo.

Iš bandinių hidratacijos metu išsiskyrusios šilumos kiekio kreivių (žr. 8 pav.) matome, kad po 48 val. hidratacijos išsiskyrė labai panašūs šilumos kiekiai. Didžiausias išsiskyręs šilumos kiekis, fiksuojamas gryno portlandcemenčio bandinyje – 262 J/g, o mažiausias šilumos kiekis, bandinyje su 25% priedo – 233 J/g. Išanalizavus grafiką, pastebime, kad didėjant pucolaninio priedo kiekiui bandinyje, išsiskiriančios šilumos kiekis mažėja. Taip yra todėl, kad bandiniuose didėja biokuro lakiųjų pelenų kiekis, kuris mažina išsiskiriančios šilumos kiekį hidratacijos metu. Labiausiai tikėtina, dėl praskiedimo efekto.

Apibendrinus gautus mikrokalorimetrijos rezultatus, galime teigti, kad minėtas priedas neženkliai mažina išsiskyrusios šilumos kiekį, todėl buvo ištirta minėto priedo įtaką bandinių mechaninėms savybėms.



9 pav. 7 – 90 parų hidratuotų portlandcemenčio ir bandinių su priedu stipris gniuždant

Atlikus bandinių stiprio gniuždant tyrimus, pastebėta, kad bandiniai su priedu nepasiekė tokio paties stiprio gniuždant, kaip bandiniai be priedo po visų kietinimo trukmių. Po 7 parų hidratacijos, gryno portlandcemenčio stipris gniuždant – 65,29 MPa, bandinio su 5% priedo stipris gniuždant – 63,00 MPa (96,49% gryno portlandcemenčio stiprio). Mažiausias stipris gniuždant užfiksuotas bandinyje su 25% pucolaninio priedo – 42,80 MPa (34,45% mažesnis už gryno portlandcemenčio).

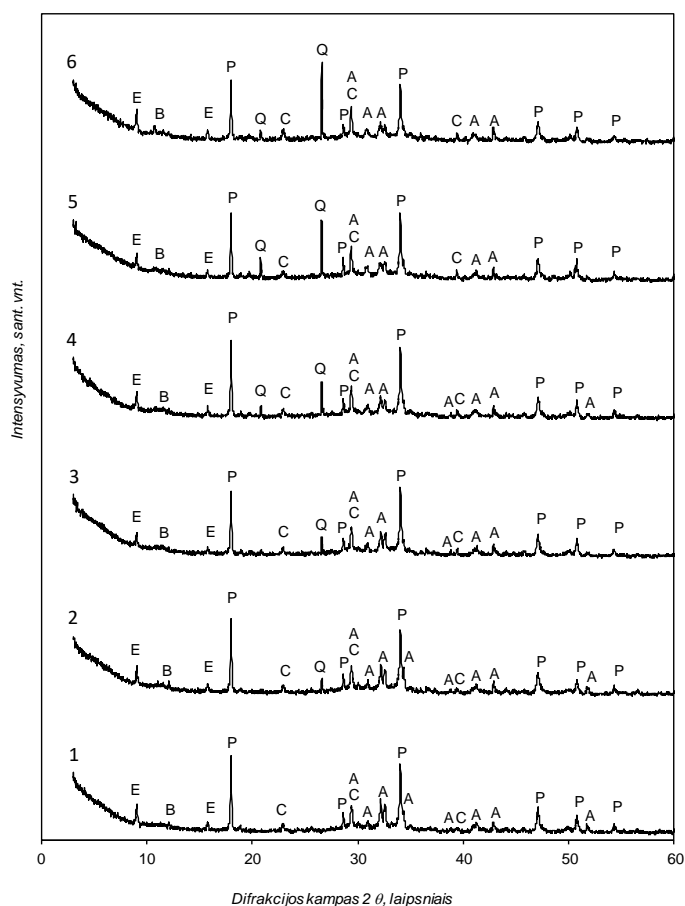
Po 28 parų hidratacijos, rezultatai išlieka panašūs: didžiausiu stipriu pasižymi gryno portlandcemenčio bandiniai – 83,87 MPa; bandinys su 5% priedo pasiekė 93,24% kontrolinio bandinio stiprio vertės (78,20 MPa). Mažiausias stipris fiksuojamas bandinyje su 25% priedo – 58,83MPa (70,15% gryno portlandcemenčio stiprio gniuždant vertės). Svarbu paminėti, kad stiprio gniuždant vertės labiausiai išaugo taip pat šių bandinių: CEM I – 18,58MPa, CEM + 5% priedo – 15,20MPa, CEM + 25% priedo – 16,03MPa.

Po 90 parų hidratacijos stiprių gniuždant didžiausia stiprio vertė fiksuojama gryno portlandcemenčio bandinyje – 85,00 MPa, antra - fiksuojama bandinyje su 10% priedo – 79,50 MPa (stipris didesnis 0,5 MPa nei bandinio su 5% priedo). Mažiausia stiprio gniuždant vertė po 90 parų (65,00 MPa) bandinyje su 20% priedo (bandinio su 25% priedo stiprio vertė 2 MPa didesnė). Didžiausi stiprio

vertės pokyčiai gniuždant, po 28 parų ir 90 parų, fiksuojami bandiniuose su 10% (10,71 MPa) ir 25% (8,16 MPa) priedo. Didžiausias stiprio gniuždant vertės pokytis identifikuotas bandiniuose su 25% priedo. Nuoseklus stiprio gniuždant vertės augimas gali būti siejamas su prasidėjusia pucolanine reakcija. Gniuždymo vertė po 7 parų ir 90 parų skiriasi 24,20 MPa. Po 90 parų, bandinys su 25% priedo siekė 78,82% gryno portlandcemenčio stiprio vertės.

Pagal gautus rezultatus ir literatūros analizės duomenis, galima tikėtis, kad po < 90 parų hidratacijos, cemento bandinių su 25% priedo stipris augs toliau ir bus didesnis, nei gryno portlandcemenčio [34,35]. Panašūs rezultatai gauti su 10% priedo. Stiprio pokytis nuo 7 iki 28 parų – 5,71 MPa, ir nuo 28 iki 90 parų – 10,71 MPa. Įvykę stiprio pokyčiai vėlesniuose perioduose rodo pucolaninę reakciją. Svarbu pažymėti, kad stipris gniuždant po 7 parų pasiekė 96,62% lyginant su grynu portlandcemenčiu.

Norint įvertinti priedų įtaką cemento bandinių sudėčiai, gauti bandiniai po 7 – 90 parų hidratacijos apibūdinti instrumentinės analizės metodais: RSDA ir DSK-TG.

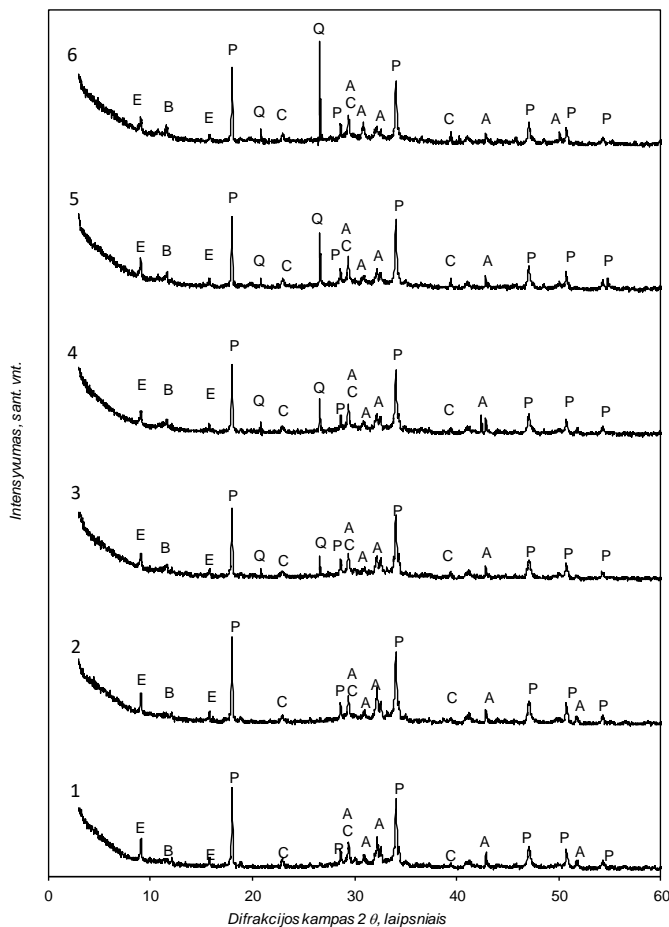


10 pav. Cemento bandinių su skirtingu pucolaninio priedo kiekiu RSDA kreivės po 7 parų hidratacijos: 1 – CEM I, 2 – su 5% priedo, 3 – su 10% priedo, 4 – su 15% priedo, 5 – su 20% priedo, 6 – su 25% priedo.

Žymenys: E – etringitas ($\text{Ca}_6(\text{Al}(\text{OH})_6)_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$), B – braunmileritas ($4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_5$), P – portlanditas ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), C – kalcitas (CaCO_3), A – alitas (C_3S), Q – kvarcas (SiO_2)

Atlikus rentgeno difrakcinę analizę (RSDA) visuose bandiniuose identifikuotos smailės būdingos įprastiniams cemento hidratams. Didžiausio intensyvumo smailės užfiksuotos visuose bandiniuose

yra būdingos portlanditui ($d = 4,930; 2,630; 1,930$ nm). Visuose bandiniuose taip pat identifikuotos nedidelio intensyvumo smailės būdingos etrigitui ($d = 9,800; 5,700$ nm). Dėl vykstančios bandinių karbonizacijos hidratacijos metu, bandiniuose fiksuojamos mažo intensyvumo smailės būdingos CaCO_3 su tarplokštuminiais atstumais $d = 3,860; 3,040; 2,280$ nm. Identifikuojamos mažo intensyvumo smailės būdingos nehidratuotiems portlandcemenčio mineralams braunmileritui ($d = 7,250; 2,644$ nm) ir alitui ($d = 3,025; 2,773; 2,604; 2,181$ nm). 5 – 25% priedo turinčiuose bandiniuose aptiktos didelio intensyvumo kvarco smailės ($d = 4,257; 3,342; 2,457$ nm), nes kvarcas yra viena iš pagrindinių lakiųjų biokuro pelenų sudedamųjų dalių.



