



KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS

APLINKOS INŽINERIJOS INSTITUTAS

Vaida Godvišaitė

**NAFTOS PRAMONĖS ATLIEKŲ (CEOLITO) ANTRINIO
PANAUDOJIMO GALIMYBIŲ TYRIMAS CEMENTO PRAMONĖJE**

Magistro darbas

Vadovas

Dr. Inga Gurauskienė

KAUNAS, 2015

KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS

APLINKOS INŽINERIJOS INSTITUTAS

NAFTOS PRAMONĖS ATLIEKŲ (CEOLITO) ANTRINIO PANAUDOJIMO GALIMYBIŲ TYRIMAS CEMENTO PRAMONĖJE

Baigiamasis magistro darbas

Aplinkos vadyba ir švaresnė gamyba

Studijų programa 621H17002

Vadovas

(parašas) Dr. Inga Gurauskienė

(data)

Recenzentas

(parašas) Doc. dr. Irina Kliopova

(data)

Konsultantas

(parašas) Doc. dr. Leonas Jakevičius

(data)

Projektą atliko

(parašas) Vaida Godvišaitė

(data)

KAUNAS, 2015



KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS

Aplinkos inžinerijos institutas

Vaida Godvišaitė

(Studento vardas, pavardė)

Aplinkos vadyba ir švaresnė gamyba, 62IH17002

(Studijų programos pavadinimas, kodas)

Baigiamojo darbo „Naftos pramonės atliekų (ceolito) antrinio panaudojimo galimybių tyrimas cemento pramonėje“

AKADEMINIO SAŽININGUMO DEKLARACIJA

2015 m. gegužės 25 d.

Kaunas

Patvirtinu, kad mano, **Vaidos Godvišaitės**, baigiamasis darbas tema „Naftos pramonės atliekų (ceolito) antrinio panaudojimo galimybių tyrimas cemento pramonėje“ 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)

Godvišaitė, V. Naftos pramonės atliekų (ceolito) antrinio panaudojimo galimybių tyrimas cemento pramonėje. Magistro baigiamasis projektas / vadovas dr. Inga Gurauskienė; Kauno technologijos universitetas, Aplinkos inžinerijos institutas.

Kaunas, 2015. 50 p.

SANTRAUKA

Darbe atliekamas naftos pramonės atliekų (ceolito) antrinio panaudojimo galimybių tyrimas cemento pramonėje. Pagrindinis šio tyrimo tikslas – išanalizuoti naftos produktais užterštos atliekos – ceolito antrinį panaudojimą statybų pramonėje. Pramoninės ekologijos taikymas leidžia naudoti vienos įmonės atliekas kaip kitos įmonės žaliavas, kartu sumažinant įmonės, kurioje susidarė atliekos, investicijas, skirtas jų tvarkymui. Naftos pramonės atliekų (ceolito) antrinis panaudojimas cemento gamyboje gali padėti sutaupyti įprastų cemento žaliavų (klintys, molis ir kt.) ir sumažinti neigiamą poveikį aplinkai.

Darbo objektu pasirinkta naftos katalizinio krekingo metu gauta atlieka – ceolitas ir jo antrinio naudojimo galimybių tyrimas cemento pramonėje. Ceolito fizikines savybes pagerinti ir sumažinti naftos atliekų kiekį ceolitenaudojamas apdirbimas ultragarsu. Nėra atlikta mokslinių tyrimų, su kuriais būtų galima palyginti ceolito valymą ultragarsu. Taip pat nėra duomenų, kokią įtaką daro ceolito paveikto ultragarsu, panaudojimas cementinio akmens stiprumo savybėms, priklausomai nuo naudoto ceolito priedo kiekio. Pagal skirtingą ceolito grynumą ir skirtingą jo kiekį cemento mišinyje gali skirtis ir cemento fizikinės savybės – produkto kokybė gali sumažėti arba gali būti sukurtas naujas produktas su išskirtinėmis savybėmis.

Tiriamąjį darbą metu sukurtas algoritmas, skirtas naftos apdirbimo pramonės atliekos (ceolito) antrinio naudojimo cemento pramonėje vertinimui ir diegimui. Kuriant šį algoritmą, tyrime naudojami skirtingo paruošimo ir skirtingo kiekio ceolito su cementu bandiniai, atliekama rentgeno spektrinė analizė, daromos nuotraukos optiniu mikroskopu, nustatant ceolito sudedamųjų dalelių smulkumą. Tyrimo metu atliekami hidratacijos temperatūros matavimai laiko atžvilgiu, betono bandinių gniuždomojo stiprio matavimai. Vertinant ceolito panaudojimo galimybes, remiamasi švaresnės gamybos koncepcija, atliekama SSGG analizė.

Naftos pramonės atliekas naudojant cemento gamyboje įmonėse sumažinama: įprastų žaliavų apdirbimui reikalingos energijos (kuro) kaštai, žaliavų įsigyjimo kaštai bei emisijos į aplinką. Teigiamas poveikis aplinkai, jog sutaupomi 5 % cemento mišinyje naudojamų žaliavų – neatsinaujinančių gamtos išteklių. Priklausomai nuo to ar ceolitas bus apdirbamas ultragarsu ar ne, išmetimai į aplinkos orą gali būti sutaupomi iki 5 %. Darbo metu sukurtas algoritmas, kuris gali būti pritaikomas įmonėms, užsiimančioms cemento gamyba, leidžiantis gamybos grandinėje integruoti naftos apdirbimo atliekas (ceolitą) savo gamyboje.

Godvišaitė, V. Reuse of Zeolite – from the oil industry to the Cement Production Industry. Master's Thesis / Supervisor dr. Inga Gurauskienė; Kaunas University of Technology, Institute of Environmental Engineering.

Kaunas, 2015. 50 p.

SUMMARY

This research work analyses the oil industry secondary (Zeolite) waste usage possibilities in the cement industry. The main aim of the research is to analyze oil industry's products polluted waste – zeolite – usage as a secondary material in the cement industry. Industrial ecology implementation allows to use one company's waste as another company's raw material. In the same time, the companies that had the waste, reduces the required investment for the waste utilization. Oil industry's waste (Zeolite) secondary usage in the cement manufacturing process can reduce the price of the common raw material (limestone, clay, etc.) and reduce the negative impact to the environment.

The object of the research is a catalyst waste that is received by cracking the oil products – zeolite and his secondary usage research in the cement industry. To improve Zeolite's physical characteristics and to reduce the oil waste quantity in the zeolite ultrasound counterfeiting is used. There was no research found, that could be compared with zeolite cleaning with ultrasound. In addition, there is no data that could indicate how the concrete's strength is affected while using zeolite in the manufacturing process. Different zeolite purity and different quantity in the concrete's mixture can affect the cements physical characteristics – the quality of the product can lower or a new product with different exceptional characteristics can be formed.

During the research an algorithm was conducted that is used to evaluate and implement oil industry waste (zeolite) as a secondary material, in the cement industry. While developing the algorithm, different preparation methods and zeolite quantities with cement samples were used. In addition, the zeolite's particle minuteness was analyzed by using roentgen spectral analysis and optical microscope. Moreover, hydration temperature measurements by time aspect and concrete's compressive strength measurements were conducted. An SWOT analysis WAS were conducted for proper zeolite usage evaluation. During the analysis, clean manufacturing concept was considered.

Oil industry waste usage in companies manufacturing cement decreases: energy's cost that is used for the common raw material processing, raw material cost and emission to the environment. Positive effect to the environment, the common raw material usage is reduced by 5%. These raw materials are nonrenewable natural resources. If zeolite is processed with ultrasound, the emission to the environment air can be reduced to 5%. During the research an algorithm was conducted that can be used by cement manufacturing companies. The implementation of this algorithm allows the companies to integrate oil industry waste (zeolite) in the manufacturing process.

Turinys

ĮVADAS	9
1 NAFTOS PRAMONĖS ATLIEKŲ ANTRINIO PANAUDOJIMO CEMENTO PRAMONĖJE TEORINIAI ASPEKTAI.....	12
1.1 Antrinės medžiagos cemento pramonėje	12
1.2 Antrinių medžiagų panaudojimo privalumai ir būtinybė	13
1.3 Išgaunamos naftos kiekiai ir jos apdirbimas	15
1.3.1 Gamtinės ir sintetinės kilmės ceolitas, jų panaudojimas	16
1.3.2 Ceolitas Y naftos kataliziniame krekinge.....	17
1.3.3 Naftos apdirbimo metu naudoto katalizatoriaus poveikis aplinkai	19
1.4 Užterštų medžiagų, teritorijų valymo būdai.....	20
1.5 Cemento gamyba ir paklausa Lietuvoje bei pasaulyje.....	22
1.5.1 Cemento gamybos poveikis aplinkai.....	24
1.5.2 Gamtinio ir sintetinio ceolito panaudojimas statybos pramonėje.....	25
1.5.3 Naftos pramonės atliekų (ceolito) naudojimas statybos pramonėje	26
1.6 Naftos pramonės atliekų (ceolito) panaudojimo cemento pramonėje teorinių aspektų apibendrinimas.....	27
2 NAFTOS PRAMONĖS ATLIEKŲ (CEOLITO) ANTRINIO PANAUDOJIMO GALIMYBIŲ TYRIMO CEMENTO PRAMONĖJE TYRIMO METODIKA IR NAUDOTA ĮRANGA	28
3 NAFTOS PRAMONĖS ATLIEKŲ (CEOLITO) ANTRINIO PANAUDOJIMO GALIMYBIŲ TYRIMO CEMENTO PRAMONĖJE	32
3.1 Tyrimo objektas ir bandiniai	32
3.2 Bandinių vertinimas	34
3.3 Cemento gamybos poveikio aplinkai vertinimas	40
3.4 Sutaupyto medžiagų įsigyjimo vertė.....	42
3.5 Cemento mišinio su alternatyviomis medžiagomis (ceolitu) gamybos algoritmas.....	43
3.6 AB „Akmenės cemento“ cemento gamyba su ceolitu	45
IŠVADOS.....	49

LITERATŪRA.....	51
PASKELBTOS PUBLIKACIJOS.....	56

Paveikslėlių sąrašas

1 pav. Antrinių medžiagų gavimo būdai	12
2 pav. Išgaunamos naftos kiekiai Lietuvoje [20].....	15
3 pav. Natūralau ceolito kiekiai išgaunami pasaulyje.....	17
4 pav. Katalizatorius atveria alternatyvų reakcijos kelią, sumažindamas reikalingą aktyvacijos energiją [29].....	18
5 pav. Naftos katalizinio krekingo įrenginio schema	19
6 pav. Kolapsas (1) ir kavitacijos procesas (2)	22
7 pav. Didžiausi pasaulio cemento gamintojai 2012 m. [43].....	23
8 pav. Cemento gamybos medžiagų ir energijos balansas, 1000 kg cemento pagaminti	29
9 pav. Įranga gniuždymo bandymams atlikti.....	30
10 pav. Ceolitas.....	32
11 pav. Cemento sudedamosios dalys	32
12 pav. Klinkerio sudedamosios dalys	33
13 pav. Ceolito dalelių mikroskopinė analizė optiniu mikroskopu	34
14 pav. Ultragarsu neapdirbto ceolito ir cemento mišinio hidratacijos temperatūros priklausomybe nuo laiko.....	35
15 pav. Ultragarsu apdirbto ceolito ir cemento mišinio hidratacijos temperatūros priklausomybe nuo laiko.....	36
16 pav. Cemento ir ceolito gniuždymo bandiniai	36
17 pav. Išlakos į aplinkos orą pagaminat 910 tūkst. t. cemento (I variantas)	41
18 pav. Netiesioginis poveikis aplinkai dėl elektros energijos sąnaudų (II varianats)	42
19 pav. Cemento mišinio su alternatyviomis medžiagomis (ceolitu) gamybos algoritmas.....	44
20 pav. „Akmenės cemento“ cemento gamybos su ceolitu žaliavų ir energijos sutaupymai	45

21 pav. „Akmenės cemento“ cemento gamybos su „Mažeikių naftos“ katalizatoriaus atlieka (ceolitu) žaliavų ir energijos sutaupymai	46
22 pav. Žaliavų ir energijos sutaupymai „Akmenės cemente“ naudojant ceolitą.....	47

Lentelių sąrašas

1 lentelė. Tyrimo metodika, naudota įranga	28
2 lentelė. Cemento mišinio bandiniai.....	33
3 lentelė. Ceolito miltelių elementinė sudėtis	35
4 lentelė. Gniuždymo rezultatai po 7 stingimo parų	37
5 lentelė. Gniuždymo rezultatai po 28 stingimo parų	38
6 lentelė. Cemento gamybos poveikio aplinkai vertinimas	40
7 lentelė. Sutaupytų medžiagų įsigijimo vertė	43

ĮVADAS

Atliekų tvarkymas ir susidarymas – viena svarbiausių aplinkosaugos problemų, atsiradusi vos įsikūrus pirmosioms gyvenvietėms ir tapusi labai svarbi šiandieniniame gyvenime. Anksčiau atliekos nekėlė rimtos problemos, nes gyventojų buvo nedaug, o atliekoms šalinti žemės plotų buvo pakankamai. Technikos plėtra gali būti siejama su pramonės revoliucijos pradžia, tačiau tuo pačiu metu iškilo ir pagrindinės atliekų šalinimo problemos. Laikui bėgant atliekos tampa vis vertingesniu ištekliumi, tačiau, nepaisant šių sėkmingų procesų, atliekų tvarkymas vis dar tebėra **problema**.

Aktualumas. Visuomenė yra priversta gerinti atliekų tvarkymą, taikyti prevencines priemones, kad būtų išvengta atliekų kaupimosi, ir ieškoti naujų vietų atliekoms šalinti arba stengtis jas perdirbti, nors atliekų perdirbimo inžinerinės priemonės reikalauja labai didelių kapitalo investicijų. Pramoninės ekologijos taikymas leidžia naudoti vienos įmonės (ar pramonės šakos) atliekas kaip kitos įmonės žaliavas, kartu sumažinant įmonės, kurioje susidarė atliekos, investicijas, skirtas jų tvarkymui. Atliekų antrinis panaudojimas gali sumažinti kitos ar tos pačios įmonės gamyboje naudojamų žaliavų kiekius.

Kiekvienais metais naftos pramonės gamyklose susidaro apie 400 000 tonų įvairių katalizatoriaus atliekų, Lietuvoje – apie 200 tonų. [1] Ceolitai geri absorbentai, dėl šios savybės naudojami sunkiesiems metalams, radionuklidams ir naftos produktams šalinti. [2] Katalizatoriaus atliekos turi pavojingų naftos produktų liekanų (sunkiųjų metalų, anglies), todėl atliekas naudojant kaip žaliavą – kuriant naują produktą ar gaminį – čia gali patekti ir naftos produktai. Nors pavojingų medžiagų koncentracija yra nedidelė, tačiau būtų tikslingiau katalizatoriaus atliekas utilizuoti statybinėse medžiagose, skirtose statybų pramonei (pramoninės paskirties pastatuose).

Naftos pramonės atliekų (ceolito) antrinis panaudojimas cemento gamyboje gali padėti sutaupyti įprastų cemento žaliavų (klintys, molis ir kt.) ir sumažinti neigiamą poveikį aplinkai. Pagal LCA analizę cemento gamybos proceso metu susidaro dideli kiekiai CO₂ emisijų, kurių atsiradimas yra susietas su klinkerio paruošimu. 61 % CO₂ emisijų yra susieta su šlakui paruošti skirtų žaliavų dekarbonizacijos procesu. 36 % CO₂ atsiradimo yra susieta su kuro deginimu. [3]

Atliekant daugelį darbų, siekiant sumažinti aplinkos taršą cemento gamybos metu, buvo diegiamos naujovės klinkerio deginimo krosnyje, taip taupant energiją ir jai reikalingus gamtos išteklius. [4] Tačiau sumažinus įprastų žaliavų kiekį – jas pakeitus kitos pramonės šakos atliekomis – būtų galima sutaupyti ne tik energijos ir jai reikalingų gamtos išteklių, bet ir įprastų cemento mišiniui reikalingų žaliavų, kurios taip pat gaunamos iš gamtos. Gaminant cementą sunaudojama daug natūralių žaliavų. Cemento gamybai yra suvartojama daug žemės žaliavų. Kad būtų pagaminta vienas kilogramas cemento, reikia 1,6 kilogramų žaliavų. [5]

Atliekant medžiagų pakeitimus, svarbu išlaikyti galutinio gaminio kokybę ir technines savybes. Todėl šio darbo tyrime analizuojami įvairūs ceolito integravimo į cemento gamybos procesą scenarijai.

Stengiantis padidinti cemento aktyvumą ir gauti greitai kietėjantį cementinį akmenį, siekiama padidinti jo sudedamojo mišinio smulkumą. [6] Norint padidinti smulkumą ir išvalyti iš ceolito naftos gaminius naudojamas ultragarsas. [7]

Naujumas. Nėra atlikta mokslininkų tyrimų, su kuriais būtų galima palyginti ceolito valymą ultragarsu, taip pat nėra duomenų, kokią įtaką daro ceolito, paveikto ultragarsu, panaudojimas cementinio akmens stiprumui, savybėms priklausomai nuo naudoto ceolito priedo kiekio. Taip pat nėra ceolito naudojimo cemento pramonėje aplinkosauginio, ekonominio vertinimo.

Statybų pramonėje naudojamas cementas ir jo savybės priklauso nuo cemento miltelių smulkumo ir priemaišų. Svarbu, kad iš panaudoto ceolito krekinge būtų pašalintos anglies priemaišos ir padidintas smulkumas, nes tai veikia cemento savybes: sulėtėja cementinių sistemų hidratacija, sumažėja ankstyvasis stipris. [6] Tinkamai apdirbus ir panaudojus naftos katalizinio krekingo metu gautas atliekas, būtų išsprendžiamos dvi **problemos**: dėl atliekų, užterštų naftos produktais, šalinimo ir įprastų cemento žaliavų sutaupymo ir teikiama įvairiapusė nauda: efektyviau naudojama energija bei tausojami gamtos išteklių.

Praktinio pritaikymo galimybės. Gautas produktas (cementas, kurio gamyboje naudojamos antrinės žaliavos) gali tapti vienu iš perspektyvių komponentų, kuriant naujas, pažangias statybines medžiagas, o ir naftos katalizinio krekingo metu gautos atliekos nebūtų kaupiamos bei būtų mažinamas pavojus aplinkai, jei būtų ištirtos ceolito naudojimo galimybės cemento pramonėje.

Daugelis teisės aktų reglamentuoja jau susidariusios aplinkos taršos mažinimą. Manoma, jog išsivysčiusiose šalyse vienam asmeniui sunaudojama 10 kartų daugiau išteklių nei reikia. Taigi pats laikas pramonės įmonėse, tarp jų ir statybų pramonėje, taikyti pramoninę ekologiją – siekti taršos vengimo, diegiant naujas beatliekes, atliekų perdirbimo ir kitas išteklius taupančias technologijas.

Darbo **objektu** pasirinkta naftos katalizinio krekingo metu gauta atlieka – ceolitas ir jo antrinio naudojimo galimybių tyrimas cemento pramonėje. Šis objektas pasirinktas dėl atliekų kenksmingumo aplinkai ir galimybės tinkamai ją paruošus panaudoti statybos pramonėje, vis besiplečiančioje Lietuvoje ir visame pasaulyje.

Darbo tikslas – išanalizuoti naftos produktais užterštos atliekos – ceolito antrinį panaudojimą statybų pramonėje.

