



Kauno technologijos universitetas
Cheminės technologijos fakultetas

**Priedo cementui iš panaudoto katalitinio krekingo
katalizatoriaus ir žėrutinio molio sintezė ir savybės**
Baigiamasis magistro projektas

Deividas Paliulis
Projekto autorius

Doc. dr. Irmantas Barauskas
Vadovas

Kaunas, 2021



Kauno technologijos universitetas
Cheminės technologijos fakultetas

Priedo cementui iš panaudoto katalitinio krekingo katalizatoriaus ir žėrutinio molio sintezė ir savybės

Baigiamasis magistro projektas
Chemijos inžinerija (6211EX020)

Deividas Paliulis

Projekto autorius

Doc. dr. Irmantas Barauskas

Vadovas

Prof. dr. Raimundas Šiaučiūnas

Recenzentas

Kaunas, 2021



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Deividas Paliulis

Priedo cementui iš panaudoto katalitinio krekingo katalizatoriaus ir žėrutinio molio sintezė ir savybės

Akademinio sąžiningumo deklaracija

Patvirtinu, kad:

1. baigiamąjį projektą parengiau savarankiškai ir sąžiningai, nepažeisdama(s) kitų asmenų autoriaus ar kitų teisių, laikydamasi(s) Lietuvos Respublikos autorių teisių ir gretutinių teisių įstatymo nuostatų, Kauno technologijos universiteto (toliau – Universitetas) intelektinės nuosavybės valdymo ir perdavimo nuostatų bei Universiteto akademinės etikos kodekse nustatytų etikos reikalavimų;
2. baigiamajame projekte visi pateikti duomenys ir tyrimų rezultatai yra teisingi ir gauti teisėtai, nei viena šio projekto dalis nėra plagijuota nuo jokių spausdintinių ar elektroninių šaltinių, visos baigiamojo projekto tekste pateiktos citatos ir nuorodos yra nurodytos literatūros sąrašė;
3. įstatymų nenumatytų piniginių sumų už baigiamąjį projektą ar jo dalis niekam nesu mokėjęs (-usi);
4. suprantu, kad išaiškėjus nesąžiningumo ar kitų asmenų teisių pažeidimo faktui, man bus taikomos akademinės nuobaudos pagal Universitete galiojančią tvarką ir būsiu pašalinta(s) iš Universiteto, o baigiamasis projektas gali būti pateiktas Akademinės etikos ir procedūrų kontrolieriaus tarnybai nagrinėjant galimą akademinės etikos pažeidimą.

Deividas Paliulis

Patvirtinta elektroniniu būdu



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Tvirtinu:
Cheminės technologijos fakulteto dekanas
prof. K. Baltakys

Suderinta:
Silikatų technologijos katedra
Vedėjas prof. dr. R. Šiaučiūnas

Dekano potvarkis Nr. ST18-F-02-03, 2021-04-15

2021 m. balandžio mėn. 14 d.

Baigiamojo magistro projekto užduotis

Projekto tema Priedo cementui iš panaudoto katalitinio krekingo katalizatoriaus ir žėrutinio molio sintezė ir savybės

Darbo tikslas ir uždaviniai

Darbo tikslas – susintetinti pucolaninį priedą iš žėrutinio molio ir panaudoto katalitinio krekingo katalizatoriaus bei nustatyti šio priedo įtaką portlandcemenčio hidratacijai ir kietėjimui.

Darbo uždaviniai – susintetinti pucolaninį priedą cementui iš žėrutinio molio ir panaudoto katalitinio krekingo katalizatoriaus mišinio; parinkti tinkamiausią panaudoto katalitinio krekingo katalizatoriaus ir žėrutinio molio santykį bei degimo temperatūrą, kad priedas pasižymėtų aukščiausia pucolaninio aktyvumo verte; ištirti susintetinto priedo įtaką portlandcemenčio hidratacijai ir kietėjimui.

Reikalavimai ir sąlygos

Turi būti visos privalomos baigiamojo projekto sudėtinės dalys kaip nurodyta dekanu 2021 m. vasario 24 d. potvarkiu Nr. V25-02-03 patvirtintuose „Pirmosios pakopos Cheminė technologija ir inžinerija ir antrosios pakopos Chemijos inžinerija studijų programų baigiamųjų projektų rengimo ir gynimo metodiniuose reikalavimuose“.

Vadovas

Doc. dr. Irmantas Barauskas

2021-02-24

(vadovo pareigos, vardas, pavardė, parašas)

(data)

Užduotį gavau: Deividas Paliulis
(studento vardas, pavardė)

2021-02-24
(parašas, data)

Paliulis, Deividas. Priedo cementui iš panaudoto katalitinio krekingo katalizatoriaus ir žerutinio molio sintezė ir savybės. Magistro baigiamasis projektas / vadovas doc. dr. Irmantas Barauskas; Kauno technologijos universitetas, Cheminės technologijos fakultetas.

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

Reikšminiai žodžiai: katalitinio krekingo katalizatorius, hidratacija, pucolaninis aktyvumas, kietėjimas, portlanditas, žerutinis molis, portlandcementis, pucolaninis priedas.

Kaunas, 2021. 64 p.

Santrauka

Tiriamąjį projektą tikslas susintetinti pucolaninį priedą cementui iš žerutinio molio ir panaudoto katalitinio krekingo katalizatoriaus. Ištirta, jog panaudotame katalitinio krekingo katalizatoriuje daugiausiai yra SiO_2 (45,3 %) ir Al_2O_3 (44,4 %) oksidų, 40 % katalizatoriaus dalelių yra 48 μm skersmens, katalizatorius yra priskiriamas ceolitų grupei, vyraujantis mineralas – faujasitas. Nustatyta, jog katalizatoriuje yra nedaug vandens ir junginių, kurie skyla 30 – 900 °C temperatūroje. Kadangi katalizatoriuje yra didelis kiekis Al_2O_3 oksido, o žerutiniame molyje Al_2O_3 yra keliais kartais mažiau, todėl nuspręsta į žerutinį molį įmaišyti katalizatoriaus ir taip padidinti aliuminio oksido kiekį bendroje sistemoje. Pucolaninio priedo aktyvavimui pasirinktas terminio apdorojimo metodas. Pucolaninis priedas termiškai apdorojamas skirtingose temperatūrose iki 900 °C, nes remiantis literatūros duomenimis, didinant temperatūrą iki <1000 °C, didėja amorfinės fazės kiekis ir dėl to gerėja pucolaninis aktyvumas. Darbo metu nustatyta, kad kuo daugiau katalizatoriaus įdedama į molį, tuo susintetinto priedo pucolaninis aktyvumas yra didesnis, todėl nuspręsta priedą sintetinti iš 40 % panaudoto katalitinio krekingo katalizatoriaus ir 60 % žerutinio molio. Įrodyta, jog didžiausias pucolaninis aktyvumas (495,36 CaO/g) yra priedo, išdegtu 900 °C temperatūroje ir sudaryto iš 60 % žerutinio molio ir 40 % katalitinio krekingo katalizatoriaus, priedo pucolaninis aktyvumas yra 43,6 % didesnis nei analogiškoje temperatūroje išdegtu žerutinio molio. Bandiniuose buvo pakeista 5 – 15 % cemento pucolaniniu priedu, degtu 600, 700, 800, 900 °C temperatūrose, bandiniai hidratuoti 7, 28, 84 paras. Po 7 parų hidratacijos pucolaninis priedas padidino bandinių stiprumą iki 27 %, lyginant su bandiniais be priedo. Remiantis RSDA bei VTA duomenimis įrodyta, kad jau po 28 parų hidratacijos, bandiniuose su priedu vyksta pucolaninės reakcijos, dėl to sumažėja portlandito kreivių intensyvumai bei masės nuostoliai ir tai lemia stiprio gniuždant padidėjimą. Nustatyta, kad padidinus priedo kiekį nuo 5 iki 10 % stiprio gniuždant vertės padidėja, nes pucolaninis priedas reaguoja intensyviau, didesnis jo kiekis sureaguoja.

Paliulis, Deividas. Synthesis and Properties of Cement Additive Made from Waste of Catalytic Cracking Catalyst and Illite Clay. Master's Final Degree Project/ supervisor doc. dr., Irmantas Barauskas; The Faculty of Chemical Technology, Kaunas University of Technology.

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

Keywords: catalytic cracking catalyst, hydration, pozzolanic activity, hardening, portlandite, illite clay, portland cement, pozzolanic additive.

Kaunas, 2021. 64 p.

Summary

The aim of the research project is to synthesize a pozzolanic additive for cement from mica clay and spent catalytic cracking catalyst. It was investigated that the used catalytic cracking catalyst contains mainly oxides of SiO_2 (45.3 %) and Al_2O_3 (44.4 %), 40% of the catalyst particles are 48 μm in diameter, the catalyst belongs to the group of zeolites, the predominant mineral is faujasite. The catalyst was found to contain a small amount of water and compounds that decompose at 30 - 900 °C. As the catalyst contains a large amount of Al_2O_3 oxide and the mica clay contains Al_2O_3 several times less, it was decided to add a catalyst to the mica clay and thus increase the amount of alumina in the overall system. A heat treatment method was chosen to activate the pozzolanic additive. The pozzolanic additive is heat-treated at different temperatures up to 900 °C, because according to the literature, increasing the temperature to <1000 °C increases the amount of amorphous phase and consequently improves the pozzolanic activity. During the work it was determined that the more catalyst is added to the clay, the higher the pozzolanic activity of the synthesized additive, therefore it was decided to synthesize the additive from 40 % of the used catalytic cracking catalyst and 60 % of the mica clay. The highest pozzolanic activity (495.36 CaO/g) was of additive containing 40 % fluid catalytic cracking catalyst and 60 % mica clay and it was found to be 43.6 % higher than that of the additive from only mica clay calcinated at 900 °C. The samples were replaced with 5 – 15 % cement pozzolanic additive, calcinated at 600, 700, 800, 900 °C, the samples were hydrated for 7, 28, 84 days. After 7 days of hydration, the pozzolanic additive increased the strength of the samples to 27 % compared to the samples without the additive. Based on XRD and DSC-TG data, it has been shown that after 28 days of hydration, pozzolanic reactions take place in the samples with the additive, which reduces the intensities and weight loss of Portlandite curves and leads to an increase in compressive strength. It was found that increasing the amount of the additive from 5 to 10 % increases the value of compressive strength, because the pozzolanic additive reacts more intensively, the higher its amount reacts.

Turinys

Lentelių sąrašas.....	8
Paveikslų sąrašas	9
Santrumpų ir terminų sąrašas.....	12
Įvadas.....	13
1. Literatūra	14
1.1. Priedai cementui	14
1.2. Gamtiniai pucolanai.....	14
1.3. Dirbtiniai pucolanai	15
1.3.1. Silicio-mangano šlakas	16
1.3.2. Vario šlakas	16
1.3.3. Aukso šlamai.....	17
1.3.4. Anglies dulkių deginimo dugniniai pelenai.....	17
1.3.5. Ryžių lukšto pelenai	18
1.3.6. Cukranendrių pelenai.....	18
1.3.7. Degtas kaolinitinis molis	19
1.3.8. Skystojo katalitinio krekingo katalizatorius	19
1.3.9. Magnetito šlamai.....	21
1.3.10. Geležies šlamai	22
2. Tiriamoji dalis.....	25
2.1. Naudotos medžiagos.....	25
2.1.1. Katalitinio krekingo katalizatorius	25
2.1.2. Portlandcementis	27
2.1.3. Žėrutinis molis.....	27
2.2. Pucolaninio aktyvumo nustatymas	28
2.3. Rentgeno skenuojamoji difrakcinė analizė (RSDA)	29
2.4. Vienalaikė terminė analizė (VTA): diferencinė skenuojanti kalorimetrija ir termogravimetrija (DSK–TG).....	29
2.5. Dalelių pasiskirstymas pagal dydį.....	29
2.6. Bandinių suformavimas ir gniuždomojo stiprio nustatymas	29
2.7. Priedo pucolaninis aktyvumas.....	30
2.8. Susintetinto pucolaninio priedo analizė.....	31
2.9. Susintetinto priedo įtaka 7 parų bandinių hidratacijai	33
2.10. Susintetinto priedo įtaka 28 parų bandinių hidratacijai	40
2.11. Susintetinto priedo įtaka 84 parų bandinių hidratacijai	47
3. Rekomendacijos (inžinerinė dalis)	55
4. Darbuotojų sauga ir sveikata	57
Išvados	60
Literatūros sąrašas	61
Priedai.....	64
1 Priedas. T2 - Konferencijų tezės nerecenzuojamuose leidiniuose.	64

Lentelių sąrašas

1 lentelė. SiMn šlako oksidinė sudėtis	16
2 lentelė. Oksidinė cukranendrių pelenų sudėtis.....	19
3 lentelė. Oksidinė kaolinitinio molio sudėtis [10]	19
4 lentelė. Magnetito šlamo ir cemento oksidinė sudėtis	22
5 lentelė. FCC katalizatoriaus cheminė sudėtis, nustatyta rentgeno spindulių fluorescencijos analize	26
6 lentelė. Cemento CEM I 42,5 R cheminė sudėtis (AB „Akmenės cementas“, $S_{pav.} = 350 \text{ m}^2/\text{kg}$)	27
7 lentelė. Akmenės Šaltiškių telkinio molio cheminė sudėtis.....	27
8 lentelė. Žėrutinio molio ir susintetintų pucolaninių priedų pucolaninio aktyvumo vertės	30
9 lentelė. FCC40 priedo, degto skirtingose temperatūrose, masės nuostoliai endoterminio virsmo metu 667-720 °C temperatūroje	31
10 lentelė. Bandinių su FCC40 priedu, degtu 900 °C temp. masės nuostoliai terminių virsmų metu po 28 parų kietėjimo	46
11 lentelė. Bandinių su FCC40 priedu, degtu 900 °C temp. masės nuostoliai terminių virsmų metu po 84 parų kietėjimo	53

Paveikslų sąrašas

1.1 pav. SiMn šlako morfologinis vaizdas [8]	16
1.2 pav. Vario šlako produktas [8]	17
1.3 pav. Anglies duginiai pelenai [8]	18
1.4 pav. Ryžių lukštų pelenai [8]	18
1.5 pav. Smulkesnė FCC katalizatoriaus frakcija kairėje ir stambesnė dešinėje [8].....	21
1.6 pav. Magnetito (Fe ₃ O ₄) kristalinė struktūra	22
1.7 pav. Geležies šlamo spalvos pokytis: a) termiškai neapdorotas, b) išdegtas 500 °C temp., c) išdegtas 750 °C temp.[21]	23
1.8 pav. Geležies šlamo įtaka bandinių spalvai, kai priedo dalis cemente a) 10 %; b) 20 %; c) 30 %. Čia: 1 – bandinys be priedo; 2 – termiškai neapdorotas priedas; 3 – priedas, išdegtas 500 °C temp.; 4 – priedas, išdegtas 750 °C temp.[21].....	23
2.1 pav. FCC katalizatoriaus granulimetrinė sudėtis	25
2.2 pav. Rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės difraktograma. Čia : A – faujasitas-Na; B – magnio aliuminio silikatas.....	25
2.3 pav. FCC katalizatoriaus VTA kreivės – TG ir DSK.....	26
2.4 pav. Akmenės Šaltiškių telkinio molio VTA kreivės – TG ir DSK.....	28
2.5 pav. FCC40 priedo degto: 1- 600; 2 – 700; 3 – 800; 4 – 900 °C temp. DSK kreivės.....	31
2.6 pav. FCC40 priedo degto: 1- 600; 2 – 700; 3 – 800; 4 – 900 °C temp. rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės difraktograma. Čia : Q – kvarcas; CC – CaCO ₃ ; I – ilitas	32
2.7 pav. Stiprio gniuždant rezultatai po 7 parų kietinimo, kai 600 °C temp. degto priedo kiekis %: 1 – 0; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 15	33
2.8 pav. Bandinių su 600 °C temp. degtu FCC40 priedu, rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės kreivės po 7 parų kietėjimo, kai priedo kiekis %: 1 – 0; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 15. Čia: E – Ca ₆ Al ₂ (SO ₄) ₃ (OH) ₁₂ ·26H ₂ O, CH – Ca(OH) ₂ , CC – CaCO ₃ , C ₃ S – Ca ₃ SiO ₅ , C ₂ S – Ca ₂ SiO ₄ , G – CaSO ₄ ·2H ₂ O, Q – SiO ₂	33
2.9 pav. Stiprio gniuždant rezultatai po 7 parų kietinimo, kai 700 °C temp. degto priedo kiekis %: 1 – 0; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 15	34
2.10 pav. Bandinių su 700 °C temp. degtu FCC40 priedu, rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės kreivės po 7 parų kietėjimo, kai priedo kiekis %: 1 – 0; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 15	35
2.11 pav. Stiprio gniuždant rezultatai po 7 parų kietinimo, kai 800 °C temp. degto priedo kiekis %: 1 – 0; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 15	36
2.12 pav. Bandinių su 800 °C temp. degtu FCC40 priedu, rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės kreivės po 7 parų kietėjimo, kai priedo kiekis %: 1 – 0; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 15	36
2.13 pav. Stiprio gniuždant rezultatai po 7 parų kietinimo, kai 900 °C temp. degto priedo kiekis %: 1 – 0; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 15	38
2.14 pav. Bandinių su 900 °C temp. degtu FCC40 priedu, rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės kreivės po 7 parų kietėjimo, kai priedo kiekis %: 1 – 0; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 15	38
2.15 pav. Bandinių, kietintų 7 paras, DSK kreivės. Čia: 1 – bandinys be priedo; 2 – bandinys su 15 % FCC40 priedu, degtu 600 °C temp.; 3 - bandinys su 15 % FCC40 priedu, degtu 700 °C temp.; 4 - bandinys su 15 % FCC40 priedu, degtu 900 °C temp.....	39
2.16 pav. Stiprio gniuždant rezultatai po 28 parų kietinimo, kai 600 °C temp. degto priedo kiekis %: 1 – 0; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 15	40

2.17 pav. Bandinių su 600 °C temp. degtu FCC40 priedu, rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės kreivės po 28 parų kietėjimo, kai priedo kiekis %: 1 – 0; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 15	40
2.18 pav. Stiprio gniuždant rezultatai po 28 parų kietinimo, kai 700 °C temp. degto priedo kiekis %: 1 – 0; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 15	41
2.19 pav. Bandinių su 700 °C temp. degtu FCC40 priedu, rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės kreivės po 28 parų kietėjimo, kai priedo kiekis %: 1 – 0; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 15	42
2.20 pav. Stiprio gniuždant rezultatai po 28 parų kietinimo, kai 800 °C temp. degto priedo kiekis %: 1 – 0; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 15	42
2.21 pav. Bandinių su 800 °C temp. degtu FCC40 priedu, rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės kreivės po 28 parų kietėjimo, kai priedo kiekis %: 1 – 0; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 15	43
2.22 pav. Stiprio gniuždant rezultatai po 28 parų kietinimo, kai 900 °C temp. degto priedo kiekis %: 1 – 0; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 15	44
2.23 pav. Bandinių su 900 °C temp. degtu FCC40 priedu, rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės kreivės po 28 parų kietėjimo, kai priedo kiekis %: 1 – 0; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 15	44
2.24 pav. Bandinių, su FCC40 priedu, degtu 900 °C temp. DSK kreivės po 28 parų kietėjimo, kai priedo kiekis, %: 1 – 0; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 15	45
2.25 pav. Bandinių, kuriuose 15 % cemento pakeista FCC40 priedu, DSK kreivės po 28 parų kietėjimo. Čia: 1 – bandinys be priedo; 2 – priedas degtas 600 °C temp.; 3 – priedas degtas 700 °C temp.; 4 – priedas degtas 800 °C temp.; 5 – priedas degtas 900 °C temp.	46
2.26 pav. Stiprio gniuždant rezultatai po 84 parų kietinimo, kai 600 °C temp. degto priedo kiekis %: 1 – 0; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 15	47
2.27 pav. Bandinių su 600 °C temp. degtu FCC40 priedu, rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės kreivės po 84 parų kietėjimo, kai priedo kiekis %: 1 – 0; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 15	48
2.28 pav. Stiprio gniuždant rezultatai po 84 parų kietinimo, kai 700 °C temp. degto priedo kiekis %: 1 – 0; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 15	49
2.29 pav. Bandinių su 700 °C temp. degtu FCC40 priedu, rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės kreivės po 84 parų kietėjimo, kai priedo kiekis %: 1 – 0; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 15	49
2.30 pav. Stiprio gniuždant rezultatai po 84 parų kietinimo, kai 800 °C temp. degto priedo kiekis %: 1 – 0; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 15	50
2.31 pav. Bandinių su 800 °C temp. degtu FCC40 priedu, rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės kreivės po 84 parų kietėjimo, kai priedo kiekis %: 1 – 0; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 15	51
2.32 pav. Stiprio gniuždant rezultatai po 84 parų kietinimo, kai 900 °C temp. degto priedo kiekis %: 1 – 0; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 15	51
2.33 pav. Bandinių su 900 °C temp. degtu FCC40 priedu, rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės kreivės po 84 parų kietėjimo, kai priedo kiekis %: 1 – 0; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 15	52
2.34 pav. Bandinių, su FCC40 priedu, degtu 900 °C temp. DSK kreivės po 84 parų kietėjimo, kai priedo kiekis, %: 1 – 0; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 15	53
2.35 pav. Bandinių, kuriuose 15 % cemento pakeista FCC40 priedu, DSK kreivės po 84 parų kietėjimo. Čia: 1 – bandinys be priedo; 2 – priedas degtas 600 °C temp.; 3 – priedas degtas 700 °C temp.; 4 – priedas degtas 800 °C temp.; 5 – priedas degtas 900 °C temp.	54
3.1 pav. FCC40 puolaninio priedo cementui gamybos technologinė schema. Čia: 1 – panaudoto katalitinio krekingo bunkeris su dozavimo įrenginiu; 2 – ilitinio molio bunkeris su dozavimo įrenginiu; 3 – juostinis transporteris; 4 – juostinis transporteris, turintis kaušus; 5 – maišytuvai su dvejais velenais; 6 – būgninis granuliavimo įrenginys; 7 – tarpinė saugykla; 8 – būgninis	

džiovintuvas; 9 – besisukanti krosnis; 10 – oro siurblys; 11 – oro filtras (rankovinis); 12 – oro filtras (anglinis); 13 – keltuvas; 14 – dozavimo įrenginys; 15 – aušinimo įrenginys; 16 – malimo įrenginys; 17 – cikloninio veikimo oro valymo įrenginys; 18 – oro siurblys; 19 – pneumatinio veikimo vožtuvas; 20 – galutinio produkto sandėliavimo talpa	56
4.1 pav. Ženklaai įspėjantys apie galimus rizikos faktorius dirbant su cementu.....	58
4.2 pav. Ženklaai, nurodantys su kokiomis apsaugos priemonėmis būtina dirbti	58
4.3 pav. Symbolis, įspėjantis, jog druskos rūgštis yra esdinanti medžiaga.....	59
4.4 pav. Ženklaai įspėjantys apie galimus rizikos faktorius dirbant su acetonu.....	59