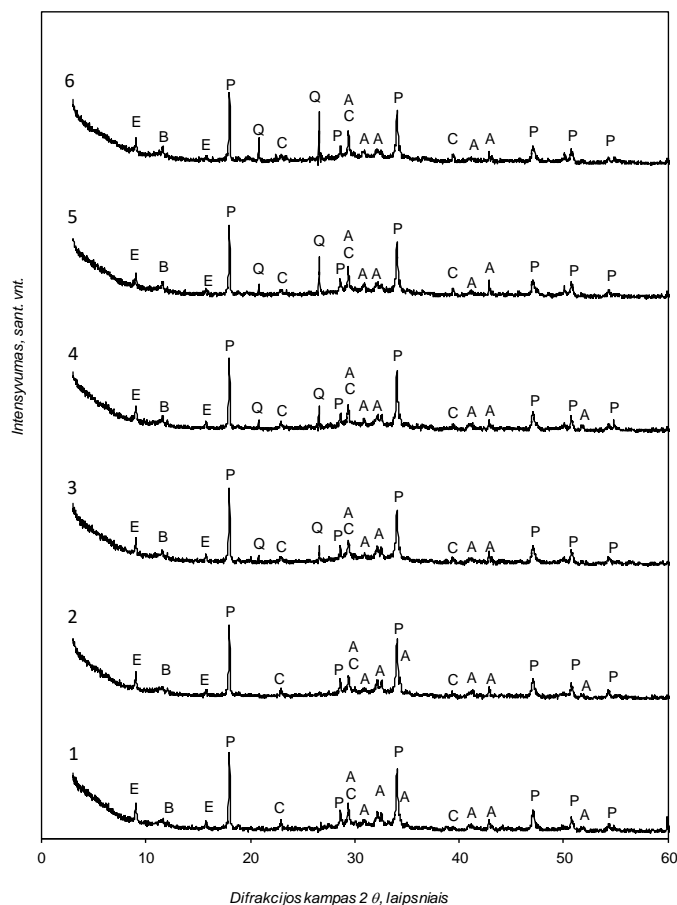
11 pav. Cemento bandinių su skirtingu pucolaninio priedo kiekiu RSDA kreivės po 28 parų hidratacijos: 1 – CEM I, 2 – su 5% priedo, 3 – su 10% priedo, 4 – su 15% priedo, 5 – su 20% priedo, 6 – su 25% priedo.

Žymenys: E – etringitas ($\text{Ca}_6(\text{Al}(\text{OH})_6)_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$), B – braunmileritas ($4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_5$), P – portlanditas ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), C – kalcitas (CaCO_3), A – alitas (C_3S), Q – kvarcas (SiO_2)

Po 28 parų hidratacijos RSDA kreivėse identifikuojami tie patys junginiai kaip ir po 7 parų: portlanditas ($d = 4,930; 2,630; 1,930$ nm), etringitas ($d = 9,800; 5,700$ nm), kalcitas ($d = 3,860; 3,040; 2,280$ nm), braunmileritas ($d = 7,250; 2,644$ nm), alitas ($d = 3,025; 2,773; 2,604; 2,181$ nm) ir kvarcas ($d = 4,257; 3,342; 2,457$ nm).

Pastebima, kad 7 – 28 paras hidratuotų bandinių RSDA kreivėse, C_3S identifikuojančių smailių intensyvumas mažėja didėjant priedo kiekiui dėl praskiedimo efekto.

Palyginus 7 ir 28 paras hidratuotų bandinių RSDA kreives, pastebime, kad bandiniuose didėjant priedo kiekiui, portlanditui būdingų smailių intensyvumas nekinta ar nežymiai sumažėja. Šie užfiksuoti pokyčiai, leidžia daryti prielaidą, kad vyksta pucolaninė reakcija.

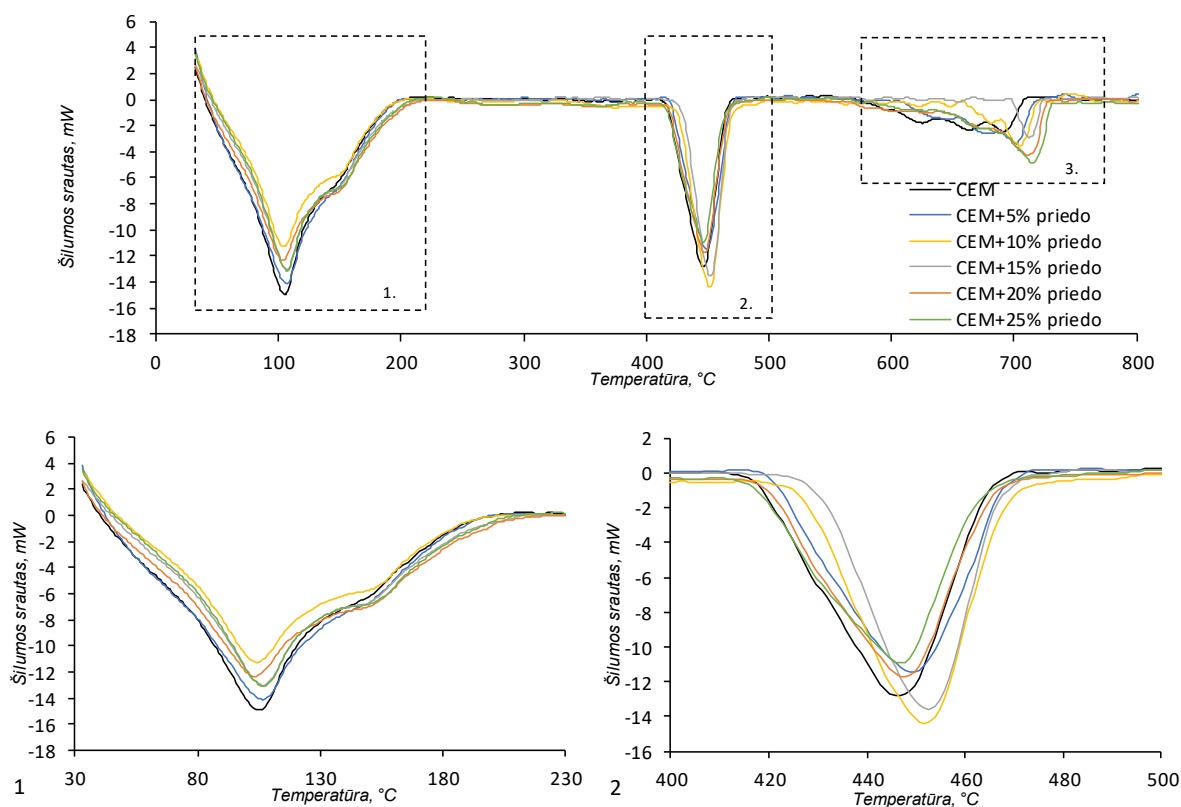


12 pav. Cemento bandinių su skirtingu pucolaninio priedo kiekiu RSDA kreivės po 90 parų hidratacijos: 1 – CEM I, 2 – su 5% priedo, 3 – su 10% priedo, 4 – su 15% priedo, 5 – su 20% priedo, 6 – su 25% priedo. Žymenys: E – etringitas ($\text{Ca}_6(\text{Al}(\text{OH})_6)_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$), B – braunmileritas ($4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_5$), P – portlanditas ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), C – kalcitas (CaCO_3), A – alitas (C_3S), Q – kvarcas (SiO_2)

Po 90 parų hidratacijos RSDA kreivėse nauji junginiai neidentifikuoti, mineralinė sudėtis išlieka tokia pati, kaip ir po 7 – 28 parų hidratacijos (žr. 10 – 11 pav.).

Svarbu atkreipti dėmesį, kad ilgėjant hidratacijos trukmei portlanditui būdingų smailių intensyvumas bandiniuose su priedu nekinta arba nežymiai mažėja. Užfiksuoti pokyčiai leidžia daryti prielaidą, kad vyksta pucolaninė reakcija.

Bandiniuose net ir po 90 parų hidratacijos identifikuojamos mažo intensyvumo smailės būdingos nehidratuotiems portlandcemenčio mineralams braunmileritui ($d = 7,250; 2,644 \text{ nm}$) ir alitui ($d = 3,025; 2,773; 2,604; 2,181 \text{ nm}$). Po 28 – 90 parų hidratacijos, nepriklausomai nuo priedo kiekio bandinyje trikalčio silikato smailių intensyvumas buvo panašus visuose bandiniuose.



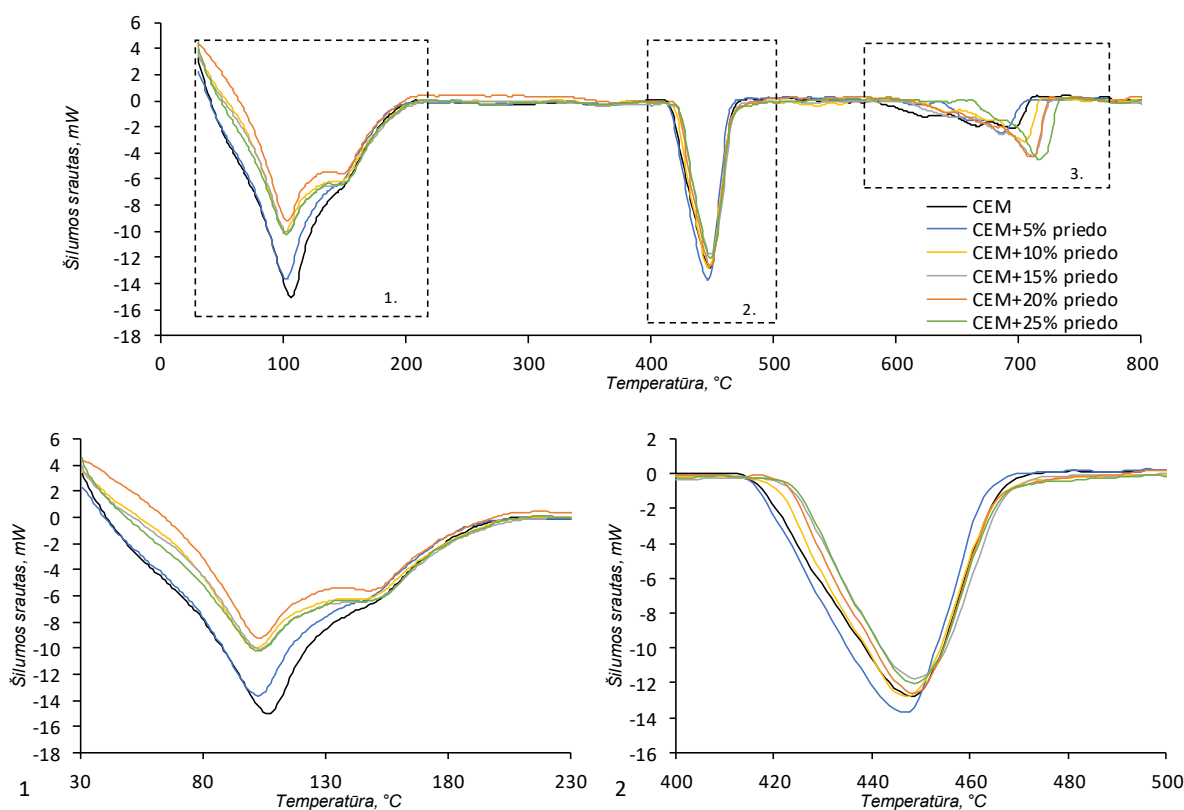
13 pav. 7 paras hidratuotų cemento ir mišinių su skirtingu priedo kiekiu DSK kreivės.
 1. Cemento produktų dehidracija (30 – 230 °C); 2. – Portlandito skilimas (400 – 500 °C);
 3. Karbonatų skilimas (550 – 800 °C)