Uždaviniai:

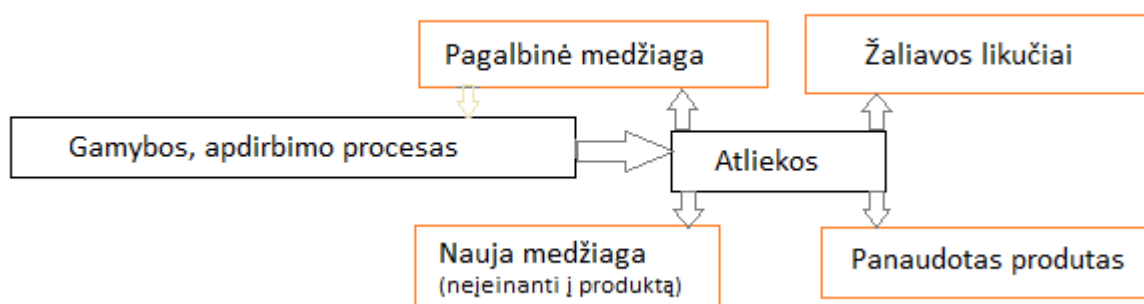
1. Išanalizuoti atliekų kaip antrinių žaliavų panaudojimo situaciją ES ir Lietuvos lygiais;
2. Išanalizuoti naftos apdirbimo metu gautų atliekų – ceolito savybes;
3. Ištirti ceolito kaip naftos pramonės atliekos antrinio panaudojimo galimybes cemento pramonėje;
4. Įvertinti naftos pramonės atliekos – ceolito antrinio naudojimo cemento gamyboje poveikį aplinkai ;

5. Apskaičiuoti žaliavų ir energijos sutaupymus cemento gamyboje pritaikius antrinio ceolito naudojimą;
6. Įvertinti galimybes AB „Akmenės cemento“ naudoti „Mažeikių naftos“ katalizatoriaus atliekas (ceolitą).

1 NAFTOS PRAMONĖS ATLIEKŲ ANTRINIO PANAUDOJIMO CEMENTO PRAMONĖJE TEORINIAI ASPEKTAI

1.1 Antrinės medžiagos cemento pramonėje

Antrinės medžiagos – tai buityje ar komercinėje veikloje panaudotos medžiagos ar jų likučiai. Visuomenė kaip pagrindines išskiria keturias antrinių medžiagų rūšis: popierių, stiklą, plastmasę ir metalą, kuriuos perdirbus gaminami nauji produktai. Yra daug kitų rūšių atliekų, kurios taip pat naudojamos perdirbimui ir kitų produktų gamybai. Antrinės medžiagos – atliekos, kurios gali būti gaunamos ir naudojamos po skirtingų procesų, veiksmų.



1 pav. Antrinių medžiagų gavimo būdai

Žaliavos likučiai (brokai) – atlieka, gauta gamybos metu, kuomet ne visa žaliava buvo panaudota kuriamam produktui. Tokią medžiagą kartais galima gražinti atgal į gamybos procesą arba naudoti kitame gamybos procese ir laikyti tai antrinės medžiagos panaudojimu. Puikus pavyzdys – medienos pramonėje atliktas tyrimas, kurio objektas medžio atliekos – pjuvenos, kurios neturi pelningo panaudojimo ir gali sukelti aplinkai neigiamų veiksnių, jeigu bus disponuojamos netinkamai. [8] Mokslininkas Abdullahi atliko tyrimą apie medienos pelenų panaudojimą maišant su cementu (OPC). Tyrimo metu buvo vertinamas mišinio tankumas, sieto analizė ir specifinė medžio pelenų mišinio su cementu sunkio jėga. Tyrimo rezultatai parodė, jog medžio pelenai yra šiek tiek pozolaniški (angl. *pozzolanic*), vandens paklausa didėja, kai didėja pelenų kiekis, tuomet ilgėja ir mišinio paruošimo laikas. Cemento su medžio pjuvenomis kompresinė jėga didėja ir optimalus mišinio stingimo laikas pasiekiamas kai cementas sumaišytas su 20 % pjuvenų. [9] Taip pat medienos pramonės metu gauta atlieka – pjuvenos kaip antrinė žaliava gali būti panaudojamos biokuro gamyboje. [10]

Nauja medžiaga (neįeinanti į produktą) – gaminant produktą gamybos metu gali būti gaunama nauja medžiaga, kuri į produktą neįeina. Pvz. gaminant ekstrakcinę fosforo rūgštį, kaip atlieka susidaro silicio heksafluorinė rūgštis. Šią rūgštį neutralizuojant aliuminio hidroksidu, gaunamas aliuminio fluoridas ir atliekos (AlF_3). AlF_3 gamybos atlieka – amorfinė, smulkiadispersinė medžiaga, vadinama

silikageliu. Atlikti tyrimai gaminant sintetinį ceolitą, panaudojant AlF_3 atlieką. Tokiu būdu tausojama aplinka utilizuojant atlieką ir panaudojant gautą ceolitą kaip betono bei kitų statybinių medžiagų pakaitalą. Tyrimai parodė, kad iki 30 % cemento galima pakeisti susintetintu ceolitu, žymiai neprarandant betono stiprumo. [11]

Panaudotas produktas (atlieka) - po produkto naudojimo likusi gaminio dalis, kuri vartotojui nėra reikalinga ir jis ją šalina kaip atlieką. Tačiau ir atlieka gali būti panaudojama antrą kartą, kuriant produktą naujam naudojimui. Viena iš populiariausių antrinių žaliavų – plastikas, tiksliau, plastiko pakuotės. Vienas iš pavydžių yra atliktas tyrimas, kaip plastikiniai buteliai buvo naudojami statant pastatus. Plastikiniai buteliai buvo ištirti struktūriškai ir termiškai kaip alternatyva betono blokams. Tyrimai buvo atlikti pripildžius butelius smėlio, prisotinto smėlio arba oro kartu su cemento skiediniu ir buvo gaminamos stabilios mūrinės sienos mažiau laidžios temperatūrai. Antrinės medžiagos panaudojimas padarė įtaką bloko svoriui ir stiprumui. Mūrinių blokų stiprumas su nauja medžiaga smarkiai sumažėjo – iki 670 kN/m^2 palyginus su 3670 kN/m^2 . Tačiau tolimesni tyrimai parodė, jog alternatyvūs blokai, pagaminti plastikinius butelius pripildžius oro, gali būti naudojami statant sienų dalis, kurios nereikalauja didelės jėgos – pertvaras, bet ne atramines arba kampines sienas, kurios naudojamos vienos plokštės stogams. Taip pat oro pripildyti buteliai parodė didesnes termines izoliacines savybes, todėl ši medžiaga gali būti naudojama kaip terminė medžiaga statyboje. [12]

Pagalbinė medžiaga – gamybos procese reikalinga medžiaga, kuri vėliau tampa atlieka. Ceolitas – mineralas, kuris naudojamas cemento pramonėje kartu su įprastomis cemento medžiagomis, darant įtaką cemento savybėms. [13] Šis mineralas kaip katalizatorius naudojamas naftos pramonėje, o po gamybos jis lieka kaip atlieka, kuri taip pat gali būti panaudojama cemento gamyboje, pakeičiant įprastas cemento žaliavas. Atlikti tyrimai parodė, jog cemento mišinyje naudojant net iki 15 % ceolito, cemento savybės išlieka beveik tokios pačios kaip su įprastomis cemento žaliavomis. [14]

1.2 Antrinių medžiagų panaudojimo privalumai ir būtinybė

Žaliavos yra visos pramoninės produkcijos pagrindas. Gamintojams, norint išlikti konkurencingais pasaulinėje rinkoje, itin svarbu gauti žaliavas tokiomis kainomis, kokios yra nusistovėjusios rinkoje, o ne pagal tam tikrus papildomus kriterijus. Europa nuo pat industrinės revoliucijos pradžios yra vienas iš didžiausių pramonės regionų, tačiau turėdama limituotą priėjimą prie žaliavų yra priklausoma nuo kitų regionų.

Europos komisijos teigimu, atliekų prevencija, ekologinis projektavimas, pakartotinis atliekų panaudojimas ir panašios priemonės galėtų padėti ES įmonėms sutaupyti 600 mlrd. EUR grynujų lėšų arba 8 % metinės apyvartos. Pramonė jau pripažįsta, kad verslo požiūriu neabejotinai verta didinti išteklių našumą. Apskaičiuota, kad padidinus išteklių našumą visoje vertės grandinėje medžiagų

sąnaudų poreikis iki 2030 m. sumažėtų 17–24 % ir geriau naudojant išteklius, Europos pramonė turėtų galimybę sutaupyti iš viso 630 mlrd. EUR per metus. Verslo tyrimai, grindžiami gaminio lygmens modeliavimu, atskleidė dideles ES pramonės galimybes žiedinės ekonomikos pagrindu mažinti medžiagų sąnaudas ir potencialą net 3,9 % padidinti ES BVP, plėtojant naujas rinkas, naujus gaminius ir kuriant vertę verslui. Todėl nenuostabu, kad bendrovės nuolat ieško išteklių valdymo gerinimo būdų, tačiau jas stabdo įvairios rinkos kliūtys. [15]

Šiuo metu, antrinių medžiagų panaudojimas laikomas būtinybe. Šiai būtinybei daro įtaką įvairūs įstatymai ir taisyklės. Europos atliekų prevencijos ir perdirbimo strategija – tausesnis išteklių naudojimas. Pagrindinė nauda, kurios tikimasi įgyvendinant šią strategiją:

- daugiau dėmesio bus skiriama poveikiui aplinkai (poveikis mažinamas viso būvio ciklo metu), todėl atliekų politika taps veiksmingesnė ir pareikalaus mažiau sąnaudų;
- sumažės sąnaudų ir kliūčių perdirbant bei panaudojant atliekas;
- sumažės teršalų, susidarantių šalinant atliekas, pvz., sumažės šiltnamio efektą sukeliančių dujų emisijos.

Ilgalaikis ES tikslas – tapti atliekas perdirbančia visuomene, siekiančia vengti atliekų susidarymo ir naudojančia atliekas kaip išteklius. Pagrindinis teisės aktas, padedantis įgyvendinti šį tikslą – Bendroji atliekų direktyva 2008/98/EB. Šia direktyva nustatomos priemonės, skirtos apsaugoti aplinką ir žmonių sveikatą užkertant kelią atliekų susidarymo ir tvarkymo žalingam poveikiui.

Pagrindinis Lietuvos teisės aktas, reglamentuojantis atliekų tvarkymą – Atliekų tvarkymo įstatymas, kuris priimtas 1998 m., šiuo metu galiojanti versija patvirtinta 2013 m. Šis įstatymas perkelia Europos Bendrosios atliekų direktyvos nuostatas. Atliekų tvarkymo prioritetai:

- pagaminti iš susidariusių atliekų gaminius arba antrines žaliavas, tinkančias gaminiams gaminti;
- saugiai šalinti susidariusias atliekas į sąvartynus bei kitas specialiai tam skirtas vietas, kad jos nekeltų pavojaus žmonių sveikatai ir aplinkai. [16]

Taip pat Lietuvoje yra patvirtintos Atliekų tvarkymo taisyklės (2011 m.) – pagrindinis teisės aktas, reglamentuojantis praktinius atliekų tvarkymo aspektus. Pagal Valstybinį atliekų tvarkymo planą 2014-2020 Lietuva yra užsibrėžusi tikslą, jog iki 2020 m. atliekų perdirbimas padidės 20 %.

Žaliavų taupymas. Efektyviai išteklius naudojančios Europos planu nustatoma nuosekli politikos ir veiksmų programa, kaip pereiti prie efektyviai išteklius naudojančios ekonomikos. Plano tikslas – padidinti išteklių produktyvumą, atsieti ekonomikos augimą nuo išteklių naudojimo, pagerinti konkurencingumą ir skatinti tiekimo saugumą. [17] Europos komisija taip pat priėmė naują strategiją, kuria siekiama užtikrinti, kad ES netrūktų žaliavų. Neenergetinės žaliavos yra svarbios technologijoms. Naujosios strategijos tikslas – labiau užtikrinti, kad ES netrūktų žaliavų kuriant

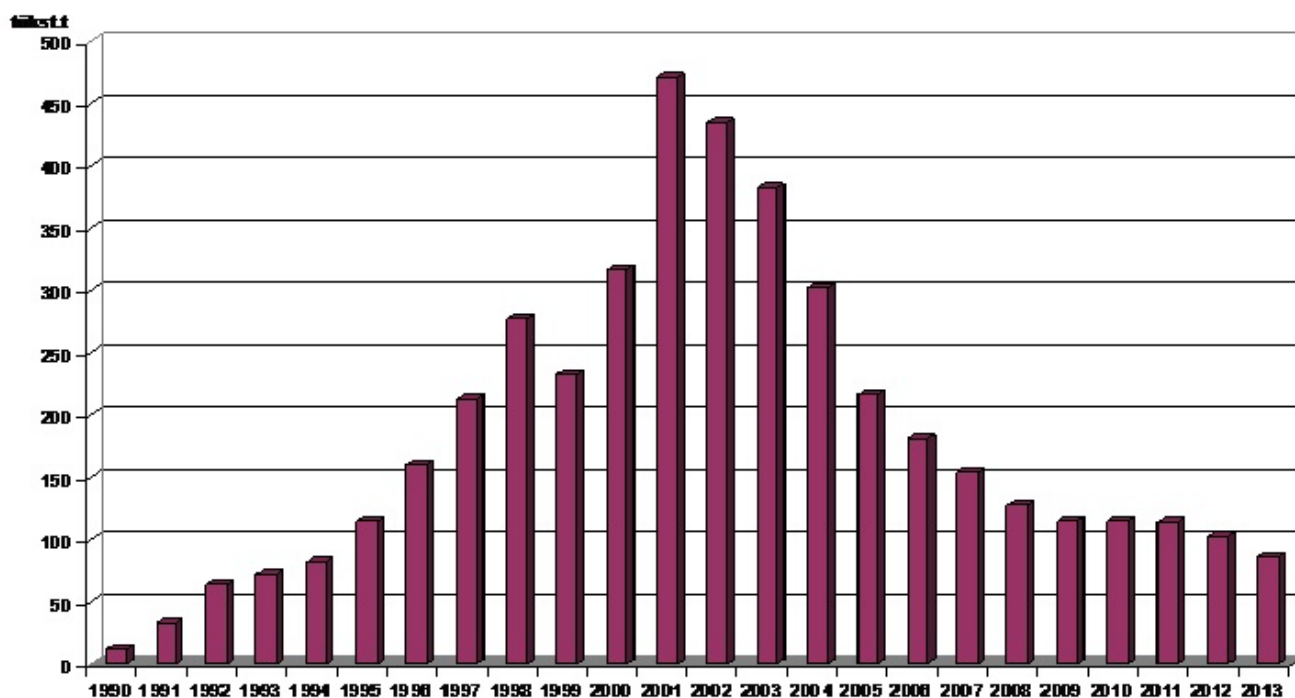
sąžiningą ir darnų jų tiekimą iš tarptautinių rinkų, puoselėjant darnų jų tiekimą Europos Sąjungos valstybėms ir skatinant atliekų perdirbimą. [18]

ES žaliavų iniciatyvos tikslas yra užtikrinti vienodas sąlygas žaliavų importui iš kitų, Europos Sąjungai nepriklausančių šalių, geresnę žaliavų paskirstymą / suvartojimą ES vidaus rinkoje, sumažinti žaliavų vartojimą, skatinant naudoti efektyvesnius metodus ir atliekų perdirbimą, mažinant pirminių žaliavų naudojimą, siekiant išvengti žaliavų deficito.

Nors daugelis efektyviai išteklius naudojančių iniciatyvų yra susijusios su produkcija, reikėtų atkreipti dėmesį ir į vartojimo klausimus. Šiuo metu vykdomi tyrimai dėl „Rikošeto efekto“ – teorijos, kad technologijų ir politikos instrumentai, numatyti aplinkos apsaugos efektyvumui gerinti, gali turėti nepageidaujamą šalutinį didėjančio vartojimo poveikį. [19]

1.3 Išgaunamos naftos kiekiai ir jos apdirbimas

Nafta – Žemės plutoje susidaręs degus aliejaus konsistencijos skystis. Randama nuosėdinės kilmės akytose uolienose, įsisunkusi į smėlį, smiltainį, klintį. Pasaulyje nafta įvardijama kaip vienas svarbiausių gamtinių išteklių, be kurio neįsivaizduojama nei šiuolaikinė pramonė, nei modernizuotas žmonijos gyvenimas. Pasaulyje, kaip ir Lietuvoje, naftos išteklių mažėja. Tai lemia senkantys išžvalgyti naftos telkiniai. Šiandieniniai vertinimai, įrodantys pasaulinės naftos atsargas, siekia 1,2 trilijonų barelių.



2 pav. Išgaunamos naftos kiekiai Lietuvoje [20]

Nuo 1990 m. iki 2013 metų pabaigos Lietuvoje išgauta 4 362,2 tūkst. t naftos.

Per 2013 m. Lietuvoje išgauta 86,07 tūkst. t naftos. Tai 16 % mažiau negu 2012 m., kai buvo išgauta 102,04 tūkst. t naftos. Taip yra dėl to, kad senka naftos išteklių seniau išžvalgytuose telkiniuose, o naujų surasti nesiseka, nors ir investuojama į jos paiešką ir žvalgybą. [20]

Nors pastaraisiais metais naftos gavyba mažėja ir naftos išteklių nėra amžini, naftos pramonė Lietuvoje dar turėtų gyvuoti bent kelis dešimtmečius.

Naftą nuo išgavimo iš telkinių iki naudojimo lydi keli apdirbimo procesai. Vienas iš jų – cheminis naftos apdirbimas. Cheminiai naftos perdirbimo būdai yra skirstomi į terminius ir katalitinius. Terminiais vadinami tokie procesai, kai naftos distiliatai perdirbami aukšta temperatūra ir slėgiu, o katalitiniiais – tokie, kai procesui paspartinti dar naudojami ir katalizatoriai. Procesas, kurio metu naudojami katalizatoriai, vadinamas kataliziniu krekingu.

Katalizinis krekingas – procesas, kurio tikslas didelės virimo temperatūros frakcijas paversti šviesiaisiais naftos produktais, panaudojant didelę temperatūrą, slėgį ir dalyvaujant katalizatoriui. Proceso tikslas – gauti aukštą oktalinį benzina. Šiam procesui yra naudojamas reaktorius su į viršų kylančiu žaliavos padavimu, taip pat ceolitinis katalizatorius.

1.3.1 Gamtinės ir sintetinės kilmės ceolitai, jų panaudojimas

Ceolitai yra labai vertingos, plačiai naudojamos medžiagos. Jie randami gamtoje, bet gali būti susintetinami. Ceolitai, plačiai paplitę gamtoje, (95%) vulkaninės kilmės. Per milijonus metų vulkaninių pelenų sluoksniai buvo veikiami aukštos temperatūros (iki 250-300 °C) ir slėgio (iki kelių tūkstančių atmosferų), tai sudarė sąlygas fiziniams ir cheminiams pokyčiams, kurie sukūrė įvairias ceolito grupes. Gamtiniai ceolitai yra skaidrių, bespalvių kristalų pavidalo ir pagal savo sudėtį gali priklausyti skirtingoms kristalografinėms sistemoms. Tai neatsinaujinantys gamtos išteklių. Gamtoje randamo ceolito plotai gali būti nuo kelių centimetrų iki keleto kilometrų. [21] Ceolitai – kristaliniai hidroaliumosilikatai, kurių sudėtyje yra katijonų iš periodinės lentelės I ar II grupės elementų. Pagal mineralinę skalę (Moso skalę) jų tvirtumas nuo 3 iki 5, tankis 1800 - 2250 kg/m³. Plačiausiai praktikoje naudojami trys sintetinių ceolitų tipai [22]:

A tipas - Na [AlSiO₄] (23) H₂O;

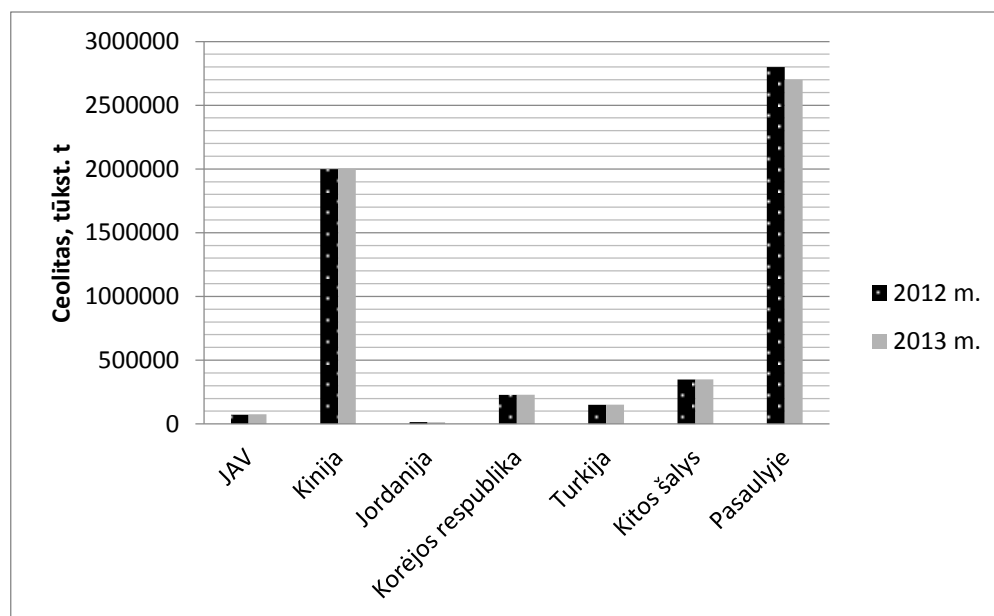
X tipas - Na [AlSi_{1-1,5} O₄₋₅] (34) H₂O;

Y tipas – Na [AlSi_{1,5-3} O₅₋₈] (34) H₂O.