Santrumpų ir terminų sąrašas

Santrumpos:

DSK – diferencinė skenuojamoji kalorimetrija;

RSDA – rentgeno spinduliuotės skenuojamoji difrakcinė analizė;

TGA – termogravimetrinė analizė;

VTA – vienalaikė terminė analizė;

Spav. – savitasis paviršiaus plotas;

V/C – vandens ir cemento santykis;

CEM 42,5 – įprastinis portlandcementas;

C2S – dikalcio silikatas;

C3S – trikalcio silikatas;

C3A – trikalcio aluminatas;

C4AF – tetrakalcio aliumoferitas (braunmilleritas);

CH – portlanditas;

C-S-H – įvairios sudėties kalcio hidrosilikatai;

C-A-H – įvairios sudėties kalcio aliumohidratai;

FCC – katalitinio krekingo katalizatorius, kuris naudojamas naftos pramonėje ilgujų angliavandenilių grandinių skaidymui;

FCC40 – išdegtas pucolaninis priedas, sudarytas iš 40 % FCC katalizatoriaus ir 60 % žėrutinio molio;

FCC30 – išdegtas pucolaninis priedas, sudarytas iš 30 % FCC katalizatoriaus ir 70 % žėrutinio molio;

FCC20 – išdegtas pucolaninis priedas, sudarytas iš 20 % FCC katalizatoriaus ir 80 % žėrutinio molio.

Įvadas

Vystantis pasaulio ekonomikai, didėja cemento poreikis bei susidaro dideli kiekiai pramoninių atliekų, kurios daro žalą gamtai. Cemento gamybos pramonė yra viena iš daugiausiai CO₂ išskiriančių pramonės šakų. Gaminant cementą reikalinga aukšta degimo temperatūra, kuriai palaikyti sunaudojami dideli kiekiai gamtinių žaliavų. Sumažinus klinkerio poreikį cemento gamyboje bei cemento dalį gaminiuose, galima ženkliai sumažinti išmetamo anglies dioksido kiekį. Panaudojus pramonines atliekas kaip priedą cementui, galima ne tik sumažinti cemento poreikį, bet ir išspręsti aplinkosaugines problemas, kurias sukelia besikaupiantys pramoninių atliekų sąvartynai.

Gaminant benzina ir dyzeliną yra vykdomas naftos katalitinio krekingo procesas, kurio tikslas yra kiek įmanoma labiau padidinti benzino bei dyzelino išeigą. Katalitinio krekingo metu naudojamas FCC (fluid catalyst cracking) katalizatorius, kurio katalitinis reaktyvumas po kelių metų reikšmingai sumažėja ir panaudotą katalizatorių reikalinga pakeisti nauju. Kasmet pasaulyje susidaro milijonai tonų FCC katalizatoriaus atliekos, iškyla sunkumų utilizuoti šią pramoninę atlieką.

Iš panaudoto FCC katalizatoriaus ir žėrutinio molio kompozito galima susintetinti pucolaninį priedą. Lietuvoje yra gausūs žėrutinio molio išteklių, tačiau žėrutinio molio pucolaninis aktyvumas yra žemas, molyje yra mažai Al₂O₃ oksido. Panaudotame FCC katalizatoriuje daugiausiai yra Al₂O₃ ir Si₂O₃ oksidų, aukštas pucolaninis aktyvumas. Įmaišius FCC katalizatoriaus atliekas į žėrutinį molį bei šį kompozitą termiškai apdorojus, galima padidinti pucolaninį aktyvumą ir susintetinti geromis pucolaninėmis savybėmis pasižymintį priedą.

Darbo tikslas – susintetinti pucolaninį priedą iš žėrutinio molio ir panaudoto katalitinio krekingo katalizatoriaus bei nustatyti jo įtaką portlandcemenčio hidratacijai ir kietėjimui.

Darbo uždaviniai:

1. susintetinti pucolaninį priedą cementui iš žėrutinio molio ir panaudoto katalitinio krekingo katalizatoriaus mišinio;
2. parinkti tinkamiausią molio ir panaudoto katalitinio krekingo katalizatoriaus mišinio sudėtį bei terminio apdorojimo temperatūrą, kad susintetintas priedas pasižymėtų kuo geresniu pucolaniniu aktyvumu;
3. ištirti susintetinto priedo įtaką portlandcemenčio hidratacijai ir kietėjimui.

1. Literatūra

1.1. Priedai cementui

Vystantis pasaulio ekonomikai ir tobulėjant technologijoms didėja pramoninių atliekų kiekis, o jų tvarkymas ir perdirbimas tampa rimtu iššūkiu. Vienas iš galimų būdų, kaip sumažinti susidariusių atliekų kiekį, yra jų panaudojimas, kaip mineralinių priedų cemente. Šie priedai gali pakeisti dalį klinkerio cemente ir taip sumažinti energijos sąnaudas reikalingas gaminant cementą. Pramoninės atliekos, tinkančios kaip priedai cementui: silicio dioksido dūmai, lakieji pelenai, aukštakrosnių šlakas ir kt. Šios medžiagos turi pucolaninių savybių ir gali pagerinti cementinio akmens stiprumą, atsparumą aplinkos poveikiui, veikia kaip mikroužpildas, sumažina įtrūkimų susidarymą sukietėjusiam cemente, teigiamai įtakoja hidratacijos procesus, pagerina sąsają tarp dalelių, padidina homogeniškumą. Pucolanai reaguoja su cemente susidariusiu portlanditu (CH)[1].

Metalurgijos pramonėje, išgaunant mineralus iš požeminio grunto ir išskyrus vertingus komponentus, susidaro didelis šlamo kiekis, kuris (apie 97–98 %) yra saugomas technogeninių atliekų pavidalu. Norint iš rūdos išgauti vieną toną metalo, susidaro nuo 30 iki 100 tonų atliekų, lydant - nuo 1 iki 8 tonų šlako ir kitų atliekų. Kasybos ir perdirbimo produkcijos atliekos yra padalijamos į frakcijas, kurių vienoje gausu spalvotųjų ir retųjų metalų, o kita frakcija yra nemetalinė, kuri gali būti panaudota kaip cemento mineralinis priedas. Mineralinio priedo reaktyvumą lemia amorfinio silicio dioksido kiekis. Amorfinis silicio dioksidas reaguoja su portlanditu ir sudaro kalcio hidrosilikatus, kurie suteikia stiprumą ir mažina akmens porėtumą. Nustatyta, kad, aerosolinio purškimo būdu, pašalinus metalus iš volframo-molibdeno atliekų ir pridėjus kalkių, galima gauti panašią kompoziciją į klinkerio, kuris naudojamas gaminant portlandcementą. Pakeitus 20 - 30 % cemento nemetaliniu volframo-molibdeno priedu, cemento bandinių gniuždomasis stipris nežymiai padidėja.

Kaip priedai cementui gali būti naudojamos natūralios kilmės organinės medžiagos, viena iš jų – chitozanas. Chitozanas yra chitino acetilinio produktas. Chitinas yra antrasis pagal paplitimą (po celiuliozės) natūralus biopolimeras, išgautas iš visiškai atsinaujinančių natūralių žaliavų. Chitinas sudaro atraminio audinio ir nariuotakojų (vėžiagyvių, arachnidų, vabzdžių) skeletus, mikroorganizmų ir grybelių ląstelių sienelės, kuriose chitinas sudaro sudėtingus junginius su baltymais ir mineralinėmis druskomis. Kasmet gyvi organizmai pagamina dešimtis milijardų tonų chitino. Chitozanas gaunamas perdirbant chitiną 40 – 49 % natrio hidroksido vandeniniu tirpalu 110–140 °C temperatūroje per 4 – 6 valandas. Dėl biologinio suderinamumo su gyvais audiniais, gebėjimo biologiškai skaidytis, didelio sukibimo, netoksiškumo ir kitų savybių chitozanas plačiai naudojamas medicinoje, žemės ūkyje, augalininkystėje, veterinarijoje, maisto, kosmetikos, popieriaus, tekstilės ir kitose pramonės šakose. Priedo, kurio pagrindas yra natūralus polimeras - chitozanas, įvedimas į cemento kompozicijas leidžia sumažinti bendrą porų tūrį ir daro teigiamą poveikį jų pasiskirstymo pobūdžiui. Įrodyta, kad chitozано priedas nesumažina cemento kompozicijų stiprumo charakteristikų, palyginus su sintetiniais polimerų priedais polietilohidrosiloksano pagrindu. Optimalus chitozано priedo kiekis, leidžiantis padidinti cemento kompozicijų atsparumą pasikartojančiam užšalimui ir atšildymui, yra 0,6 – 1,0 % nuo cemento masės [2].

1.2. Gamtiniai pucolanai

Gamtinių (natūralių) pucolanų naudojimas sumažina išmetamo CO₂ kiekį, susijusį su portlandcemenčio gamyba. 50 % portlandcemenčio pakeitimas natūraliu pucolanu reikštų, kad šiltnamio efektą sukeliančių dujų išmetimas cemento gamyboje sumažėtų per pusę, o tai gali turėti

milžiniškų teigiamų padarinių aplinkai. Antra, atsižvelgiant į šlifavimą (jei reikia) ir atstumą statybvietai, natūralūs pucolanai gali ženkliai sumažinti betono gamybos sąnaudas statant užtvankas, gyvenamųjų namų kvartalus ir t.t. Ištyrus seną betoną, nustatyta, jog tinkamomis proporcijomis naudojami natūralūs pucolanai pagerina betono mechanines savybes ir atsparumą atmosferos poveikiui. Mills ir Hooton (1992) bei Tabaa (2000) atliko nemažai tyrimų ir nustatė, jog vulkaninių pelenų savybės yra tinkamos pucolaniniams priedams [3].

Vidutinių dalelių dydis gali turėti įtakos tiek specifiniam paviršiaus plotui, tiek santykiniam sudedamųjų dalių kiekiui mišriuose cementuose. Kuo pucolaninio priedo dalelių santykinis paviršiaus plotas yra didesnis, tuo cemento hidratacijos metu išsiskiria daugiau šilumos. Ankstyvas cemento šilumos išsiskyrimo charakteristikas galima kontroliuoti koreguojant mišinio granulimetrinę sudėtį [4].

Įrodyta, kad 5 % cemento pakeitimas kalkakmenio milteliais pagreitina pradinį hidratacijos procesą, padidėja hidratacijos produktų kiekis ir sumažėja cementinių medžiagų poringumas ankstyvame kietėjime. Taip pat atlikti tyrimai rodo, jog kalkakmenio miltelius galima derinti su smėlio priedu, šis kalkakmenio ir smėlio derinys veikia kaip smulkus užpildas, kuris užpildo poras, pagreitina cemento hidrataciją ir padidina betono gniuždomąjį stiprį bei patvarumą. EN 197-1 standartas leidžia portlandcementį pakeisti ne daugiau kaip 35 % kalkakmenio milteliais. Pasaulyje kalkakmenio išteklių yra gausūs, didelis piroklastinių srautų telkinys (vadinamas Shirasu telkiniu) užima platų maždaug 3500 km² plotą pietiniame Kyushu mieste, Japonijoje. Ankstesniuose tyrimuose nustatyta, kad Shirasu telkinio sudėtyje yra didelė amorfinio vulkaninio stiklo dalis (maždaug 60 %), pasižyminti pucolaniniu aktyvumu.

Makhloufi ir kt. ištyrė, kad kalkakmenio ir aukštakrosnių šlako priedų įdėjimas į cementą ne tik pagerina mechanines cementinio akmens savybes, bet ir padidina atsparumą sieros rūgščiai. Gamtiniai pucolaniniai priedai taip pat pagerina atsparumą ir druskos rūgščiai, sumažina sulfato ir chlorido jonų įsiskverbimą. Betonai, kurių sudėtyje yra 55 % Shirasu priedo, pasižymėjo didesniu gniuždomuoju stipriu po 28 ir 91 d. kietėjimo nei betonai be šio priedo, šis cementinio akmens stiprumo padidėjimas yra siejamas su įvykusiomis pucolaninėmis reakcijomis tarp cemento ir Shirasu priedo [5].

Natūralūs, ceolitų turintys vulkaniniai tufai dažnai naudojami kaip pucolaniniai priedai tokiose šalyse, kaip Bulgarija, Kinija, Kuba, Vokietija, Graikija, Italija, Jordanija, Rusija, Turkija, JAV ir Serbija – Juodkalnija. Gamtiniai ceolitai yra puikios pucolaninės medžiagos, ceolitų pucolaninis aktyvumas siejamas su jų dalelių dideliu santykiniu paviršiaus plotu ir metastabilumu, kuris įtakoja gerą ceolitų tirpimą sočiame kalcio hidroksido tirpale bei didelį CSH išsikristalizavimo laipsnį [6].

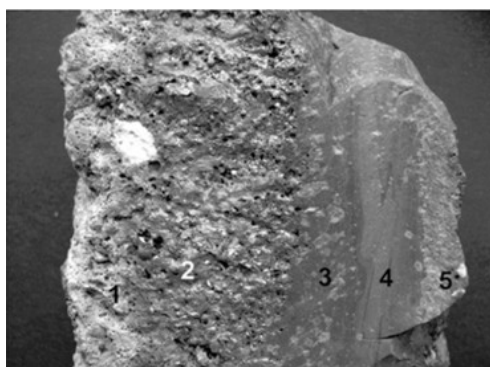
1.3. Dirbtiniai pucolanai

Įvairių tipų molių ar skalūnų degimas (kalcinavimas) yra vienas iš paprasčiausių sintetinio pucolano sintezės būdų. Kai kurie pramoniniai šalutiniai produktai, tokie kaip silicio dioksido dūmai, lakieji pelenai, stiklo atliekos ar keramikos pramonės liekanos, gali būti naudojamos visiškai neperdirbtos arba iškart po malimo. Deginant žemės ūkio atliekas arba kietąsias komunalines atliekas, taip pat galima gauti įvairių pucolaninių medžiagų. Tarp kitų atliekų, kurias galima panaudoti kaip pucolanus, priklauso, skysčių katalitinio krekingo katalizatoriaus likučiai arba termiškai apdorotas nuotekų dumblas. Dabartinė tendencija - kuo plačiau naudoti įvairias atliekas, kaip pucolaninius cemento priedus, nepaisant akivaizdžios naudos aplinkai ir ekonomikai, turi ir blogąją pusę. Kai kuriose

atliekose gali būti daug sunkiųjų metalų ar kenksmingų organinių medžiagų, kurios kietėjant gaminiui yra įtraukiamos ir užfiksuojamos į cemento matricą. Taip pat pucolanuose gali būti per didelis kiekis tirpių druskų ar šarmų, o tai gali turėti neigiamos įtakos cemento kompozitų patvarumui. Tam tikri atliekų perdirbimo būdai gali neigiamai paveikti pucolanines savybes, kiti gali būti labai brangūs. Dabartinė įvairovė technogeninių pucolanų, kurie skiriasi savo kilme, chemine ir mineraline sudėtimi, granulometrija ar amorfiniu turiniu, bei nuolatinis naujų medžiagų priskirimas šiai grupei iš įvairių pramonės ir žemės ūkio šaltinių, kelia vis didesnę poreikį jų fizinės ir cheminės sudėties tyrimams. Atlikti tyrimai leidžia teigti, kad didžiausiu pucolaniniu aktyvumu pasižymi tos medžiagos, kuriose yra didesnis kiekis amorfinio silicio dioksido, pvz. silicio dūmai ar metakaolinas [7].

1.3.1. Silicio-mangano šlakas

Silicio-mangano šlako (SiMn) pucolanas gaunamas gaminant ketaus lydinius. Ferolydinių krosnyse į geležies lydalą yra įdedamas tam tikras kiekis kalcio ir kalkių, kad ketaus produktai atitiktų jiems būtinas fizikines savybes. Dėl skirtingo geležies lydinio ir šlako tankių, šlakas lengvai atskiriamas. Pasaulyje kasmet susidaro apie 10 mln. tonų Silicio-mangano šlako, vien Europoje 2,2 mln. tonų.



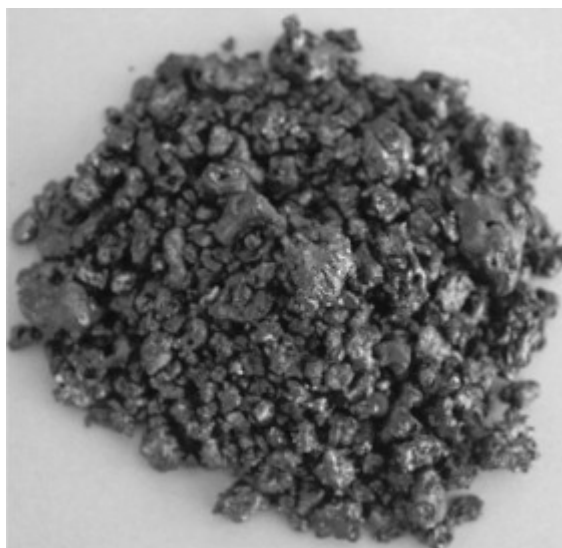
1.1 pav. SiMn šlako morfologinis vaizdas [8]

1 lentelė. SiMn šlako oksidinė sudėtis

Oksidas	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	MnO	TiO ₂	SO ₃
Masės dalis, %	42,6	12,2	1,0	25,2	4,2	0,36	2,2	9,9	0,36	0,12

1.3.2. Vario šlakas

Vario šlakas (Cu) susidaro gaminant vario lydinius, sodrinant pirmines vario rūdas ar lydant vario turinčias pramonines atliekas. Iš vario šlako gaunama blizgi, juoda, chemiškai stabili, stikliška, kompaktiška, abrazyvinė medžiaga, kurios dalelių dydis yra mažesnis nei 10 mm skersmens. Kasmet pasaulyje susidaro 27 milijonai tonų vario šlako. Vario šlake esančių pagrindinių oksidų masės dalis yra kintanti ir priklauso nuo naudojamų žaliavų: Fe₂O₃ (45–60 %), SiO₂ (20–36 %), Al₂O₃ (2–7 %), ZnO (1–8 %).



1.2 pav. Vario šlako produktas [8]

1.3.3. Aukso šlamas

Per pastaruosius kelis dešimtmečius tauriųjų metalų paklausa smarkiai išaugo. Kartu išaugo ir susidariusių atliekų kiekis sodrinant tauriuosius metalus. Mineralai, kuriuose yra aukso, smulkiai sumalami, jų sodrinimui naudojamas didžiulis vandens kiekis, šis vandens kiekis užsiteršia ir yra išleidžiamas srutų pavidalu kaip atlieka. Šios kalnakasybos atliekos turi mažą ekonominę vertę ir yra sunkiai panaudojamos, daro žalą gamtai. Aukso sodrinimo atliekas galima panaudoti kaip priedą cementui ir tokiu būdu išspręsti ekologines problemas.