6 lentelė. 7 paras hidratuotų cemento ir bandinių su priedu termogravimetrinės analizės duomenys

Bandinys	Masės nuostoliai, %	
	30 – 230 °C	400 – 500 °C
CEM	9,28	2,61
CEM+5% priedo	8,22	2,70
CEM+10% priedo	8,62	2,64
CEM+15% priedo	8,45	2,38
CEM+20% priedo	8,30	2,43
CEM+25% priedo	8,69	2,22

Atlikus vienlaikę terminę analizę visų bandinių DSK kreivėse užfiksuoti trys endoterminiai efektai. Pirmasis endoterminis efektas fiksuojamas 30 – 230°C temperatūrų intervale ir turi petį. 101 – 108 °C temperatūrų intervale pasiekiamas pagrindinis maksimumas siejamas su vandens pasišalinimu iš susidariusių įvairios sudėties kalcio hidrosilikatų. Temperatūrų intervale tarp 141 – 152 °C fiksuojamas peties maksimumas susijęs su etringito skilimu. Antrasis endoterminis maksimumas pastebimas 400 – 500 °C intervale, ($T_{max.} = 445 – 452$ °C) ir būdingas portlandito skilimui. Trečiasis endoterminis efektas fiksuojamas nuo 600 iki 730 °C yra susijęs su karbonatų ($CaCO_3$) skilimu [48, 49].

Išanalizavus 7 paras hidratuotų bandinių DSK – TG, pastebime, kad didžiausi masės nuostoliai susiję su cemento junginių dehidracija fiksuojami gryno portlandcemenčio bandiniuose, mažiausi – bandinyje su 5% priedo. Bandiniuose su 10 – 15% priedo užfiksuoti didesni masės nuostoliai, nei gryno portlandcemenčio bandiniuose, susiję su portlandito skilimu.



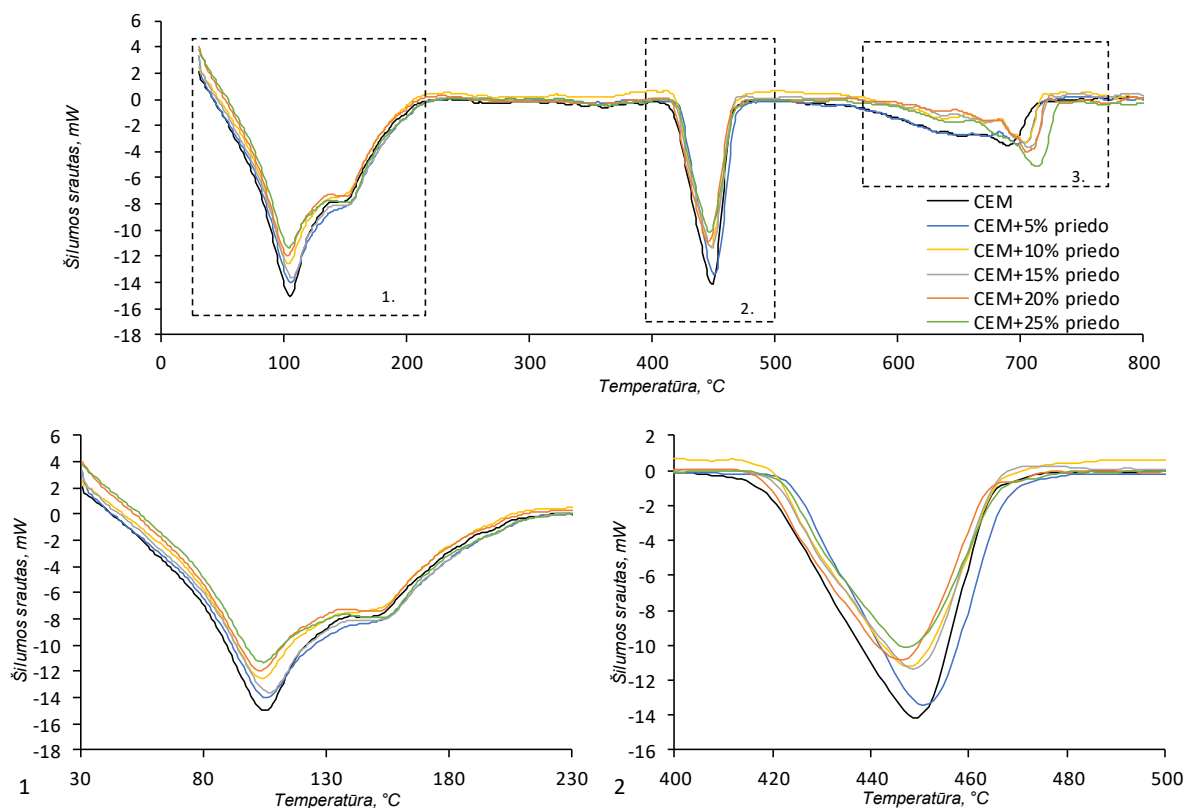
14 pav. 28 paras hidratuotų cemento ir mišinių su skirtingu priedo kiekiu DSK kreivės.
 1. Cemento produktų dehidracija (30 – 230 °C); 2. – Portlandito skilimas (400 – 500 °C);
 3. Karbonatų skilimas (550 – 800 °C)

7 lentelė. 28 paras hidratuotų cemento ir bandinių su priedu termogravimetrinės analizės duomenys

Bandinys	Masės nuostoliai, %	
	30 – 230 °C	400 – 500 °C
CEM	8,91	2,85
CEM+5% priedo	9,37	2,95
CEM+10% priedo	9,62	2,61
CEM+15% priedo	7,98	2,42
CEM+20% priedo	9,19	2,40
CEM+25% priedo	8,92	2,43

Po 28 parų atlikus VTA identifikuoti trys identiškai endoterminiai efektai, kaip ir po 7 parų (žr. 14 pav.).

Išanalizavus 28 paras hidratuotų bandinių DSK – TG, pastebime, kad masės nuostoliai susiję su pirmuoju endoterminiu efektu (cemento mineralų dehidratacija) bandiniuose su priedu išaugo iki 14%. Gauti rezultatai parodo, kad po 28 parų hidratacijos susintetintas priedas spartina portlandcemenčio hidrataciją. Masės nuostoliai susiję su portlandito skilimu gryno portlandcemenčio bandinyje išaugo nuo 2,61% iki 2,85%, o bandiniuose su priedu nepakito ar nežymiai sumažėjo. Šie rezultatai patvirtina RSDA kreivėse fiksuojamus portlanditui būdingų smailių pokyčius ir yra susiję su prasidedančia pucolanine reakcija.



15 pav. 90 parų hidratuotų cemento ir mišinių su skirtingu priedo kiekiu DSK kreivės
1. Cemento produktų dehidratacija (30 – 230 °C); 2. – Portlandito skilimas (400 – 500 °C);
3. Karbonatų skilimas (550 – 800 °C)

8 lentelė. 90 parų hidratuotų cemento ir bandinių su priedu termogravimetrinės analizės duomenys

Bandinys	Masės nuostoliai, %	
	30 – 230 °C	400 – 500 °C
CEM	11,28	3,09
CEM+5% priedo	9,45	2,77
CEM+10% priedo	10,09	2,62
CEM+15% priedo	10,24	2,62
CEM+20% priedo	10,63	2,59
CEM+25% priedo	9,22	2,34

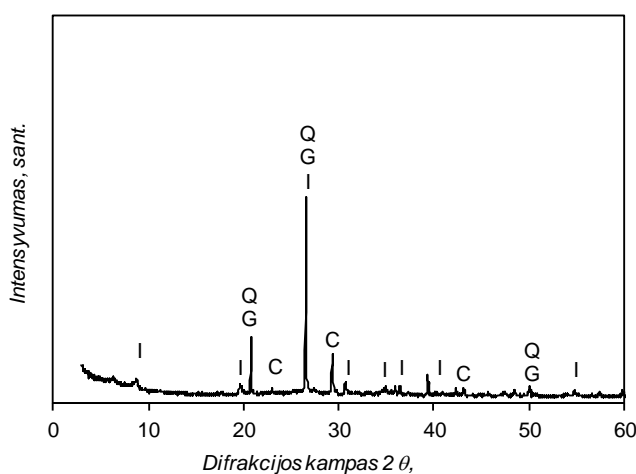
Po 90 parų hidratacijos visi fiksuojami endoterminiai efektai išlieka tie patys (žr. 13 – 14 pav.)

Išanalizavus DSK kreives (žr. 13 - 15 pav.) ir įvertinus termogravimetrinės analizės duomenis (žr. 6– 8 lentelė), pastebime, kad didžiausi šilumos srauto ir masės nuostoliai, 30 – 230 °C intervale, patiriami bandinyje be priedo. Didėjant priedo kiekiui pirmojo endoterminio efekto maksimumai mažėja, nepriklausomai nuo hidratacijos trukmės. Tiesioginės koreliacijos tarp priedo kiekio įtakos pirmojo terminio efekto peties maksimumui, nėra. 400 – 500 °C temperatūrų intervale fiksuojami termogravimetrinės analizės duomenys patvirtina, kad bandiniuose su biokuro lakiisiais pelenais vyksta pucolaninė reakcija. Po 90 parų masės nuostoliai, susiję su portlandito skilimu, bandiniuose su priedu, buvo didesni nei po 7 ar 28 parų hidratacijos [47]. Gauti termogravimetrinės analizės duomenys sutampa su RSDA užfiksuotais smailių intensyvumo pokyčiais ir augančiu bandinių stipriu gniuždant.