Ceolitai išgaunami visame pasaulyje bei yra naudojami kaip pagrindinė sudedamoji vaistų dalis. Be to, šie mineralai plačiai naudoti pramoniniams tikslams, siekiant išvalyti radioaktyviuoju ceziu bei

stronciu užterštą dirvožemį. Ceolitas naudojami naftos pramonėje kaip katalizatoriai, jie naudojami kaip dirvožemio priedai, mažinantys gyvsidabrio priemaišų kiekį augaluose, taip pat kaip priemonė amoniakui iš geriamojo vandens šalinti. Ceolitas yra galinga natūrali detoksikuojamoji medžiaga, naudota radiacijai šalinti po Černobylio avarijos. [23] Įvairiose pramonės šakose jie naudojami dėl savo jonų kaitų, absorbavimo ir kristalinės sudėties. Dėl puikių adsorbicinių savybių gamtiniai ceolitas naudojami vandens nuotekų valymo įrenginių statyboje. [24]

Natūralaus ceolito pastaraisiais metais pasaulyje buvo išgauta 2 700 000 tonų.



3 pav. Natūralaus ceolito kiekiai išgaunami pasaulyje

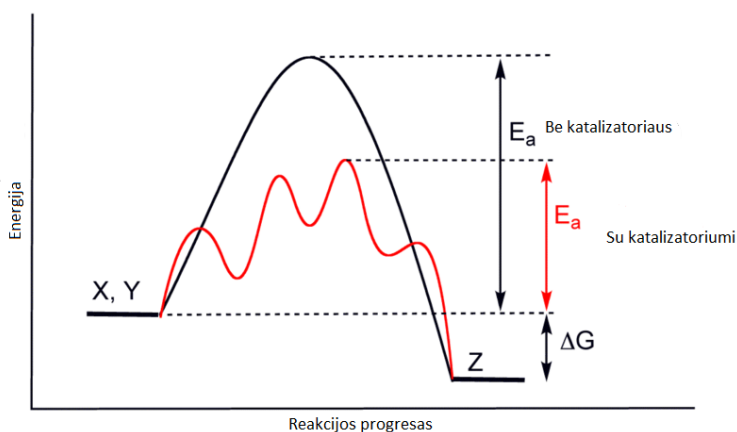
Kaip matome iš grafiko, natūralaus ceolito išgavimo kiekiai pasaulyje mažėja. Lyginant 2012 m. ir 2013 m. išgauto ceolito kiekį, jis sumažėjo 3,6 %. [25]

1.3.2 Ceolitas Y naftos kataliziniame kringe

Ceolitas yra vienas iš katalizatorių, priklausančių vienai iš dviejų katalizatorių rūšių. [26] Dideli kiekiai katalizatorių yra naudojami naftos perdirbimo pramonėje naftos produktams valyti. [27] Ceolitas yra gana dažnas katalizatoriaus tipas. Jo naudojimas sudaro penktadalį pasaulio katalizatorių rinkos. Ceolitas kaip katalizatorius buvo plačiai naudojamas naftos perdirbimo ir naftos chemijos pramonėje, kur susidaro dideli kiekiai katalizatoriaus atliekų. Iš katalizinės reakcijos gali būti gautos dviejų tipų katalizatoriaus atliekos. Vienas iš jų yra vadinamas elektrostatinio nusodintuvo katalizatoriais (EPcat). Kitas tipas vadinamas pusiausvyros katalizatoriumi (ECAT). Šiai katalizatorių

rūšiai priskiriamas ir ceolitas. Šie atliekų katalizatoriai turi būti pakeisti naujais, siekiant išlaikyti katalizinę aktyvumą. [28] Šiuo atveju panaudoti katalizatoriai įprastai išmetami kaip kietoji atlieka.

Krekingas – tai procesas, kurio metu sudėtingos organinės molekulės (paprastai ilgos grandinės angliavandeniliai) yra suskaldomi į trumpesnės grandinės ir paprastesnes molekules nutraukiant viengubus C-C ryšius. Krekingo produktus lemia temperatūra, kurioje vyksta reakcija, ir katalizatoriai. Katalizatorius atveria alternatyvų reakcijos kelią (raudonas), sumažindamas reikalingą aktyvacijos energiją.

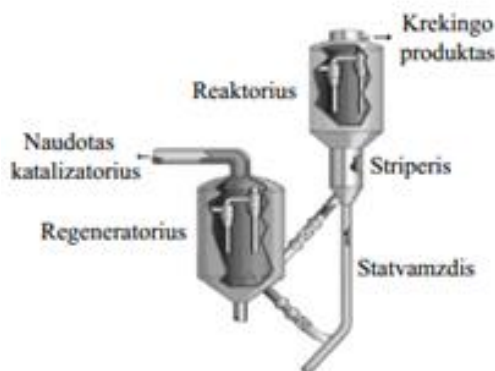


4 pav. Katalizatorius atveria alternatyvų reakcijos kelią, sumažindamas reikalingą aktyvacijos energiją [29]

E_a - reakcijos metu naudojamas energijos kiekis, ΔG – energijos pokytis prasidedant reakcijai ir jai baigiantis.

Katalizatoriaus atliekos skiriasi pagal formą (rutuliukai, strypeliai, vamzdeliai), pagal matmenis (pvz., rutuliukų skersmuo nuo 10 μm iki 40 mm) ir pagal cheminę sudėtį. [30]

Katalizinio krekingo įrenginys (žr. 5 pav.) susideda iš reaktoriaus, striperio ir regeneratoriaus. Naudojama katalizatoriaus medžiaga, kuri skaldo naftos angliavandenilių molekules į mažesnes ir padidina cheminės reakcijos greitį, tačiau ši medžiaga nėra sunaudojama reakcijoje. Katalizinio krekingo metu gaunami šie produktai: aukšto oktominio skaičiaus benzinas, olefinai, izobutenas. Naftos katalizinio krekingo metu ceolito dalelės, pagaunamos elektrostatinio nusodintuvo, yra didžiąja dalimi sudarytos iš Al_2O_3 ir SiO_2 mineralų ir nežymiai užterštos metalais, tarp jų ir sunkiaisiais, tokiais kaip vanadis ir nikelis, jų kiekis yra šimtųjų mg/kg eilės.



5 pav. Naftos katalizinio krekingo įrenginio schema

Ceolitas gali absorbuoti iki 90 % naftos produktų. [24] Naudoto katalizatoriaus sudėtyje gali būti aptinkama ir sieros ar anglies junginių likučių, kurie ne visiškai pašalinomi katalizatoriaus regeneravimo metu. [24]

Naftos pramonėje smarkiai padidėjo kiekis išmetamų kietų atliekų, kurios naudojamos kaip katalizatoriai apdirbimo procese. Naudojimas išaugo siekiant patenkinti augančią rinkos paklausą mažai sieros turinčiam kurui. Po apdirbimo katalizatoriai tampa toksinėmis medžiagomis, taigi, jos yra priskirtos prie pavojingų atliekų. Dėl to perdirbėjai jaučia spaudimą iš aplinkosaugos įstaigų, kad dirbant su šiais katalizatoriais būtų laikomasi visų taikomų apsaugos normų. [31]

1.3.3 Naftos apdirbimo metu naudoto katalizatoriaus poveikis aplinkai

Panaudoti katalizatoriai Aplinkos apsaugos agentūros JAV yra klasifikuojami kaip pavojingos atliekos, kurios kelia pavojų žmogui ir aplinkai. [32] Svarbiausia panaudoto katalizatoriaus pavojinga savybė yra jų toksiškumas. Chemikalai, pavyzdžiui, V, Ni, Mo ir Co, esantys katalizatoriuje, gali būti išplaunami vandens, taip patekti į aplinką ir ją užteršti. Be to, išstakiuose susiformavęs panaudotas katalizatorius, liesdamasis su vandeniu, gali išvaduoti toksiškas dujas. Pavojingas HCN dujose pastebėtas didelis kiekis azoto. [31] Didėjant dėmesiui aplinkos apsaugai, didėja dėmesys ir katalizatorių šalinimui, todėl turi būti imtasi specialių atsargumo priemonių krekinge panaudoto ceolito sandėliavimo, transportavimo ir šalinimo metu. [33] Nafta ir jos produktais užterštas gruntas, dirvožemis, dumblas, vanduo yra pavojingos aplinkai atliekos, kurios daro didelę žalą grunto, dumblo, vandens ekosistemoms.

Ilgą laiką manyta, kad į orą, vandenį ar dirvožemį patenkantys teršalai prasiskiedžia ir jų kenksmingumas sumažėja. Tačiau biologiškai neskaidomi arba sunkiai skaidomi teršalai, kaip antai naftos produktai, sunkieji metalai, su maistu patekę į gyvų organizmus, įsijungia į ekosistemos mitybinį tinklą ir kaupiasi mitybos grandinėse.

Ceolite, kuris buvo naudojamas kaip katalizatorius yra cheminių elementų (Cu, Zn, Fe) kurių kancerogeninis bei mutageninis jų poveikis priklauso nuo koncentracijos ir gali pasireikšti ne iš karto, bet po tam tikro laiko. Mikroelementų stygius ar perteklius dirvožemyje sąlygoja vandens ir augalų cheminę sudėtį. Dėl to žmonėms ir gyvūnams gali atsirasti būdingų ligų, pasireiškiančių medžiagų apykaitos sutrikimais.

Pasaulyje pastaraisiais metais sunkiaisiais metalais itin susidomėta, kadangi, padidėjus jų koncentracijai dirvožemyje, buvo įrodyti gyventojų apsinuodijimo ir net mirties faktai.

1.4 Užterštų medžiagų, teritorijų valymo būdai

Valant užterštas teritorijas pagal teršalų pašalinimo iš užterštos terpės būdą yra skiriami tokie metodai: fizikiniai, cheminiai, biologiniai ir kompleksiniai (galimos ir įvairios paminėtų metodų kombinacijos). Kadangi ceolitas taip kaip ir dirvožemis yra panašios būsenos – jis yra smulkus ir birus bei randamas žemėje, valant naftos produktus iš ceolito, gali būti pritaikyti šie valymo metodais:

- Cheminis;
- Biologinis;
- Fizikinis.

Cheminiai metodai – tai teršiančių medžiagų transformavimas į mažiau pavojingus arba visiškai nepavojingus junginius cheminėmis reakcijomis. Dažniausiai naudojami metodai – tirpalų ekstrakcija ir teršalų konsolidavimas. Atskira cheminių metodų modifikacija yra tada, kai cheminės medžiagos naudojamos palengvinti teršalų atskyrimą nuo kietos terpės. Dažniausiai tam yra naudojamos paviršiaus aktyvios medžiagos. Metodo trūkumas yra tas, kad valoma terpė dažnai užteršiama antriniais junginiais.

Biologiniai metodai – tai teršalų destrukcija arba transformacija įvedant naujus arba aktyvinant natūraliai egzistuojančius mikroorganizmus. Šie metodai naudojami valant santykinai mažai užterštą terpę, kai reikia aukštos kokybės. Reikiamam mikroorganizmų aktyvumui užtikrinti valomoje terpeje būtina palaikyti optimalų deguonies, temperatūros bei mitybinį jos režimą. [34] Aplinkosauginiu požiūriu tinkamiausias yra biologinis valymas – bioremediacijos būdas, be to, jis efektyviausias ir pigiausias. Dabar bioremediacijos technologijos sparčiai tobulinamos. Intensyviai gvildenami metodai, kuriuos taikant iš grunto ir vandens valomi tokie teršalai, kaip policikliniai aromatiniai angliavandeniliai, didelio toksiškumo chlorinti organiniai junginiai – dioksinai.

Fizikiniai metodai – tai teršiančios medžiagos fizinis ištraukimas iš užterštos terpės. Tokie metodai dažniausiai naudojami stipriai užterštų teritorijų valymo pradiniam etape, kai ištraukiami skystos naftos produktai. Vakuuminis metodas naudojamas mažai laidaus grunto valymui. Valant šiuo

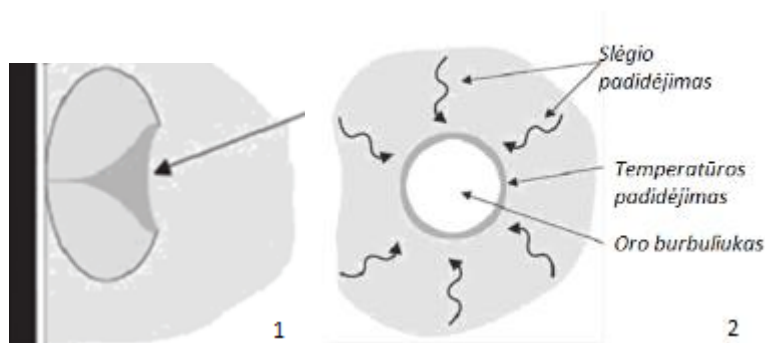
metodu į žemės sluoksnius pritraukiamas papildomas kiekis oro, kuris suaktyvina natūralių mikroorganizmų veiklą ir teršalų destrukcijos procesus, todėl šį metodą galima laikyti kompleksiniu. Hidrodinaminis metodas efektyvus, kai naftos produktais įsotinto grunto filtracijos koeficientas yra ne mažesnis kaip 1-3 m/parą. Retai taikomas fizikinis valymo metodas – valymas ultragarsu. Šio valymo metu naudojamas didelės galios ultragarsas. Dėl ultragarso poveikio skystyje prasideda kavitacijos procesas. Jo dėka ultragarsu veikiamojoje medžiagoje sukeliama ir pagreitinama įvairios reakcijos, veikiami susidariusių smūginių bangų veikiami medžiaga yra ardoma.

Nafta ir jos produktais užterštas gruntas valomi dviem būdais. Tai valymas bioremediacijos būdu eksitu, kai užterštas gruntas iškasamas ir atvežamas į specialiai įrengtas teršalų šalinimo aikšteles, ir bioremediacijos būdu insitu, kai užterštas gruntas ar vanduo valomi vietoje. Ceolito panaudoto kaip katalizatoriaus valymui gali būti pritaikyti eksitus fizikinis valymo būdas *valymas ultragarsu*. [7]

Medžiagos apdirbimas – valymas ultragarsu yra naudojamas didelės galios ultragarsas – ultragarsinis dispergavimas ir jo dėka vykstantis kavitacijos procesas.

Ultragarsinis dispergavimas – tai kietųjų medžiagų ir skysčių dalelių smulkinimas stiprių ultragarso lauku. Ultragarsu vadinami akustiniai signalai, kurių dažnis yra aukštesnis, negu gali išgirsti žmogaus ausis (didesnis už 20 kHz). Tai bangos, kurios gali skliti dujose, skystuose ir kietuosiuose kūnuose. Didelės galios ultragarsinis dažnio generatorius ir magnetrostrikcinis arba pjezoelektrinis keitiklis skleidžia ultragarso bangas inde, kuriame yra smulkinamos medžiagos. [35] Dispergavimo metu skystyje vyksta kavitacija. Akustiniai srautai smarkiai maišo skystį ir varo apdorojamą mišinį į poveikio zoną (prie keitiklio paviršiaus ar jo spinduliavimo židinio). Ultragarsiniu dispergavimu daromos dispersinės sistemos (suspensijos, emulsijos, aerozoliai). [36] Kietosios medžiagos paprastai smulkinamos skystyje. Panaudojamas įvairių ėminių smulkinimui. [37]

Esant dideliame energijos intensyvumui ($>2,5 \text{ W/cm}^2$) ir skystyje sklindant ultragarsinei bangai, kas pusperiodį slėgio padidėjimas keičiasi su slėgio sumažėjimu. [38] Ir slėgio pulsacijų amplitudė pasidaro gana didelė. Slėgio sumažėjimo srityse skystyje pradeda formotis greitai didėjantys burbuliukai, užpildyti dujų – garų mišinių. Slėgio padidėjimo fazėje šių burbuliukų tūris labai greitai mažėja ir jie kolapsuoja. [38] Skystyje esančioms dalelėms intensyvūs didelio dažnio ultragarsiniai virpesiai suteikia didžiulius pagreičius, tad skystyje dideliu dažniu formuojasi tuštumos, kurios vėl greitai užsipildo (skystis tarytum užverda). Dėl to susidaro daugybė smulkių, tačiau viską ardančių mikro smūgių – vyksta vadinamoji kavitacija. [39] Šio reiškinio metu burbuliukai susispaudžiant, temperatūra jo viduje pakyla iki 8000...12000 K. Burbuliuko sienelių radialinis virpėjimo greitis būna didesnis už garso greitį. Burbuliukų viduje esantis slėgis gali būti daugiau nei 10000 atm. [38]



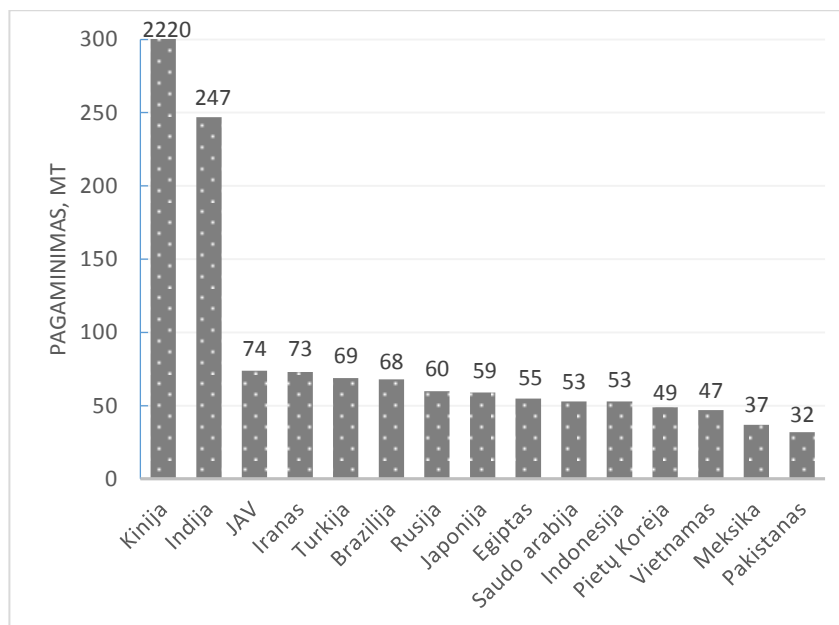
6 pav. Kolapsas (1) ir kavitacijos procesas (2)

Jei burbuliukas prieš susispausdamas turėjo tam tikrą formą, tai tarp jo suartėjančių sienelių gali įvykti mikro taškinis aukštos įtampos (dešimtys milijonų voltų) elektros išlydis. Be minėtų efektų kavituojančiame skystyje vyksta dar daug reiškinių, bet svarbiausią reikšmę praktiškai panaudojant kavitacinius reiškinius turi kavitacinių burbuliukų kolapsavimas. Ten smūginės bangos, kurios kyla, sprogdant kavitaciniams burbuliukams, ardo ir smulkina kietas daleles.