Sodrinant auksą susidaro dideli kiekiai sodrinimo atliekos, kurios cheminiai komponentai yra SiO_2 , Al_2O_3 , K_2O , Fe_2O_3 ir SO_3 , be šių oksidų randama ir sunkiųjų metalų, tokių kaip As, Cd, V, Ni, Cu, Pb ir Zn. Šie sunkieji metalai daro žalą aplinkai ir kelia pavojų žmonių sveikatai. Savo darbuose apie aukso kasyklų atliekų utilizavimą Kiventera ir kt. tyrė susidariusių geopolimerų cheminį stabilumą, šie geopolimerai susidaro sumaišius metakaoliną, aukštakrosnių šlaką ir aukso kasyklų atlieką paveiktą šarmais. Atliktas tyrimas parodė, kad sunkiuosius metalus (pvz., Cr, Cu, Ni, Zn, Mn, As, Sb, B, ir V) iš aukso kasyklų atliekų galima užfiksuoti reaktyviosios geopolimerizacijos metodu susidarant stabiliai geopolimero matricai. Taip pat Kiventera ir kt. nustatė, kad 90 % sulfatų ir 99 % arseno galima užfiksuoti stabilioje cementinio akmens matricoje, prieš tai paveikus aukso sodrinimo atlieką aukštakrosnių šlakais ir kalcio hidroksidu. Taigi šią kenksmingą žaliavą galima utilizuoti panaudojant ją kaip priedą cemento. Pyo ir kt. nustatė, kad toksiniai aukso gavybos atliekų elementai yra užfiksuojami betono mikrostruktūroje ir veikia kaip mikroužpildas. Pagrindiniai aukso kasyklų atliekų cheminiai komponentai yra panašūs į cementinių medžiagų, todėl aukso rūdos nuosėdose esančius sunkiuosius metalus įmanoma imobilizuoti stabilioje geopolimerinėje matricoje [9].

1.3.4. Anglies dulkių deginimo dugniniai pelenai

Ši pucolaninė medžiaga susidaro anglį deginančiose šiluminėse elektrinėse. Nors pasaulyje stengiamasi pereiti prie žaliosios energetikos ar vietoj anglies naudoti dujas, tačiau vis dar yra nemažai elektrinių kūrenančių anglį. Akmens anglies dugninių pelenų oksidinė sudėtis priklauso nuo naudojamos anglies kokybės, tačiau dažniausiai $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ masės dalis yra nemažesnė nei

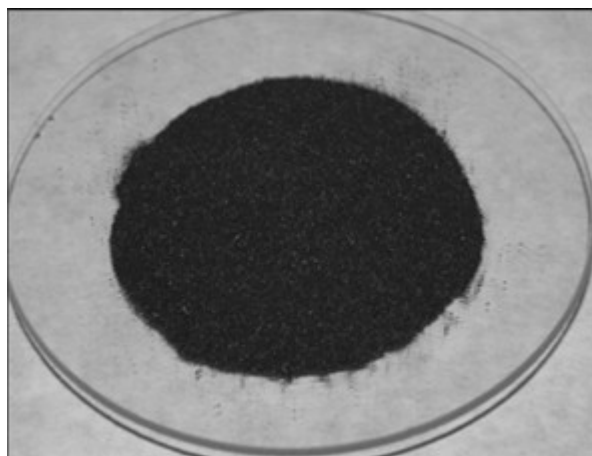
85 %. CaO masės dalis mažesnė nei 6 %. Pagrinde vyrauja kvarco ir mulito kristalai, tačiau šiek tiek yra ir kalcito ir hematito kristalų.



1.3 pav. Anglies duginiai pelenai [8]

1.3.5. Ryžių lukšto pelenai

Ryžių lukštai yra viena iš gausiausių žemės ūkio atliekų rūšių, kuri dešimtmečius buvo naudojama statybose. Apskaičiuota, kad visame pasaulyje susidaro apie 140 mln. tonų šios atliekos. Deginant šį lukštą kontroliuojamomis sąlygomis (500 – 900 °C temp.) gaunama praktiškai amorfinė medžiaga. RHA daugiausia sudaro SiO₂ (85 – 90 %), kur kas mažesnis K₂O (2,5 – 5,5 %), Na₂O (0,1 – 1,2 %) ir P₂O₅ (0,8 – 3,7 %) kiekis. 80 % silicio dioksido yra reaktyvus. Išdegus priedą aukštesnėje nei 800 °C temperatūroje, RSDA metodu identifikuotos kristobalitinai būdingos difrakcinių atspindžių smailės, taip pat nustatyta, jog medžiaga yra praktiškai amorfinė. Randama kvarco ir nesudegusių anglių.



1.4 pav. Ryžių lukštų pelenai [8]

1.3.6. Cukranendrių pelenai

Cukranendrių pramonėje susidaro dviejų rūšių atliekos. Pirmoji - cukranendrių šiaudai (SCS) - dažniausiai sudeginami atviruose sąvartynuose (ar net pačiame želdinyje). Antroji atlieka - cukranendrių išspaudos (SCB), būtent - tai kas liko po to, kai iš cukranendrių buvo išspausintos sultys. Remiantis turimais duomenimis, pasaulyje cukranendrių produkcija siekia apie 1,5 milijardo tonų, o

deginant atlieką susidaro 15 milijonų tonų pelenų (SCBA). Pelenų dalelių morfologijai, struktūrai ir sudėčiai įtakos turi degimo temperatūra, kuri svyruoja - nuo 600 iki 1000 °C. Dviejų rūšių cukranendrių atliekų (SCS ir SCB) cheminė sudėtis išdegus 800 °C temperatūroje yra pateikta 2 lentelėje. Abejose medžiagose yra SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ ir CaO, kurie kartu sudaro daugiau kaip 85 % visos masės [8].

2 lentelė. Oksidinė cukranendrių pelenų sudėtis

Oksidai	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	TiO ₂	SO ₃	Kita
SCSA, %	70,20	1,93	2,09	12,20	1,95	0,50	3,05	1,40	0,02	4,10	1,81
SCBA, %	58,61	7,32	9,45	12,56	2,04	0,92	3,22	2,09	0,34	0,53	2,73

1.3.7. Degtas kaolinitinis molis

Kaolinitiniai moliai naudojami įvairiose pramonės srityse, tokiose kaip keramika, ugniai atsparios medžiagos, cemento gaminiai, popieriaus užpildai, plastikas, guma, kosmetika [10].

3 lentelė. Oksidinė kaolinitinio molio sudėtis [10]

Oksidai	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	TiO ₂	CaO	Kita
Masės dalis, %	54,4	32,9	0,70	0,60	0,49	0,25	0,11	10,3

Iš visų molių degtas kaolinitinis molis pasižymi geriausiomis pucolaninėmis savybėmis ir yra viena iš labiausiai naudojamų pucolaninių medžiagų pasaulyje. Pagrindinė kaolinito sudedamoji dalis yra vandeninis aliuminio silikatas (Al₂O₃·2SiO₂·2H₂O). Tinkamai termiškai apdorojus kaolinitą, pasireiškia jo pucolaninis aktyvumas, kaolinas virsta į metakaolimą. Pucolaninis aktyvumas priklauso nuo daugelio veiksnių: degimo temperatūros, degimo laiko, temperatūros kėlimo greičio, priemaišų molyje. Pucolaninis aktyvumas didžiausias, kai kaolinas išdegamas 750 – 900 °C temperatūroje. Degto kaolinitinio molio poveikis cemento gaminiams priklauso nuo: cheminės ir mineraloginės priedo sudėties, amorfinės fazės kiekio, dehidroksilinimo laipsnio, priedo santykinio paviršiaus ploto ir kalcio hidroksido (CH) bei priemaišų kiekio cemente, vandens ir rišamosios medžiagos santykio [11].

Portlandcemenčio hidratacijos metu susidaręs portlanditas reaguoja su metakaoliniu, šios pucolaninės reakcijos metu susiformuoja C-H-S, C-A-H, kurie lemia cementinio akmens kietumą. Pakeitus iki 30 % portlandcemenčio degtu kaolinitinio molio priedu, gniuždomojo stiprio vertė po 28 parų hidratacijos nesumažėja arba yra didesnė nei bandinių be degto kaolinitinio molio priedo [12]. Taip pat įrodyta, jog degto kaolinitinio molio priedas pagerina cementinio akmens atsparumą sulfatinei korozijai [13]. Dalį portlandcemenčio pakeitus degtu kaolinitiniu moliu, galima ženkliai sumažinti išmetamo CO₂ kiekį į atmosferą nesuprastėjus cemento gaminių mechaninėms savybėms[12].

1.3.8. Skystojo katalitinio krekimo katalizatorius

Kaip cemento priedas, gali būti panaudotas skystojo katalitinio krekimo (FCC) katalizatorius. Šis katalizatorius plačiai naudojamas naftos perdirbimo pramonėje dyzelino ir benzino gamyboje, ilgujų angliavandenilinių grandinių trumpinimui. Panaudota skystojo katalitinio krekimo katalizatoriaus medžiaga daugiausiai sudaryta iš silicio dioksido ir aliuminio oksido. Atliekant katalizinę operaciją,

kai kurie reakcijos produktai ar kokso dalelės nusėda katalizatoriuje, tačiau šios medžiagos sudeginamos katalizatoriaus regeneratoriuje, taigi panaudotame katalizatoriuje beveik nėra jokių organinių junginių. Panaudotas FCC katalizatorius nėra kenksminga aplinkai atlieka ir dažniausiai yra pašalinama į sąvartynus, tačiau pastaraisiais metais didėja susidomėjimas panaudotu FCC katalizatoriumi, kaip statybine medžiaga, todėl šioje srityje gausėja atliekamų tyrimų kiekis. Pavyzdžiui, Pacewska ir kt. [6] ištyrė šio katalizatoriaus pucolanines savybes, naudojant šiluminius ir spektroskopinius metodus, bei nustatė, kad katalizatoriaus gebėjimas reaguoti su CH yra panašus į mikrosilikos. Paya ir kt. [11] atliko pakartotinę šio katalizatoriaus panaudojimo galimybių studiją ir gauti rezultatai rodo, kad priedas gali pakeisti iki 15–20 % cemento arba 10 % užpildų neprarandant skiedinių kokybės. Akivaizdu, kad panaudotas FCC katalizatorius, kaip ir silicio dioksido dūmai, gali padidinti sukietėjusio cemento gniuždomąjį stiprį [14].

Atliekant katalizines FCC reakcijas, susidaro dviejų rūšių katalizatoriaus atliekos. Viena katalizatoriaus dalis vadinama elektrostatinio nusodinimo katalizatoriumi (Epcat – electrostatic precipitator catalyst), o kita pusiausvyruoju katalizatoriumi (Ecat – equilibrium catalyst). Nors abu katalizatoriai pasižymi pucolaniniu aktyvumu, tačiau Chen ir kt. nustatė, kad 5 – 15 % cemento masės pakeitimas „Epcat“, padidina gniuždomąjį stiprį po 3 – 28 parų kietėjimo, o „Ecat“ jį šiek tiek sumažina. Tačiau kasmet susidaro daug daugiau „Ecat“ atliekos nei „Epcat“, todėl mokslininkai stengiasi pagerinti „Ecat“ katalizatoriaus atliekos pucolaninį aktyvumą ir panaudoti jį kaip cemento priedą. Kadangi „Ecat“ cheminė sudėtis yra artima metakaolinui, jo pucolaninis aktyvumas padidėja, jei jis yra tinkamai termiškai apdorojamas.

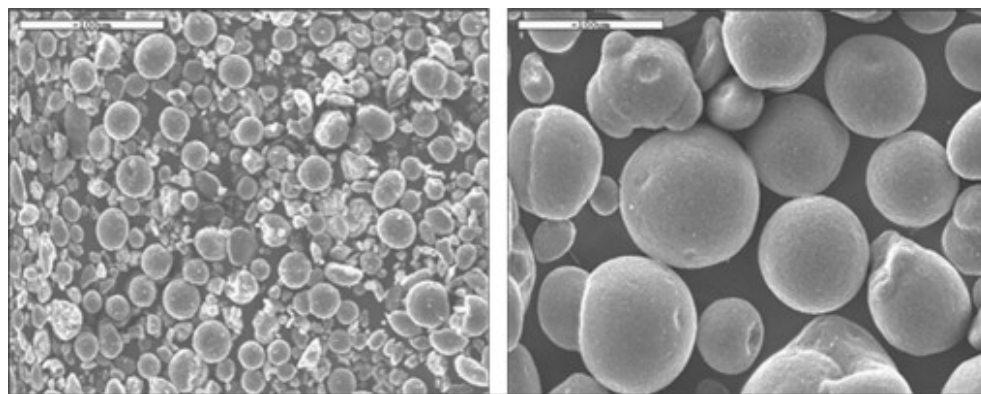
„Ecat“ išdegtas aukštoje temperatūroje pasižymi geresniu pucolaniniu aktyvumu ir skiedinių su katalizatoriaus priedu gniuždomasis stipris yra didesnis dėl dviejų priežasčių. Pirma pakinta katalizatoriaus mineralinė sudėtis, antra pasikeičia katalizatoriaus dalelių charakteristikos. Termiškai neapdorotame katalizatoriuje daugiausiai yra faujasito fazės, o termiškai apdorotame mulito fazės. Kuo aukštesnėje temperatūroje išdegamas katalizatorius, tuo daugiau yra mulito fazės ir mažiau faujasito. Išdegus priedą 450 - 850 °C temp., katalizatoriaus kristalinė sudėtis praktiškai nepakinta. Termiškai apdorojus žemesnėje temperatūroje nei 850 °C, katalizatoriaus dalelių dydis ir santykinis paviršiaus plotas keičiasi mažai, žymesnis dalelių santykinio paviršiaus ploto padidėjimas pastebimas tik išdegus aukštesnėje nei 850 °C temperatūroje. Katalizatoriaus terminis apdorojimas leidžia pasiekti gniuždomojo stiprio padidėjimą iki 28 %, lyginant su bandiniais, kuriuose buvo naudojamas termiškai neapdorotas katalizatorius[15].

Pastebėta, kad esant fiksuotai Na⁺ jonų koncentracijai (10 mol kg⁻¹) šarmais aktyvuotuose skiediniuose su FCC priedu, padidėjęs SiO₂ / Na₂O molinis santykis ženkliai pagerina mechaninį cementinio akmens stiprumą.

SiO₂ / Na₂O molinis santykis bei H₂O / FCC masės santykis turi lemiamą reikšmę mechaninėms ir mikrostruktūrinėms suformuotų pastų bei skiedinių mėginių savybėms. Po 3 parų kietėjimo 65 °C temperatūroje, esant dideliame oro drėgnumui, FCC skiedinių, kurių H₂O / FCC santykis lygus 0,6, stipris gniuždant buvo 26 – 68 MPa. Mišinyje, kuriame yra 18,6 % Na₂O ir 21,0 % SiO₂, gaunamas optimalus šarminis tirpalas. Sumažinus H₂O / FCC masės santykį, padidėja bandinio su FCC priedu gniuždomasis stipris bei sumažėja kietintų bandinių poringumas. Skiedinių, kurių H₂O / FCC masės santykis yra 0,4, gniuždomasis stipris padidėja iki 80 MPa.

Pastaraisiais metais nemažai tyrėjų atliko tyrimų su panaudotu FCC katalizatoriumi ir pastebėjo jo pucolanines savybes. Viena iš šio katalizatoriaus panaudojimo galimybių yra maišyti jį su lakiais pelenais ir šį kompozitą naudoti kaip priedą cementui. Mokslininkai atlikę termogravimetrinę analizę, pastebėjo, kad padidinus FCC kiekį sistemoje, taip pat padidėjo kalcio aluminato hidratų (C-A-H) ir kalcio aliuminio silikatinių hidratų (C-A-S-H) kiekis. Kiekvienais metais susidaro žymiai didesnis kiekis lakiųjų pelenų (FA- fly ash) nei FCC katalizatoriaus atliekos, tačiau FA pucolaninės savybės yra daug prastesnės. Todėl siekiant FA paversti tinkama pucolanine medžiaga, įdedamas FCC katalizatoriaus atliekos priedas. Palyginimui, FCC katalizatoriaus atliekų pasaulyje kiekvienais metais susidaro apie milijonas tonų, o FA 500 milijonų tonų. FCC katalizatoriaus pucolaninės reakcijos pasireiškia daug greičiau nei FA, lakiųjų pelenų priedui reikia daug daugiau laiko pucolaninėms reakcijoms įvykti. Wilinska ir kt. nustatė, kad kompozicijoje OPC:FCC:FA katalizatorius FCC pagreitino ankstyvąją sistemos hidrataciją [16].

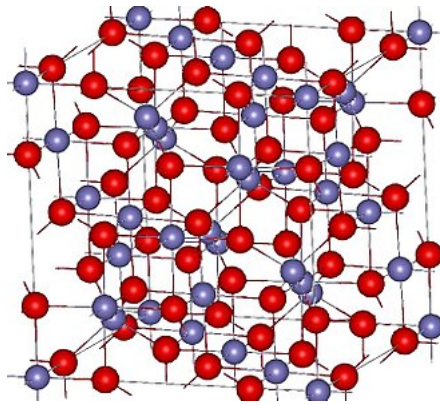
FCC yra medžiaga, kuri padidina cheminės reakcijos greitį sumažindama aktyvacijos energiją, dažnai naudojama naftos perdirbimo procese, norint suardyti didelės molekulinės masės angliavandenilių grandines. Tai procesas, reikalingas pagaminto benzino kiekiui padidinti. FCC dalelės yra dviejų dydžių. Viena katalizatoriaus dalis yra sudaryta iš 69 mm dalelių, kuri yra išimama iš reaktoriaus, o kita dalis sudaryta iš 22 μm skersmens dalelių, surenkama elektrostatiuose nusodintuvuose FCC vienetuose. Šių atliekų pasaulyje susidaro 1100 tonų per dieną, daugiausiai ten, kur gerai išplėta naftos pramonė. XRF cheminė FCC analizė rodo, kad atliekoje daugiausiai yra silicio ir aliuminio oksidų: SiO_2 (43,62 %), Al_2O_3 (51,57 %). XRD mineraloginiai tyrimai atskleidė didelį amorfinių medžiagų kiekį katalizatoriuje (apie 80 %) ir vienoje kristalinėje fazėje esančio vandeninio aliuminio silikato, labai panašaus į faujasitą buvimą [8].



1.5 pav. Smulkesnė FCC katalizatoriaus frakcija kairėje ir stambesnė dešinėje [8]

1.3.9. Magnetito šlamas

Magnetitas yra mineralas, kurio pagrindinis komponentas yra geležies oksidas, šiame minerale yra vienodas kiekis divalentės ir trivalentės geležies. Jo empirinė formulė yra Fe_3O_4 ir ji dažnai išreiškiama kaip geležies (II, III) oksidas. Magnetitas yra magminėse, metamorfinėse ir nuosėdinėse uolienose. Šio mineralo pavadinimas yra susijęs su jo magnetinėmis savybėmis. Magnetitas priklauso heksoktaedrinių kristalų klasei, erdvinėje kristalų struktūroje purpurine spalva pažymėti geležies atomai, o raudona - deguonies (žr. 1.6 pav).



1.6 pav. Magnetito (Fe_3O_4) kristalinė struktūra

Magnetitas naudojamas plieno ir magnetų gamyboje, kaip katalizatorius gaminant amoniaką, pigmentinių dažų gamyboje [17].

Kiekvienais metais vien Kinijoje susidaro 25 milijonai magnetito šlamo, kuris nėra perdirbamas dėl jo mažos ekonominės vertės ir sudėtingo panaudojimo. Šioje susidariusioje atliekoje daugiausiai yra silicio, kalcio, aliuminio, geležies ir magnio oksidų (žr. 4 lentelę). Magnetito šlamo cheminė sudėtis yra panaši į vario ir geležies šlamų sudėtį, kurie yra naudojami kaip pucolaniniai priedai cemente.

4 lentelė. Magnetito šlamo ir cemento oksidinė sudėtis

Medžiagos	Masės dalis, %								
	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	SO ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	TiO ₂	Kita
Cementas	66,54	19,14	5,86	2,75	2,21	2,11	0,84	0,29	2,62
Magnetito šlamas	10,63	52,56	14,14	0,08	11,11	7,47	0,96	2,44	4,04

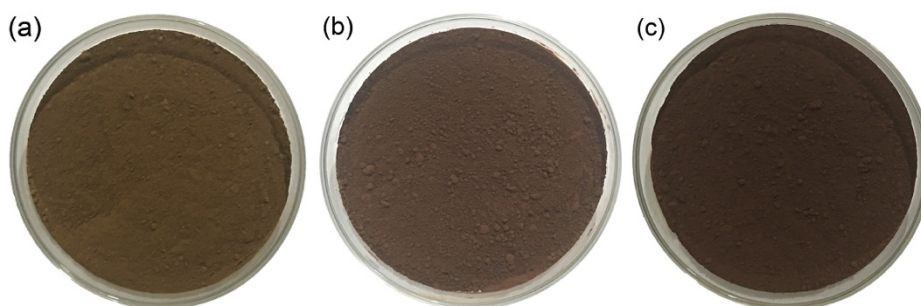
Pakeitus 20 % cemento magnetito šlamo priedu, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ kiekis sumažėja lyginant su bandiniu be šio priedo. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ kiekio sumažėjimas rodo, kad magnetito šlamo priedas pasižymi pucolaninėmis savybėmis ir reaguoja su portlanditu. Taip pat nustatyta, kad magnetito šlamo priedas veikia kaip mikroužpildas. Magnetito šlamą galima naudoti kaip priedą cementui ir tokiu būdu utilizuoti šią atlieką [18].