2.2.4. Pucolaninio priedo sintezė su didesniu (40%) biokuro lakiųjų pelenų kiekiu ir jo savybės

Įvertinus literatūros duomenis ir žinant, kad biokuro lakiųjų pelenų pucolaninis poveikis didėja ilgėjant hidratacijos trukmei [34], nuspręsta 5% CEM I pakeisti priedu sudarytu iš 60% Akmenės Šaltiškių karjero molio ir 40% medienos biokuro lakiųjų pelenų. Naudotas priedas pasižymėjo pucolaninio aktyvumo verte – 75,58 mg CaO/g. Tyrimas vykdytas bandinį hidratuojant 28 paras su portlandcemenčio, turinčio 5% priedo bandiniais.

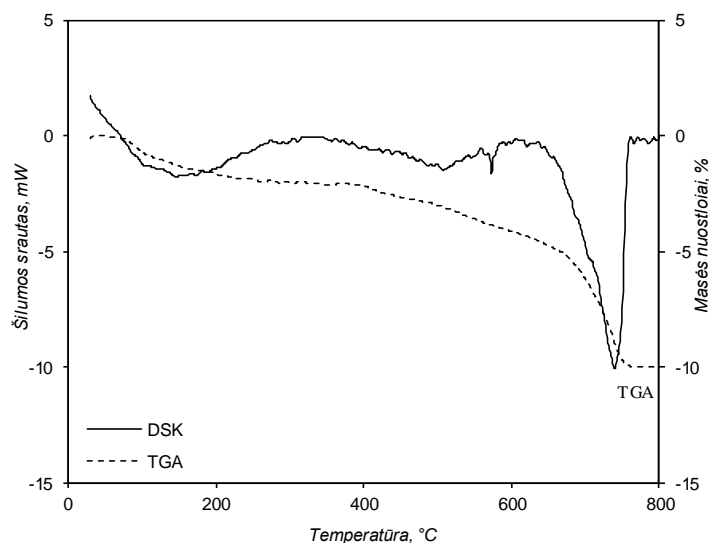
Prieš naudojant pucolaninį priedą sudarytą iš 60% ilitinio molio ir 40% biokuro lakiųjų pelenų atlikta jo RSDA, VTA, nustatytas $S_{pav.}$, tankis, dalelių pasiskirstymas.



16 pav. Pucolaninio priedo sudaryto iš 60% žerutinio molio ir 40% medienos biokuro lakiųjų pelenų išdegtos 500 °C rentgeno RSDA. Žymenys: Q – kvarcas (SiO_2), C – kalcitas (CaCO_3), G – gismondinas ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), I – ilitas ($\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{AlO}_{10})(\text{OH})_2$)

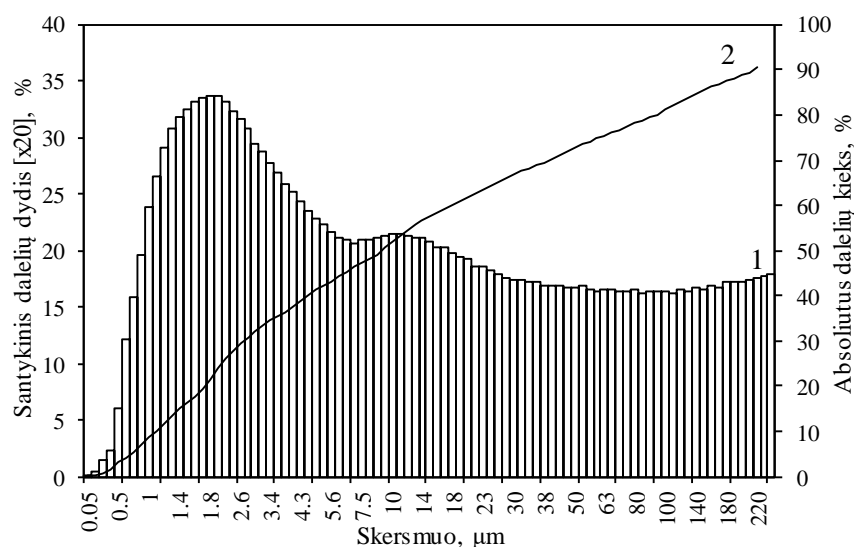
Atlikus susintetinto pucolaninio priedo, sudaryto iš 60% ilitinio molio ir 40% medienos biokuro lakiųjų pelenų, rentgeno spinduliuotės difrakcinę analizę, identifikuoti tie patys mineralai, kaip ir priede su 20% lakiųjų biokuro pelenų (žr. 4 pav.). Identifikuoti mineralai: kvarcas ($d = 4,262; 3,349; 1,821$ nm), gismondinas ($d = 4,270; 3,340; 1,819$ nm), kalcitas ($d = 3,036; 2,285; 1,876$ nm) ir ilitas ($d = 5,030; 3,350; 2,140$ nm). Lyginant susintetintų priedų RSDA kreives pastebime, kad smailės užfiksuotos ties 26,57 2θ intensyvumas sumažėjo priede esant didesniai biokuro pelenų kiekiui.

Smailės intensyvumo pokytis gali būti siejamas su sumažėjusiu molio kiekiu ir kartu su molyje identifikuojamų mineralų kiekio sumažėjimu.



17 pav. 60% žėrutinio molio ir 40% medienos biokuro lakiųjų pelenų TGA ir DSK kreivės

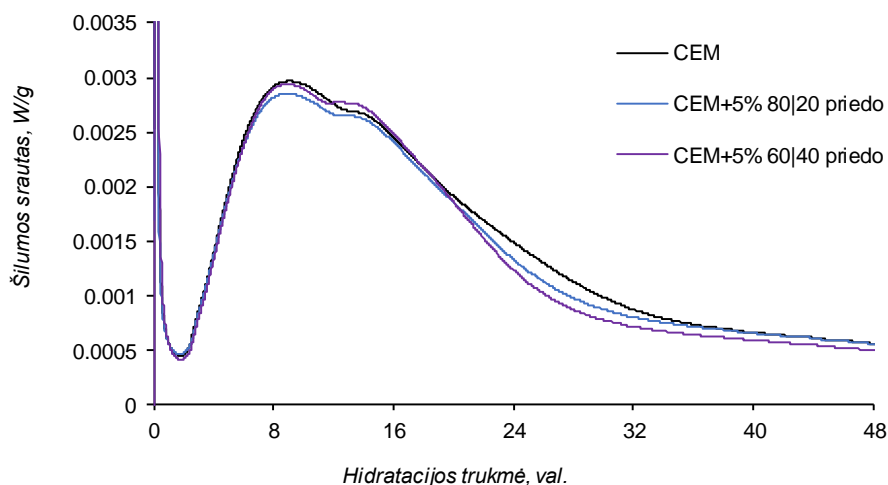
Atlikus priedo sudaryto iš 60% žėrutinio molio ir 40% biokuro lakiųjų pelenų viena laikę terminę analizę (VTA) identifikuoti keturi endoterminiai (145 °C, 510 °C, 573 °C, 740 °C) efektai. Pirmasis endoterminis efektas (145 °C) susijęs su sorbcinio vandens pašalinimu iš žėrutinio molio [30]. Antrasis endoterminis efektas (510 °C) susijęs su dehidroksilinimo reakcijos pradžia molyje, kurio metu nuostoliai termogravimetrinės analizės kreivėje (TGA) – 5,39% [30]. Trečiasis terminis efektas (573 °C) susijęs su β kvarco transformacija į α kvarcą [59]. Ketvirtasis endoterminis efektas (740 °C) ir nedidelis masės nuostolis (0,13%) būdingas ilito mineralų destrukcijai. Bendras masės nuostolis 30 – 800 °C temperatūrų intervale – 10,24%. Visi užfiksuoti terminiai efektai susiję su ilitiniame molyje vykstančiais virsmis [30]. Identiški endoterminiai efektai užfiksuoti priede sudarytame iš 80% žėrutinio molio, 20% lakiųjų biokuro pelenų (žr. 5 pav.).



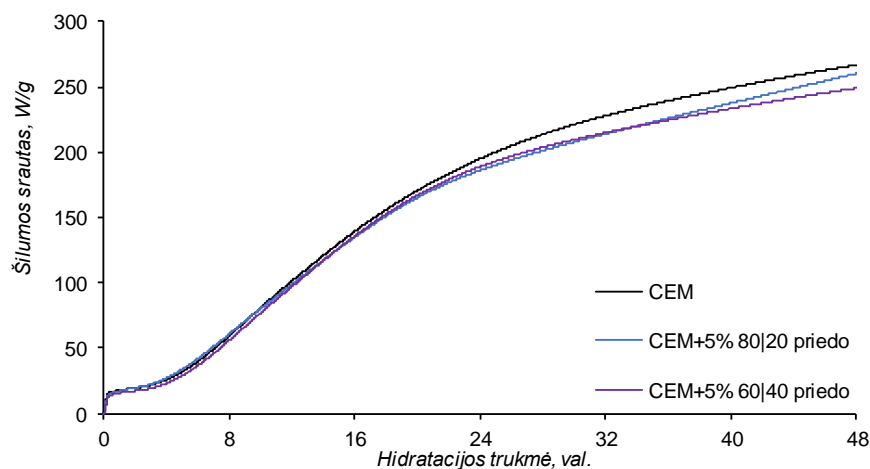
18 pav. Granulimetrinė pucolaninio priedo sudaryto iš 80% žėrutinio molio ir 20% medienos biokuro lakiųjų pelenų sudėtis. 1 – santykinis dalelių dydis [$\times 20$], 2 – absoliutusis dalelių kiekis

Susintetinus pucolaninį priedą 500 °C ir jį sumalus vibraciniu malūnu (900 aps/min 1 min) atlikta jo granulometrinė analizė. Gauti rezultatai parodė, kad 90% dalelių yra mažesni nei 232,13µm. Dalelės kurių skersmuo ≤9,58µm, sudaro 50%. Smulkiausias dalėlės sudaro 10% ir yra mažesnės nei 1,19µm. Dalelės kurios yra mažesnės nei 45µm, sudaro 72% priedo. Taip paruoštas priedas net ir pats nereaguodamas galėtų įtakoti cemento mineralų hidrataciją(dalelių dydis ≤250µm) [33, 41]

He piknometru nustatytas susintetinto ir sumalto pucolaninio priedo tankis: 2740 kg/m³. Savitojo paviršiaus plotas pagal Bleiną: S_{pav.} = 682 m²/kg.