1.5 Cemento gamyba, paklausa Lietuvoje ir pasaulyje

Cementas yra plačiai pastatų gamyboje naudojama žaliava, kurios pasaulinis suvartojimas siekia 25 Gt per metus. [40] Yra daug gamintojų bei organizacijų, kurios suinteresuotos siekti ekonominės bei socialinės naudos. Šios organizacijos investuoja į kūrimą metodų, kuriais siekiama mažinti poveikį aplinkai ir mažinti ekonominius kaštus bei didinti įmonės pelningumą. Tinkamas alternatyvaus kuro ir medžiagų panaudojimas cemento pramonėje yra vienas iš metodų mažinti poveikį aplinkai, mažinti ekonominius kaštus, didinti įmonės pelningumą. [41]

Cementas liks pagrindinė medžiaga patenkinti pasaulinius būsto ir modernios infrastruktūros plėtros poreikius. To pasekmė – cemento pramonė visame pasaulyje susiduria su vis daugiau uždavinių, saugant medžiagų ir energijos išteklius, taip pat siekiant sumažinti savo CO₂ emisijas. Pasak Tarptautinės energetikos agentūros, pagrindiniai svertai cemento gamintojams – energijos vartojimo efektyvumo didinimas ir alternatyvių medžiagų naudojimą. Cemento gamybai įprastos žaliavos – gipsas, klintys, klinkeris, šlakas, jų paruošimui naudojamas kuras: akmens anglis, mazutas. Klinkerio paruošimas cemento mišiniui – tai veiksny, kurio mažinimas išlieka pagrindinis prioritetasis: didžiulė pažanga jau padaryta. Ne tik klinkerio, bet ir kitų žaliavų paruošimo metu sukeltas neigiamas poveikis aplinkai gali būti mažinamas įprastas medžiagas pakeičiant alternatyviomis medžiagomis. [42]



7 pav. Didžiausi pasaulio cemento gamintojai 2012 m.[43]

7 pav. parodyti didžiausi pasaulio cemento gamintojai pagal valstybes. Kinija yra viena stambiausių pasaulio cemento gamintojų, kuri prieš tai buvusią vietą lenkia netgi 8 kartus. Toliau sąrašė yra Jungtinės Amerikos Valstijos ir dalis Azijos, o Europa valstybės į šią statistiką netgi neįeina. Antrinių žaliavų panaudojimas ne tik 7 pav. išvardytose valstybėse, bet ir kitur galėtų sutaupyti ir atnešti ekonominę naudą. Norint tiksliai įvertinti galimą potencialą, reikalinga atlikti detalesnę statistinę analizę, tačiau, nepaisant to, galima apžvelgti, kaip antrinių žaliavų naudojimas gali veikti ekonominius, socialinius, aplinkosauginius rodiklius.

Šiuo metu dėl pasaulinės betono, kurio pagrindinė sudedamoji dalis yra cementas (50 % cementas, 50 % vanduo), gamybos išsiskiria daugiau nei 5 % antropogeninio anglies dvideginio kiekio per metus, labiausiai išskiriama cemento žaliava – klinkeris. [44] 2011 metais apie 3 Gt cemento buvo pagaminta visame pasaulyje, [45] o šios gamybos metu į aplinką pateko apie 2,6 Gt CO₂ emisijų. Maždaug pusė šių emisijų yra dėl to, kad deginamas iškastinis kuras cemento žaliavoms paruošti. Likusi pusė yra dėl kalkakmenio kalcinavimo. Norint paruošti 1mt portlandcemenčio klinkerio, jo paruošimo metu į atmosferą patenka 0.87 t CO₂. [46, 47]

Cementas yra plačiausiai tiriamas komponentas iš betono, nes yra žinoma, jog jo gamybai yra reikalinga dideli energijos kiekiai. 1000 t cementui pagaminti reikalinga 118,3 kWh elektros energijos, šilumos energijai gauti: 182,3 kg akmens anglių, 36 kg mazuto. Gamybos metu susidaro susidaro įvairios emisijos (NO_x, SO₂, CO, k.d., LOJ, CO₂, CH) į orą. [47]

Cemento pramonė Lietuvoje. AB „Akmenės cementas“ – didžiausia Baltijos šalyse ir vienintelė Lietuvoje bendrovė, gaminanti statybinę rišamąją medžiagą – cementą, kurio aukšta kokybė atitinka

Lietuvos bei Europos standartų keliamus reikalavimus. Didžioji dalis įmonės produkcijos parduodama Lietuvoje. Likusi dalis eksportuojama į Latviją, Suomiją, Rusijos Kaliningrado sritis.

Cemento rinkos augimas glaudžiai susijęs su statybos rinkos augimu. Tebeaugant statyboms prognozuojama, kad Lietuvoje cemento rinka plėsis vidutiniškai po 15 % per metus. Taigi, vienintelis Lietuvoje cemento gamintojas „Akmenės cementas“ turi geras perspektyvas. 2014 m. „Akmenės cementas“ eksportavo 40 % pagaminamos produkcijos. [48] Galime spręsti, jog Lietuvos cemento rinka yra pakankami mažai tokiai didelei įmonei.

1.5.1 Cemento gamybos poveikis aplinkai

Cemento gamybą galima vadinti gamyba be atliekų, kadangi jos metu nesusidaro pavojingų atliekų. Prie gamybinių atliekų priskiriami tik cemento klinkerio gamybos metu susidarę likučiai ir dulkės.

Apdirbimo procesams naudojamas paviršinis vanduo, kuris iš gamybinio vandens siurblynės yra tiekiamas:

- žaliavų paruošimo skyriui (šlamo gamybai);
- įkompresorinę suspausto oro aušinimui;
- degimo skyriui, oro aušinimui klinkerio šaldytuve;
- į molio dumblintuvus (molio šlamo gamybai).

Cemento gamybos procese, pagrindiniai į atmosferą išmetami ir ją teršiantys teršalai: kietosios dalelės (KD), sieros dioksidas (SO_2), azoto oksidai (NO_x), anglies monoksidas (CO), anglies dioksidas (CO_2), angliavandeniliai (CH), lakieji organiniai junginiai (LOJ).

Daugiausiai į aplinką išmetamų teršalų yra azoto oksido (NO_x) ir sieros dioksido (SO_2), kurių daugiausiai susidaro klinkerio deginimo krosnyse. Todėl, aplinkos apsaugos, suvartojamos energijos ir teršalų išmetimo į orą požūriu, klinkerio deginimas yra svarbiausia cemento gamybos proceso dalis.

Vieni iš svarbiausių oro teršalų, susidarančių cemento gamybos metu yra azoto oksidai (NO_x), kurie turi net du pagrindinius susidarymo šaltinius:

- Terminiai azoto oksidai (NO_x). Kai degimo proceso metu dalis ore esančio azoto sureaguoja su deguonimi ir sudaro azoto oksidus. Terminių azoto oksidų (NO_x) kiekis priklauso nuo temperatūros ir deguonies kiekio. Terminiai azoto oksidai (NO_x) susidaro aukštesnėje nei 1200°C temperatūroje bei kuo temperatūra aukštesnė ir kuo daugiau deguonies - tuo daugiau susidariusių terminių azoto oksidų (NO_x).
- Kuro azoto oksidai (NO_x). Kai kure esantis azotas sureaguoja su deguonimi, sudarydamas azoto oksidus (NO_x).

Aukšta temperatūra kuro degimo zonoje, siekianti 1660 °C bei sukelianti terminį azoto oksidų formavimąsi, kai ore esančios azoto dujos oksiduojamos į azoto oksidų junginius – svarbiausia NO_x formavimosi sukamose krosnyse priežastis. Taip pat, azoto oksidų (NO_x) susidarymą įtakoja azoto kiekis kure, liepsnos forma, degiklio tipas ir drėgmės egzistavimas.

Daugiausiai sieros dioksido (SO₂) susidaro deginant akmens anglis ir mazutą, sukamoje krosnyje. Nuo naudojamo kuro sieringumo SO₂ priklauso kiekis.

Anglies dioksido (CO₂) išmėtimai į aplinką priklauso nuo naudojamo kuro tipo ir šilumos poreikio, kurio intervalas [3500; 5000] MJ/t klinkerio. CO₂ teršalų susidarymas skirstomas į dvi dalis..

Anglies monoksido (CO) išmetimai į aplinką atsiranda dėl nevisiško sudegimo. Pagrindinės anglies monoksido emisijų priežastys būna: trumpas išbuvimo laikas degimo zonoje, žema degimo temperatūra, blogas kuro sumaišymas su degimo oru. Todėl atsiranda zonos, kuriuose būna deguonies trūkumas. [49]

Nuotekos cemento gamybos metu susidaro tik nuo būtinais paskirčiai naudojamo vandens. Cemento gamybos metu naudojamas vanduo yra išgarinams arba jį pasisavina žaliavos.

Cemento gamyboje pagrindinė žaliava yra klinkeris, kurį sudaro didžioji dalis klinčių. Klinčių eksploatacijos poveikis aplinkai labiausiai pasireiškia tuo, kad yra atidengiamas gruntinio vandens horizontas ir požeminis vanduo, tampa paviršiniu vandeniu.

1.5.2 Gamtinio ir sintetinio ceolito panaudojimas statybos pramonėje

Gamtiniai ceolitai sparčiai pradėti naudoti statybos pramonėje nuo praėjusio amžiaus vidurio, kai buvo iširtos šio natūralaus mineralo savybės. [50] Šiandien dėl savo savybių tai vienas iš naujų priedų, naudojamų siekiant sukurti naujas statybines medžiagas (labai stiprius betonus, specialius betonus, turinčius savybę „sugerti“ sunkiuosius metalus arba slopinti radiacinį spinduliavimą ir kt.). [51] Tokios ceolitų panaudojimo technologijos tik kuriamos. O šiuo metu ceolitai – tiek natūralūs, tiek sintetiniai – naudojami statybos pramonėje, kai reikia palengvinti pastatų konstrukcinių elementų svorį betonui (nesusilpninant stiprumo rodiklių). [52] Ceolitai statybinėse medžiagose yra aktualūs kaip pagrindinė žaliava gaminant keraminius gaminius bei technologiškai naudojami kaip priedai, keičiantys gaminių savybes. Ceolitiniai priedai keičia ir gerina portlandcemenčio hidratacijos procesą, keičia jo fizines ir mechanines savybes. [53] D. Aleknavičiaus atliktame darbe (2010), kur buvo naudotas naftos katalizinio krekingo metu gautas užterštas ceolitas (2,5%, 5%) kartu su cementine mase padidino gauto cementinio akmens gniuždymo stiprį po 3 parų. [54] Naudojant šią priemonę kartu su cinko priedu mažėja cementinio akmens hidratacijos šilumos kreivių intensyvumas. [55]

Nustatyta, kad didinant ceolito priedo kiekį lėtėja cemento hidratacijos greitis, tačiau nedidelis cinko jonų išsiplovimas iš cementinių tešlų rodo galimybę utilizuoti tokį ceolitą cementinėse sistemose

jų nesilpninant. [56] Naudojant ceolitus gaunami lygesni betonuojami paviršiai, skiedinys greičiau sustingsta, ypač esant smulkesnėms jo dalelėms. [53]

Mokslininkų nustatyta, kad cinku prisotinto ceolito priedas nekeičia cementinių tešlų hidratacijos proceso, bet veikia hidratacijos kinetiką: didinant ceolito priedo kiekius mažėja hidratacijos šilumos kreivių intensyvumas. Imant iki 30 % cinku prisotinto ceolito gaunami cementinių bandinių pakankami stiprumai ir cinko jonų išsiplovimas yra leistinų ribų, dėl to cementinėse sistemose galima utilizuoti cinku užterštus ceolitus. [57]

1.5.3 Naftos pramonės atliekų (ceolito) naudojimas statybos pramonėje

Dalį katalizatoriaus atliekų gali būti naudojama metalurgijos kombinatams. Katalizatoriaus ceolitinė atlieka dėl savo cheminės sudėties bandoma naudoti ugniai atspariose cementinėse medžiagose. Nustatyta, kad katalizatoriaus atlieką apdorojus 1000 °C temperatūroje pasikeičia jos ceolitinė struktūra, o 1050 °C temperatūroje ši struktūra suyra. Kalorimetriniai tyrimai parodė, kad dėl ceolitinės struktūros neapdorota arba apdorota 1000 °C temperatūroje katalizatoriaus atlieka spartina aluminatinio cemento, kuriame $\text{Al}_2\text{O}_3 > 70\%$ hidrataciją. [58] Su šia medžiaga sukurti vidutinio cemento kiekio ugniai atsparūs šamotbetoniai su 70 % ir 40 % aliuminio oksido turinčiais aluminatiniais cementais ir naudoto katalizatoriaus priedu atitinkamai 2,5 % ir 5,0 %. Nustatyta, kad naujo cementinio akmens pranašumai palyginti be naudoto katalizatoriaus priedo yra: greitesnis betono kietėjimas, didesnis gniuždymo stipris po 3 parų kietėjimo, didesnis terminis patvarumas: betone su 70 % Al_2O_3 turinčiu cementu terminio patvarumo koeficientas 800 °C temperatūroje – 0,75–0,79, betone be naudoto katalizatoriaus priedo – 0,70. [59] Taip pat naudojamas cemento ir vandens sąveikos mechanizme, kur atsiranda papildomas šilumos išsiskyrimas, pagreitinantis kompozicijos kietėjimą. [59]

Naudotas naftos katalizacinio krekimo metu gautas užterštas ceolitas (2,5%, 5%) kartu su cementine mase padidino gauto cementinio akmens gniuždymo stiprį po 3 parų. [59]

Atlikti tyrimai parodė, kad po 7 dienų gniuždant betoną su sintetiniu katalizatoriaus užpildu stipris – 461 kg / cm², o su ta pačia medžiaga nenaudota kaip katalizatorius – 485 kg / cm². Abi reikšmės yra aukštesnės nei vidutinis stipris gniuždant (300-400 kg / cm²) reikalingas betonui. Šie rezultatai aiškiai rodo, kad naudoti katalizatorių pagrindu sintetiniai užpildai yra stabili medžiaga, kuri gali būti naudojama statybos pramonėje ir betono gamyboje įtraukiant šią medžiagą į cemento mišinį. [60]

Katalizatoriaus atliekos – ceolitas gali būti laikoma daugiau nei 1750 °C temperatūroje. Todėl jis gali būti naudojamas gaminant ugniai atsparią medžiagą arba gali būti pridėtas prie molio ir termiškai

apdorotas, kad susidarytų vertingų statybinių medžiagų, tokių kaip keraminės plytelės, ugniai atsparios plytos ir izoliacinės plytos. [61]

1.6 Naftos pramonės atliekų (ceolito) panaudojimo cemento pramonėje teorinių aspektų apibendrinimas

Visuomenės poreikiai didėja, kartu didėja ir atliekų kiekiai, kurių netvarkymas yra pigesnis nei tvarkymas. Visa tai – tik dėl nevykdomos kontrolės ir prevencijos aplinkosaugos srityje. Reikia nepamiršti, kad ilgalaikis darnaus vystymosi tikslas atliekų tvarkymo srityje turi būti toks, kad galima būtų sukurti aplinkos ir ekonominiu požiūriais tinkamiausią nepavojingų ir pavojingų atliekų tvarkymo sistemą, sumažinti atliekų srautus ir neigiamą atliekų poveikį aplinkai ir žmonių sveikatai, užtikrinti racionalų atliekų naudojimą antriniam perdirbimui ir energetikai.

Apžvelgę įvairių antrinių žaliavų panaudojimą akivaizdžiai matome produkto kokybės bei savybių pokyčius, tačiau norint geriau įsitikinti aplinkosaugine ir ekonomine nauda pramonei, tikslinga detaliau išanalizuoti konkrečią pramonės sritį. Šiam tikslui įgyvendinti pasitelkta cemento pramonė, todėl kad antrinių žaliavų panaudojimo naudingumas jaučiamas šioje pramonės srityje. Atsižvelgiant į mokslo naujoves gaminant cementą galima pasiekti geresnių cemento savybių pasitelkus tam tikrus valdymo sprendimo būdus.

Pažangiausiuose ugniai atspariuose betonuose ir pan. naudojami įvairūs priedai – modifikatoriai (cemento hidratacijos, reologijos, stiprumo charakteristikų ir kt.), kurie yra labai brangūs, todėl naftos katalizatoriaus panaudojimas kaip betono savybes modifikuojančio priedo ar taupant gamtos išteklius turi ne tik ekologinį, bet ir ekonominį pagrindą. [63] Todėl galima plačiai panaudoti šias antrines medžiagas. Naftos pramonės atliekų (ceolito) antrinio panaudojimo galimybės cemento pramonėje bus tiriamos atliekant tolimesnį darbo tyrimą.

2 NAFTOS PRAMONĖS ATLIEKŲ (CEOLITO) ANTRINIO PANAUDOJIMO GALIMYBIŲ TYRIMO CEMENTO PRAMONĖJE TYRIMO METODIKA IR NAUDOTA ĮRANGA

Tiriamąjį darbą metu kuriamas algoritmas skirtas naftos apdirbimo pramonės atliekos (ceolito) antrinio naudojimo cemento pramonėje vertinimui ir diegimui. Kuriant šį algoritmą reikalingos metodikos ir įrangos, kurios leistų paruošti ir įvertinti naftos pramonės atliekos (ceolito) naudojimo galimybes, naudą cemento pramonei. 1 lentelėje pateikiama darbo uždaviniams atlikti naudojama metodika ir įranga.