1.3.10. Geležies šlamas

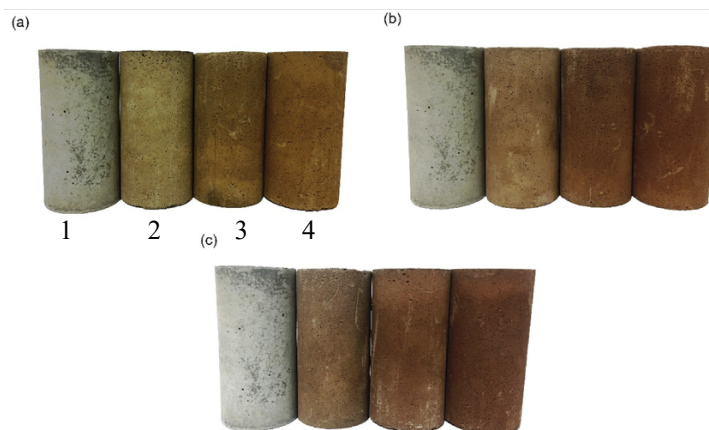
Sparčiai vystantis plieno pramonei, kiekvienais metais susidaro milijonai tonų geležies šlamo, kuris gaunamas išskiriant geležį iš geležies rūdų. Per pastaruosius kelis dešimtmečius susidariusio geležies šlamo kiekis ženkliai padidėjo ir kelia daug problemų: teršia aplinką, užimami dideli žemės plotai kaupiant šlamą rezervuaruose. Geležies šlamas yra sudarytas iš silicio, aliuminio, kalcio ir magnio oksidų, taip pat šlame yra mažas kiekis kalio, natrio, geležies ir sieros oksidų. Geležies šlame daugiausiai yra silicio bei aliuminio oksidų, o tai reiškia, jog šią atlieką galima naudoti kaip priedą cementui. Geležies šlamas yra naudojamas kaip mikroužpildas ar pucolaninis priedas cemento gaminiuose.

Neorganinių medžiagų cheminį reaktyvumą daugiausia lemia jų struktūra. Medžiaga, turinti daugiau mikrostruktūros defektų - iškraipymų kristalinėse gardelėse arba esanti amorfinės būsenos, pasižymi

didesniu reaktyvumu. Susmulkinus kietąsias daleles, sumažėja jų dydis ir padidėja santykinis paviršiaus plotas, todėl keičiasi jų cheminės, fizikinės savybės bei vidinė struktūra. Tokiu būdu dažnai suaktyvinamos kietosios medžiagos. Šis procesas vadinamas mechaniniu aktyvavimu. Mechaninis poveikis pagerina kietųjų medžiagų cheminį aktyvumą ir sudaro sąlygas kietosioms medžiagoms dalyvauti tokiose cheminėse reakcijose, kurios nevyksta įprastomis sąlygomis. Nustatyta, kad pakeitus net 30 % cemento mechanškai aktyvuotu geležies šlamo priedu, pagerėja cemento atsparumas šalčiui bei karbonizacijai. Geležies šlamas veikia kaip mikroužpildas, dėl to pagerėja cementinio akmens homogeniškumas, sumažėja CO₂ difundavimas į betoną [19]. Taip pat įrodyta, jog geležies šlamas pagerina betono elastingumo modulį [20]. Be to geležies šlamas naudojamas ir kaip pigmentas, kuris cementiniam akmeniui suteikia spalvą. Priklausomai nuo to, kokioje temperatūroje yra išdegamas geležies šlamas, koks procentas cemento yra pakeičiamas, galima išgauti skirtingus atspalvius [21].



1.7 pav. Geležies šlamo spalvos pokytis: a) termiškai neapdorotas, b) išdegtas 500 °C temp., c) išdegtas 750 °C temp.[21]



1.8 pav. Geležies šlamo įtaka bandinių spalvai, kai priedo dalis cimente a) 10 %; b) 20 %; c) 30 %. Čia: 1 – bandinys be priedo; 2 – termiškai neapdorotas priedas; 3 – priedas, išdegtas 500 °C temp.; 4 – priedas, išdegtas 750 °C temp.[21]

Geležies šlamo pucolaninį aktyvumą galima padidinti ir kitais būdais, pvz. termiškai apdorojant ar paveikiant geležies šlamą tam tikrais cheminiais reagentais. Išdegus šlamą aukštoje temperatūroje ir pakeitus šiuo priedu dalį cemento, pagerėja cementinio akmens atsparumas aukštai temperatūrai. Cheminio aktyvinimo metu priedo reaktyvumas gali būti pagerintas pridedant chemikalų. Cheminis aktyvinimas skirstomas į šarminį, sulfatinį bei kombinuotą. Šarminis aktyvavimas atliekamas naudojant šarminius reagentus hidroksido arba šarminių druskų pavidalu, tokius kaip Ca(OH)₂, NaOH ir KOH. Taip pat kaip aktyvatoriai naudojami natrio silikato, natrio karbonato, kalio karbonato

ir natrio metasilikatų tirpalai. Šarmais suaktyvintas šlamos padidina cementinio akmens atsparumą rūgščių ir sulfatų poveikiui. Kuo didesnė cheminio aktyvatoriaus koncentracija, tuo greičiau hidratuojasi ir tirpsta pucolaninis priedas. Labai svarbu parinkti tinkamą cheminio aktyvatoriaus koncentraciją, kuri priklausys nuo to, koks pucolaninis priedas yra naudojamas. Didelė šarminio aktyvatoriaus koncentracija gali pabloginti priedo pucolanines savybes ir sumažinti cementinio gaminio stiprumą. Sulfatiniam šlamos aktyvavimui yra naudojamas CaSO_4 ir Na_2SO_4 [22].

Atlikus literatūros analizę, galima teigti, kad vertingiausi priedai cementui yra tie, kurių pucolaninis aktyvumas yra didžiausias. Priedo pucolaninis aktyvumas priklauso nuo: santykinio paviršiaus ploto, amorfinės fazės kiekio, cheminės ir mineraloginės sudėties, vandens ir rišamosios medžiagos santykio. Kuo priedo pucolaninis aktyvumas didesnis, tuo greičiau pasireiškia pucolaninės reakcijos bei sureaguoja didesnis CH kiekis, padidėja bandinių stiprio gniuždant vertės, galima didesnę dalį cemento pakeisti priedu nepabloginant gaminio mechaninių savybių. Cemento hidratacijos metu pucolanai reaguoja su portlanditu, susidaro C-S-H, C-A-H, kurie lemia cementinio akmens stiprumą. Pucolaniniai priedai gali ne tik padidinti gaminio stiprumą, bet ir pagerinti atsparumą atmosferos poveikiui – sulfatinei korozijai. Medžiagų pucolaninį aktyvumą galima pagerinti keliais būdais: termiškai apdorojus, susmulkinus, įdėjus cheminių reagentų, sintetinant priedą iš kelių medžiagų kompozito.

Remiantis literatūros duomenimis, nustatyta, kad panaudotas FCC katalizatorius pasižymi geromis pucolaninėmis savybėmis, katalizatoriaus pucolaninį aktyvumą galima dar labiau padidinti jį termiškai apdorojus. Šią pramoninę atlieką galima naudoti pucolaninio priedo sintezei iš kelių medžiagų kompozito. Panaudotas FCC katalizatorius suaktyvina žemo pucolaninio aktyvumo priedą ir pagerina jo pucolanines savybes.

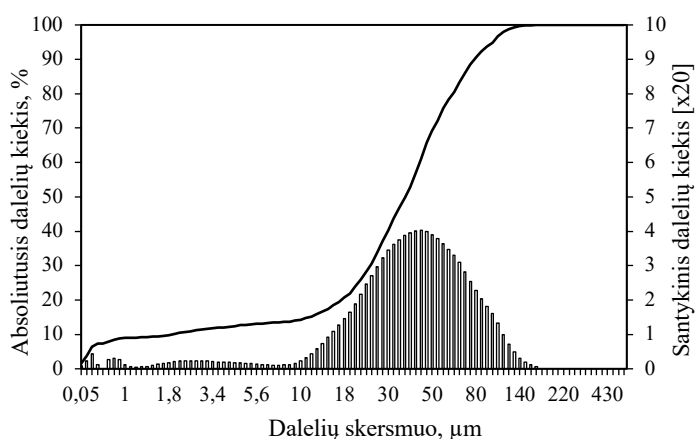
Išanalizavus literatūros duomenis, nuspręsta sintetinti priedą cementui iš žėrutinio molio ir FCC katalizatoriaus. Lietuvoje yra gausūs žėrutinio molio išteklių, tačiau jo pucolaninis aktyvumas yra nedidelis. Panaudotas FCC katalizatorius gali suaktyvinti žėrutinio molio pucolaninį aktyvumą.

2. Tiriamoji dalis

2.1. Naudotos medžiagos

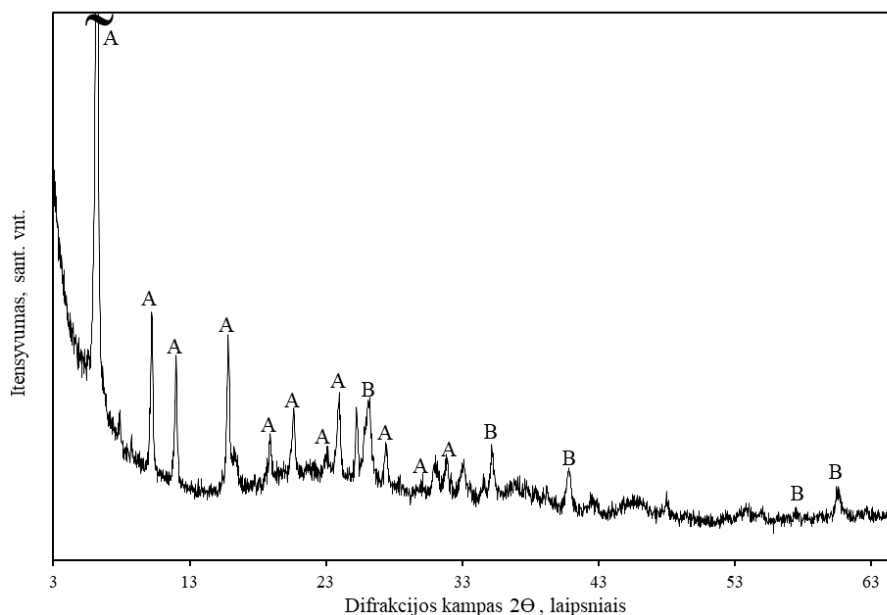
2.1.1. Katalitinio krekingo katalizatorius

Naudotas FCC katalizatorius iš „Orlen Lietuva“ AB, esančios Mažeikiuose. Nustatyta katalizatoriaus granulimetrinė sudėtis. Prieš tai katalizatoriaus bandinys yra išdžiovinamas džiovyklėje 60 °C temperatūroje 24 val. laiko. Grafike (žr. 2.1 pav.) matyti, kad 40 % dalelių yra 48 μm skersmens.



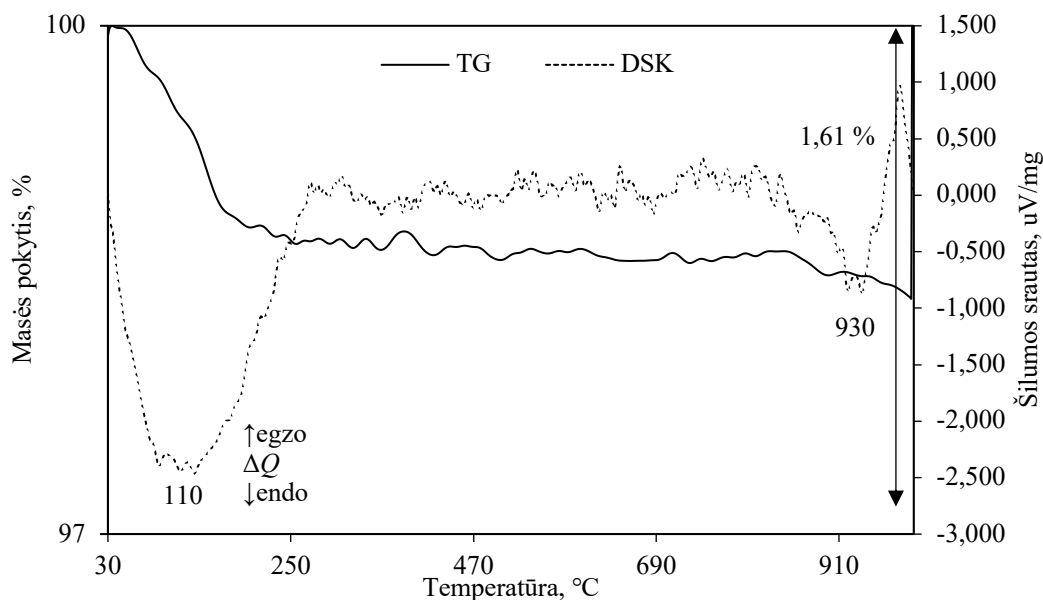
2.1 pav. FCC katalizatoriaus granulimetrinė sudėtis

Taip pat atlikta katalizatoriaus rentgeno spindulių difrakcinė analizė (žr. 2.2 pav.). Atlikus analizę nustatyta, kad katalizatoriaus bandinyje yra faujasito - $\text{Na H}_{2,6} \text{Na}_{5,5} \text{Al}_{8,1} \text{Si}_{39,9} \text{O}_{96}$ (PDF Nr. 04-009-5431); magnio aliuminio silikato - $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ (PDF Nr. 215-478-8). Iš difraktogramos matyti, kad katalizatorius yra kristalinė medžiaga su nedideliu amorfinės fazės kiekiu. Vyrauja kristalinės fazės faujasitas [15].



2.2 pav. Rentgeno spindulių difrakcinės analizės difraktograma. Čia : A – faujasitas-Na; B – magnio aliuminio silikatas

Atlikta vienalaikė terminė analizė (žr. 2.3 pav.), identifikuoti dveji endoterminiai efektai. Pirmasis endoterminis efektas, kurio maksimumas fiksuojamas 110 °C temperatūroje, yra susijęs su laisvo ir sorbcinio vandens pasišalinimu. Antrojo endoterminio efekto maksimumas fiksuojamas 930 °C temperatūroje. Ties šia temperatūra kristalinės fazės faujasitas pereina į tarpinę būseną tarp mulito ir faujasito, pradeda didėti amorfinės fazės kiekis [23]. Bendri masės nuostoliai 30 – 990 °C temperatūros intervale yra 1,61 %. Mažas masės nuostolis parodo, jog katalizatoriuje yra nedaug vandens ir junginių kurie skyla 30 – 900 °C temperatūros intervale.



2.3 pav. FCC katalizatoriaus VTA kreivės – TG ir DSK

Atlikta rentgeno spindulių fluorescencinė analizė. Iš 5 lentelės duomenų matyti, kad katalizatorius daugiausiai sudarytas iš aliuminio (Al_2O_3) – 45,3 % ir silicio (SiO_2) – 44,4 % oksidų. Taip pat aptikta ir kitų metalų oksidų, kurie rodo, jog katalizatorius yra dugiakomponentis junginys. Jo cheminė sudėtis pateikiama 5 lentelėje.

5 lentelė. FCC katalizatoriaus cheminė sudėtis, nustatyta rentgeno spindulių fluorescencijos analize ir perskaičiuota į oksidinę

Cheminė sudėtis, masės %								
SiO_2	Al_2O_3	TiO_2	La_2O_3	MgO	Fe_2O_3	CeO_2	Na_2O	Kita
45,3	44,4	1,85	1,76	1,13	0,95	0,22	0,20	4,19

2.1.2. Portlandcementis

Tyrime naudotas cementas, pagamintas gamykloje AB „Akmenės cementas“, cemento cheminė sudėtis pateikta 6 lentelėje.

6 lentelė. Cemento CEM I 42,5 R cheminė sudėtis (AB „Akmenės cementas“, $S_{pav.} = 350 \text{ m}^2/\text{kg}$)

Cheminė sudėtis, masės %							
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Kita
19,52	5,03	3,05	61,39	3,93	0,12	1,06	5,90

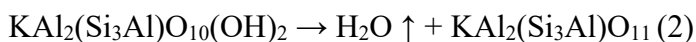
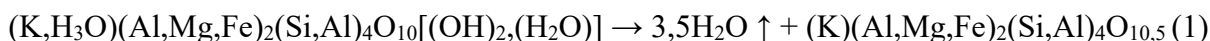
2.1.3. Žėrutinis molis

Žėrutinis molis išgautas Lietuvoje, Akmenės Šaltiškių telkinyje. Tankis = 2663 kg/m³, $S_{pav} = 683 \text{ m}^2/\text{kg}$, molio cheminė sudėtis pateikta 7 lentelėje.

7 lentelė. Akmenės Šaltiškių telkinio molio cheminė sudėtis

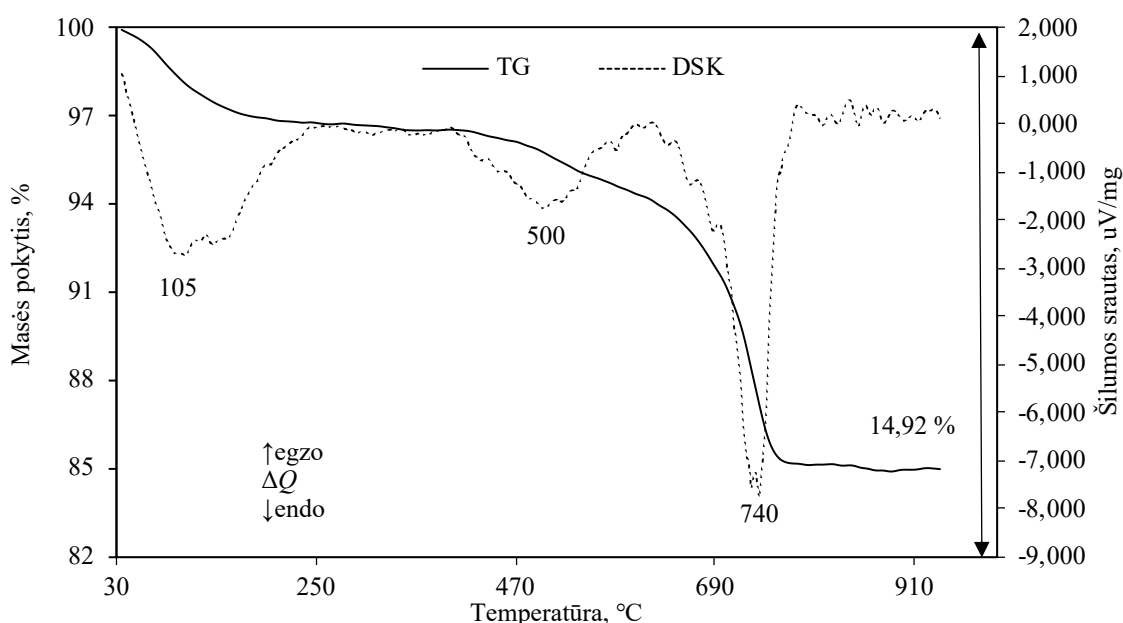
Cheminė sudėtis, masės %								
SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	TiO ₂	Na ₂ O	Kita
45,6	13,9	11,6	7,95	3,93	3,18	0,87	0,20	12,77

Atlikta Akmenės Šaltiškių telkinio molio DSK-TG analizė (žr. 2.4 pav.). Nustatyti 3 endoterminiai virsmai. Pirmojo endoterminio virsmo maksimumas užfiksuotas 105 °C temperatūroje, antrojo endoterminio virsmo maksimumas yra 500 °C temperatūroje, o trečiojo - 740 °C temperatūroje. Pirmojo endoterminio virsmo metu vyksta sorbcinio vandens pasišalinimas. Antrojo endoterminio virsmo metu vyksta molio mineralų ilito (1) ir muskovito (2) dehidroksilinimo reakcijos:



Taip pat 573 °C kvarcas pereina iš α į β formą.

Trečiojo endoterminio virsmo metu vyksta kalcito ir dolomito mineralų dekarbonizacija, išsiskiria CO₂ [24]. Bendras masės nuostolis 30 – 990 °C temp. yra 14,92 %.