19 pav. Šilumos srauto kreivės su skirtingais pucolaniniais priedais ir jų kiekiais



20 pav. Šilumos kiekio kreivės su skirtingais pucolaniniais priedais ir jų kiekiais

Atlikus portlandcemenčio ir portlandcemenčio su skirtingais pucolaniniais priedais mišinių mikrokalorimetrinę analizę, šilumos srauto kreivėse identifikuojami du egzoterminiai maksimumai.

Pirmasis egzoterminis maksimumas yra susijęs su pirmine portlandcemenčio hidratacija. [8, 9]. Priedas susintetintas iš 60% ilitinio molio ir 40% biokuro lakiųjų pelenų neturėjo didelės įtakos indukciniam periodui, tuo tarpu priedas su mažesniu biokuro pelenų kiekiu indukcinį periodą sutrumpino. Indukcinio periodo trukmės pasikeitimas gali būti siejamas su didesniu hidratacijos kristalizacinių centrų susidarymu iš smulkiadispersių molio mineralų (žr. 19 pav.).

Antrasis egzoterminis efektas susijęs su gilesniuose sluoksniuose esančio alito hidratacija [8, 9]. Šilumos srauto grafike, pastebime, kad gryno portlandcemenčio ir portlandcemenčio su 5% 60|40 pucolaniniu priedu kreivės persidengia.

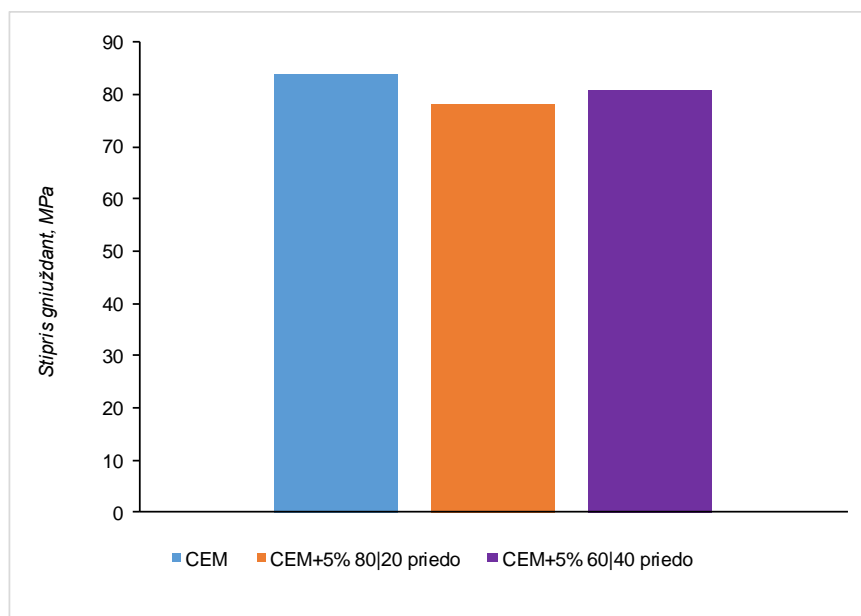
Antrasis egzoterminis maksimumas yra identifikuojamas su petimi (suteikia informacijos apie aliuminatinės fazės hidratacijos pradžią, etringito susidarymą) [8, 9]. Ši smailė bandinyje su 5% pucolaninio priedo, sudaryto iš 60% ilitinio molio ir 40% biokuro lakiųjų pelenų, pasižymi šiek tiek didesniu intensyvumu lyginant su smaile fiksuojama gryno portlandcemenčio bandinyje

Naujai susintetintas priedas daro nedidelę įtaką egzoterminio efekto trukmei. Naudojant 5% 60|40 priedo egzoterminio efekto pabaiga fiksuojama 3 val. anksčiau nei bandinyje be priedo [36].

Iš bandinių hidratacijos metu išsiskyrusios šilumos kiekio kreivių (žr. 19 pav.) matome, kad po 48 val. hidratacijos išsiskyrė labai panašūs šilumos kiekiai. Didžiausias išsiskyręs šilumos kiekis, fiksuojamas gryno portlandcemenčio bandinyje – 262 J/g, o mažiausias šilumos kiekis, bandinyje su 25% priedo – 233 J/g. Bandinyje su 5% 60|40 priedo pasiekiamas šilumos kiekis – 249 J/g. Bandiniuose didėjant biokuro lakiųjų pelenų kiekiui, mažėja hidratacijos metu išsiskiriančios šilumos kiekis [35].

Iš gryno CEM I ir 5% 60|40 pucolaninio priedo suformuoti bandiniai (30×30×30 mm), V/K=0,3. Bandiniai kietinti 24 valandas, esant 100% santykinei drėgmei 20 °C temperatūroje. Išimti iš formų bandiniai sumerkti į 20±2 °C vandens vonią ir palikti hidratuotis 28 paras.

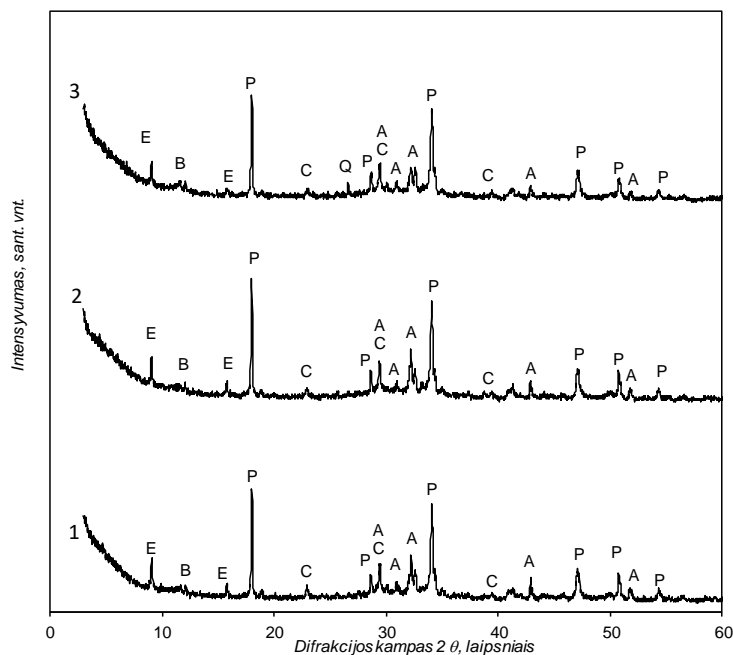
Po 28 parų bandiniai išimami iš vandens, nusausinami ir gniuždomi naudojant ELE Auto Test įrenginį. Bandinių gniuždymo greitis – 2,4 kN/s.



21 pav. 28 paras hidratuotų portlandcemenčio ir bandinių su priedu stipris gniuždamas

Atlikus bandinių stiprio gniuždant tyrimus, pastebėta, kad bandiniai su priedu nepasiekė tokio paties stiprio gniuždant, kaip bandiniai be priedo. Bandinys su 5% priedu sudarytu iš 60% ilitinio molio ir 40% biokuro lakiųjų pelenų pasiekė didžiausią stiprį lyginant su gryno portlandcemenčio bandiniu - 96,30% (80,77 MPa). Gryno portlandcemenčio stipris gniuždant 83,87 MPa. Bandinys su 60|40 pucolaniniu priedu pasižymėjo šiek tiek didesniu stipriu (2,57 MPa), nei bandinys su 5% 80|20 priedo.

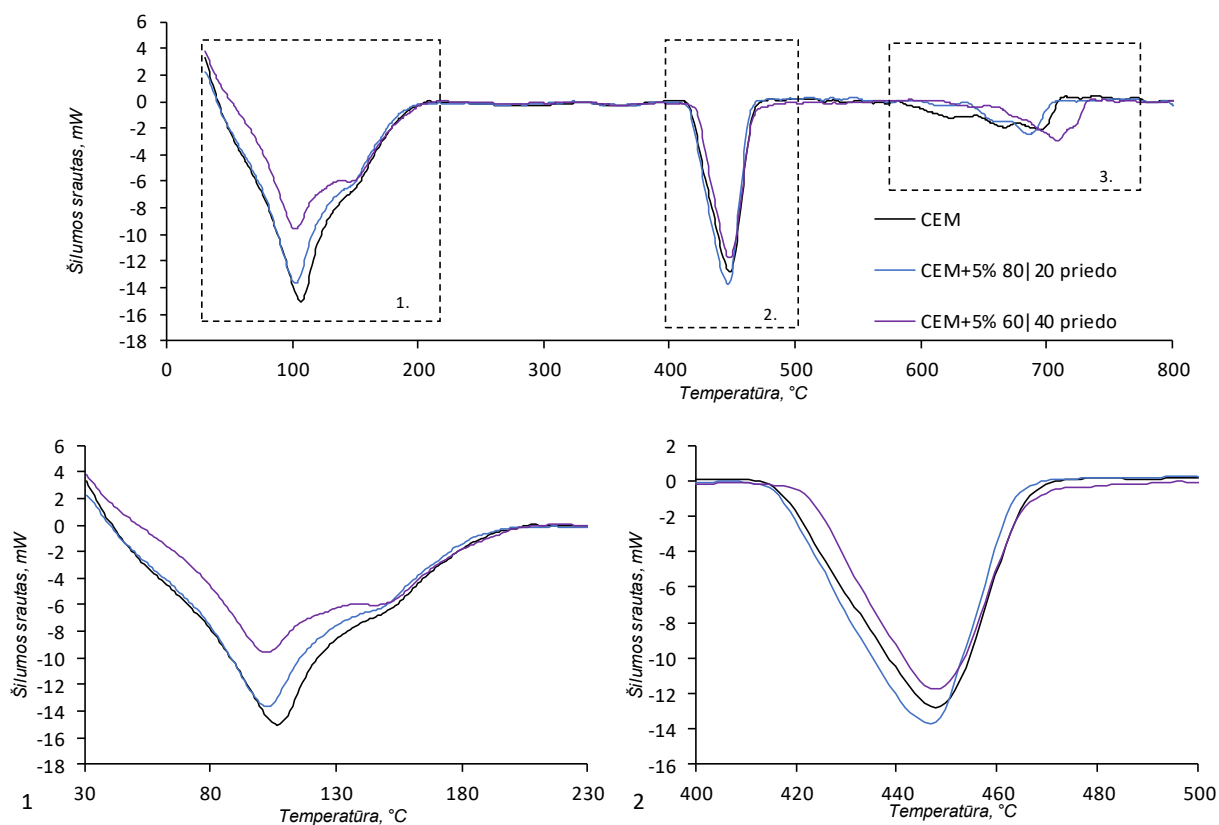
Remiantis literatūros duomenimis galima tikėtis tokių rezultatų, nes lakieji biokuro pelenai, stipriai didina ilgalaikėje perspektyvoje. Tikėtina, kad po 90 parų, bandinių su 5% 60|40 priedo stipris gniuždant bus didesnis nei gryno portlandcemenčio ir didesnis nei naudojant 5% 80|20 priedą [36].