1 lentelė. Tyrimo metodika, naudota įranga

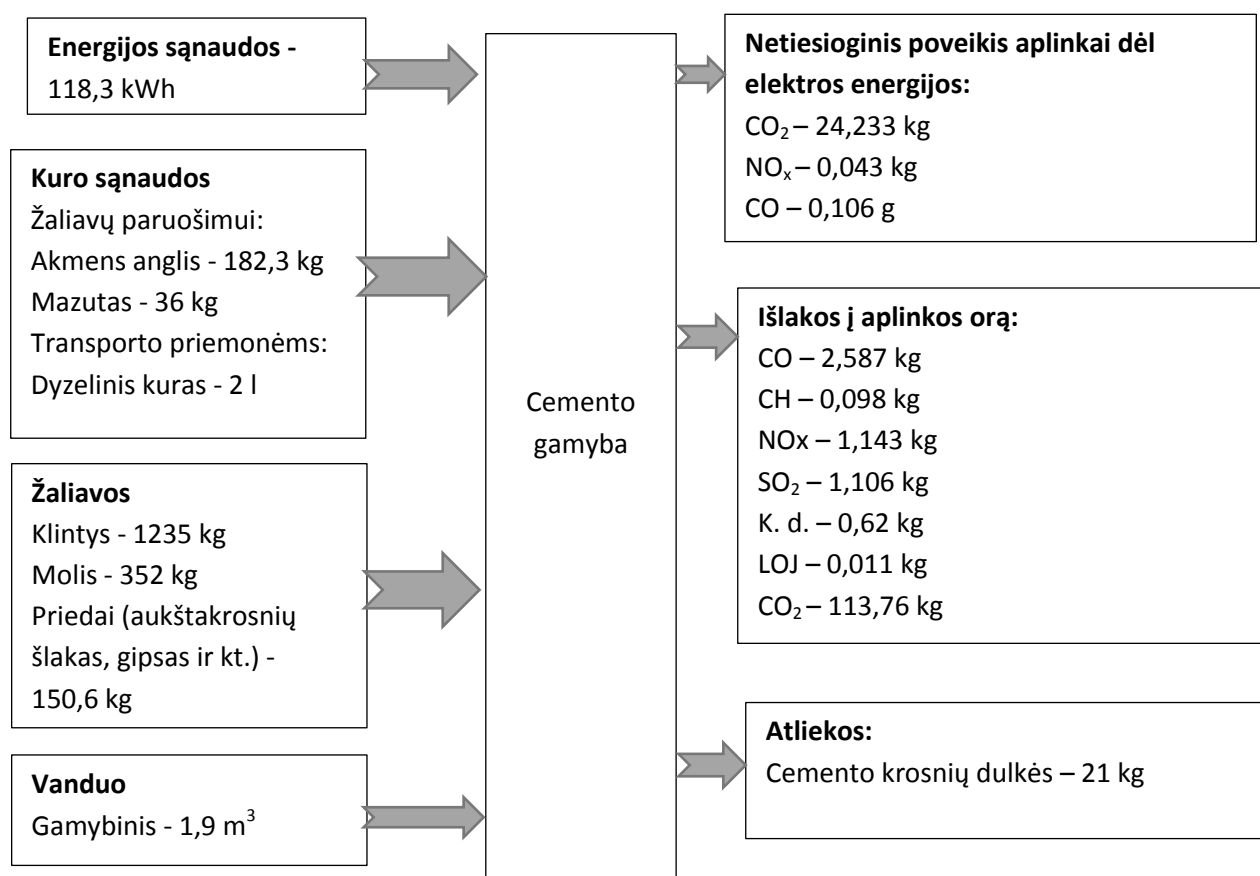
Uždaviniai	Metodika	Naudota įranga
1. Išanalizuoti naftos apdirbimo metu gautų atliekų – ceolito savybes	<ul style="list-style-type: none"> • Mikroskopinė analizė; • Rengeno spektrinė analizė; • Poveikis ultragarsu. 	<ul style="list-style-type: none"> • Mikroskopas; • Energijos dispersijos spektrometras (EDS); • Ultragarstinė vonelė.
2. Ištirti ceolito kaip naftos pramonės atliekos antrinio panaudojimo galimybes cemento pramonėje	<ul style="list-style-type: none"> • Hidratacijos temperatūros matavimai; • Gniuždymo stiprio matavimai; • Švaresnės gamybos koncepcijos taikymas; • Ekonominis vertinimas; • Algoritmo struktūra. 	<ul style="list-style-type: none"> • Hidratacijos temperatūros matavimo įranga; • Gniuždymo stiprio matavimo įranga;
3. Įvertinti naftos pramonės atliekos – ceolito antrinio naudojimo cemento gamyboje poveikį aplinkai	<ul style="list-style-type: none"> • Medžiagų ir energijos balansas; • Švaresnės gamybos koncepcija. 	
4. Apskaičiuoti žaliavų ir energijos sutaupymus cemento gamyboje pritaikius antrinio ceolito naudojimą	<ul style="list-style-type: none"> • Medžiagų ir energijos srautų vertinimas 	
5. Įvertinti galimybes AB „Akmenės cemento“ naudoti „Mažeikių naftos“ katalizatoriaus atliekas (ceolitą).	<ul style="list-style-type: none"> • Žaliavų tiekimo kaštų vertinimas 	

Kuriant algoritmą remiamasi *švaresnės gamybos* koncepcija. Ši inovacinė strategija remiasi racialesniu išteklių naudojimu bei atliekų ir taršos minimizavimu jų susidarymo vietoje. Švaresnės gamybos taikymas gamybiniais procesais apima žaliavų ir energijos išteklių taupymą bei mažinamos teršalų ir emisijų susidarymo galimybes.

Tiriamąjį dalyje aptariama, kaip taikant švaresnės gamybos metodiką tikimasi panaudojus naftos pramonės atliekas sutaupyti įprastų žaliavų, jų apdirbimui reikalingos šilumos ir elektros energijos, sumažinti į aplinką išmetamų medžiagų kiekį.

SSGG analizė. Rengiant strateginį planą ar naudoti cemento gamyboje naftos pramonės atliekas atliekama bendro pobūdžio analizė (SSGG analizė) numatomų veiksmų stiprybėms, silpnybėms, grėsmėms ir galimybėms numatyti. SSGG analizė – tai pirmasis žingsnis, kuriant gamybos plėtros planą, ieškant naujų veiklos sričių ir galimybių. Būtent SSGG analizė padės nusistatyti tikroviškesnį vaizdą įgyvendinant naują „Akmenės cemento“ cemento gamyboje – „Mažeikių naftos“ naftos apdirbimo metu gautas atliekas (ceolitą) panaudojant „Akmenės cemento“ cemento gamyboje.

Cemento gamybos medžiagų ir energijos balansas. Remiantis cemento gamybos įmonės AB „Akmenės cemento“ sunaudojamų žaliavų kiekiu ir medžiagų apdirbimui reikalingos įrangos techniniais parametrais, sudarytas medžiagų ir energijos balansas (8 pav.). [49] 8 paveikslėlyje pateikiamas technologinių procesų medžiagų ir energijos balansas 1 tonai sauso cemento pagaminti, kuriuo siekiama kokybiškai ir kiekybiškai įvertinti medžiagų bei energijų srautus. Remiantis šiuo balansu, galima nustatyti, kiek ir kokių žaliavų bei kitų įėjimo medžiagų patenka į galutinį gaminį, kokia masės dalis tampa atliekomis ir tarša, bei kiek sunaudojama energijos. Tyrimo eigoje remiantis sudarytu medžiagų ir energijos balansu skaičiuojami pakitimai – išmetimai į aplinkos orą, kai pakeičiami įprastų cemento žaliavų kiekis naftos katalizinio krekingo metu gauta atlieka (ceolitu).



8 pav. Cemento gamybos medžiagų ir energijos balansas, 1000 kg sauso cemento pagaminti

Netiesioginis poveikis aplinkai dėl elektros energijos sąnaudų (118,3 kWh pagaminti 1 t cemento) apskaičiuotas priimant, kad elektros energija gaminama deginant gamtines dujas. Norint pagaminti 118,3 kWh reikia sudeginti $0,013 \text{ nm}^3$ gamtinių dujų.

Siekiant įvertinti bandinių kokybę nustatomos bandinių sudedamieji cheminiai elementai ir jų atominės masės – atliekama rentgeno spektrinė analizė ir daromos nuotraukos optiniu mikroskopu nustatant ceolito sudedamųjų dalelių smulkumą. Iš bandinių gaminami cementinio akmens bandiniai. Tyrimo metu atliekami hidratacijos temperatūros matavimai laiko atžvilgiu, betono bandinių gniuždomojo stiprio matavimai (9 pav.).



9 pav. Įranga gniuždymo bandymams atlikti

Darbo metu cemento bandiniai su paveiktu ultragarsu ceolito priedu buvo tirti keliais skirtingais būdais: rentgeno spindulių energijos dispersijos spektrometrija, kuria gauta bandinių elementinė analizė. Atlikta mikroskopinė analizė su skenuojančiu elektroniniu mikroskopu. Taip pat darbe naudota hidratacijos temperatūros laiko atžvilgiu, betono bandinių gniuždomojo stiprio matavimo įrangos.

Rentgeno spektrinė analizė. Rentgeno spinduliai – tai elektromagnetinis spinduliavimas, kuris gaunamas rentgeno aparatuose panaudojant įgreitintus elektronus. Dideliu greičiu atsitrenkę į anodą, jie savo judėjimo energijos nedidelę dalį (0,1-5 %) išspinduliuoja rentgeno spindulių pavidalu. Rentgeno spindulių spektroskopiniai detektoriai pagal veikimo principą yra skirstomi į dvi grupes: energijos ir bangos ilgio dispersijos. Energijos dispersijos spektrometruose (EDS) rentgeno fotono energija yra nustatoma puslaidininkiniame diode, o bangos ilgio dispersijos spektrometruose (WDS) naudojama difrakcinė gardelė. Energijų dispersijos spektroskopijos (EDS) metodas buvo naudojamas atlikti bandinių elementinę analizę. EDS įranga yra įmontuota į skenuojantį elektroninį mikroskopą. Elektronų spinduliui krintant į bandinį ir sąveikaujant su juo, yra išspinduliuojami ne tik antriniai elektronai, bet ir rentgeno spinduliai. Pataikęs į bandinį elektronų spindulys sužadina bandinio atomus,

o šiems grįžtant į stabilią nesužadina būseną, atomai išspinduliuoja rentgeno spindulius. Skirtingų elementų atomai gali spinduliuoti tik tam tikros energijos rentgeno spindulius. Energinės dispersijos spektroskopas gali aptikti visus periodinės elementų lentelės elementus, išskyrus tuos, kurių atominis numeris yra mažesnis už 4.

Mikroskopinė analizė. Darbo metu buvo atliekama mikroskopinė analizė su optiniu elektroniniu mikroskopu. Optiniu mikroskopu buvo stebimas ceolito dalelių smulkumas prieš poveikį ultragarsu ir po jo (optinio mikroskopo didinimas iki 1000 kartų). Atlikus šią analizę siekiama palyginti kaip poveikis ultragarsu įtakoja ceolitų dalelių smulkumą.

Ceolito ultragarsiniam poveikiui, kurio metu siekiama sukelti įvairias reakcijas, kurių metu mažėtų ceolito dalelių granulometrija ir būtų atmušami anglies likučiai, naudota 12 l talpos *ultragarsinė vonelė*, turinti 12 dugne pritvirtintų 60 W galios keitiklių. Bendra vonelės galia 720 W. Generuojamos ultragarsinės energijos intensyvumas 7 W/cm^2 . Ultragarsiniai keitikliai buvo žadinami 28 kHz dažnio elektriniais impulsais, moduluotais 100 Hz dažniu. Žadinimui naudotas 800 W galios generatorius. Žadinančio signalo moduliacijos naudojimas padidina kavitacijos poveikį ir padeda tolygiau pasiskirstyti akustinei energijai visame vonelės tūryje.

3 NAFTOS PRAMONĖS ATLIEKŲ (CEOLITO) ANTRINIO PANAUDOJIMO GALIMYBIŲ TYRIMO CEMENTO PRAMONĖJE

Tiriamajam darbui atlikti kaip tyrimo objektas naudojama naftos katalizinio krekingo metu gauta atlieka – ceolitas (10 pav.) ir cementas. Pagrindinis tiriamojo darbo tikslas įvertinti naftos apdirbimo pramonės atliekos (ceolito) galimybes cemento pramonėje. Siekiant įvertinti galimybes reikalingi įvairūs fizikiniai tyrimai, aplinkosauginis ir ekonominis vertinimas.

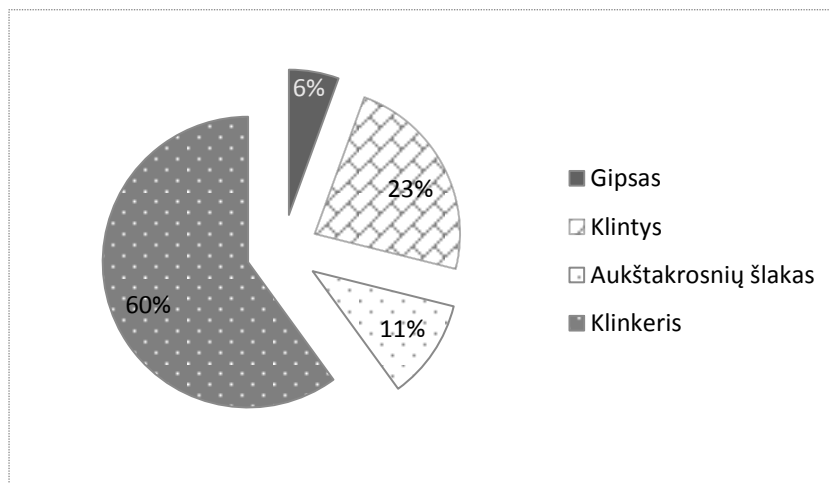
3.1 Tyrimo objektas ir bandiniai

Darbo metu naudojama AB „Akmenės cemento“ gaminamo cemento mišinio charakteristika ir AB „Mažeikių naftos“ naftos katalizinio krekingo metu gauta atlieka – ceolitas.



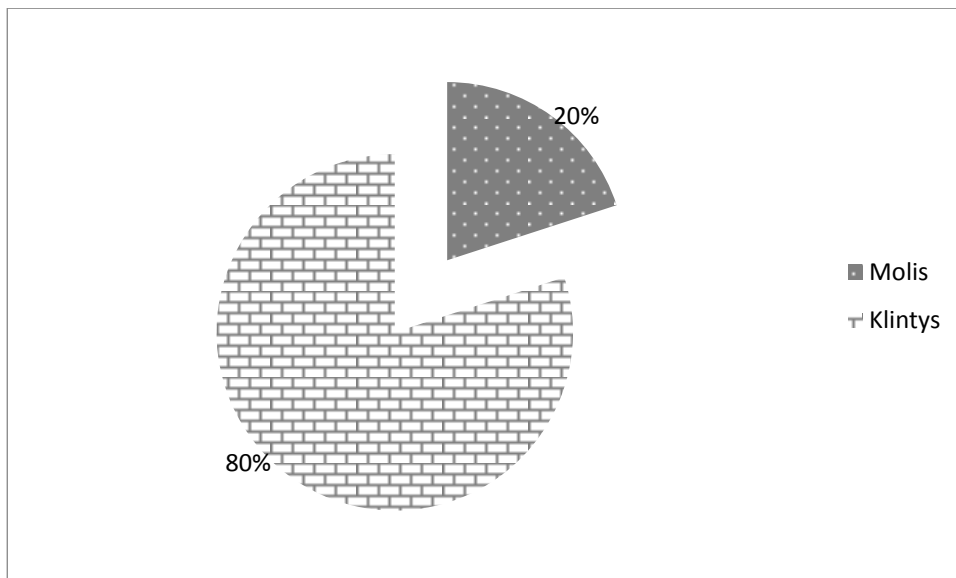
10 pav. Ceolitas

Pasirinktas dažniausiai naudojamas – didžiausią paklausą turintis cemento mišinys, kurį sudaro: klinkeris (klinkeris gaunamas paruoštą žaliavos mišinį, kurį sudaro molis ir klintys, išdegus sukamojoje krosnyje) ir priedai (gipsas, klintys, aukštakrosnių šlakas).



11 pav. Cemento sudedamosios dalys

Didžiąją dalį – 60% cemento mišinio sudaro klinkeris, 11 % aukštakrosnių šlakas, 23 % klintys, 6% gipsas.



12 pav. Klinkerio sudedamosios dalys

Klinkeris susideda iš dviejų komponentų, kuriuos sudaro molis (20 %) ir klintys (80 %).

Cementas (kaip galutinis produktas smulkių miltelių forma) yra gaunamas sumalant klinkerį su gipso bei kitokiais priedais tam tikru malimo įrenginiu – cemento malūnu iki standarto specifikacijose numatyto smulkumo, kurį nulemia galimas panaudojimas įvairiems statybiniais tikslams.

Pagrindinis tyrimo tikslas – antrinis ceolito panaudojimo galimybių tyrimas cemento pramonėje. Siekiant įgyvendinti šį tikslą, tyrimui atlikti pasirenkami skirtingi cemento mišinio bandiniai su skirtingu ceolito kiekiu (2 lentelė).

2 lentelė. Cemento mišinio bandiniai

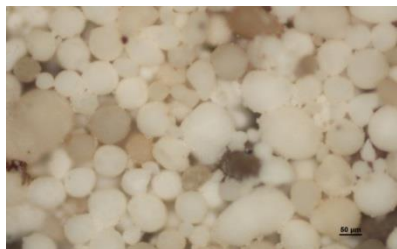
Cemento mišinio bandinys	Ceolito kiekis cemento mišinyje, %
G1	0
G2	5
G3	15
G4	5 (veiktas ultragarsu 30 min.)
G5	15 (veiktas ultragarsu 30 min.)

Kadangi atliekos kiekis cemento mišinyje gali daryti įtaką cemento savybėms, pasirinkti 2 bandiniai su skirtingu ceolito kiekiu: G2 bandinys su 5% ceolito cemento mišinyje ir G3 su 15 % ceolito kiekiu cemento mišinyje. Kadangi ceolitas po panaudojimo naftos kataliziniame krekinge gali būti užterštas naftos produktais (sunkieji metalai, anglis), kurie taip pat veikia cemento savybes, šiems veiksniams panaikinti pasirinktas ultragarsas. Su ultragarsu (30 min.) paveiktu ceolitu pasirinkti du bandiniai: G4 – 5 % ceolito ir G5 – 15 %. Kaip kontrolinis bandinys pasirinktas G1, kurį sudaro įprastos cemento sudedamosios medžiagos.

3.2 Bandinių vertinimas

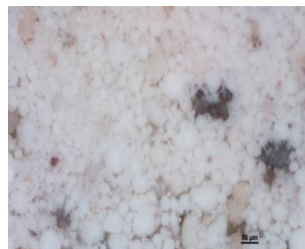
Siekiant įvertinti ceolito dalelių smulkumą ir ceolito elementinę sudėtį (13 pav.) atliekama mikroskopinė analizė su optiniu ir skenuojančiu elektroniniu mikroskopu. Remiantis šia analize galime matyti, kaip pasikeitė paveikto ir nepaveikto ultragarsu ceolito dalelių smulkumas ir elementinė sudėtis. Toliau atliekant tyrimą bus galima daryti išvadas, kaip tai paveiks cemento savybes.

Nepaveiktas ultragarsu



1cm:150 μ m

30 min. veiktas ultragarsu



1cm:150 μ m

13 pav. Ceolito dalelių mikroskopinė analizė optiniu mikroskopu

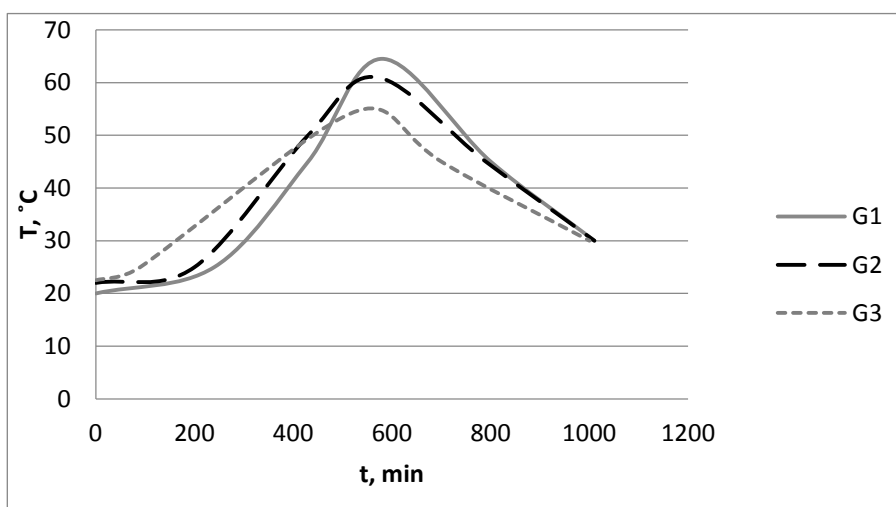
Optinio mikroskopo dėka išmatuotas sferinių dalelių skersmuo. Daugumai dalelių jis svyruoja nuo 30 μ m iki 88 μ m. Taip pat pastebimos dar smuklesnės netaisyklingos formos dalelių atplaišos. Gautose optinio mikroskopo nuotraukose pasitvirtino planuoti gauti rezultatai – jei ceolitas paveiktas ultragarsu, ceolito milteliai yra ardomi ir smulkinami. Taip pat pastebėta, jog ceolito milteliai, paveikti ultragarsu, tapo švaresni (nuotraukose pastebima mažiau užterštųjų dalelių – tamsiųjų dalelių, kurios yra užterštos anglimi).