2.4 pav. Akmenės Šaltiškių telkinio molio VTA kreivės – TG ir DSK

2.2. Pucolainio aktyvumo nustatymas

Remiantis NF P 18-513 standartu, tyrimui naudojama 0,1 N HCl ir 0,1 % fenolftaleino, ištirpinto 50 % alkoholyje, indikatorius. Tyrimo eiga: 1 g FCC40 priedo suberiama į iki 90 °C pašildytą Erlenmejerio kolbą, įpilama 250 ml distiliuoto vandens ir suberiama 2 g CaO. Į kolbą suberiami magneto elementai ir tirpalas pradedamas maišyti magnetine maišykle. Tirpalas 85 ±5 °C temperatūroje maišomas 16 val., po to atvėsinaamas iki kambario temperatūros. Į atvėsusį tirpalą supilama 250 ml šviežiai paruošto sacharozės tirpalo (60 g sacharozės ištirpintos 250 ml distiliuoto vandens) ir maišoma dar 15 min. Tada nufiltruojama apie 200 ml tirpalo, iš kurio kalibruota pipete paimama 25 ml tirpalo. Toks pat procesas atliekamas ir kontroliniam bandiniui be FCC40 priedo.

Nurodytu būdu paimti 25 ml tirpalo titruojami 0,1 N HCl, naudojant 0,1 % fenolftaleino indikatorių. FCC40 surišto priedo su Ca(OH)₂ kiekis, mg apskaičiuojamas pagal formulę:

$$\text{Surišto Ca(OH)}_2 \text{ kiekis, mg/g pucolano} = 2 \frac{V_1 - V_2}{V_1} \frac{74}{56} 1000;$$

Čia: V_1 – nutitruoto 0,1 N HCl tūris bandiniui (kontroliniam) be FCC40 priedo;

V_2 – nutitruoto 0,1 N HCl tūris bandiniui su FCC40 priedu.

Pastaba: kontroliniame bandinyje sandaugos $56/2 \cdot V_1$ vertė turi būti mažesnė nei 1000.

2.3. Rentgeno skenuojamoji difrakcinė analizė (RSDA)

Rentgeno difrakcinė analizė buvo atliekama difraktometru BRUKER AXS D8. Parametrai: emisijos šaltinis $\text{CuK}\alpha$, filtras – Ni, detektoriaus judėjimo spindulys $0,02^\circ$, anodo įtampa $U_a = 40 \text{ kV}$, srovės stipris $I = 40 \text{ mA}$. Skenavimo greitis $6^\circ/\text{min}$, matuojamas kampas – $2\theta = 3\text{--}70^\circ$.

2.4. Vienalaikė terminė analizė (VTA): diferencinė skenuojanti kalorimetrija ir termogravimetrija (DSK–TG)

Vienalaikė terminė analizė atlikta „LINSEIS STA PT-1000“ (Vokietija) terminiu analizatoriumi. VTA parametrai: temperatūros kėlimo greitis – $10^\circ\text{C}/\text{min}$, žemiausios ir aukščiausios temperatūros skirtumas – $25\text{--}945^\circ\text{C}$, etalonas – tuščias platininis tiglis, inertinės dujos krosnyje – azotas N_2 , bandinio masė – 10 mg . Matavimų tikslumas $\pm 3^\circ\text{C}$.

Termogravimetrinė analizė (TGA) – tai toks instrumentinės analizės metodas, kuris yra paremtas kaitinamos medžiagos masės priklausomybe nuo temperatūros ir laiko, esant inertinių dujų aplinkai. TGA metodas atliekamas tada, kai esant įvairiems cheminiams arba fizikiniams pokyčiams bandinys išskiria lakiuosius junginius ar sąveikauja su aplinkoje esančiu oru.

Diferencinė skenuojamoji kalorimetrija (DSK) – analizės metodas, kuris yra paremtas energijos, reikalingos tiriamosios medžiagos ir etaloninio bandinio temperatūroms suvienodinti, matavimas atliekamas tam tikrame temperatūriniame režime inertinių dujų aplinkoje. Kai tiriamajame junginyje prasideda su šilumos pokyčiais susiję reiškiniai, vienam iš bandinių paduodamas papildomas energijos kiekis, kad temperatūra tarp šių medžiagų būtų artima nulinei reikšmei. Matuojamas elektros kiekis, kuris yra reikalingas temperatūroms suvienodinti ($\Delta P = d(\Delta Q)/d\tau$). Ši energija, reikalinga temperatūroms suvienodinti, yra entalpijos ar šiluminės talpos kitimo tiriamajame mėginyje matas. DSK analizės metodas leidžia nustatyti: išsilydymo temperatūrą, entalpiją, skilimo efektus, savitąją šilumą, kristalizacijos temperatūrą ir t.t.

2.5. Dalelių pasiskirstymas pagal dydį

Junginių granulimetrinės sudėtyms nustatomos lazeriniu granulimetru CILAS 1090 LD (Prancūzija), dalelių skersmuo fiksuojamas $0,05\text{--}500 \mu\text{m}$ intervale. Dispersinė fazė – suspaustas oras ($2,5 \text{ bar}$).

2.6. Bandinių suformavimas ir gniuždomojo stiprio nustatymas

Pucolaniniam priedui susintetinti naudojamas lietuviškas žerutinis (ilitinis) molis bei panaudotas FCC katalizatorius iš AB „Orlen Lietuva“ gamyklos. Molis maišomas su katalizatoriumi, ruošiami po 3 bandinius, kuriuose katalizatoriaus masės dalis mišinyje yra 20; 30; 40 %. Katalizatoriaus ir molio bandiniai užpilami vandens ir rišamosios medžiagos santykiu $V/C = 0,4$. Bandiniai kruopščiai sumaišomi. Iš gautos plastiškos masės formuojami 2 cm skersmens rutuliukai. Pusgaminiai įdedami į džiovyklę ir džiovinami 24 val. 100°C temperatūroje. Išdžiovinti bandiniai degami. Degama 600;

700; 800; 900 °C temp. Temperatūros kėlimo greitis 10° C/min, išlaikymo trukmė 1 val. Išdegti ir atvėšę bandiniai susmulkinami grūstuvėje.

Formuojami bandiniai iš cemento ir susintetinto FCC40 (40 % FCC kat. ir 60 % molis) pucolaninio priedo, degto 600; 700; 800; 900 °C temperatūrose. Bandiniai užpilami vandeniu, santykiu V/C=0,4 ir patalpinami į 20x20x20 mm dydžio formules, paliekami hidratuotis. Formelėse suformuoti bandiniai, kurių matmenys 20x20x20 mm, buvo kietinami 100 % santykinėje oro drėgmėje 20 ±2 °C temperatūroje 24 valandas, vėliau išimti iš formų ir toliau hidratuoti 7, 28 ir 84 paras vandenyje 20 ±2 °C temperatūroje. Sukietėję bandiniai išimami iš vandens, nusausinami, nustatomos jų gniuždomojo stiprio vertės. Bandinių mechaninis stiprumas išmatuojamas „FORM + TEST MEGA 10–400–50“ prietaisu. Matavimų tikslumas ± 0,5 %, greitis gniuždant 1,5 mm/s. Bandiniai sumalami vibraciniu malūnu (900 aps/min 1 min). Bandinių hidratacija sustabdoma juos sumalus vibraciniame malūne ir miltelius užpylus acetonu, kurie po to yra džiovinami džiovyklėje 60 °C temperatūroje 1 val. laiko.

2.7. Priedo pucolaninis aktyvumas

Susintetinti pucolaniniai priedai, kurie skiriasi FCC katalizatoriaus kiekiu mišinyje (20; 30; 40 %) bei degimo temperatūra (600; 700; 800; 900 °C). Nustatyti šių priedų pucolaniniai aktyvumai (žr. 8 lentelę).

8 lentelė. Žėrutinio molio ir susintetintų pucolaninių priedų pucolaninio aktyvumo vertės

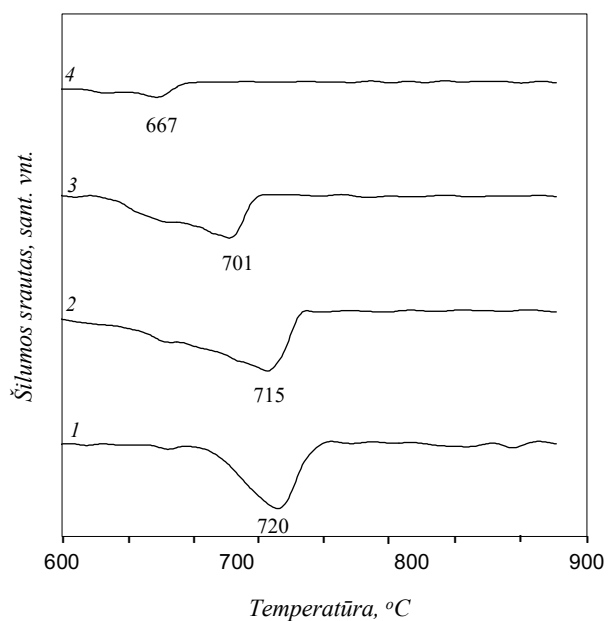
Bandinio pavadinimo trumpinys	Degimo temperatūra, °C	Pucolaninio aktyvumo vertė, mg CaO/g
FCC20 (20 % FCC katalizatorius + 80 % žėrutinis molis)	600	138,44
	700	216,53
	800	343,32
	900	359,71
FCC30 (30 % FCC katalizatorius + 70 % žėrutinis molis)	600	156,83
	700	245,58
	800	386,39
	900	401,68
FCC40 (40 % FCC katalizatorius + 60 % žėrutinis molis)	600	186,27
	700	288,30
	800	453,61
	900	495,36
Žėrutinis molis	600	126,22
	700	218,12
	800	332,88
	900	346,24

Visuose prieduose, kuriuose yra įmaišyta FCC katalizatoriaus, pucolaniniai aktyvumai gauti didesni nei žėrutinio molio be katalizatoriaus. Didėjant degimo temperatūrai, pucolaninio aktyvumo vertės didėja ir yra didžiausios išdegus 900 °C temp., o mažiausios išdegus 600 °C temp. Kuo didesnė FCC katalizatoriaus dalis priede, tuo pucolaninio aktyvumo vertės aukštesnės. Didžiausiomis pucolaninio aktyvumo vertėmis (495,36 mg CaO/g) pasižymėjo FCC40 priedas (40 % katalizatoriaus + 60 %

žerutinio molio) išdegtas 900 °C temp., todėl nuspręsta tolimesniuose tyrimuose naudoti šios sudėties priedą keičiant jo degimo temperatūrą.

2.8. Susintetinto pucolaninio priedo analizė

Atlikta FCC40 priedo išdegtas 600; 700; 800; 900 °C temperatūrose DSK analizė (žr. 2.5 pav.). Matomas endoterminis efektas 667-720 °C temperatūroje yra būdingas kalcio karbonatų skilimui. Šis efektas yra didžiausias, kai priedas išdegamas mažiausioje, t.y. 600 °C temp., o mažiausias - 900 °C temp. Svarbu pažymėti, kad bandiniuose išdegtuose iki 900 °C neidentifikuoti jokie kiti terminiai efektai. Bandiniuose išdegtuose 900 °C kalcio karbonatas nėra pilnai suskilęs.



2.5 pav. FCC40 priedo degto: 1- 600; 2 – 700; 3 – 800; 4 – 900 °C temp. DSK kreivės

Termogravimetrinės analizės duomenys parodė, kad didėjant priedo degimo temperatūrai, CaCO₃ kiekis mažėja (žr. 9 lentelę).

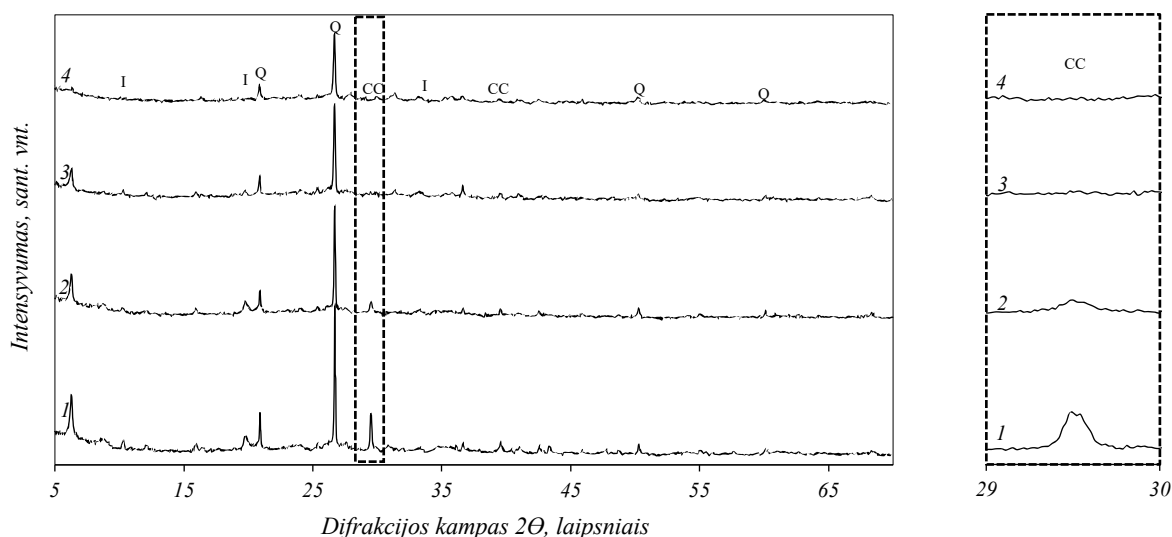
9 lentelė. FCC40 priedo, degto skirtingose temperatūrose, masės nuostoliai endoterminio virsmo metu 667-720 °C temperatūroje

Pavadinimas	Masės nuostoliai (%) terminio efekto metu, temperatūroje 667 - 720 °C
600 °C FCC40	5,62
700 °C FCC40	4,32
800 °C FCC40	2,45
900 °C FCC40	1,02

Atlikus FCC40 priedo, degto skirtingose temperatūrose, rentgeno spindulių difrakcinę analizę (žr. 2.6 pav.), difraktogramoje užfiksuoti intensyvūs kvarcui būdingi difrakciniai atspindžiai. Didžiausio intensyvumo kvarco kreivės fiksuojamos priede, degtame mažiausioje temperatūroje, t.y. 600 °C temp. Didėjant degimo temperatūrai, kvarco kreivės intensyvumas mažėja ir yra mažiausias 900 °C temp. degtame priede, o tai rodo, kad šioje sistemoje kvarcas dalyvauja cheminėse reakcijose ir didesnis jo kiekis sureaguoja aukštesnėje temperatūroje.

Be to iš difraktogramos matyti, kad didėjant temperatūrai, difrakciniai atspindžiai mažėja, o tai gali būti siejama su faujasito kristalinės fazės sumažėjimu, dalis faujasito kristalinės fazės pereina į pereinamąją būseną tarp faujasito ir mulito, padidėja amorfinės fazės dalis. Aukštesnėje nei 1000 °C temperatūroje nebelieka faujasito, susiformuoja mulitas, amorfinės fazės dalis sumažėja. Kristalinės fazės sumažėjimas ir amorfinės fazės padidėjimas paaiškina, kodėl 900 °C temperatūroje išdegtas priedas yra aktyvesnis nei žemesnėje temperatūroje išdegti priedai [15].

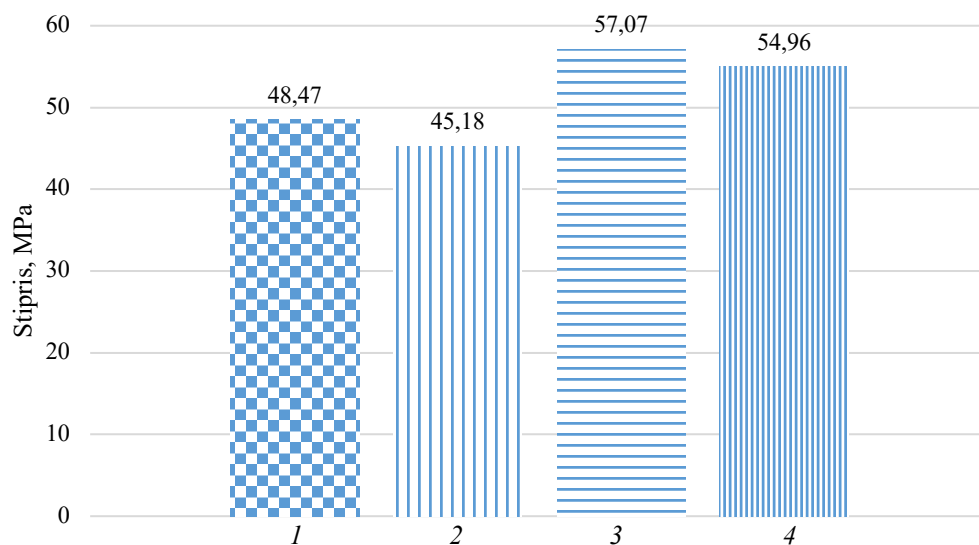
Taip pat nustatytos kalcio karbonato bei ilito [25] difrakcinių atspindžių kreivės, kurių intensyvumai, kaip ir kvarco – didinant degimo temperatūrą mažėja.



2.6 pav. FCC40 priedo degto: 1 – 600; 2 – 700; 3 – 800; 4 – 900 °C temp. rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės difraktograma. Čia : Q – kvarcas; CC – CaCO₃; I – ilitas

2.9. Susintetinto priedo įtaka 7 parų bandinių hidratacijai

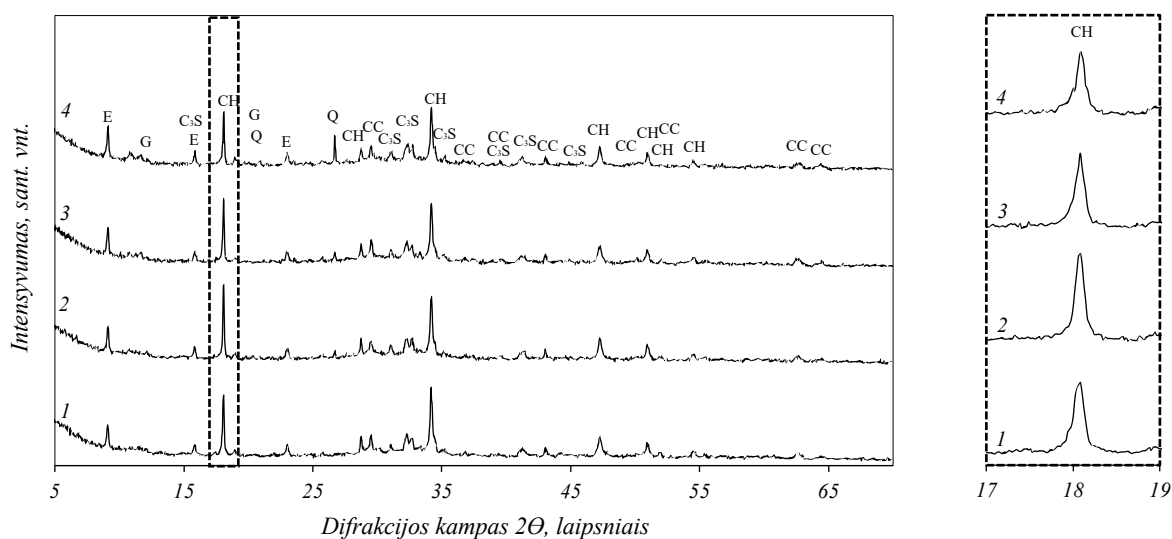
Nustatytos bandinių, kietintų 7 paras, gniuždomojo stiprio vertės (žr. 2.7 pav.).



2.7 pav. Stiprio gniuždant rezultatai po 7 parų kietinimo, kai 600 °C temp. degto priedo kiekis %: 1 – 0; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 15

Didžiausiu gniuždomuoju stipriu (57,07 MPa) pasižymėjo bandinys, kuriame 10 % cemento buvo pakeista FCC40 priedu, išdegtu 600 °C temperatūroje. Šio bandinio gniuždomojo stiprio vertė 15 % aukštesnė nei bandinio be priedo (48,47 MPa). Pakeitus 15 % cemento priedu, bandinio stiprumas šiek tiek sumažėja, lyginant su bandiniu, kuriame buvo 10 % cemento pakeista priedu, bet bandinio stiprumas vis tiek yra 11,8 % didesnis nei bandinio be priedo. Mažiausias gniuždomasis stipris (45,18 MPa) yra bandinio su 5 % priedu.

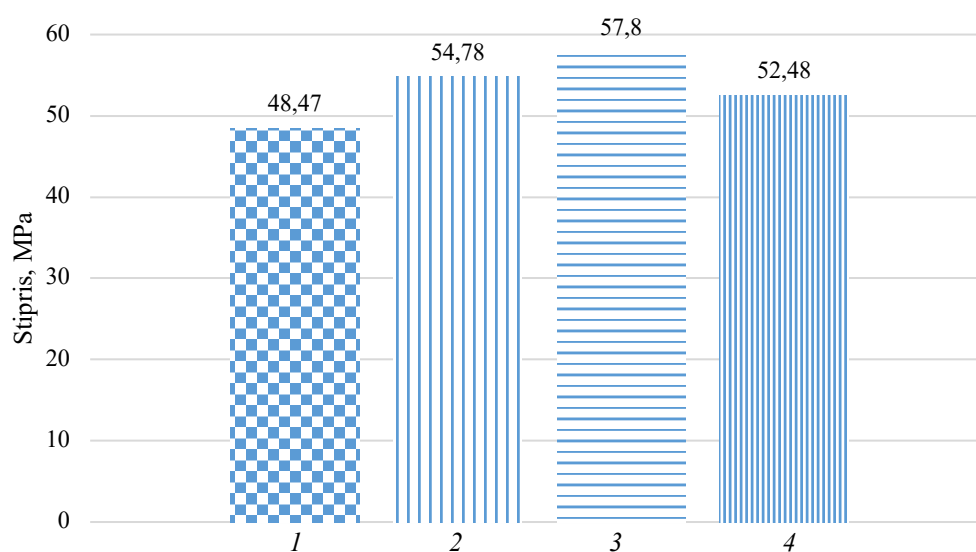
Mineralinės sudėties pokyčiams įvertinti buvo atlikta RSDA (žr. 2.8 pav.).