22 pav. Cemento bandinių su skirtingu pucolaninio priedo kiekiu RSDA kreivės po 28 parų hidratacijos:
1 – CEM I, 2 – su 5% 80|20 priedo, 3 – su 5% 60|40 priedo.

Žymenys: E – etringitas ($\text{Ca}_6(\text{Al}(\text{OH})_6)_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$), B – braunmileritas ($4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_5$), P – portlanditas ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), C – kalcitas (CaCO_3), A – alitas (C_3S), Q – kvarcas (SiO_2)

Atlikus 28 paras hidratuotų bandinių rentgeno difrakcinę analizę (RSDA) visuose bandiniuose identifikuotos smailės būdingos įprastiniams cemento hidratams: portlanditui ($d = 4,930; 2,630; 1,930 \text{ nm}$), etringitui ($d = 9,800; 5,700 \text{ nm}$). Rentgenogramose fiksuojamos mažo intensyvumo smailės būdingos CaCO_3 su tarpplokštuminiais atstumais $d = 3,860; 3,040; 2,280 \text{ nm}$. Identifikuojamos mažo intensyvumo smailės būdingos nehidratuotiems portlandcemenčio mineralams braunmileritui ($d = 7,250; 2,644 \text{ nm}$) ir alitui ($d = 3,025; 2,773; 2,604; 2,181 \text{ nm}$). Bandiniuose, kuriuose bendras biokuro lakiųjų pelenų kiekis didesnis (5% 60|40) aptiktos didelio intensyvumo kvarco smailės ($d = 4,257; 3,342; 2,457 \text{ nm}$).



23 pav. 28 paras hidratuotų cemento ir mišinių su skirtingu priedo kiekiu DSK kreivės.

1. Cemento produktų dehidracija (30 – 230 °C); 2. – Portlandito skilimas (400 – 500 °C);
3. Karbonatų skilimas (550 – 800 °C)

Atlikus vienalaikę terminę analizę, DSK kreivėse užfiksuoti trys endoterminiai efektai. Pirmasis endoterminis efektas su petimi (30 – 230°C) siejamas su cemento hidratų dehidracija. Antrasis endoterminis efektas (400 – 500 °C) būdingas portlandito skilimui. Trečiasis endoterminis efektas fiksuojamas nuo 600 iki 730 °C yra susijęs su karbonatų (CaCO_3) skilimu [48, 49].

9 lentelė. 28 paras hidratuotų cemento ir bandinių su priedu termogravimetrinės analizės duomenys

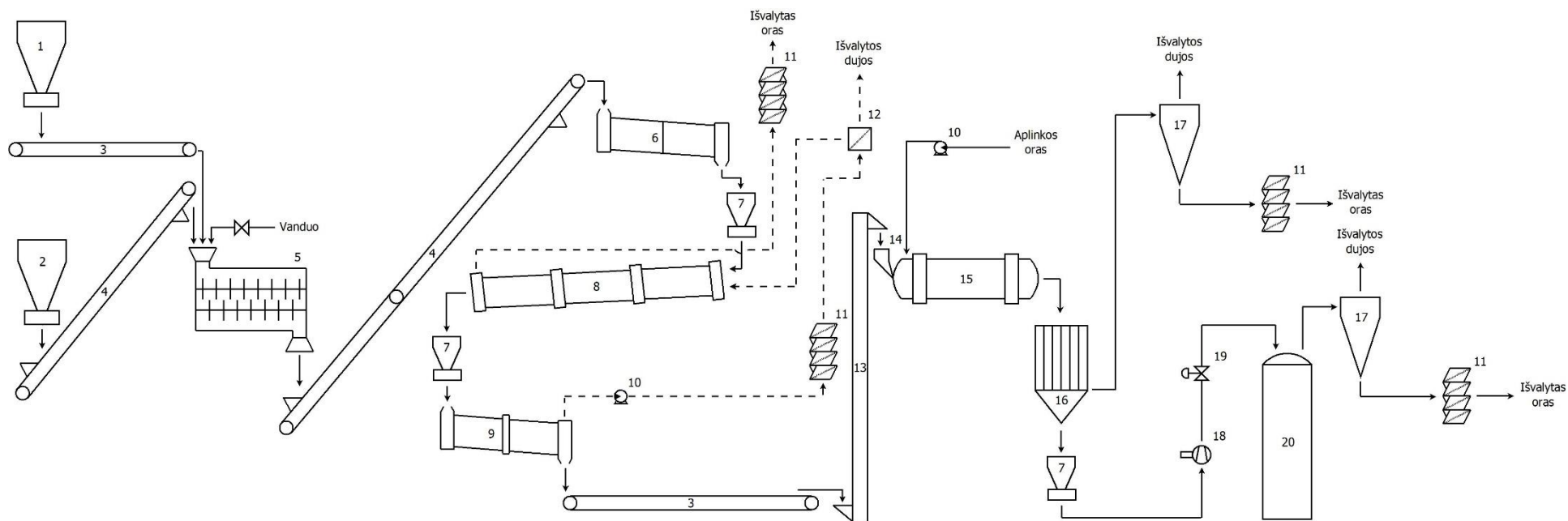
Bandinys	Masės nuostoliai, %	
	30 – 230 °C	400 – 500 °C
CEM	8,91	2,85
CEM+5% 80 20 priedo	9,37	2,95
CEM+5% 60 40 priedo	8,81	2,39

Išanalizavus DSK kreives ir įvertinus termogravimetrinės analizės duomenis (žr. 9 lentelė), pastebime, kad mažiausi šilumos srauto ir masės nuostoliai, 30 – 230 °C intervale, patiriami naudojant 5% 60|40 priedo. 400 – 500°C temperatūrų intervale fiksuojami termogravimetrinės analizės duomenys patvirtina, kad bandinyje su 5% priedo sudaryto iš 60% žėrutinio molio ir 40% biokuro lakiųjų pelenų vyksta pucolaninė reakcija [47]. DSK kreivėse šio bandinio endoterminio efekto smailės intensyvumas ir masės nuostolis – mažiausias.

3. REKOMENDACIJOS (INŽINERINĖ DALIS)

Pucolaninio priedo sintezės parametrai parinkti pagal sąlygas, kurioms esant darbe gauti kompozitai pasižymintys geromis pucolaninėmis savybėmis: granulės formuojamos iš natūralios drėgmės molio ir nesijotų medienos biokuro pelenų, papildomai įmaišius vandens, tiek kad V/K santykis būtų lygus 0,4; granulių džiovinimo temperatūra – 100 °C; degimo temperatūra – 500 °C; degimo trukmė – 1 valanda. Pucolaninio priedo portlandcemenčiui gamybos procesas susideda iš šių etapų: žaliavų sandėliavimo, žaliavų paruošimo, granulių formavimo, jų džiovinimo ir degimo, pagaminto priedo sandėliavimo, išmetamųjų dujų iš sukamosios krosnies valymo. Visos stadijos sudaro nuolatinio veikimo technologinį procesą. Rekomenduojama pucolaninio priedo gamybos principinė technologinė schema pateikta 23 pav.

Žaliavos reikalingos pucolaninio priedo gamybai laikomos bunkeriuose su dozatoriumi (1, 2). Atitinkamais kiekiais žaliavos yra tiekiamos į dvivelinį maišytuvą (5). Biokuro lakieji pelenai į dvivelinį maišytuvą tiekiami juostiniu transporteriu (3), o žėrutinis molis tiekiamas juostiniu transporteriu su kaušais (4). Į dvivelinį maišytuvą patenkančio vandens kiekis reguliuojamas sklende, ruošiama 40% drėgnio tešla. Paruošta molio masė juostiniu transporteriu su kaušais (4) tiekama į granuliatorių (6). Suformuotos granulės patenka į tarpinį bunkerį iš kurio tiekiamos yra tiekiamos į būgninę džiovyklą (8), kurioje yra džiovinamos 100 °C temperatūroje. Iš džiovyklos per tarpinį bunkerį (7) granulės tiekiamos į sukamąją krosnį (9). Sukamojoje krosnyje granulės degamos 500 °C temperatūroje 1 valandą. Išdegtos granulės juostiniu transporteriu (3) ir elevatoriumi (13) tiekiamos į būgninį aušintuvą (15), granulių tiekimo srautas reguliuojamas dozatoriumi (14). Ataušintos granulės tiekiamos į malūną (16). Sumaltas susintetintas pucolaninis priedas patenka į tarpinį bunkerį (7) iš kurio pneumatiniu siurbliu yra tiekiamas į produkto silosą (20) kuriame yra sandėliuojamas.



23 pav. Pucolaninio priedo portlandcemenčiui gamybos technologinė schema. 1 – biokuro pelenų bunkeris su dozatoriumi; 2 – žėrutinio molio bunkeris su dozatoriumi; 3 – juostinis transporteris; 4 – juostinis transpoteris (su kaušais); 5 – dvivelenis maišytuvas; 6 – būgninis granuliatorius; 7 – tarpinis bunkeris; 8 – būgninė džiovykla; 9 – sukamoji krosnis; 10 – ventiliatorius; 11 – rankovinis filtras; 12 – anglies filtras; 13 – elevatorius; 14 – dozatorius; 15 – būgninis aušintuvas; 16 – malūnas; 17 – ciklonas; 18 – pneumatinis siurblys; 19 – pneumatinė sklendė; 20 – produkto silosas

4. DARBUOTOJŲ SAUGA IR SVEIKATA

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

Darbuotojų sveikatai, pavojų gali kelti įvairūs veiksniai. Tiriomojo darbo metu buvo naudojamosi vibraciniu malūnu. Dirbant su prietaisu privalome dėvėti pirštines, norint išvengti nudegimų prisilietus prie įkaitusių malimo kūnų paviršių. Malimo metu malūnas skleidžia didesnę nei 75 dBA triukšmą. Remiantis Lietuvos higienos HN 33-1:2003, laboratorijoje leidžiamas triukšmo lygis – 75 dBA [50], todėl būtina užsidėti ausines. Medžiaga malama iki mikroužpildo smulkumo, todėl dirbant privaloma dėvėti respiratorių ir apsauginius akinius.