3 lentelė. Ceolito miltelių elementinė sudėtis

Nepaveiktas ultragarsu		30 min. veiktas ultragarsu	
Cheminis elementas	Masės dalis, %	Cheminis elementas	Masės dalis, %
Anglis	5,28	Anglis	2,92
Deguonis	59,17	Deguonis	62,018
Aliuminis	20,21	Aliuminis	17,8
Silicis	12,14	Silicis	13,15
Titanas	0,85	Titanas	0,66
Geležis	0,85	Geležis	0,78
Siera	0,2	Siera	0,2
Magnis	0,44	Magnis	0,55
Natris	0,17	Natris	0,17
Varis	0,69	Varis	0,84
Suma:	100	Suma:	100

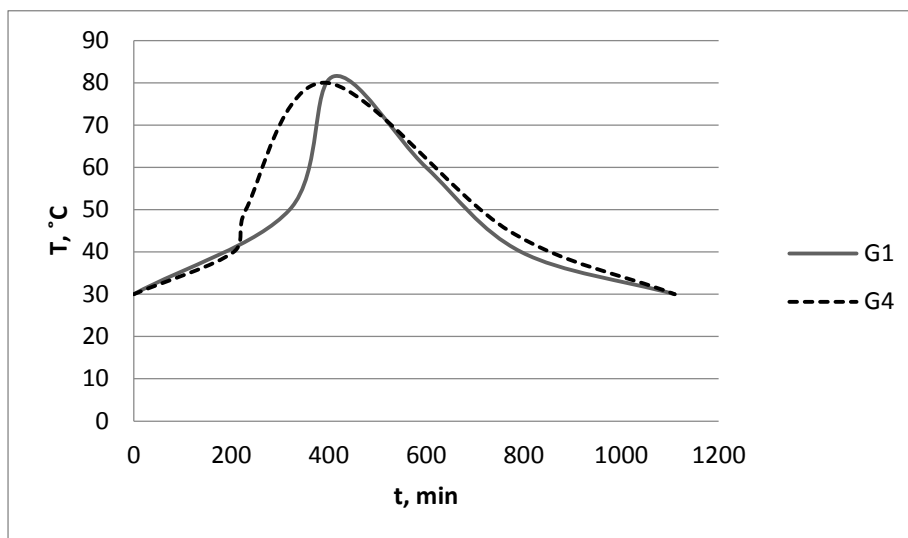
Rentgenospektrinės analizės metu gautuose duomenyse matoma, jog ceolitui būdingas didžiausias kiekis deguonies. Taip pat jo sudedamieji cheminiai elementai yra šie: anglis, aliuminis, silicis, titanas, magnis, natris, geležis, varis, siera. Ceolito, paveikto ultragarsu, sudėtyje sumažėjo atominės anglies atominė koncentracija nuo 5,28 % iki 2,92 %. Šios priemaišos kiekio sumažėjimas mums yra svarbus dėl įtakos cementinio akmens gniuždymo stipriui. [64]

Siekiant išsiaiškinti, kuris bandinys pagal fizikines charakteristikas turėtų daugiausiai galimybių, labiausiai tiktų būti naudojamas cemento pramonėje, atliekamas dar vienas tyrimas – matuojama hidratacijos temperatūra, nuo kurios priklauso, kuris bandinys greičiausiai stingsta. Iš 1 lentelėje pateiktų bandinių gaminamas cemento mišinys su vandeniu ir matuojama šio mišinio hidratacijos temperatūra.



14 pav. Ultragarsu neapdirbto ceolito ir cemento mišinio hidratacijos temperatūros priklausomybe nuo laiko

Iš grafiko, kuriame pateikta ultragarsu neapdirbto ceolito ir cemento mišinio hidratacijos temperatūros priklausomybė nuo laiko, pastebime, jog kuo didesnis ceolito kiekis cemento mišinyje, tuo temperatūra didesnė laiko atžvilgiu. Maksimalią temperatūrą pasiekia bandinys, kuriame nėra ceolito.



15 pav. Ultragarsu apdirbto ceolito ir cemento mišinio hidratacijos temperatūros priklausomybė nuo laiko

Su ceolitu, paveiktu ultragarsu, pasiektas rezultatas toks, jog jei ceolito milteliai paveikti ultragarsu, šio bandinio (G4) temperatūra stingimo metu didesnė nei bandinio be ceolito (G1) ir artėja prie gryno cemento temperatūrinės kreivės. Įvertinus temperatūrinės hidratacijos kreives ir pamačius, kad paveiktas ultragarsu ceolitas sukelia nežymų skirtumą temperatūros atžvilgiu palyginus su cementiniu akmeniu be ceolito priedo, galima teigti, kad 5 % ceolito priedo, veikto ultragarsu 30 min., labiausiai pagreitino hidratacijos procesą.

Hidratacijos proceso paankstinimas gali būti naudingas vykdant betonavimo darbus šaltuoju metų laiku. Tokiu atveju reikėtų tinkamai įvertinti reikiamą betono stiprumą.

Gniuždymui, kurio metu tikrinamas bandinių stiprumas, buvo naudotas skirtingas kiekis ir skirtingą laiką skirtingame skystyje ultragarsu veiktas ceolito priedas cemente (2 lentelė). Iš šių medžiagų buvo gaminami kubo formos cementinio akmenų bandiniai (16 pav.).



16 pav. Cemento ir ceolito gniuždymo bandiniai

4 lentelė. Gniuždymo rezultatai po 7 stingimo parų

Bandinys	m, g	l, mm	b, mm	h, mm	Tankis, kg/m ³	F, kN	Tankis, vid. kg/m ³	Stipris, MPa	Stiprio vid., MPa
G1	15,94	20,3	20,1	20	1953	15,81	1967	39	52
	15,72	20	20	20	1965	21,45		54	
	15,67	20,1	20	19,8	1969	19,97		50	
G2	16,86	19,7	21,1	20,1	2018	25,11	1975	60	63
	17,4	20,1	20,5	21,3	1983	26,85		65	
	17,61	20,3	20,8	21,2	1967	19,82		47	
G3	15,47	20	20,2	20,2	1896	19,11	1897	47	51
	15,72	20,1	20,3	20,2	1907	22,42		55	
	15,34	20	20,1	20,2	1889	12,3		31	
G4	16,78	19,8	20,1	21,5	1961	26,25	1984	66	70
	17,17	19,8	21	20,8	1985	29,5		71	
	16,75	20	20,6	20,5	1983	29,65		72	
G5	15,48	20,1	20,2	20,1	1897	22,5	1884	55	55
	15,13	20,1	19,8	19,9	1910	21,46		54	
	15,34	20,2	20,3	20	1870	16,36		40	

m - masė; *l*, *b*, *h*, - bandinių kubo briaunų ilgiai; tankis – pagal tankį galima spręsti, ar bandiniuose buvo susidariusios tuščios ertmės; *F* – jėga, kurios pakanka, kad veikiamas kūnas būtų deformuojamas; Stipris - gniuždant atsako į klausimą, kiek galima apkrauti izoliacinę medžiagą, kad ji nesideformuotų ir nesuirėtų.

Paryškinti duomenys, kurie labiausiai buvo nutolę nuo duomenų vidurkio. Šie duomenys laikyti skaičiavimo brokais ir į skaičiavimą neįtraukti.

Stipriausias bandinys yra G4, kur cemento mišinyje buvo 5 % ceolito, 30 min. veikto vandenyje ultragarsu. Šio bandinio stiprumas 26 % didesnis nei bandinio be ceolito (G1).

5 lentelė. Gniuždymo rezultatai po 28 stingimo parų

Bandinys	Masė, g	l, mm	b, mm	h, mm	Tankis, kg/m ³	Jėga, kN	Tankis, vid., kg/m ³	Stipris. MPa	Stipris, vid, MPa
G1	15,98	20,3	20	19,9	1978	29,46	1974	73	69
	16,03	20,3	20,5	19,8	1945	28,39		68	
	15,91	20,3	20	19,9	1969	26,37		65	
G2	17,87	20,3	20,6	21,2	2016	36,82	2011	88	84
	17,4	20,1	21	20,5	2011	35,93		85	
	17,02	20	21	20,2	2006	32,98		79	
G3	15,86	20,1	20,2	19,8	1973	37,17	1941	92	77
	15,41	19,8	20,2	19,9	1936	29,44		74	
	15,7	20,1	20,2	20,2	1914	26,6		66	
G4	17,6	19,7	21,2	20,9	2016	34,53	1996	83	77
	17,15	20,3	20,2	21,2	1973	29,34		72	
	16,78	19,8	20	21,2	1999	22,14		56	
G5	15,35	19,9	20,1	20	1919	30,48	1917	76	72
	15,37	20,2	20	19,8	1921	27,36		68	
	15,6	20	20,2	20,2	1912	29,22		23	

Nustatyti cementinio akmens su katalizatoriaus priedu pranašumai, lyginant su cementiniu akmeniu, kuriame nebuvo naudotas šis priedas:

- iki 18% didesnis stiprumas, kai naudojama 5% naftos katalizinio krekingo gautų atliekų, nepaveiktų ultragarsu (G2);
- 10% didesnis stiprumas naudojant 15% ceolito bei naudojant 5% šios priemaišos, paveiktos ultragarsu vandenyje (G3 ir G4);
- 4% didesnis patvarumas cementiniame akmenyje naudojant 15% katalizatoriaus priedo, veikto ultragarsu vandenyje (G5);

Pagal atliktus fizikinius tyrimus ir gautus rezultatus pasirenkami du bandiniai – variantai pagal ceolito kiekį cemento mišinyje ir apdirbimą, kuriuos pritaikome cemento gamyboje siekdami sužinoti ekonominę ir aplinkosauginę naudą:

- **I variantas** (G2) – cemento mišinyje ceolito kiekis 5%;
- **II variantas** (G4) – cemento mišinyje ceolito kiekis 5% (ceolitas paveiktas ultragarsu 30 min.).

I variantas (G2) - cemento mišinys ceolito kiekis 5 %

Šis variantas pasirinktas dėl didžiausio gautų bandinių stiprio. 5 % cemento mišinio žaliavų pakeitus ceolitu būtų sutaupomas energijos sąnaudos, reikalingos žaliavų paruošimui, kartu sumažėtų išmetimų į aplinką.

II variantas (G4) – cemento mišinio ceolito kiekis 5 % (ceolitas paveiktas ultragarsu 30 min.)

Šis variantas pasirinktas dėl pakankamai didelio bandinio stiprumo po 28 parų, didžiausio bandinio stiprumo po 3 stingimo parų ir mažiausio kiekio anglies bandinyje. Naudojant 5 % ceolito, paveikto ultragarsu, cemento mišinys sutaupomos įprastos cemento žaliavos ir energija, reikalinga joms apdirbti. Tačiau ceolitą apdirbant ultragarsu padidėja elektros ir vandens sąnaudos. Padidėjęs sunaudojamos elektros kiekis padidina ir netiesioginį poveikį aplinkai. Paruošti 1000 kg cemento mišinio pagal II variantą būtų naudojama 50 kg ceolito. Šį ceolitą apdirbti ultragarsu galima 40 l pramoninėje vonelėje (800 W). Siekiant 50 kg ceolito apdirbti ultragarsu 30 min. ši vonelė turės veikti 1,5 val. (1,2 kWh).

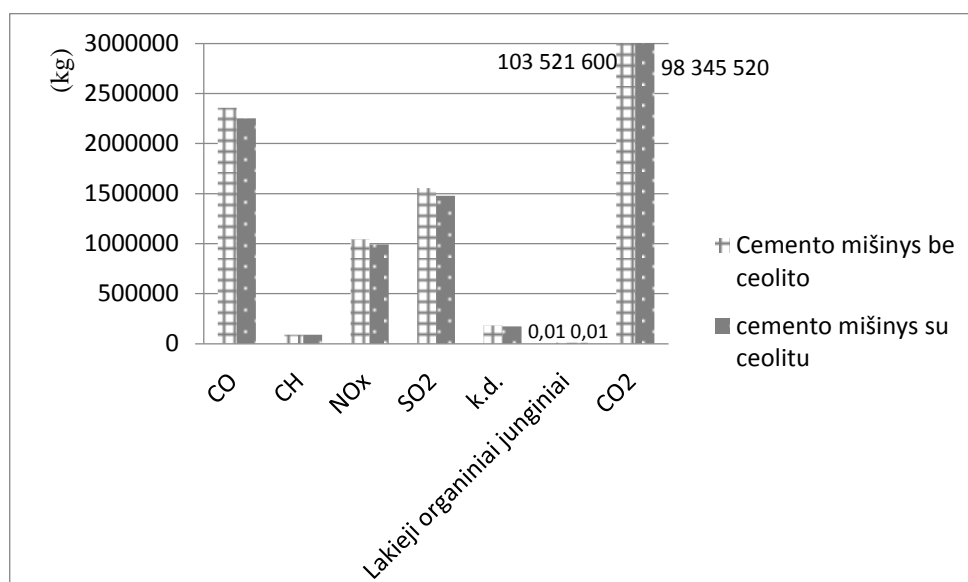
3.3 Cemento gamybos poveikio aplinkai vertinimas

6 lentelė. Cemento gamybos poveikio aplinkai vertinimas

	Įprastinė cemento gamyba				Cemento gamyba integruojant antrines žaliavas (I variantas)				Cemento gamyba integruojant antrines žaliavas (II variantas)			
Elektros energija (kWh)	118,30000				112,39000				113,59000			
Kuras:												
Akmens anglis (kg)	182,30000				173,18500				177,74000			
Dyzelinas (l)	2,00000				2,00000				2,00000			
Mazutas (kg)	36,00000				34,20000				34,20000			
	Netiesioginis poveikis aplinkai dėl elektros energijos sąnaudų				Netiesioginis poveikis aplinkai dėl elektros energijos sąnaudų				Netiesioginis poveikis aplinkai dėl elektros energijos sąnaudų			
CO ₂ (kg)	24,23300				23,02197				23,02678			
NO _x (kg)	0,04260				0,04050				0,04090			
CO (kg)	0,00011				0,00010				0,00010			
	Poveikis aplinkai dėl kuro deginimo				Poveikis aplinkai dėl kuro deginimo				Poveikis aplinkai dėl kuro deginimo			
	Poveikis aplinkai dėl dyzelinio kuro naudojimo	Poveikis aplinkai dėl akmens anglių deginimo	Poveikis aplinkai dėl mazuto deginimo	Bendras	Poveikis aplinkai dėl dyzelinio kuro naudojimo	Poveikis aplinkai dėl akmens anglių deginimo	Poveikis aplinkai dėl mazuto deginimo	Bendras	Poveikis aplinkai dėl dyzelinio kuro naudojimo	Poveikis aplinkai dėl akmens anglių deginimo	Poveikis aplinkai dėl mazuto deginimo	Bendras
CO (kg)	0,29500	2,29123	0,00072	2,58695	0,29500	2,17670	0,00068	2,47238	0,29500	2,17670	0,00070	2,47240
CH (kg)	0,09800	-	-	0,09800	0,09800	-	-	0,09800	0,09800	-	-	0,09800
NO _x (kg)	0,04700	0,9159	0,18000	1,14290	0,04700	0,87010	0,17100	1,08810	0,04700	0,87010	0,17550	1,09260
SO ₂ (kg)	0,00200	0,9844	0,72000	1,70640	0,00200	0,93530	0,68400	1,62130	0,00200	0,93520	0,70199	1,63919
k.d. (kg)	0,00900	0,1426	0,046800	0,19840	0,00900	0,12354	0,04446	0,18886	0,00900	0,13540	0,04563	0,19003
Lakieji organiniai junginiai (kg)	-	-	0,01080	0,01080	-	-	0,01026	0,01026	-	-	0,01026	0,01026
CO ₂ (kg)	-	-	113,76000	113,76000	-	-	108,07200	108,07200	-	-	110,91444	110,91444

Pastaba: duomenys pateikiami gaminant 1000 kg cemento.

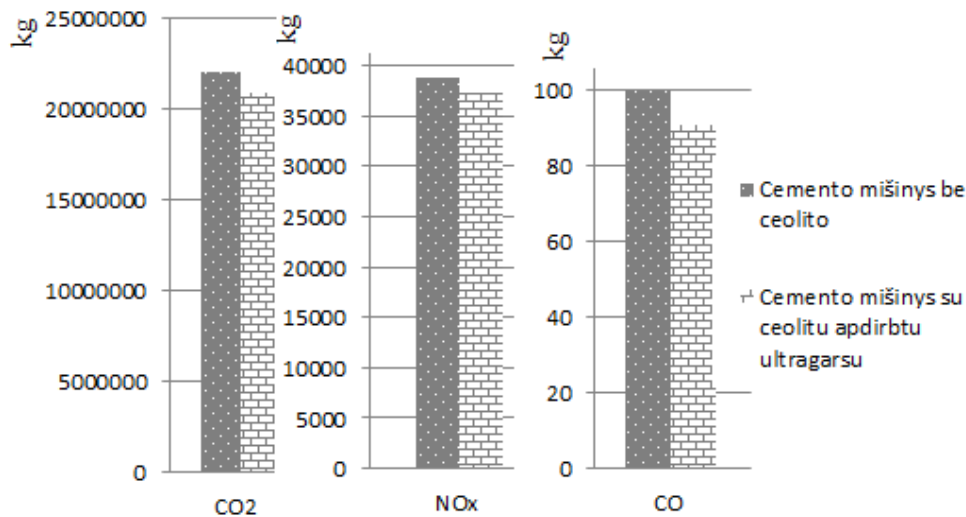
5% cemento mišinio įprastų žaliavų pakeitus naftos katalizinio krekingo metu gauta atlieka – ceolitu, visos išlakos į aplinkos orą sumažėtų. Remiantis Lietuvoje didžiausios cementą gaminančios akcinės bendrovės „Akmenės cementas“ 2014 m. duomenimis – pagaminto produkcijos kiekiu, kuomet buvo pagaminta 910 tūkst. t cemento, išlakų į aplinkos orą dėl kuro deginimo esant tokiai gamybos apimčiai, pakitimai pavaizduoti 17 pav.



17 pav. Išlakos į aplinkos orą pagaminat 910 tūkst. t. cemento (I variantas)

Pagal grafiką matome, jog daugiausia išlakų į aplinkos orą, naudojant ceolitą vietoj 5 % įprastų cemento žaliavų, sumažėtų anglies monoksido (CO) – 104 259 kg, kietųjų dalelių (k.d.) – 391 973,4 kg ir anglies dioksido (CO₂) – 5 176 080 kg. Netiesioginis poveikis aplinkai dėl elektros energijos sąnaudų sumažėtų: anglies dioksido (CO₂) – 1 102 037,3 kg, azoto oksido – 1 911 kg ir anglies monoksido 4,6 kg.

5 % cemento mišinio įprastų žaliavų pakeitus naftos katalizinio krekingo metu gauta atlieka – ceolitu, kuris 30 min. būtų valytas ultragarsu, išlakos į aplinkos orą pakinta. Išlakai į aplinkos orą dėl kuro deginimo būtų didesni nei naudojant 5 % ceolito vietoj įprastų cemento žaliavų, kadangi šiuo atveju reikalinga didesnis kiekis anglies šilumos energijai gaminti (ceolito džiovinimui) ir papildoma elektros energija. Taigi II atveju naudojant cemento mišinyje 5 % ceolito, apdirbto ultragarsu, padidėja netiesioginis poveikis aplinkai dėl elektros naudojimo, kadangi ultragarso apdirbimui reikalinga ultragarsinė vonelė (800 W), kurios veikimui reikalinga elektra (18 pav.).



18 pav. Netiesioginis poveikis aplinkai dėl elektros energijos sąnaudų (II variantas)

Netiesioginis poveikis aplinkai dėl elektros energijos sąnaudų sumažėtų, nors cemento gamybos procese būtų naudojamas papildomas elektrinis prietaisas ultragarsinė vonelė: anglies dioksido (CO₂) – 1 097 660 kg, azoto oksido – 1 550 kg ir anglies monoksido 4,5 kg.