2.8 pav. Bandinių su 600 °C temp. degtu FCC40 priedu, rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės kreivės po 7 parų kietėjimo, kai priedo kiekis %: 1 – 0; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 15. Čia: E – $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$, CH – $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CC – CaCO_3 , C_3S – Ca_3SiO_5 , C_2S – Ca_2SiO_4 , G – $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Q – SiO_2

Iš difraktogramos matyti, kad bandiniuose, kuriuose 5 ir 10 % cemento buvo pakeista FCC40 priedu, degtu 600 °C temperatūroje, fiksuojamas portlandito kreivių intensyvumų padidėjimas, tačiau bandinyje su 15 % FCC40 priedu portlandito kreivės intensyvumas yra mažesnis nei bandinio be priedo. Bandinių su FCC40 priedu didesni portlandito kreivių intensyvumai rodo, kad priedas skatina C₃S hidrataciją, kurios metu susidaro didesnis portlandito kiekis. Visuose bandiniuose su priedu etringitui būdingi rentgeno difrakcinių atspindžių intensyvumai didėja. Tikėtina, kad kuo didesnė cemento dalis pakeista priedu, tuo etringito susidaro daugiau. Daroma išvada, jog bandinyje su 15 % priedu fiksuojamas portlandito kreivės intensyvumo sumažėjimas dėl cemento praskiedimo efekto, t.y. didinant priedo dalį mišinyje, cemento dalis mažėja, o kartu ir mažiau portlandito susidaro. Tai paaiškina, kodėl didinant priedo kiekį mišinyje portlandito kreivių intensyvumai mažėja.

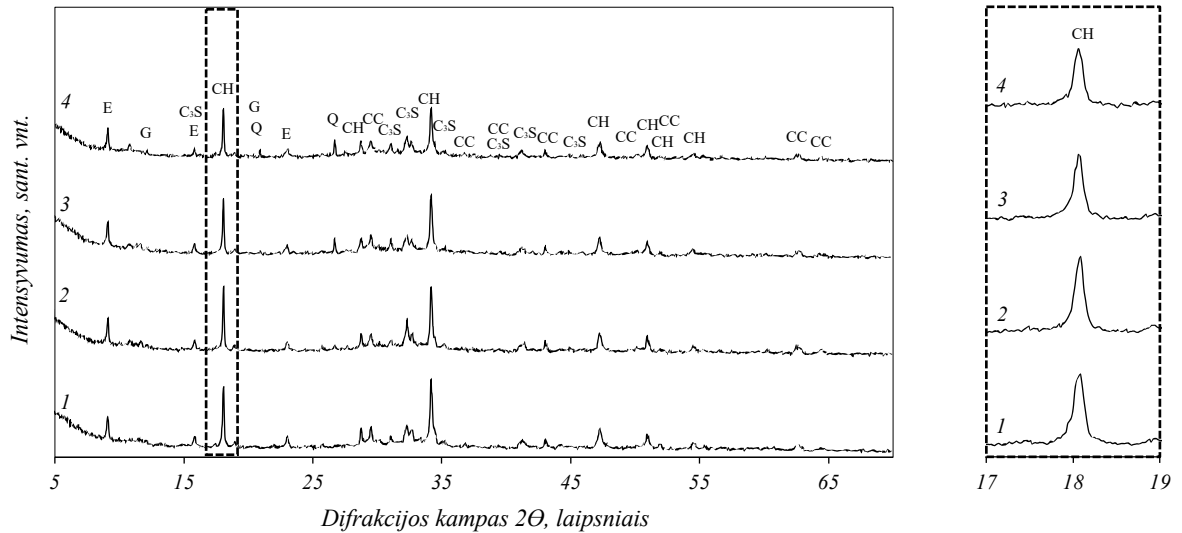
Tolesniame tyrimų etape nustatyti bandinių su 700 °C temp. degtu FCC40 priedu gniuždomieji stipriai (žr. 2.9 pav.).



2.9 pav. Stiprio gniuždant rezultatai po 7 parų kietinimo, kai 700 °C temp. degto priedo kiekis %: 1 – 0; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 15

Visų bandinių gniuždomojo stiprio vertės aukštesnės nei bandinio be priedo. Didžiausias gniuždomasis stipris (57,80 MPa) bandinio, kuriame 10 % cemento pakeista FCC40 priedu, degtu 700 °C temp., šio bandinio gniuždomasis stipris 15,6 % didesnis, lyginant su bandiniu be priedo. Pakeitus 5 % ir 15 % cemento priedu, gniuždomieji stipriai 54,78 ir 52,48 MPa. 700 °C temperatūroje degtas priedas labiau padidino cementinio akmens su 5 % priedu stiprumą, nei žemesnėje, t.y. 600 °C temperatūroje degtas priedas.

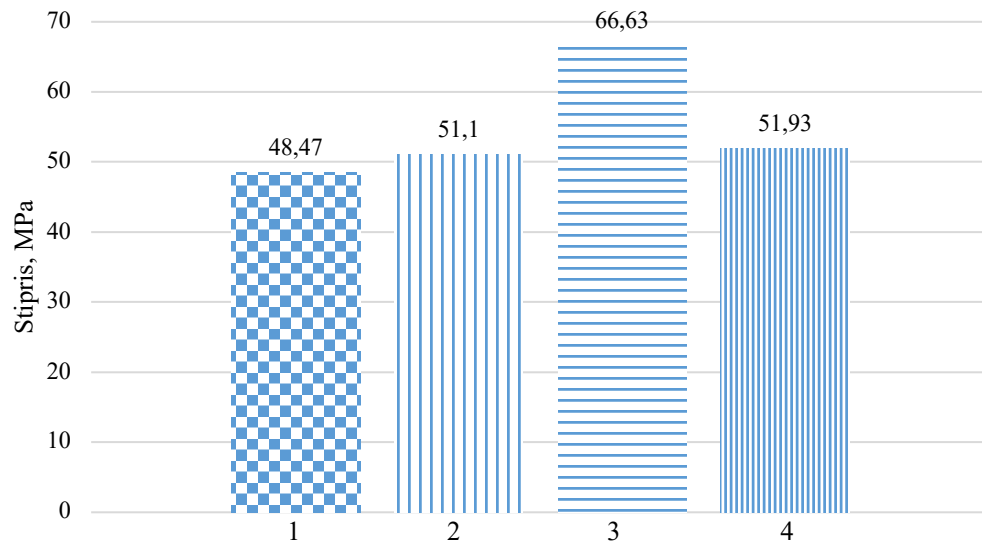
Bandinių su FCC40 priedu, degtu 700 °C temperatūroje RSDA analizės rezultatai pateikti 2.10 pav.



2.10 pav. Bandinių su 700 °C temp. degtu FCC40 priedu, rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės kreivės po 7 parų kietėjimo, kai priedo kiekis %: 1 – 0; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 15

Pakeitus 5 % cemento priedu, susidaro didesnis etringito kiekis nei bandinyje be priedo, o bandinyje su 10 % priedu etringito kiekis panašus ir pastebimo skirtumo neįmanoma išvelgti. Padidinus priedo kiekį iki 15 %, etringito susidaro mažiau nei bandinyje be priedo. Didžiausio intensyvumo portlandito kreivė fiksuojama bandinyje, kuriame 5 % cemento pakeista FCC40 priedu, degtu 700 °C temp., o tai rodo, kad šioje temperatūroje degtas priedas skatina C₃S hidrataciją ir dėl to išsiskiria didesnis portlandito kiekis nei bandinyje, kuriame neįdėta priedo. Matoma ta pati tendencija kaip ir su 600 °C temp. degtu priedu – didėjant priedo kiekiui mišinyje, portlandito kreivių intensyvumai mažėja ir yra mažiausi, kai 15 % cemento pakeista priedu. Galima teigti, kad portlandito kiekis sumažėja dėl cemento praskiedimo efekto.

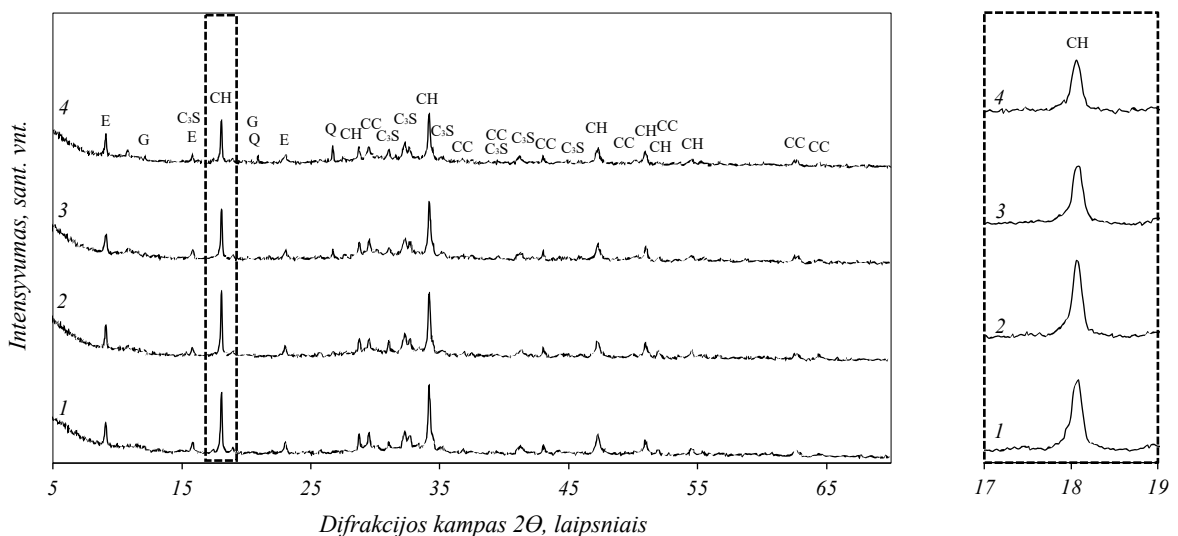
Bandinių, kuriuose dalis cemento pakeista FCC40 priedu, degtu 800 °C temp., gniuždomojo stiprio rezultatai pateikti 2.11 pav.



2.11 pav. Stiprio gniuždant rezultatai po 7 parų kietinimo, kai 800 °C temp. degto priedo kiekis %: 1 – 0; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 15

Visų bandinių su FCC40 priedu gniuždomojo stiprio vertės didesnės nei bandinio be priedo. Didžiausiu gniuždomuoju stipriu (66,63 MPa) pasižymėjo bandinys, kuriame 10 % cemento pakeista FCC40 priedu, o tai rodo tą pačią tendenciją kaip ir kituose bandiniuose su mažesnėje temperatūroje degtais priedais – didžiausi stipriai bandinių, kuriuose priedo kiekis 10 %. Bandinio su 10 % priedu, gniuždomasis stipris net 27,3 % didesnis nei bandinio be priedo. Bandinių su 5 ir 15 % FCC40 priedu gniuždomojo stiprio vertės labai panašios – 51,10 ir 51,93 MPa.

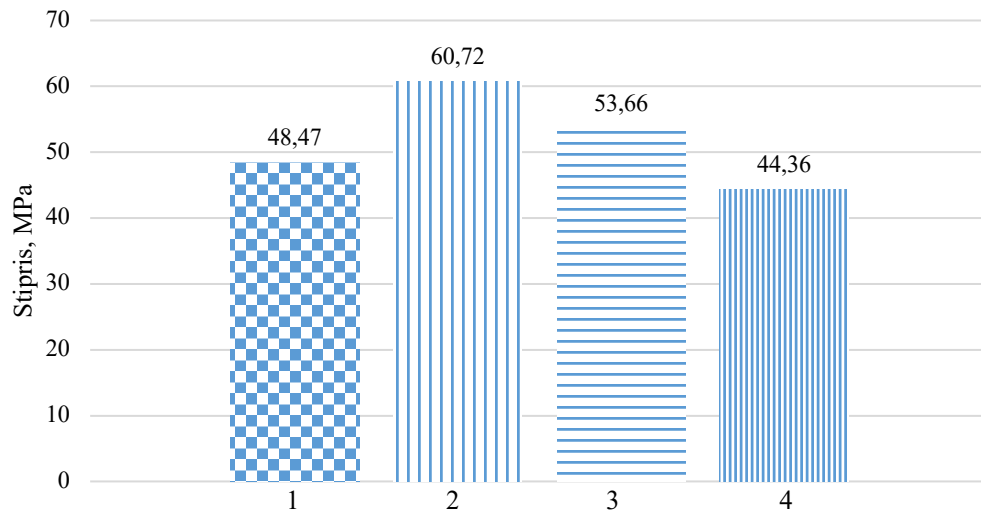
Bandinių, kuriuose dalis cemento pakeista FCC40 priedu, degtu 800 °C temp., RSDA kreivės pateiktos 2.12 pav.



2.12 pav. Bandinių su 800 °C temp. degtu FCC40 priedu, rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės kreivės po 7 parų kietėjimo, kai priedo kiekis %: 1 – 0; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 15

Mažiausias etringito kiekis susidaro cementiniame akmenyje su 10 % priedu, o bandiniuose su 5 ir 15 % priedu etringito kreivių intensyvumai panašūs ir pastebimo skirtumo tarp jų neįmanoma išvelgti. Verta paminėti, jog bandinių su 5 ir 15 % priedu etringito kiekis panašus į bandinio be priedo. Mažiausio intensyvumo portlandito kreivė užfiksuota bandinyje, kuriame 15 % cemento pakeista priedu, o didžiausia bandinio su 5 % priedu. Bandinių su 15 ir 10 % FCC40 priedu portlandito kreivių intensyvumai yra mažesni nei bandinio be priedo. Matoma ta pati tendencija, kaip ir su 700 °C temperatūroje degtu priedu – aukštesnėje, t.y., 800 °C temperatūroje degtas priedas skatina C₃S hidrataciją, dėl to bandinyje, kuriame 5 % cemento buvo pakeista FCC40 priedu, stebimas portlandito kreivės intensyvumo padidėjimas, o bandiniuose su 10 ir 15 % priedu portlandito kreivių intensyvumai sumažėja dėl cemento praskiedimo efekto.

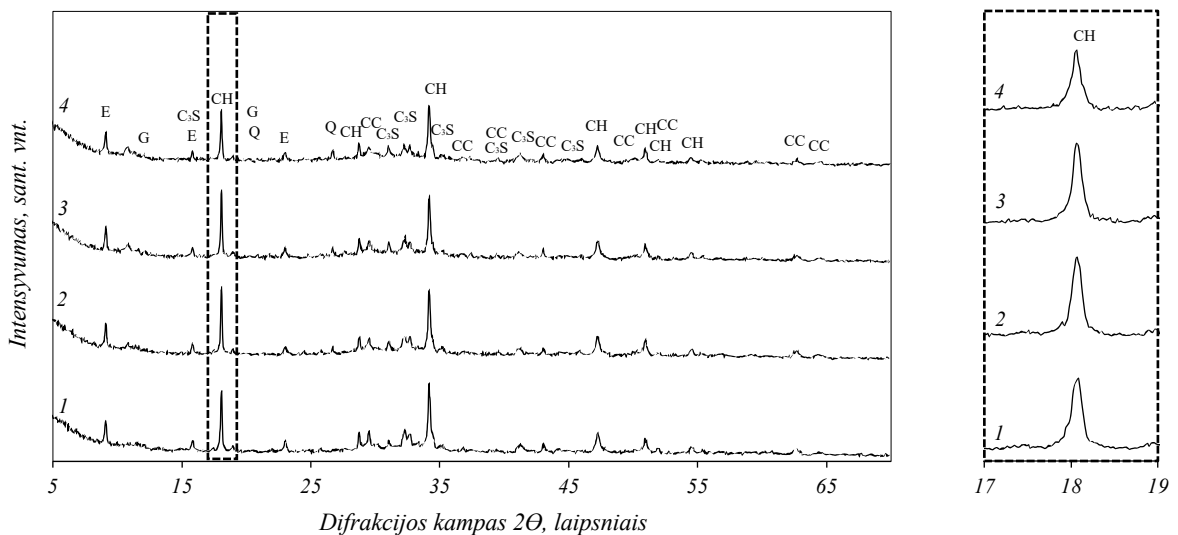
FCC40 priedo, degto 900 °C temp., įtaka bandinių stipriui gniuždant pateikta 2.13 pav.



2.13 pav. Stiprio gniuždant rezultatai po 7 parų kietinimo, kai 900 °C temp. degto priedo kiekis %: 1 – 0; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 15

Mažiausias gniuždomasis stipris (44,36 MPa) bandinio, kuriame 15 % cemento pakeista priedu, o didžiausias (60,72 MPa) bandinio su 5 % FCC 40 priedu ir yra 10,2 % didesnis nei bandinio be priedo. Pakeitus 10 % cemento priedu, stiprio gniuždant vertė – 53,66 MPa. Palyginus 900 °C temperatūroje išdegtą priedą su žemesnėje temperatūroje išdegtais priedais, pastebėta, jog aukščiausioje temperatūroje degtas priedas labiausiai padidino stiprumą bandinio su 5 % priedu.

Rentgeno spindulių difrakcinės analizės rezultatai pateikti 2.14 pav.

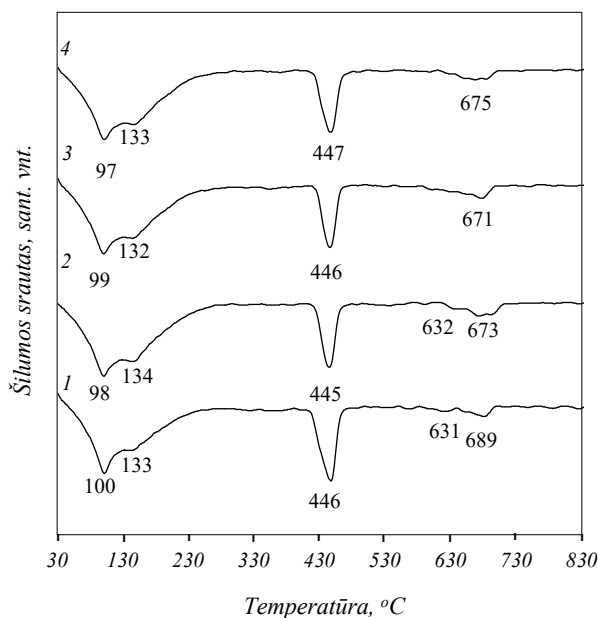


2.14 pav. Bandinių su 900 °C temp. degtu FCC40 priedu, rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės kreivės po 7 parų kietėjimo, kai priedo kiekis %: 1 – 0; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 15

Gauti rezultatai rodo, jog visų bandinių etringito difrakciniai atspindžiai yra panašūs ir pastebimo skirtumo tarp jų neįmanoma išvelgti. Visų bandinių su FCC40 priedu portlandito kreivių intensyvumai yra didesni nei bandinio be priedo, išskyrus bandinio su 15 % priedu. Bandinyje,

kuriame 15 % cemento pakeista priedu, portlandito kreivės intensyvumas yra mažiausias, o su 10 % priedo dalimi – didžiausias. Daroma išvada, kad 900 °C temperatūroje degtas priedas skatina C₃S hidrataciją, dėl to išsiskiria didesnis portlandito kiekis, tačiau pakeitus 15 % cemento priedu, portlandito kiekis sumažėja dėl praskiedimo efekto.

DSK kreivės bandinių, kuriuose 15 % cemento pakeista priedu (žr. 2.15 paveikslą).



2.15 pav. Bandinių, kietintų 7 paras, DSK kreivės. Čia: 1 – bandinys be priedo; 2 – bandinys su 15 % FCC40 priedu, degtu 600 °C temp.; 3 - bandinys su 15 % FCC40 priedu, degtu 700 °C temp.; 4 - bandinys su 15 % FCC40 priedu, degtu 900 °C temp.