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

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

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

- Portlandcementis. Šlapio cemento, šviežio betono ar skiedinio kontaktas su oda gali sukelti dirginimą, dermatitą ar nudegimus. Gali sugadinti produktus pagamintus iš aliuminio ar kitų ne tauriųjų metalų. Patekus į akis netrinti akių, kad būtų išvengta galimų ragenos mechaninių pažeidimų. Išsiimti kontaktinius lęšius. Gerai praskalauti vandeniu, skalauti apie 20 min., kad pašalinti visas dulkeles. Jei įmanoma, naudoti izotoninį vandenį (0,9 % NaCl). Susisieki su profesinės medicinos specialistu ar akių gydytoju. Patekus ant odos sausam cementui, jį nuvalyti ir nuplauti dideliu kiekiu vandens. Patekus šlapiam/drėgnam cementui ant odos, nuplauti dideliu kiekiu vandens. Nusirengti užterštus drabužius, nusiauti apavą, nusiimti akinius ir pan., prieš vėl naudojant šiuos daiktus, gerai juos nuvalyti. Jei atsiranda odos išbėrimų ar nudegimų, kreiptis į specialistą. Įkvėpus nukentėjusį išvesti į gryną orą, kūno padėtis turi būti tokia, kad būtų galima laisvai kvėpuoti. Jei jaučiamas diskomfortas, atsiranda kosulys ar kiti simptomai, būtina kreiptis į gydytoją. Prarijus neskatinėti vėmimo. Jeigu nukentėjusysis yra su sąmone, skalauti burną vandeniu, duoti gerti daug vandens. Nedelsiant kreiptis į gydytoją. Portlandcemenčio pavojaus piktogramos pateikiamos 24 pav.



24 pav. Portlandcemenčio pavojaus piktogramos

Darbo metu, kur įmanoma, vengti klaupimosi į šviežią skiedinį ar betoną. Jei klauptis neabejotinai būtina, reikalinga dėvėti neperšlampamas asmenines apsaugos priemones. Nevalgyti, negerti ir nerūkyti dirbant su cementu, kad jis nepatektų ant odos ar į burną. Prieš pradėdami dirbti su cementu, užsitemkite apsauginį kremą. Iškart po darbo su cementu ar cemento turinčiomis medžiagomis, darbuotojai privalo nusiprausti po dušu arba naudoti odą drėkinančias priemones. Dirbant su portlandcemenčiu būtina nešioti EN 166 standartą atitinkančius apsauginius akinius ir saugotis, kad sausas ar drėgnas cementas nepatektų į akis (žr. 25 pav. 1). Būtina dėvėti nepralaidžias, atsparias dilimui ir šarmams apsaugines pirštines (pvz.: nitrile mirkytas medvilnines pirštines su CE ženklu, žr. 25 pav. 2) su medvilnės pamušalu, batus (žr. 25 pav. 3), dėvėti drabužius ilgomis rankovėmis. Galima naudoti odos apsauginius kremus, kurie apsaugo odą nuo ilgalaikio kontakto su šlapiu cementu. Ypatingai reikėtų žiūrėti, kad šlapio cemento nepatektų į batus. Siekiant išvengti odos problemų, dėvėti pirštines atsižvelgiant į maksimalų dėvėjimosi laiką. Esant tam tikrom aplinkybėm, kaip pvz.: klojant betoną, reikėtų dėvėti neperšlampamas kelnes ar antkelius. Kvėpavimo organų apsaugai, jei nuolat kyla grėsmė pakliūti į aplinką, kurioje didelė dulkių koncentracija, didesnė nei galimo poveikio ribinės vertės, būtina naudoti kvėpavimo takų apsaugines priemones (žr. 25 pav. 4), pritaikytas atitinkamam dulkių lygiui ir atitinkančias EN standartus (EN 149, EN 140, EN 14387, EN 1827 ar kt.).



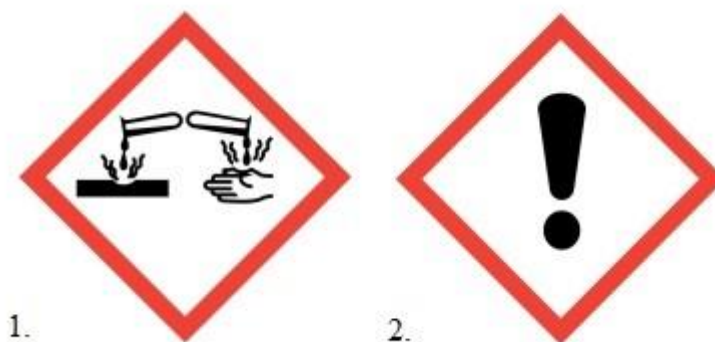
25 pav. Įpareigojamieji ženklai darbui su portlandcemenčiu

- Druskos rūgštis (HCl). Pasižymi dirginančiu poveikiu. Patekus ant odos: Nedelsiant nuvilkti visus užterštus drabužius, odą nuplauti vandeniu/ čiurkšle. Po kontakto su akimis: nuskalaukite dideliu kiekiu vandens. Iškviškite oftalmologą. Išimti kontaktinius lęšius. Prarijus duokite nukentėjusiajam išgerti vandens (daugiausiai dvi stiklines). Jei jaučiatės blogai, kreipkitės į gydytoją. Įkvėpus: išveskite į gryną orą.



26 pav. Druskos rūgšties pavojaus piktograma

- Acetonas. Labai degus skystis, sukelia smarkų akių dirginimą, gali sukelti mieguistumą, galvos skausmą. Patekus ant odos odą nuplauti vandeniu/čiurkšle. Rekomenduojama profilaktinė odos apsauga (kremas/tepalai). Užterštus drabužius nuvilkti. Patekus į akis mažiausiai 10 minučių gausiai skalaukite švairiu vandeniu, laikydami vokus atmerktus. Jei peršti akis, kreipkitės į gydytoją. Prarijus skalaukite burną. Nesukelkite vėmimo. Plaučių pakenkimo pavojus prarijus. Nedelsiant kreiptis į gydytoją. Įkvėpus įleiskite gryno oro. Abejotiniais atvejais arba neišnykstant simptomams kreipkitės medicininės pagalbos/ į gydytoją.



27 pav. Acetono pavojaus piktogramos

- Kalcio karbonatas (CaCO_3). Pagal (EB) Nr. 1272/2008 reglamentą nepavojinga medžiaga. Patekus ant odos nedelsiant nuvilkti visus užterštus drabužius. Odą nuplauti vandeniu/čiurkšle. Po kontakto su akimis nuskalaukite dideliu kiekiu vandens. Išimti kontaktinius lęšius. Prarijus duokite nukentėjusiajam išgerti vandens (daugiausiai dvi stiklines). Jei jaučiatės blogai, kreipkitės į gydytoją. Įkvėpus: išveskite į gryną orą.

Išvados

1. Nustatyta, kad priedas sudarytas iš 80% žėrutinio molio ir 20% medienos biokuro lakiųjų pelenų pasižymi didžiausia pucolaninio aktyvumo verte (88,23 mg CaO/g), kai priedas degamas 500 °C, 1 val.
2. Nustatyta, kad visi bandiniais su priedų po 7, 28 ir 90 parų hidratacijos pasižymėjo mažesniu stipriu gniuždant nei gryno portlandcemenčio bandiniai. Didžiausiu stipriu pasižymėjo bandiniai su 5% priedu: po 7 siekė 63 MPa (96,49 % portlandcemenčio stiprio), po 28 78,20 MPa (93,24 %), o po 90 - 79 MPa (92,94 %).
3. Nustatyta, kad bandiniai su 25% pasižymėjo didžiausiu stiprio didėjimu – nuo 7 iki 90 parų hidratacijos padidėjo 56,54%, tuo tarpu portlandcemenčio tik 30,19%.
4. Nustatyta, kad naudojant 5% pucolaninio priedo sintetinto iš 60% žėrutinio molio ir 40% biokuro lakiųjų pelenų, po 28 parų hidratacijos, buvo pasiekti 3,29 % didesni stiprio gniuždant rezultatai nei sintetintą iš 80% žėrutinio molio ir 20% lakiųjų biokuro pelenų ir siekė 80,77 MPa.
5. Įrodyta, kad bandiniuose su susintetintu priedu vyksta pucolaninė reakcija, kuri didžiausią įtaką bandinių stipruminėms savybėms turi vėlesniame hidratacijos periode (pvz. po 90 parų).