3.4 Sutaupytų medžiagų įsigijimo vertė

Cemento gamyboje naudojant naftos katalizatoriaus atliekas (ceolitą) skaičiuojami žaliavų ir energijos sutaupymai (7 lentelė). Remiantis „Akmenės cemento“ pateiktomis žaliavų įsigijimo vertėmis (100 kg klinčių – 60 EUR, 100 kg molio – 52,8 EUR, 100 kg priedų – 30 EUR) ir vidutinėmis rinkos elektros energijos ir kuro kainomis (1 kWh elektros energijos – 0,129 EUR, 1 t akmens anglių – 150 EUR, 1 l dyzelinio kuro – 1,1 EUR, 100 kg mazuto – 8,97 EUR), apskaičiuota, jog 838,95 EUR kainuoja žaliavos ir energija, kuri reikalinga 1 t sauso cemento mišiniui pagaminti.

7 lentelė. Sutaupyto medžiagų įsigijimo vertė

Sutaupyto medžiagų kiekiai	I variantas		II variantas	
	Kiekis	Kaštai (EUR)	Kiekis	Kaštai (EUR)
1.1 Žaliavos				
Klintys (kg)	56192500	33715500	56192500	33715500
Molis (kg)	16016000	2402400	16016000	2402400
Priedai (kg)	6852300	2056600	6852300	2056600
Tarpinė suma:	234470600	38174500	117235300	38174500
2. Sutaupytos energijos įsigijimo vertė				
2.1 Elektros energija (kWh)	5378100	693774,9	4286123	552910
2.2 Šilumos energija (kuras)				
Akmens anglis (kg)	8290100	246700	4149600	123350
Mazutas (kg)	1638000	146930	1638000	146930
Tarpinė suma:	15306200	1087404,9	10073723	8231900
Viso:	-	39261904,9	-	38997690

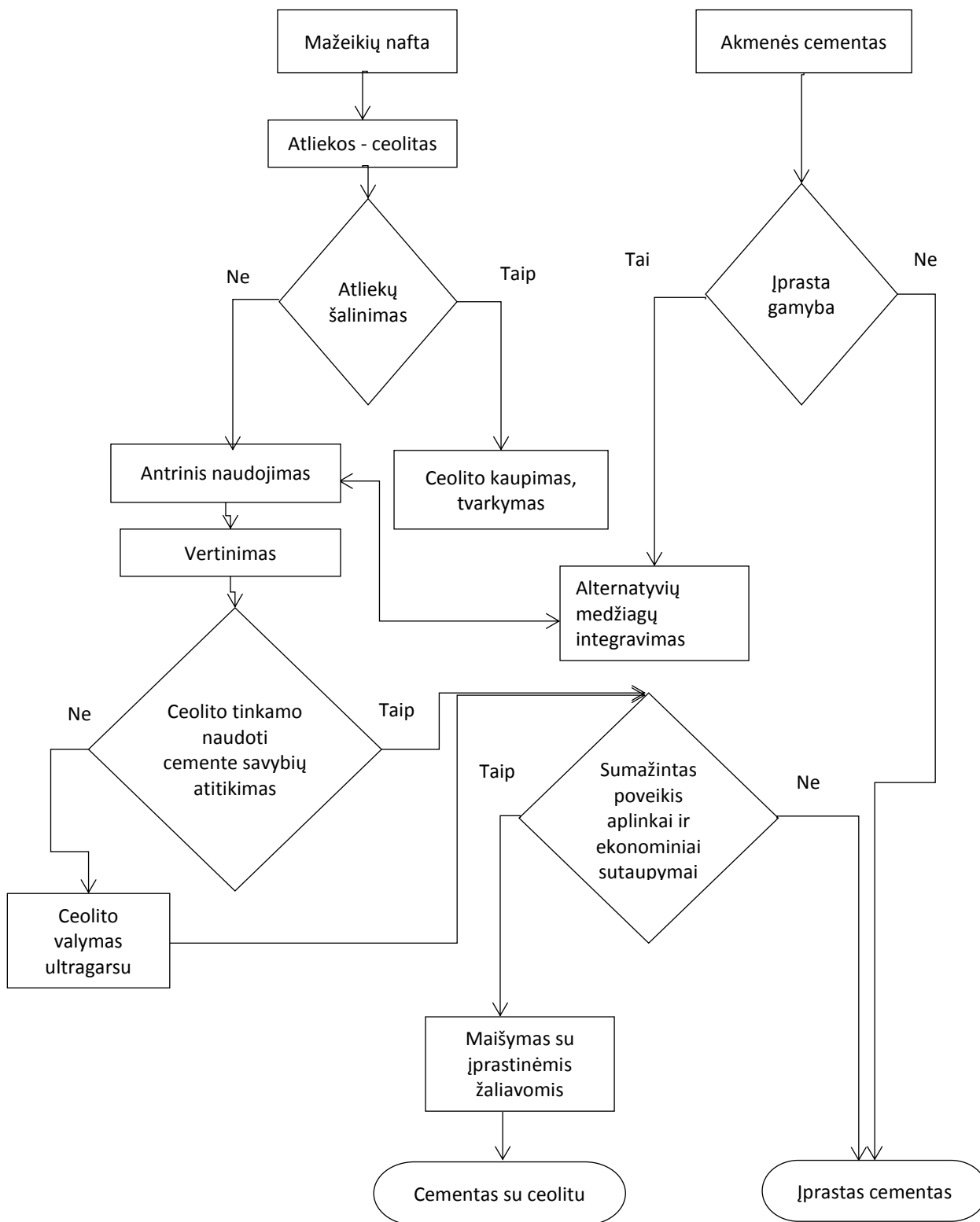
Pastaba. Duomenys pateikiami 910 tūkst. t cementui pagaminti, t.y. AB „Akmenės cemento“ vidutinė metinė produkcija.

Pritaikius ceolito panaudojimą AB „Akmenės cemento“, per 2014 m., kuomet buvo pagaminta 910 tūkst. t įvairaus cemento, naudojant ceolitą žaliavoms, I variantu, kuomet buvo naudojamas ultragarsu neapdirbtas ceolitas, būtų sutaupoma 38 174 500 EUR žaliavoms įsigyti ir 1 087 404,9 EUR energijai (iš viso 40 362,9 EUR).

Skaičiuojant žaliavų ir energijos sutaupymus II variantu, kuomet ceolitas apdirbamas ultragarsu, sutaupymai būtų mažesni nei I variantu skaičiuojant energijos kaštus, nes ultragarsiniam apdirbimui būtų reikalinga papildoma elektros energija. Sutaupymai energijos srityje – 1322280 EUR, sutaupymai įsigyjant žaliavas tokie pat kaip ir I variantu – 38 174 500 EUR. Iš viso kaštai, kurie būtų sutaupomi žaliavai ir energijai įsigyti II variantu būtų 39 496 780 EUR. Tačiau šiuo variantu reikalingos įmonės investicijos ultragarsinei vonelei įsigyti – 2 100 EUR.

3.5 Cemento mišinio su alternatyviomis medžiagomis (ceolitu) gamybos algoritmas

Taikant I variantą sutaupoma daugiau kaštų ir emisijų į aplinkos orą – didesnė ekonominė ir aplinkosauginė nauda. Tačiau kurį variantą (I ar II variantą) pasirinkti įmonei gaminant cementą priklauso nuo gauto ceolito kokybės (užterštumo, papildomų medžiagų, smulkumo ir kt.) bei nuo norimos gauti ceolito kokybės. Todėl renkantis, kurį variantą taikyti, įmonė turėtų vadovautis 19 pav. pateiktu algoritmu.



19 pav. Cemento mišinio su alternatyviomis medžiagomis (ceolitu) gamybos algoritmas

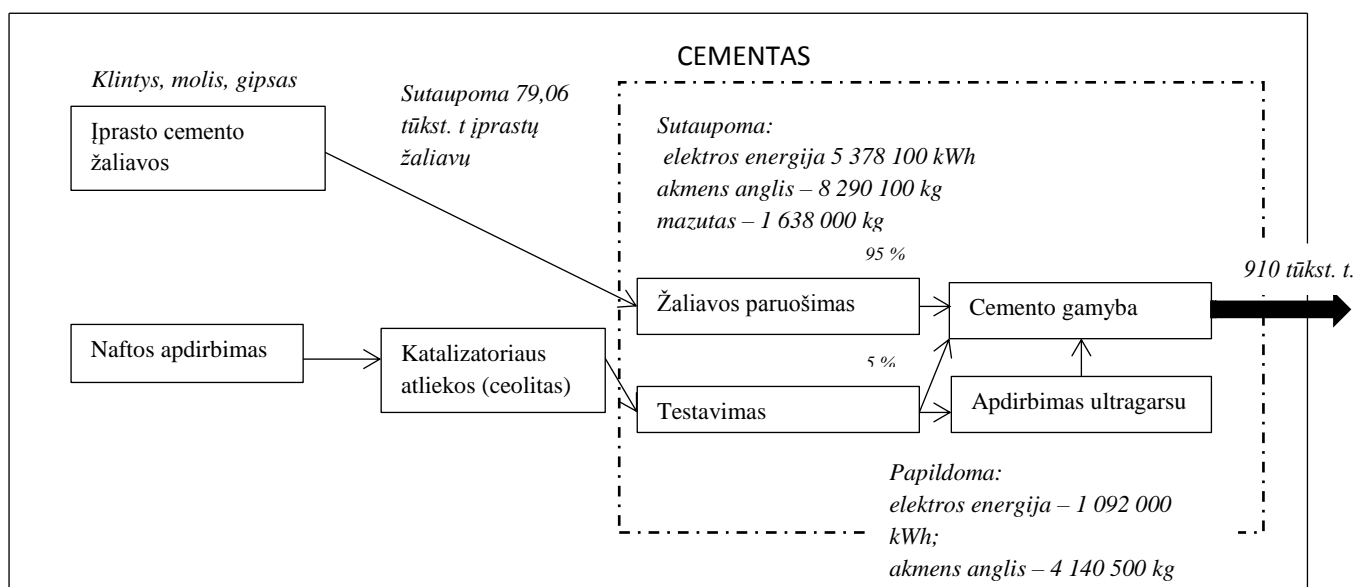
Gaminant cemento mišinį su ceolitu reikia įvertinti, ar ceolitą reikia apdirbti ultragarsu. Siekiant gauti cemento kokybę neprastesnę nei cemento be ceolito priedo, reikia įvertinti naudojamos naftos katalizatoriaus atliekos ceolito granulometriją, atlikti bandymus ir išmatuoti ceolito su cemento įprastomis žaliavomis mišinio gniuždymo stiprį po 7 ir 28 parų. Cemente tinkamo naudoti ceolito ir cemento mišinio su ceolitu savybės:

- Ceolito dalelių matmenys $d > 88 \mu\text{m}$;
- Anglies masės dalis ceolite $m > 5,28 \%$;
- Gniuždymo stipris po 7 parų $F < 69 \text{ MPa}$;
- Gniuždymo stipris po 28 parų $F < 52 \text{ MPa}$.

Jei bent vienas iš pateiktų punktų neatitinka nurodytų sąlygų, patariama ceolitą apdirbti ultragarsu, nes kitu atveju gauta cemento kokybė gali būti prastesnė nei cemento, kuriame nenaudotos katalizatoriaus atliekos. Taip pat įmonei norinčiai integruoti į savo gamybą antrines medžiagas patariama įvertinti ir gamybos sukeliama poveikį aplinkai bei kaštus.

3.6 AB „Akmenės cemento“ cemento gamyba su ceolitu

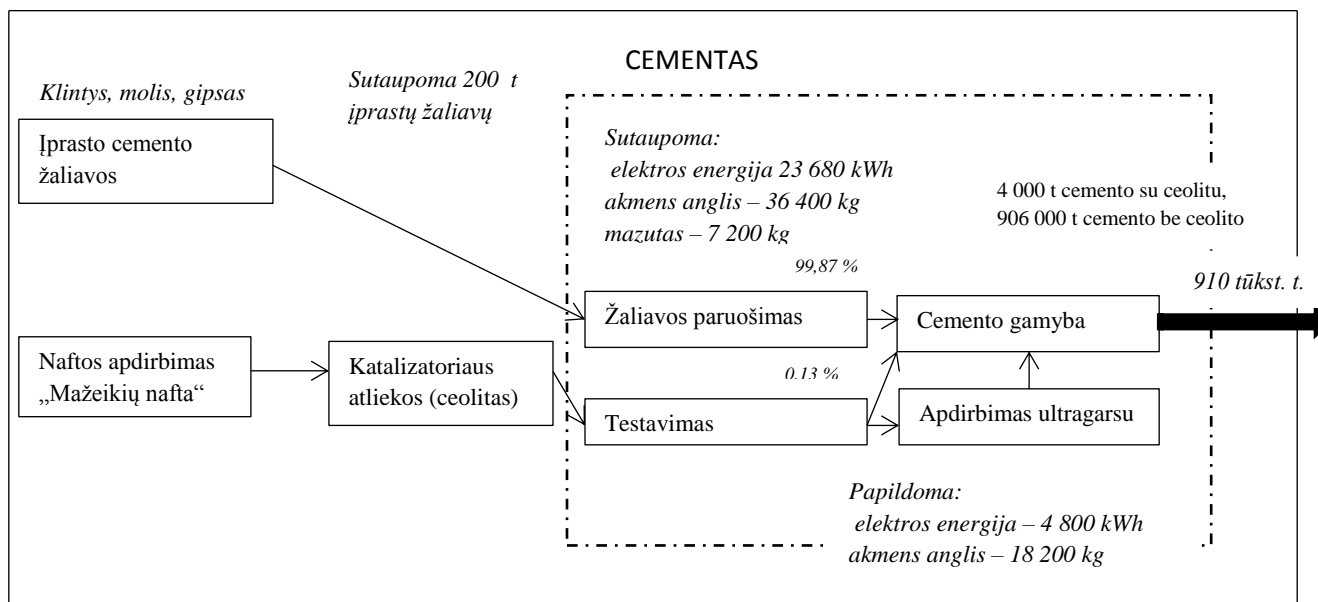
Cemento gamybos įmonei AB „Akmenės cementui“ pasirinkus visą gaminamą cementą gaminti su 5 % ceolitu, galime matyti žaliavų ir energijos sutaupymus skirtinguose srautuose (20 pav.).



20 pav. „Akmenės cemento“ cemento gamybos su ceolitu žaliavų ir energijos sutaupymai

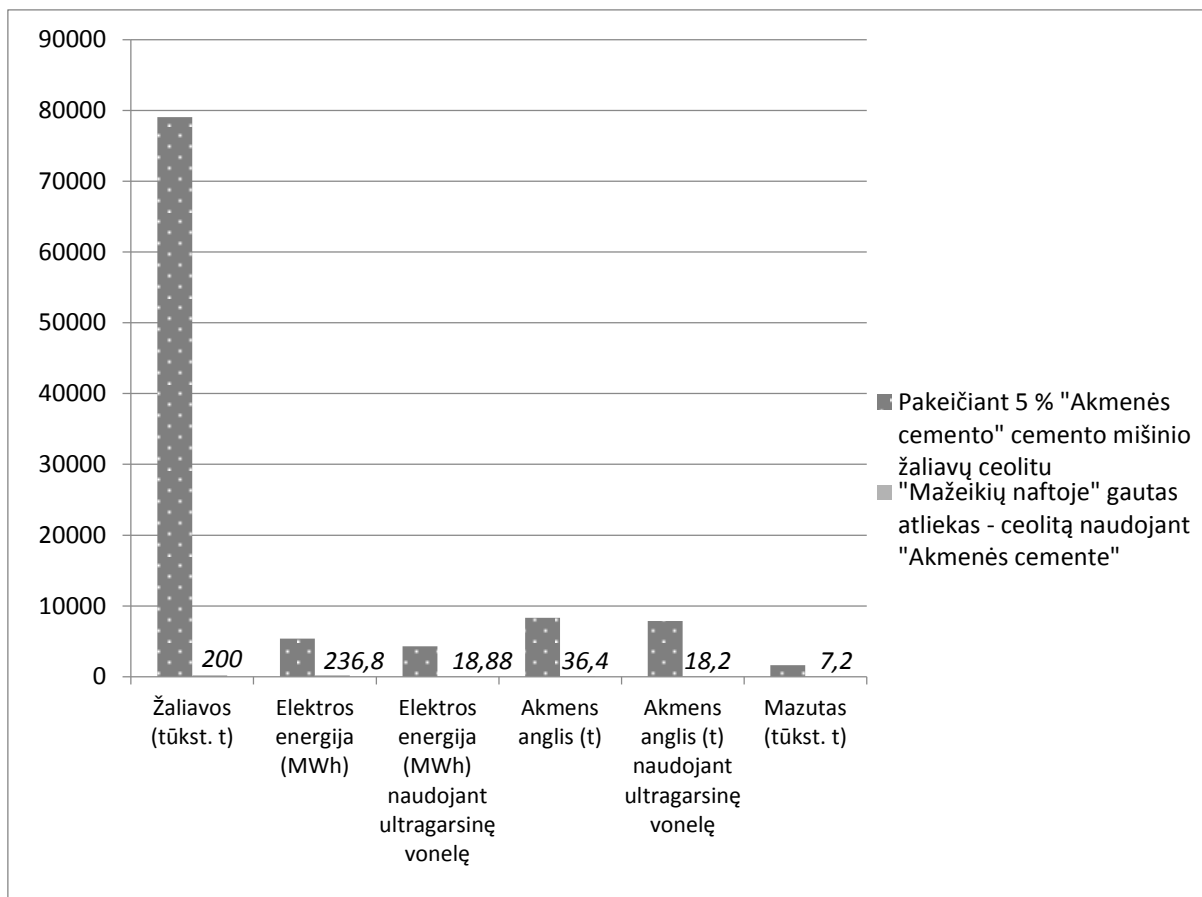
Pagal „Akmenės cemento“ 2014 m. pagaminto cemento kiekį (910 tūkst. t), 5 % įprastų cemento žaliavų pakeitus katalizatoriaus atlieka (ceolitu) būtų sutaupoma 79,06 tūkst. t įprastų cemento žaliavų – neatsinaujinančių gamtos išteklių. Žaliavų apdirbimo metu būtų sutaupoma 5 378 100 kWh elektros energijos, 8 290,1 kg akmens anglių, 1 638 tūkst. kg mazuto. Jei ceolitas būtų apdirbamas ultragarsu, būtų reikalinga papildoma elektros energija (1 092 000 kWh) ir akmens anglis – 4 140 500 kg, tokiu atveju elektros energijos būtų sutaupoma 4286100 kWh, akmens anglies – 4 149 600 kg.

Jei cemento gamybos įmonei – „Akmenės cementui“ būtų perduodamos visos „Mažeikių naftos“ katalizatoriaus atliekos – ceolitas (200 t) žaliavų ir energijos sutaupymai būtų mažesni nei prieš tai nagrinėtu atveju (21 pav.).



21 pav. „Akmenės cemento“ cemento gamybos su „Mažeikių naftos“ katalizatoriaus atlieka (ceolitu) žaliavų ir energijos sutaupymai

„Mažeikių naftos“ naftos katalizatoriaus gautų atliekų nepakaktų, jog pagal „Akmenės cemento“ pagaminamo cemento kiekį visas cementas būtų gaminamas su 5 % ceolitu. „Mažeikių naftoje“ per metus susidaro 200 t katalizatoriaus atliekų – ceolito. Sutaupius 200 t įprastų cemento žaliavų ir jas pakeitus ceolitu būtų galima pagaminti tik 4 000 t cemento su ceolitu, o 906 000 t cemento be ceolito. Žaliavų apdirbimo metu būtų sutaupoma 23 680 kWh elektros energijos, 36 400 kg akmens anglių, 7 200 kg mazuto. Jei ceolitas būtų apdirbamas ultragarsu, būtų reikalinga papildoma elektros energija (4 800 kWh) ir akmens anglis (18 200 kg), tokiu atveju elektros energijos būtų sutaupoma 18 880 kWh, o akmens anglies – 18 200 kg.