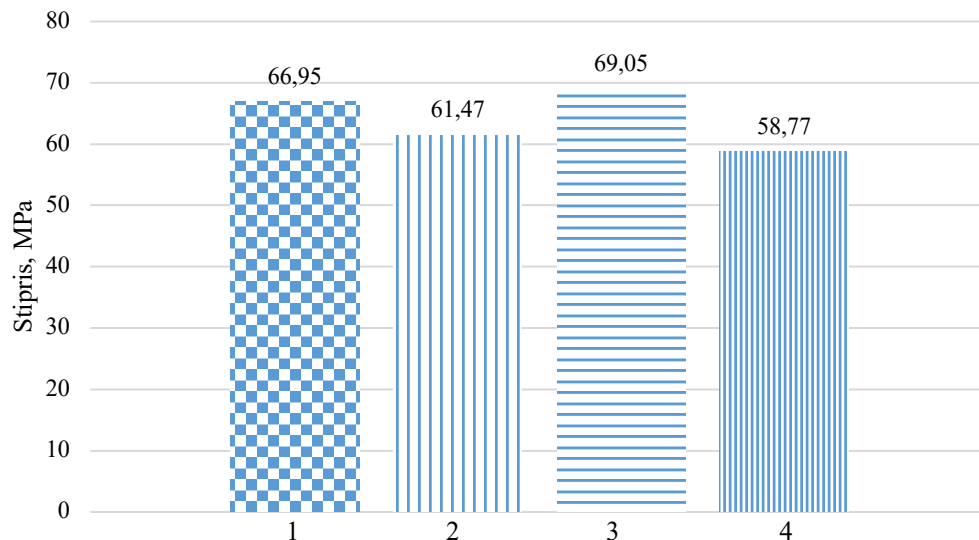
Iš DSK duomenų matyti, kad antrojo endoterminio virsmo metu bandiniuose su 15 % FCC40 priedu portlandito kiekis yra mažesnis nei bandinio be priedo. Rezultatai sutampa su RSDA duomenimis. Visų bandinių, išskyrus bandinio su 15 % FCC40 priedu, degtu 900 °C temperatūroje, stipriai gniuždant yra didesni, lyginant su bandiniu be priedo, tačiau portlandito kiekiai yra mažesni. Daroma prielaida, kad portlandito sumažėja dėl praskiedimo efekto.

Po 7 parų hidratacijos stipriausi bandiniai buvo tie, kuriuose 10 % cemento pakeista priedu, degtu 600, 700, 800 °C temp., tik su 900 °C temp. degtu priedu stipriausias buvo bandinys, kuriame priedo dalis 5 %. Visuose bandiniuose, kuriuose buvo įdėta priedo, stipris gniuždant buvo didesnis nei bandinio be priedo išskyrus dvejų bandinių su 5 % FCC40 degtu 600 °C temp. ir 15 % FCC40 degtu 900 °C temp. priedais. Galima teigti, kad priedo įtaka bandinių ankstyvajai hidratacijai yra teigiama – beveik visi bandiniai su priedu tapo stipresni, nors cemento dalis juose yra mažesnė. Daugumoje bandinių fiksuojamas padidėjęs portlandito kreivių intensyvumas, susidaro didesnis portlandito kiekis, o tai rodo, kad priedas skatina C₃S hidrataciją.

Žymiausias portlandito kreivių intensyvumų padidėjimas fiksuojamas bandiniuose su 600 ir 900 °C temperatūroje degtais priedais.

2.10. Susintetinto priedo įtaka 28 parų bandinių hidratacijai

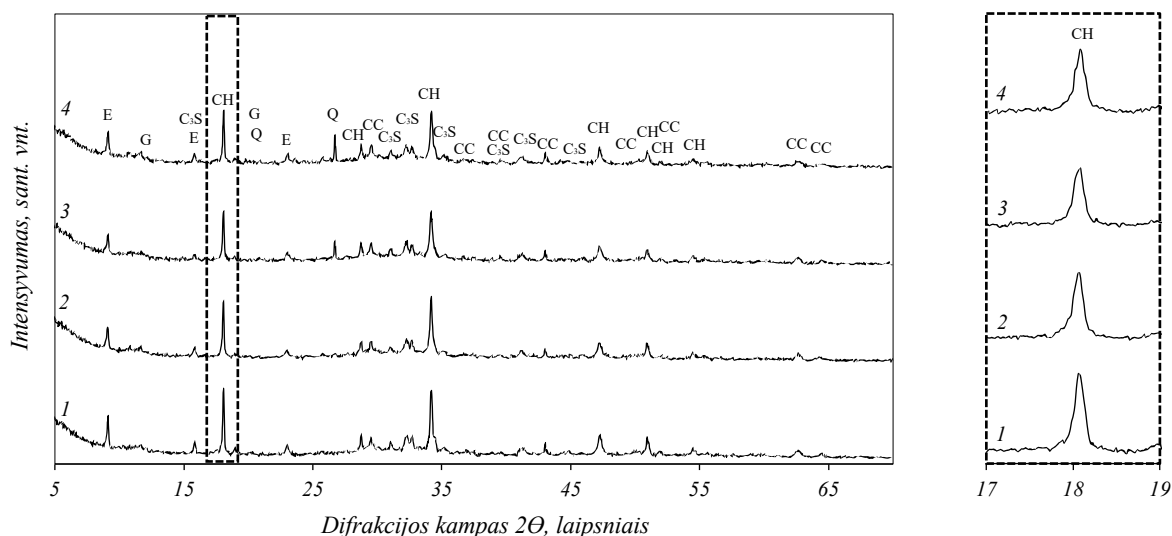
Bandinių su FCC40 priedu, degtu 600 °C temp., stiprio gniuždant rezultatai pateikti 2.16 pav.



2.16 pav. Stiprio gniuždant rezultatai po 28 parų kietinimo, kai 600 °C temp. degto priedo kiekis %: 1 – 0; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 15

Didžiausia gniuždomojo stiprio vertė (69,05 MPa) bandinio su 10 % FCC40 priedu, o mažiausia (58,77 MPa) bandinio, kuriame 15 % cemento pakeista priedu. Bandinių, kuriuose 5 ir 15 % cemento pakeista priedu, gniuždomieji stipriai yra mažesni nei bandinio be priedo.

RSDA rezultatai pateikti 2.17 pav.

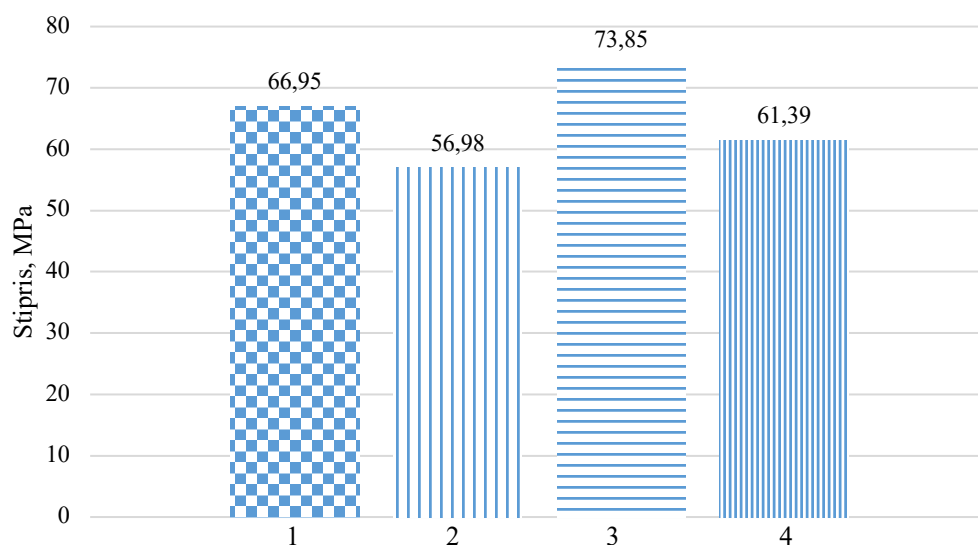


2.17 pav. Bandinių su 600 °C temp. degtu FCC40 priedu, rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės kreivės po 28 parų kietėjimo, kai priedo kiekis %: 1 – 0; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 15

Išanalizavus difraktogramą nustatyta, kad visuose bandiniuose, kuriuose yra įdėta FCC40 priedo, degto 600 °C temp., portlandito kreivių intensyvumai yra mažesni nei bandinio be priedo. Galima teigti, kad po 28 parų kietėjimo bandiniuose su FCC40 priedu, degtu 600 °C temp., pasireiškia

pucolaninės reakcijos, dalis portlandito sureaguoja su pucolanu, todėl portlandito kiekis bandiniuose sumažėja. Mažiausio intensyvumo portlandito kreivė užfiksuota bandinyje, kuriame 10 % cemento pakeista priedu, taip pat fiksuojama mažiausio intensyvumo etringito kreivė. Žymaus skirtumo tarp portlandito kreivių intensyvumų bandinių su 5 ir 15 % priedu nenustatyta. Visuose bandiniuose su FCC40 priedu, degtu 600 °C temperatūroje, susidaro mažesnis etringito kiekis nei bandinyje be priedo. Verta paminėti, jog bandinyje su didžiausiu priedo kiekiu, t.y 15 %, susidarė daugiausiai etringito, tačiau jo kiekis vis tiek mažesnis nei bandinyje be priedo.

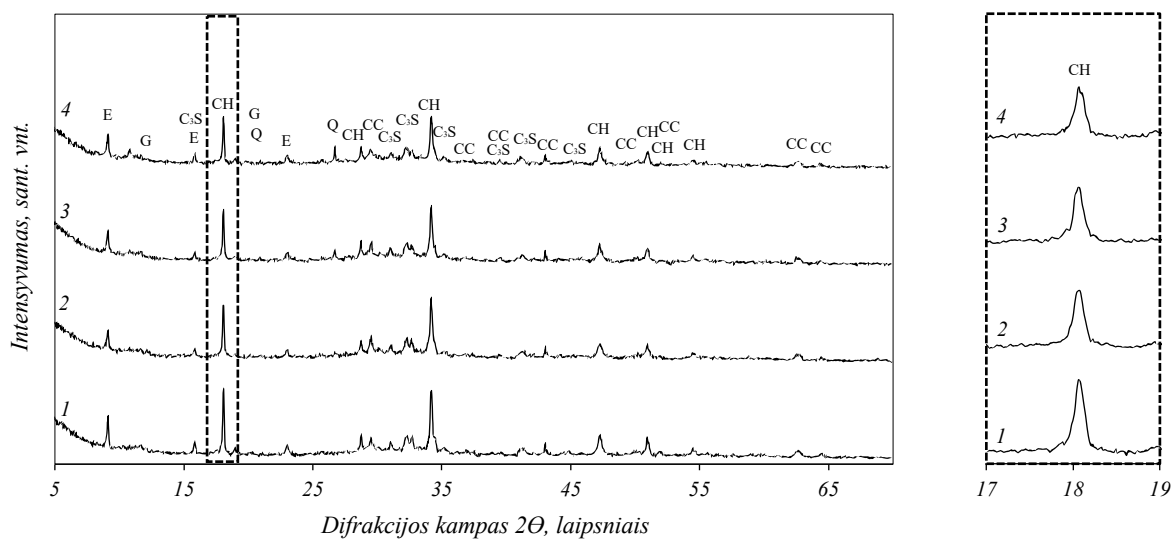
Bandinių, kuriuose dalis cemento pakeista FCC40 priedu, degtu 700 °C temp., stiprio gniuždant rezultatai pateikti 2.18 pav.



2.18 pav. Stiprio gniuždant rezultatai po 28 parų kietinimo, kai 700 °C temp. degto priedo kiekis %: 1 – 0; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 15

Kaip ir ankstesniuose stiprio gniuždant tyrimuose, taip ir su FCC40 priedu, degtu 700 °C temp., didžiausias gniuždomasis stipris (73,85 MPa) užfiksuotas bandinio, kuriame 10 % cemento pakeista priedu ir yra 9,3 % didesnis lyginant su bandiniu be priedo. Mažiausia gniuždomojo stiprio vertė (56,98 MPa) bandinio, kuriame 5 % cemento pakeista priedu. Bandinių su 5 ir 15 % priedu gniuždomieji stipriai mažesni nei bandinio be priedo. Matoma ta pati tendencija kaip ir su žemesnėje temperatūroje degtu priedu.

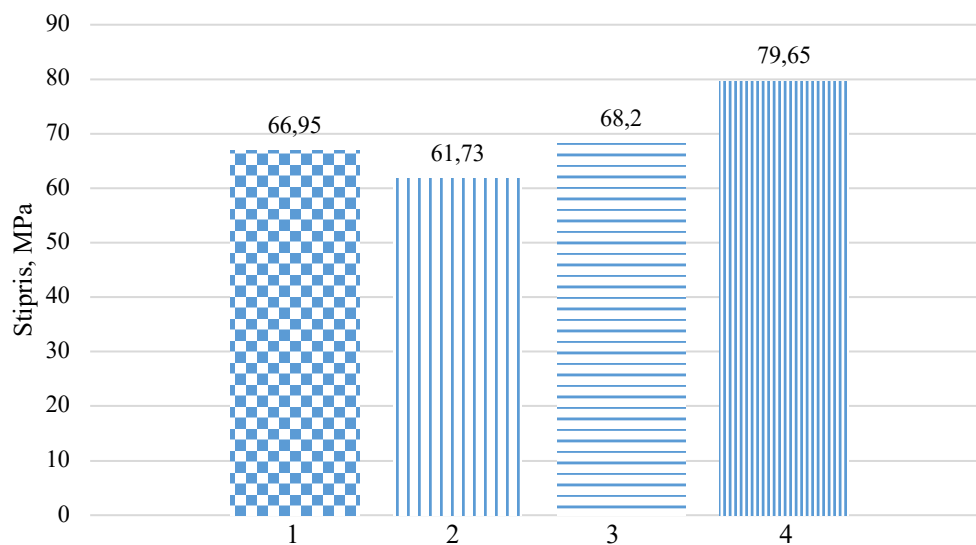
RSDA analizės kreivės pateiktos 2.19 pav.



2.19 pav. Bandinių su 700 °C temp. degtu FCC40 priedu, rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės kreivės po 28 parų kietėjimo, kai priedo kiekis %: 1 – 0; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 15

Išanalizavus difraktogramą pastebėta, jog visuose bandiniuose, kuriuose yra įdėta FCC40 priedo, degto 700 °C temp, portlandito kreivių intensyvumai yra mažesni nei bandinio be priedo, tai rodo, kad po 28 parų hidratacijos vyksta pucolaninės reakcijos ir dalis portlandito šių reakcijų metu sureaguoja. Taip pat visuose bandiniuose su priedu susidaro mažesnis etringito kiekis, didinant priedo kiekį, etringito daugėja. Pastebimo skirtumo tarp portlandito kreivių intensyvumų bandinių, kuriuose įdėta FCC40 priedo, neužfiksuota.

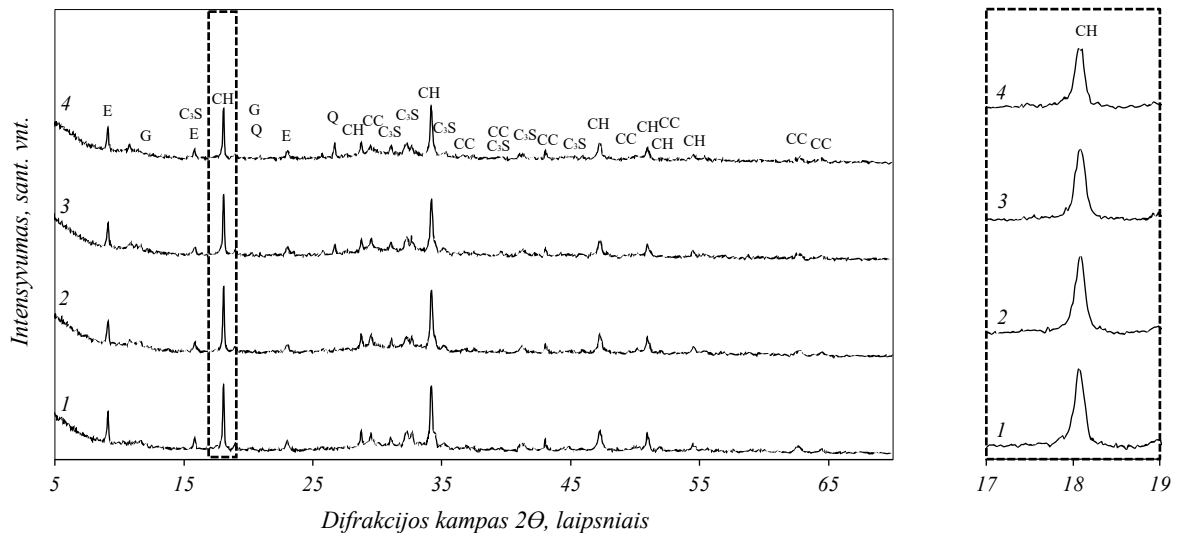
Bandinių stiprio gniuždant rezultatai pateikti 2.20 pav.



2.20 pav. Stiprio gniuždant rezultatai po 28 parų kietinimo, kai 800 °C temp. degto priedo kiekis %: 1 – 0; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 15

Didžiausias nustatytas gniuždomasis stipris (79,56 MPa) bandinio, kuriame 15 % cemento pakeista FCC40 priedu ir yra net 16 % didesnis lyginant su bandiniu be priedo. Mažiausia nustatyta stiprio gniuždant vertė (61,73 MPa) bandinio, kuriame 5 % cemento pakeista priedu, šio bandinio stipris gniuždant sumažėjo lyginant su bandiniu be priedo.

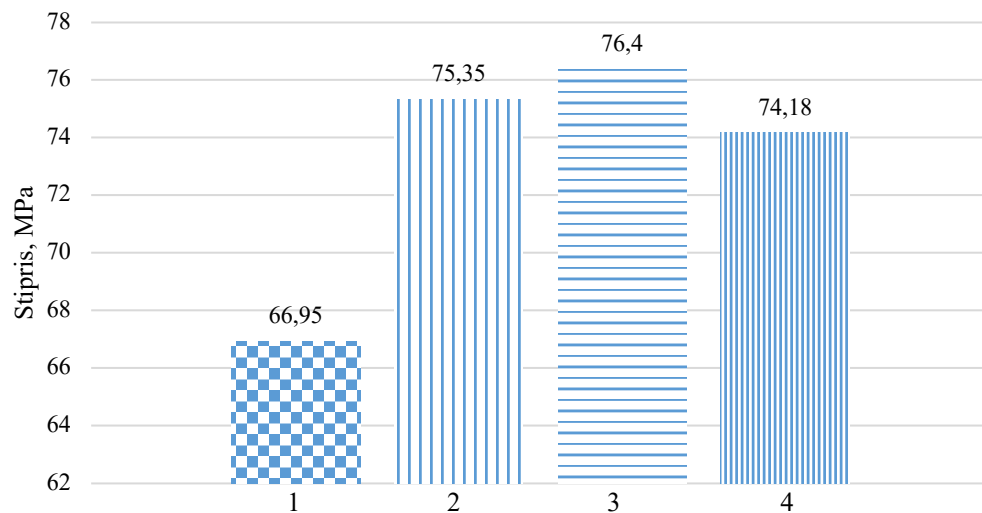
Bandinių, kuriuose dalis cemento pakeista 800 °C temp. degtu priedu, rentgeno spindulių difrakcinės analizės rezultatai pateikti 2.21 pav.



2.21 pav. Bandinių su 800 °C temp. degtu FCC40 priedu, rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės kreivės po 28 parų kietėjimo, kai priedo kiekis %: 1 – 0; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 15

Atlikus analizę, nustatyta, kad pakeitus 15 ir 10 % cemento FCC40 priedu, degtu 800 °C temp., portlandito kreivių intensyvumas yra mažesnis nei bandinio be priedo, tačiau pakeitus 5 % cemento priedu, portlandito kreivės intensyvumas yra panašus į bandinio, kuriame priedo nėra įdėta, žymesnio skirtumo tarp šių kreivių intensyvumų neužfiksuota. Matoma ta pati tendencija, kaip ir ankstesniame tyrime su mažesneje temperatūroje degtu priedu – vyksta pucolaninės reakcijos, kurių metu dalis portlandito sureaguoja, susidaro C-S-H, todėl bandiniuose su priedu CH kiekis sumažėja. Kaip ir su žemesnėse temperatūrose degtais priedais, taip ir su 800 °C temperatūroje degtu priedu, bandiniuose, kuriuose dalis cemento pakeista priedu, fiksuojamas sumažėjęs etringito kiekis.