Literatūros sąrašas

1. Martusevičius, M.; Kaminskas, R.; Mituzas, J. A. Rišamųjų medžiagų cheminė technologija. Technologija, 2002.
2. Kičaitė, A.; Mačiulaitis, R. Neorganinių rišamųjų medžiagų ir užpildų tyrimas. Technika, 2001.
3. Leškevičienė, V.; Žvironaitė, J. Silikatinų medžiagų kokybės kontrolė. Vilniaus pedagoginio universiteto leidykla, 2008.
4. Jolicoeur, C.; Simard, M. A. Chemical admixture – cement interactions: phenomenology and physico – chemical concepts. Cement and Concrete Composites 20: 87 – 101, 1998.
5. Janses, D.; Goetz – Neunhoeffler, F.; Lothenbach, B.; Neubauer, J. The early hydration of Ordinary Portland Cement (OPC): An approach comparing measured heat flow with calculated heat flow from QXRD. Cement and Concrete Research 42: 134 – 138, 2012.
6. Arioiz, O. Effects of elevated temperatures on properties of concrete. Fire safety journal 42: 516 – 522, 2007.
7. Londono – Zuluaga, D.; Tobón, J. I.; Aranda, M. A. G.; Santacruz, I.; De la Torre, A. G. Clinkering and hydration of belite – alite – ye’elimitate cement. Cement and Concrete Composites, 2017.
8. Bullard, J. W.; Jennings, H. M.; Livingston, R. A.; Nonat, A.; Scherer, G. W.; Schweitzer, J. S.; Scrivener, K. L.; Thomas, J. J. Mechanisms of cement hydration. Cement and Concrete Research 41: 1208 – 1223, 2011.
9. Taylor, H. W. F. Cement chemistry. Academic press, 1990.
10. Interaktyvu. Žiūrėta: 2019 m. gruodžio 10 d. Prieiga per internetą: <https://www.cement.org/cement-concrete-applications/concrete-materials/chemical-admixtures>
11. Dembovska, L.; Bajare, D.; Pundiene, I.; Vitola, L. Effect of Pozzolanic Additives on the Strength Development of High Performance Concrete. Procedia Engineering, 2016.
12. Setina, J.; Gabrene, A.; Juhnevica, I. Effect of Pozzolanic Additives on Structure and Chemical Durability of Concrete. Procedia Engineering 57: 1005 – 1012, 2013.
13. Kubiliūtė, R. Pucolaninio priedo iš molio ir AlF_3 gamybos atliekos sintezė bei įtaka portlandcemenčio savybėms. Daktaro disertacija, Kaunas, 2014.
14. Müller, Christian Jörg. Pozzolanic activity of natural clay minerals with respect to environmental geotechnics. Doctor dissertation, Zurich, 2005.
15. Šiaučūnas, R. Keraminių medžiagų cheminė technologija. Ktu leidyklas „Technologija“, 2017.
16. Hollanders, S.; Adriaens, R.; Skibsted, J.; Cizer, Ö.; Elsen, J. Pozzolanic reactivity of pure calcinated clays. Applied Clay Science, 2016.
17. Changling, H.; Makovicky, E.; Bjarne, O. Thermal stability and pozzolanic activity of raw and calcinated mixed-layer mica/smectite. Applied Clay Science, 2000.
18. Makó, É.; Frost, R. L.; Kristóf, J.; Horváth, E. The Effect of Quartz Content on the Mechanochemical Activation of Kaolinite. Journal of Colloid and Interface Science, 244(2): 359-364, 2001.
19. Frost, R. L.; Makó, É.; Kristóf, J.; Horváth, E.; Klopogge, J. T. Modification of Kaolinite Surfaces by Mechanochemical Treatment. Langmuir, 17(16): 4731-4738, 2001.
20. Sabir, B.; Wild, S.; Bai, J. Metakaolin and calcinated clays as pozzolans for concrete: a review. Cement and Concrete Composites, 23(6): 441-454, 2001.

21. Pourkhorshidi, A. R.; Najimi, M.; Parhizkar, T.; Jafarpour, F.; Hillemeier, B. Applicability of the standard specifications of ASTM C618 for evaluation of natural pozzolans. *Cement and Concrete Composites*, 32(10): 794–800, 2010.
22. Ptáček, P.; Frajkorová, F.; Šoukal, F.; Opravil, T. Kinetics and mechanism of three stages of thermal transformation of kaolinite to metakaolinite. *Journal of Powder Technology*, 264: 439-445, 2016.
23. Moulin, E.; Blanc, P.; Sorrentino, D. Influence of key cement chemical parameters on the properties of metakaolin blended cements. *Cement and Concrete Composites*, 23(6): 463–469, 2001.
24. Hindar, J.; Holm, J. L.; Lindemann, J.; Lønvik, K. Investigation of some kaoline by simultaneous DTA/TG and thermosonimery. *Thermal Analysis*, 2: 313-318, 1980.
25. Marshdi, Q. S. R. Benefits of using mineral additives, as components of the modern oil-well cement. *Case Studies in Construction Materials*, 8: 455–458, 2018.
26. Pavlíková, M.; Brtrník, T.; Keppert, M.; Černý, R. Effect of metakaolin as partial Portland-cement replacement on properties of high performance mortars. *Cement, Wapno, Beton* 29(3): 113-122, 2009.
27. Li, Z.; Ding, Z. Property improvement of Portland cement by incorporating with metakaolin and slag. *Cement and Concrete Research*, 33(4): 579–584, 2003.
28. Dinakar, P.; Sahoo, P. K.; Sriram, G. Effect of Metakaolin Content on the Properties of High Strength Concrete. *International Journal of Concrete Structures and Materials* 7: 215-223, 2013.
29. Navarro-Blasco, I.; Pérez-Nicolás, M.; Fernández, J. M.; Duran, A.; Sirera, R.; Alvarez, J. I. Assessment of the interaction of polycarboxylate superplasticizers in hydrated lime pastes modified with nanosilica or metakaolin as pozzolanic reactives. *Construction and Building Materials*, 73: 1–12, 2014.
30. He, C.; Makvicky, E.; Osbæck, B. Thermal stability and pozzolanic activity of calcinated illite. *Applied Clay Science* 9: 337-354, 1995.
31. Singh, M.; Siddique, R. Effect of coal bottom ash as partial replacement of sand on properties of concrete. *Resour. Conserv. Recy.* 72: 20-32, 2013
32. Wesche, K. *Fly Ash in Concrete: Properties and Performance*. Taylor and Francis Group, London, 2004.
33. Bapat, J. *Mineral Admixtures in Cement and Concrete*. Taylor and Francis Group, London, 2013.
34. Marinković, S.; Dragaš, J. Fly ash. *Waste and Supplementary Cementitious Materials in Concrete*, 325–360, 2018.
35. American Coal Ash Association. *Fly Ash Facts for Highway Engineers*, Washington DC, 2003.
36. Thomas, M. *Optimizing the Use of Fly Ash in Concrete*. Professor of Civil Engineering, University of New Brunswick, 2007.
37. Lima, A. T.; Ottosen, L. M.; Pedersen, A. J.; Ribeiro, A. B. Characterization of fly ash from bio and municipal waste. *Biomass and Bioenergy*, 32(3): 277–282, 2008.
38. Wang, S.; Miller, A.; Llamazos, E.; Fonseca, F.; Baxter, L. Biomass fly ash in concrete: mixture proportioning and mechanical properties, *Fuel* 87: 365– 371, 2008.
39. Lin, K. L. The influence of municipal solid waste incinerator fly ash slag blended in cement pastes, *Cement and Concrete Research* 35: 979–986, 2005.

40. Sigvardsen, N. M.; Ottosen, L. M. Characterization of coal bio ash from wood pellets and low-alkali coal fly ash and use as partial cement replacement in mortar. *Cement and Concrete Composites*, 2018
41. Herholdt, A. D.; Justesen, C. F. P.; Nepper-Christensen, P.; Nielsen A. *Beton-Bogen*, 1985.
42. Augutis, D.; Nagrockienė, D. Betono su biokuro deginimo pelenų priedu fizikinių ir mechaninių savybių tyrimai ir analizė. *Mokslas – Lietuvos ateitis* 11: 1-5, 2019.
43. Daugėla, A.; Nagrockienė, D.; Zarauskas, L. Biokuro deginimo pelenų poveikis betono savybėms. *Mokslas – Lietuvos ateitis* 7(5): 546-550, 2015.
44. Tang, S. W.; Zhu, H. G.; Li, Z. J.; Chen, E.; Shao, H. Y. Hydration stage identification and phase transformation of calcium sulfoaluminate cement at early age. *Construction and Building Materials*, 75: 11–18, 2015.
45. Skripkūnas, G. Statybinių konglomeratų struktūra ir savybės. *Vitae Litera*, 2007.
46. Velosa, A. L.; Cachim, P. B. Hydraulic-lime based concrete: Strength development using a pozzolanic addition and different curing conditions. *Construction and Building Materials*, 23(5): 2107–2111, 2009.
47. Askarinejad, A.; Pourkhorshidi, A. R.; Parhizkar, T. Evaluation the pozzolanic reactivity of sonochemically fabricated nano natural pozzolan. *Ultrasonics Sonochemistry*, 19(1): 119–124, 2012.
48. Sha, W.; Pereira, G. B. Differential scanning calorimetry study of ordinary Portland cement paste containing metakaolin and theoretical approach of metakaolin activity. *Cement & Concrete Composites* 23: 455-461, 2001.
49. Sha, W.; O'Neill, E. A.; Guo, Z. Differential scanning calorimetry study of ordinary Portland cement. *Cement and Concrete Research* 29: 1487-1489, 1999.
50. Lietuvos higienos norma HN 33-1:2003 „Akustinis triukšmas. Leidžiami gyvenamojoje ir darbo aplinkoje. Matavimo metodikos bendrieji reikalavimai. LR Sveikatos apsaugos ministerija, 2003.
51. Grzeszczyk, S.; Janowska-Renkas, E. The Influence of Small Particle on the Fluidity of Blast Furnace Slag Cement Paste Containing Superplasticizers. *Construction and Building Materials* 26(1): 411–415, 2012.
52. Li, C.; Sun, H., Li, L. A Review: The Comparison Between Alkali-Activated Slag (Si+Ca) and Metakaolin (Si+Al) Cements. *Cement and Concrete Research*, 40(9): 1341–1349, 2010.
53. Wang, P. Z.; Trettin, R.; Rudert, V. Effect of Fineness and Particle Size Distribution of Granulated Blast-Furnace Slag on the Hydraulic Reactivity in Cement Systems. *Advances in Cement Research*, 17 (4): 161–166, 2005.
54. Chen, W.; Brouwers, H. J. H. The Hydration of Slag, part 1: Reaction Models for Alkali Activated Slag. *Journal of Materials Science*, 42 (2): 428–443, 2007.
55. Bellmann, F.; Stark, J. Activation of Blast Furnace Slag by a New Method. *Cement and Concrete Research*, 39 (8): 644–650, 2009.
56. Chen, C.; Habert, G.; Bouzidi, Y.; Jullien, A.; Ventura, A. LCA Allocation Procedure Used as an Indicative Method for Waste Recycling: An Application to Mineral Additions 97 in Concrete. *Resources, Conservation and Recycling*, 54 (12):1231–1240, 2010.
57. Darquennes, A.; Staquet, S.; Delplancke-Ogletree, M. P.; Espion, B. Effect of Autogenous Deformation on the Cracking Risk of Slag Cement Concretes. *Cement and Concrete Composites* 33 (3): 368–379, 2011.

58. Šiaučiūnas, R.; Baltakys, K.; Baltušnikas, A. Silikatinių medžiagų instrumentinė analizė. Vitae Litera, 2007.