22 pav. Žaliavų ir energijos sutaupymai „Akmenės cemento“ naudojant ceolitą

Iš grafiko matome, jog „Akmenės cemento“ naudojant „Mažeikių naftos“ atliekas – ceolitą, žaliavų ir energijos sutaupymai yra kelis kartus mažesni nei 20 pav. pateiktu atveju, kuomet 5 % cemento mišinio žaliavų pakeičiamos ceolitu. Šie sutaupymai ženkliai skiriasi dėl to, kad „Mažeikių naftos“ žaliavų nepakanka, jog jomis būtų galima pakeisti 5 % „Akmenės cemento“ cemento mišinio žaliavų sunaudojamų per metus.

„Akmenės cementui“ siekiant pritaikyti atliekų naudojimą savo gamyboje verta įvertinti ceolito integravimo į gamybą stiprybes, silpnybes, grėsmes ir galimybes atliekant SSGG analizę cemento gamyboje naudojant „Mažeikių naftos“ katalizinio krekingo metu gautas atliekas:

Stiprybės

- Naftos pramonės atliekų panaudojimas.
- Sumažinami kaštai cemento gamyboje reikalingai energijai įsigyti.
- Sumažinami kaštai cemento gamyboje reikalingoms žaliavoms įsigyti.
- Mažesnės emisijos į aplinkos orą cemento gamybos metu.

Silpnybė

- Nepakankamas katalizatoriaus atliekų (ceolito) kiekis.

- Ceolito tyrimai – kokybės įvertinimas.

Grėsmė

- Nekokybiškas ceolitas (stambus, užterštas naftos produktais).

Galimybė

- Reklamuotis kaip įmonei, prisidedančiai prie aplinkos saugojimo ir taupančiai gamtos išteklius – taikančiai antrinių medžiagų panaudojimą.

Atlikus SSGG analizę „Mažeikių naftos“ naftos apdirbimo metu gautas atliekas naudojant „Akmenės cemento“ cemento gamyboje, pastebime jog naftos atliekų naudojimas turi daugiau stiprybių nei silpnybių. Viena iš pagrindinių silpnybių – nepakankamas naftos pramonės atliekų (ceolito) kiekis gaunams „Mažeikių naftoje“. Taip pat yra didelė grėsmė, jog gautas ceolitas iš „Mažeikių naftos“ kiekvieną kartą gali skirtis priklausomai nuo apdirbamos naftos. Cemento įmonė turi nuolat atlikti tyrimus norėdama užtikrinti gaunamo cemento kokybę.

IŠVADOS

Šiame darbe buvo tiriamas naftos pramonės atliekų (ceolito) antrinio panaudojimo galimybės cemento pramonėje. Tuo tikslu buvo tirtos ceolito ir cemento mišinio fizikinės savybės, jo pritaikymo galimybės cemento pramonėje, vertinamas poveikis aplinkai, žaliavų ir energijos sutaupymai, bei įvertinamos stiprybės, silpnybės, grėsmės ir galimybės naftos atliekas naudojant cemento pramonėje.

1. Išanalizavus antrinių žaliavų susidarymo bei panaudojimo galimybes paaiškėjo, kad įvairios antrinės žaliavos susidarančios skirtinguose gamybos etapuose gali būti naudojamos cemento gamyboje. Tyrimai aprodė, kad šios atliekos naudojimas cemento pramonėje įtakoja cemento savybes: lengvesnės konstrukcijos, mažesnis terminis pralaidumas, greitesnis stingimas, didesnis gniuždymo stipris.

2. Ceolitas pagal savo granulometriją ir cemenetinės sudėties atomines mases gali skirtis priklausomai nuo apdirbamos naftos. Ceolitas po naftos apdirbimo užterštas sunkiaisiais metalais ir anglimi, kas įtakoja jo panaudojimo galimybes cemento pramonėje. Naudojant ceolitą su cementu, naudojami modifikatoriai, priedai, kurių dėka nepablogėja cemento savybės ir gaunamas kokybiškas cementas. Ceolito savybes galima įtakoti paveikus jį ultragarsu – 55 % sumažėja anglies keikis, smulkumas padidėja iki 62 %.

3. Pagal atliktą tyrimą naftos pramonės atliekų (ceolito) antrinis panaudojimas cemento pramonėje yra vertinams teigiamai – su 5 % ceolito priedu apdirbtu ir neapdirbtu ultragarsu, cemento pagrindinės fizikinės savybės – gniuždymo stipris yra didesnis nei cemento be ceolito priedo. Greičiausia cementinių sistemų hidratacija vyksta esant 5 % ceolito užpildui paveiktam ultragarsu. Naudojant cementinėse sistemose ceolitą paveiktą ultragarsu, gautas betono su 5 % ceolito kiekiu mišinyje didesnis ankstyvasis (po 7 parų) stiprumas (26 %), negu nenaudojant šio priedo. Praėjus 28 paroms cementinio akmens su ceolitu paveiktu ir nepaveiku ultragarsu vandenyje gniuždymo stipriai tapo panašūs. Kuriant statybines medžiagas, turinčias didelį ankstyvąjį stiprį, tikslinga naudoti cementines sistemas užpildytas 5 % ceolito priedu paveikto vandenyje ultragarsu.

4. Naftos pramonės atliekas naudojant cemento gamyboje teigiamas poveikis aplinkai tai, kad yra sutaupomi 5 % įprastų cemento mišinyje naudojamų žaliavų – neatsinaujinančių gamtos išteklių. Priklausomai tai ar ceolitas bus apdirbamas ultragarsu ar ne, emisijos į aplinkos orą gali būti sutaupomi iki 5 %: naudojant ceolitą apdirbtą ultragarsu – 1 %, naudojant ceolitą neapdirbtą ultragarsu – 5 %.

5. Apskaičiavus žaliavų ir energijos sutaupymus cemento gamyboje pritaikius naftos pramonės atliekų naudojimą, galime teikti, jog antrinis žaliavų naudojimas cemento gamyboje, įmonėse sumažina: įprastų žaliavų apdirbimui reikalingos energijos (kuro) kaštus (1 087 404,4 EUR, ceolitą apdirbant ultragarsu – 8 231 900 EUR), žaliavų įsigijimo kaštus (38 174 500 EUR) bei emisijas į aplinką.

6. Darbo metu sukurtas algoritmas, kuris gali būti pritaikomas ir kitoms įmonėms, užsiimančioms panašia veikla kaip cemento gamyba. Taip pat sukurtu algoritmu gali naudotis AB „Akmenės cementas“ savo gamybos grandinėje, integruojant daugiau naftos apdirbimo įmonių, kurios naudoja ceolitą savo gamyboje. Cemento gamyboje remianti sukurtu algoritmu galima sumažinti arba visai panaikinti cemento pramonėje naudojant ceolitą kylančią grėsmę dėl kintančios atliekos kokybės ir taip padidinti ceolito naudojimo galimybę cemento pramonėje.

LITERATŪRA

1. M. Aleknevičius. Naftos pramonės katalizatoriaus atliekų tyrimas. // 11-osios Lietuvos jaunųjų mokslininkų konferencijos „Mokslas – Lietuvos ateitis“ straipsnių rinkinys. Vilnius 2008. Straipsnių rinkinys.
2. Andrius Agintas, Marina Valentukevičienė. Adsorbentų, naudojamų paviršinėms nuotekoms valyti, apžvalga. Vilniaus Gedimino technikos universitetas, Vo; 1.Nr.1 2009 ISSN 2029-2341; ISSN 2029-2252.
3. Mieke De Schepper, Philip Van den Heede, Isabel Van Driessche, Nele De Belie. Article Life Cycle Assessment of Completely Recyclable Concrete. *Materials* 2014, 7, ISSN 6010-6027.
4. Wendell de Queiroz Lamas, Jose Carlos Fortes Palau, Jose Rubens de Camargo. Waste materials co-processing in cement industry: Ecological efficiency of waste reuse. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Volume 19, March 2013, Pages 200–207.
5. Boesch, M.E., Koehler, A., Hellweg, S. Model for cradle-to-gate cycle assessment of clinker production. *Environ. Sci. Technol.* 2009, 43, 7578–7583.
6. V. Gurskis. Statybinių medžiagų laboratoriniai darbai. Metodiniai patarimai. Kaunas, Arvida. 2008.
7. V. Godvišaitė, L. Jakevičius, D. Vaičiukynienė, A. Kantautas, V. Vaitkevičius. Katalizinio krekingo atliekų valymas ir smulkinimas ultragarsu. *Technorama* 2013, KTU jaunųjų mokslininkų darbų katalogas.
8. Gabriela Martucci Couto, Anelise Lima de Abreu Dessimoni, Maria Lucia Bianchi, Morone Perigolo, Paulo Fernando Trugilho. USE OF SAWDUST *Eucalyptus* sp. IN THE PREPARATION OF ACTIVATED CARBONS, 2012.
9. M. Abdullahi. Characteristic of Wood ASH/OPC Concrete Leonardo *Electronic Journal of Practices and Technologies*. ISSN 15883-1078. Issue 8, January-June 2006 p. 9-16.
10. Yinbin Huang, Lin Wei, James Julson, Yang Gao, Xianhui Zhao. Converting pine saw dust to advanced biofuel over HZSM-5 using a two-stage catalytic pyrolysis reactor. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 111 (2015) 148-155.
11. A. Kartovickis, D. Vaičiukynienė, A. Kantautas, V. Vaitkevičius. ALF3 gamybos atliekos ceolitizavimas ir naudojimas statybinių medžiagų gamyboje. *KTU Technorama* 2014.
12. Ashraf Mansour Habib Mansour, Subhi A. Ali. Reusing waste plastic bottles as an alternative sustainable building material“. *Energy for Sustainable Development* 24 (2015) 79-85.

13. Dimitrios Vagiatzis, Nikolaos Kantiranis, Anestis Filippidis, Evaggelos Tzamos, Costas Sikalidis. Hellenic Natural Zeolite as a Replacement of Sand in Mortar: Mineralogy Monitoring and Evaluation of Its Influence on Mechanical Properties. *Geo sciences* 2012, 2, 298-307.
14. Nan Su, Hung-Yuan Fang, Zong-Huei Chen, Fu-Shung Liu. Reuse of waste catalysts from petrochemical industries for cement substitution. *Cement and Concrete Research* 30 (2000) 1773-1783.
15. Komisijos Komunikatas Europos Parlamentui, Tarybai, Europos Ekonomikos Ir Socialinių Reikalų Komitetui Ir Regionų Komitetui Žiedinės Ekonomikos Kūrimas. Europos Be Atliekų Programa. Briuselis, 2014, 398.
16. Lietuvos Respublikos atliekų tvarkymo įstatymas. 2002 m. liepos 1 d. Nr. IX-1004.
17. Efektyvaus išteklių naudojimo Europoje planas. Prieiga per internetą [žiūrėta 2015-03-11]: http://ec.europa.eu/environment/resource_efficiency/.
18. A resource-efficient Europe – Flagship initiative of the Europe 2020 Strategy. Prieiga per internetą [žiūrėta 2015-02-17]: <http://ec.europa.eu/resource-efficient-europe/>.
19. Žaliavų iniciatyva: poreikis užtikrinti ekonomikos augimą ir darbo vietų kūrimą Europoje CCMI/060. Europos ekonomikos ir socialinių reikalų komitetas, 2009.
20. Visuomenės informavimo skyrius. Naftos gavyba Lietuvoje mažėja, 2014. Prieiga internete [žiūrėta 2015-03-11]: http://www.am.lt/VI/article.php3?article_id=14145.
21. L. Dirsė. Ceolitų panaudojimas hidritechninėse cementinėse sistemose tyrimas. Lietuvos žemės ūkio universitetas, 2011.
22. H.Roy. Teaching Materials that Matter: An Interactive, Multi-media Module on Zeolites in General Chemistry, Volume 4 Issue 3 (1999) 114-118, ISSN: 1430-4171.
23. Prieiga internete [žiūrėta 2015-02-15]: <http://naturesprotection.eu/lt/apie-mus/microzeogen-3/>
24. Andrius Agintas, Marina Valentukevičienė. Adsorbentų, naudojamų paviršinems nuotekoms valyti, apžvalga, 2011.
25. U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, February 2014. 184-185.
26. Edward Furimsky. Spent refinery catalysts: Environment, safety and utilization. *Catalysis Today*. Volume 30, Issue 4, 10 September 1996, Pages 223–286.
27. J. Oil Gas. World wide catalyst report: refining catalyst demand, (2000) 64–66.
28. Nan Su, Hung-Yuan Fang, Zong-Huei Chen, Fu-Shung Liu. Reuse of waste catalysts from petrochemical industries for cement substitution. Volume 30, Issue 11, November 2000, pages 1773–1783.

29. Prieiga internete [žiūrėta 2015-02-15]: <http://chemistry.tutorvista.com/physical-chemistry/reaction-rates.html>].
30. M. Aleknevičius. Naftos krekimo naudoto katalizatoriaus poveikis ugniai atsparių betonų savybėms. Daktaro disertacija. Technologijos mokslai, medžiagų inžinerija (08T). Vilnius, Technika 2010.
31. Marafi, M., and A. Stanislaus. "Options and processes for spent catalyst handling and utilization." *Journal of hazardous materials* 101.2 (2003): 123-132.
32. D. Rapaport. *Hydrocarbon Process*. 79 (2000) 11–22.
33. E. Furimsky. Spent refinery catalysts: environment, safety and utilization. *Catalysis Today*, Volume 30, Issue 4, 10 September 1996, page 223-286.
34. V. Juodkasis, A. Marcinonis. „Aplinkos hidrogeologija“. Vilnius, 2008.
35. Ultragarinių mechanizmų laboratorija. Prieiga internete [žiūrėta 2015-02-15]: http://www.ultrasonic.vpu.lt/_lt/process.htm.
36. Julian S. Taurozzi. Ultrasonic dispersijon of nanoparticles for environmental, health and safety assessment – issue and commendations. Mail Stop 8520, Gaithersburg, 20899, MD, USA. December 2011, Vol. 5, No. 4, Pages 711-729.
37. Dėl cheminių medžiagų registracijos, įvertinimo, autorizacijos ir apribojimų (REACH), siekiant jį suderinti su technikos pažanga. Oficialusis leidinys L 220, Nr. 1907/2006, 24/08/2009 p. 0001 – 0094.
38. Kavitacija. Prieiga internete [žiūrėta 2015-02-15]: http://www.panko.lt/geba/ktu_puslapis/files/Hidr_kn1.pdf.
39. Sveikatingumo metai – Informaciniai pranešimai – Ultragaras. Vilniaus visuomenės sveikatos centras. 2013. Prieiga internete [žiūrėta 2015-02-15]: <http://vilniausvsc.sam.lt/sveikatingumo-metai/informaciniai-pranesimai/ultragaras>.
40. A. Petek Gursel, Eric Masanet, Arpad Horvath, Alex Stadel. Life-cycle inventory analysis of concrete production: A critical review. *Cement Concrete Composites*, volume 51, 2014, p. 38-48.
41. Alfonso Araada Uson, Ana M. Lopez-Sabiron, German Ferreira, Eva Llera Sastresa. Uses of alternative fuels and raw materials in the cement industry as sustainable waste management options. *Renewable and Sustainable Energy reviews*, volume 23, 2013, page 242-260
42. Wendell de Queiroz Lamas, Jose Carlos Fortes Palau, Jose Rubens de Camargo. Waste materials co-processing in cement industry: Ecological Efficiency Of Waste Reuse. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Volume 19, March 2013, pages 200–207.

43. T. Armstrong. An overview of global cement sector trends. *International Cement Review*, 2013.
44. Monika Svarova, Jaroslav Vrchota. Influence of competitive advantage on formulation business strategy, 2014.
45. IEA, WBCSD. Cement Technology Roadmap 2009 – Carbonemission sreduction sup to 2050. Paris, France: International Energy Agency [IEA], World Business Council for Sustainable Development [WBCSD]; 2009.
46. USGS. Cement – mineral commodity summaries. Cement statistic sandin formation – annual publications, U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey; 2011.
47. Cement Industry Energyand CO₂ Performance. Gettingthe Numbers Right. World Business Council for Sustainable Development. Washington DC: The Cement Sustainability Initiative; 2009.
48. Gursel, A. Petek, et al. "Life-cycle inventory analysis of concrete production: A critical review." *Cement and Concrete Composites* 51 (2014): 38-48.
49. Aplinkos apsaugos agentūra. Taršos integruotos prevencijos ir kontrolės leidimas nr. 1 (T-Š-1-1/2014). Prieiga intergete [žiūrėta 2015-02-27]: gamta.lt/files/AB%20Akmenės%20Cementas%20Leidimas-SO.doc
50. Prieiga internete [žiūrėta 2015-02-15]: <http://www.cementas.lt/lt/produkcija>
51. Prieiga internete [žiūrėta 2015-02-15]: <http://www.ceolitas.lt/apie-ceolita.html>
52. Prieiga internete [žiūrėta 2015-02-15]: <http://naturesprotection.eu/lt/apie-mus/microzeogen-3/>
53. Prieiga internete [žiūrėta 2015-02-15]: <http://www.ceolitas.lt/apie-ceolita.html>
54. L. Dirsė. Ceolitų panaudojimas hidritechninėse cementinėse sistemose tyrimas. Lietuvos žemės ūkio universitetas, 2011.
55. M. Aleknevičius. Naftos krekingo naudoto katalizatoriaus poveikis ugniai atsparių betonų savybėms. Daktaro disertacija. Technologiniai mokslai, medžiagų inžinerija. VGTU, Vilniaus technika 2010 .
56. Krolo, Petar, Pero Dabić, and Damir Barbir. "The effect of harmful zeolite waste as replacement addition to cement on hydration and properties of hardened cement composites." 1th croatian symposium on zeolites. 2008.
57. Damir Barbir, Pero Dabić, Petar Krolo. Leaching behavior of waste zeolite and mud from a zinc plating industry in cement system. Faculty of Chemistry and Technology, Teslina 10, 21000 Split.

58. Petar Krolo, Pero Dabić, Damir Barbir. The effect of harmful zeolite waste as replacement addition to cement on hydration and properties of hardened cement composites. Faculty of Chemical Technology in Split, Department of Inorganic Technology, 21000 Split, Teslina 10/V, Croatia.
59. M. Aleknevičius, V. Antonovič. Calorimetric investigations of high aluminate cement hydration in the presence of waste oil-cracking catalyst. ISSN 1392 – 1231. Cheminė technologija. 2009. Nr. 2 (51)
60. M. Aleknevičius. Naftos krekimo naudoto katalizatoriaus poveikis ugniai atsparių betonų savybėms. Daktaro disertacija. Technologiniai mokslai, medžiagų inžinerija. VGTU, Vilniaus technika 2010 .
61. Marafi, M., and A. Stanislaus. "Options and processes for spent catalyst handling and utilization." *Journal of hazardous materials* 101.2 (2003): 123-132.
62. Su, Nan, et al. "Reuse of waste catalysts from petrochemical industries for cement substitution." *Cement and Concrete Research* 30.11 (2000): 1773-1783.
63. V. Godvišaitė, V. Gružas, V. Navickas. Usage of secondary materials aiming to increase company's competitive advantage and environment: cement industry's example. *Social and Economic Review*, 2015, ISSN – 1336-3727.
64. Cementininkų žinios. Anglis – draugas ir priešas. 2010 08 23. Prieiga internete [žiūrėta 2015-02-15]: <http://www.cementas.lt/index.php?id=174>.

PASKELBTOS PUBLIKACIJOS

Priimtas spausdinti:

V. Godvišaitė, V. Gružasuskas, V. Navickas. Usage of secondary materials aiming to increase company's competitive advantage and environment: cement industry's example. Social and Economic Revue, 2015, ISSN – 1336-3727.

Paruoštas pranešimas konferencijoje:

13th international scientific conference „Human Resources Management: Current Trends, Challenges, Inspirations“, 23-24 April 2015.

Pateiktas spausdinti:

D. Vaičiukynienė, A. Kantautas, L. Jakevičius, V. Godvišaitė, J. Mockienė, V. Vaičiukynas. Panaudoto ceolitinio katalizatoriaus sorbcinės gebos didinimas naudojant H₂O₂ ir ultragarsą. ISSN 1392 – 1231. CHEMINĖ TECHNOLOGIJA. 2015. Nr. 2 (66)