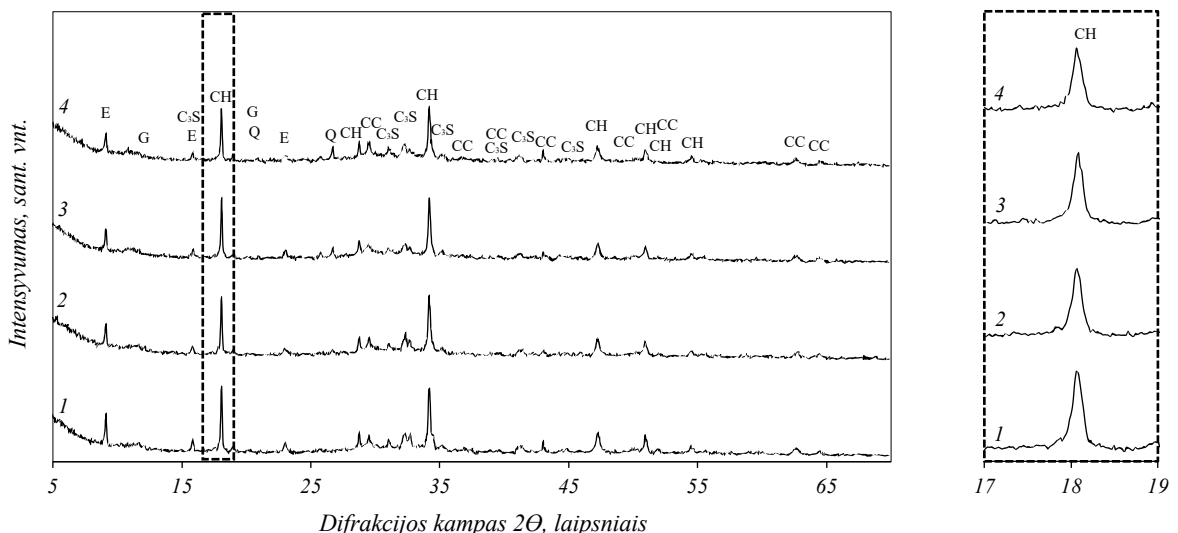
FCC40 priedo, degto 900 °C temp., įtaka bandinių gniuždomajam stipriui pateikta 2.22 pav.



2.22 pav. Stiprio gniuždant rezultatai po 28 parų kietinimo, kai 900 °C temp. degto priedo kiekis %: 1 – 0; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 15

Iš pateiktų stiprio gniuždant rezultatų matyti, kad aukščiausioje temperatūroje, t.y. 900 °C temp., išdegtas priedas gana ženkliai padidina bandinių stiprumą, visų bandinių stipris gniuždant padidėjo. Bandinio, kuriame 10 % cemento pakeista priedu, stipris gniuždant yra didžiausias (76,4 MPa) ir yra 12,4 % didesnis nei bandinio, kuriame priedo neįdėta. Visų bandinių su 5, 10, 15 % priedu stiprumai yra panašūs ir skiriasi nežymiai. Daroma išvada, jog bandinio su didžiausiu priedo kiekiu stipris gniuždant yra mažesnis nei bandinių, kur priedo įdėta mažiau, dėl cemento praskiedimo efekto.

Bandinių su aukščiausioje temperatūroje išdegtu FCC40 priedu difraktograma pateikta 2.23 pav.

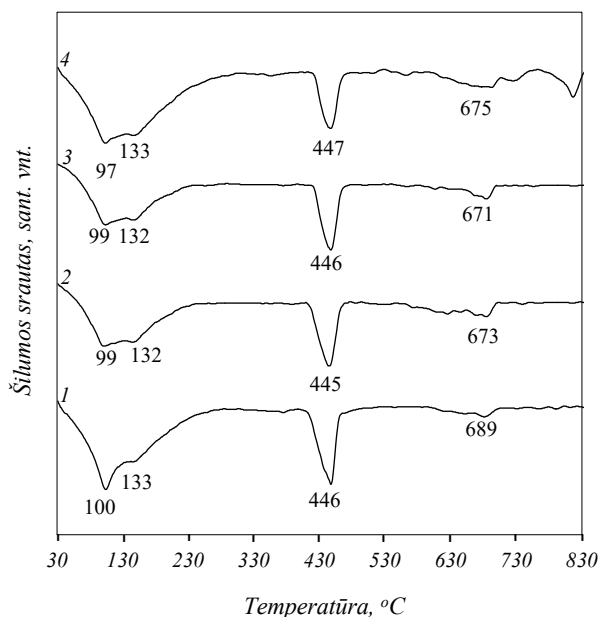


2.23 pav. Bandinių su 900 °C temp. degtu FCC40 priedu, rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės kreivės po 28 parų kietėjimo, kai priedo kiekis %: 1 – 0; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 15

Iš difraktogramos matyti, kad bandinių, kuriuose yra įdėta FCC40 priedo, portlandito kreivių intensyvumai yra mažesni nei bandinio be priedo. Žymaus skirtumo tarp bandinių su priedu

portlandito kreivių intensyvumų nematyti, tačiau galima išvelgti, jog bandinio, kuriame 15 % cemento pakeista priedu, portlandito kreivės intensyvumas yra mažiausias. Matoma ta pati tendencija, kaip ir ankstesniuose tyrimuose – bandiniuose su priedu yra sumažėjęs etringito kiekis, lyginant su bandiniu be priedo. Sumažėję portlandito kreivių intensyvumai rodo, kad po 28 parų hidratacijos 900 °C temp. degtas priedas dalyvauja pucolaninėse reakcijose ir dalis portlandito sureaguoja, susidaro C-S-H.

Bandinių, kuriuose dalis cemento pakeista FCC40 priedu, degtu 900 °C temperatūroje, DSK kreivės pateiktos 2.24 pav.



2.24 pav. Bandinių, su FCC40 priedu, degtu 900 °C temp. DSK kreivės po 28 parų kietėjimo, kai priedo kiekis, %: 1 – 0; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 15

Iš DSK kreivių matyti, jog visuose bandiniuose antrojo endoterminio virsmo metu po 28 parų hidratacijos su FCC40 priedu, degtu 900 °C temperatūroje, portlandito kiekis sumažėjo. DSK duomenys sutampa su RSDA duomenimis, todėl galima teigti, jog po 28 parų hidratacijos prasidėjo pucolaninės reakcijos, kurių metu dalis portlandito sureagavo.

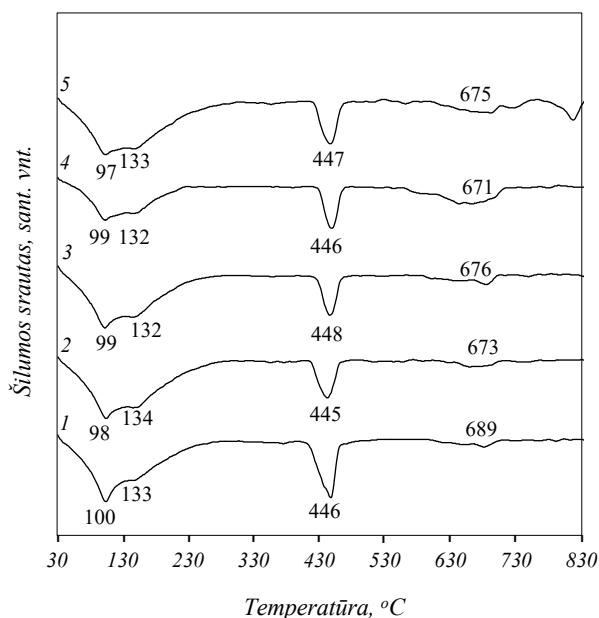
Termogravitmetrinės analizės rezultatai pateikti 10 lentelėje.

10 lentelė. Bandinių su FCC40 priedu, degtu 900 °C temp. masės nuostoliai terminių virsmų metu po 28 parų kietėjimo

Bandinys	Masės pokytis (%) įvykus terminiam efektui, temperatūrose °C :		
	~97–140	~ 450	~ 670
Be priedo	11,6	3,5	1,4
5 % FCC40	9,4	3,0	2,8
10 % FCC40	9,6	2,7	2,2
15 % FCC40	11,7	2,6	2,5

Išanalizavus lentelės duomenis pastebėta, jog didėjant priedo kiekiui – portlandito kiekis mažėja. Antrojo endoterminio virsmo metu pakeitus 5 % cemento priedu masės nuostolis 3,0 %, o pakeitus 15 % cemento masės nuostolis 2,6 %. Tikėtina, jog esant didesniai priedo kiekiui, sparčiau reaguoja portlanditas, intensyviau vyksta pucolaninės reakcijos, todėl jo kiekis sumažėja. Tai paaiškina bandinių stiprio gniuždant padidėjimą lyginant su bandiniu be priedo.

Bandinių, kuriuose 15 % cemento pakeista FCC40 priedu, degtu skirtingose temperatūrose, DSK kreivės pateiktos 2.25 pav.



2.25 pav. Bandinių, kuriuose 15 % cemento pakeista FCC40 priedu, DSK kreivės po 28 parų kietėjimo. Čia: 1 – bandinys be priedo; 2 – priedas degtas 600 °C temp.; 3 – priedas degtas 700 °C temp.; 4 – priedas degtas 800 °C temp.; 5 – priedas degtas 900 °C temp.

DSK rezultatai rodo, jog visuose bandiniuose su FCC40 priedu portlandito yra mažiau nei bandinyje be priedo. Priedo degimo temperatūra neturi esminės įtakos portlandito kiekiui.

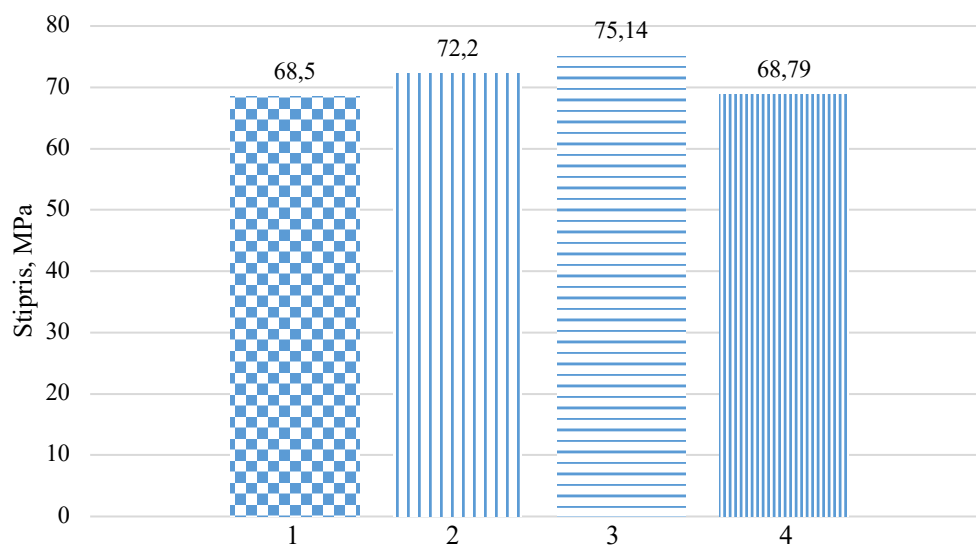
Po 28 parų kietėjimo vyrauja ta pati tendencija, kaip ir po 7 parų hidratacijos – stipriausi bandiniai yra tie, kuriuose 10 % cemento pakeista FCC40 priedu, degtu 600, 700, 900 °C temp., tik su 800 °C temp. degtu priedu stipriausias bandinys, kuriame 15 % cemento buvo pakeista priedu.

Visuose bandiniuose fiksuojamas sumažėjęs portlandito kreivių intensyvumas, šis sumažėjimas siejamas su pucolaninėmis reakcijomis. Daroma išvada, jog susintetintas priedas pasižymi pucolaninėmis savybėmis.

Aukščiausioje, t.y. 900 °C temperatūroje degtas priedas padidina visų bandinių stiprumą, galima teigti, kad aukštesnėje temperatūroje išdegtas priedas suteikia bandiniam daugiau tvirtumo, lyginant su žemesnėse temperatūrose degtais priedais, nes aukštesnėje temperatūroje degto priedo pucolaninis aktyvumas yra didesnis, todėl intensyviau vyksta pucolaninės reakcijos.

2.11. Susintetinto priedo įtaka 84 parų bandinių hidratacijai

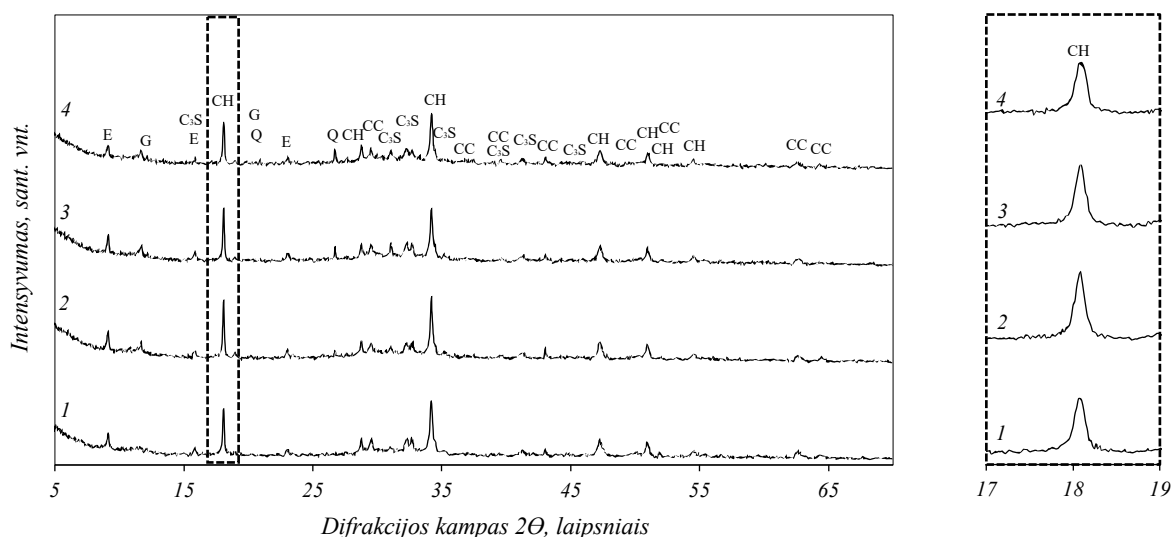
FCC40 priedo, degto 600 °C temp., įtaka bandinių stipriui gniuždant po 84 parų kietėjimo pateikta 2.26 pav.



2.26 pav. Stiprio gniuždant rezultatai po 84 parų kietinimo, kai 600 °C temp. degto priedo kiekis %: 1 – 0; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 15

Po 84 parų kietėjimo visų bandinių, kuriuose buvo įdėta FCC40 priedo, degto 600 °C temp., stipriai gniuždant padidėjo. Net ir pakeitus 15 % cemento priedu, gniuždomasis stipris nežymiai, bet yra didesnis, lyginant su bandiniu be priedo, tačiau mažesnis nei bandinių, kuriuose priedo buvo įdėta mažiau, nes pasireiškia cemento praskiedimo efektas. Didžiausiu stiprumu (75,15 MPa) pasižymėjo bandinys, kuriame 10 % cemento buvo pakeista priedu ir yra 9,7 % didesnis nei bandinio be priedo.

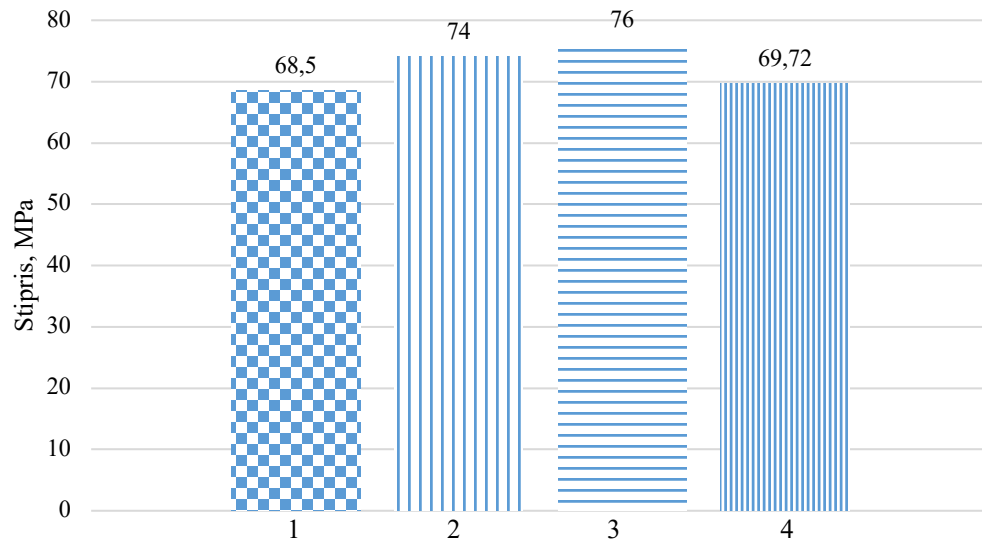
Rentgeno spindulių difrakcinės analizės rezultatai pateikti 2.27 pav.



2.27 pav. Bandinių su 600 °C temp. degtu FCC40 priedu, rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės kreivės po 84 parų kietėjimo, kai priedo kiekis %: 1 – 0; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 15

Iš difraktogramos matyti, kad po 84 parų hidratacijos, bandinyje, kuriame 5 % cemento buvo pakeista FCC40 priedu, degtu 600 °C temperatūroje, portlandito kreivės intensyvumas yra didesnis nei bandinio be priedo, o padidėjus priedo kiekiui bandinyje, portlandito kreivių intensyvumai sumažėja. Daugiausiai etringito susidaro bandinyje, kuriame įdėtas mažiausias kiekis priedo, t.y. 5 %, etringito kreivės intensyvumas didesnis nei bandinio be priedo. Didinant priedo kiekį, susidaro mažiau etringito. Pakeitus 15 % cemento priedu, portlandito kreivės intensyvumas tampa mažesnis nei bandinio be priedo. Daroma išvada, kad bandinyje su 5 % priedu portlandito kreivės intensyvumas yra didesnis nei bandinio be priedo, nes po 84 parų kietėjimo visas priedas jau yra sureagavęs, o bandinyje su 10 % priedu pucolaninės reakcijos dar vyksta ir daugiau priedo sureagavo, todėl stiprio gniuždant vertė yra didesnė nei bandinio, kuriame priedo buvo įdėta mažiau. Mažiausio intensyvumo portlandito kreivė fiksuojama bandinyje su 15 % priedu, tai rodo, jog dar ne visas priedas sureagavo ir pucolaninės reakcijos dar vyksta, o gniuždomasis stipris mažesnis nei bandinių, kuriuose priedo įdėta mažiau, nes pasireiškia cemento praskiedimo efektas.

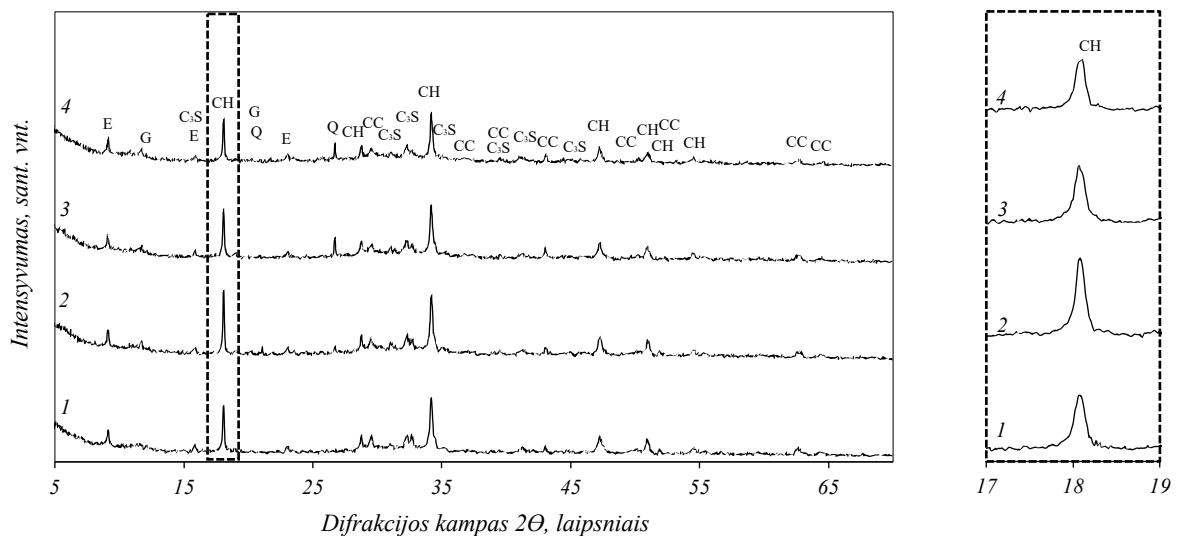
Bandinių su FCC40 priedu, degtu 700 °C temp., stiprio gniuždant rezultatai pateikti 2.28 pav.



2.28 pav. Stiprio gniuždant rezultatai po 84 parų kietinimo, kai 700 °C temp. degto priedo kiekis %: 1 – 0; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 15

Iš grafiko matyti, kad priedas padidino visų bandinių gniuždomojo stiprio vertes. Kaip ir su žemesnėje temperatūroje degtu priedu, taip ir su 700 °C temp. išdegtu priedu, didžiausiu stiprumu pasižymėjo bandinys, kuriame buvo 10 % cemento pakeista priedu. Net ir pakeitus 15 % cemento priedu, bandinio stiprumas šiek tiek padidėjo, lyginant su bandiniu be priedo, tačiau lyginant su kitais bandiniais, kuriuose yra įdėta priedo, stiprumas mažiausias. Galima teigti, kad įdėjus daugiau priedo mišinyje sumažėja cemento dalis, t.y. pasireiškia cemento praskiedimo efektas, todėl stipris gniuždant sumažėja.

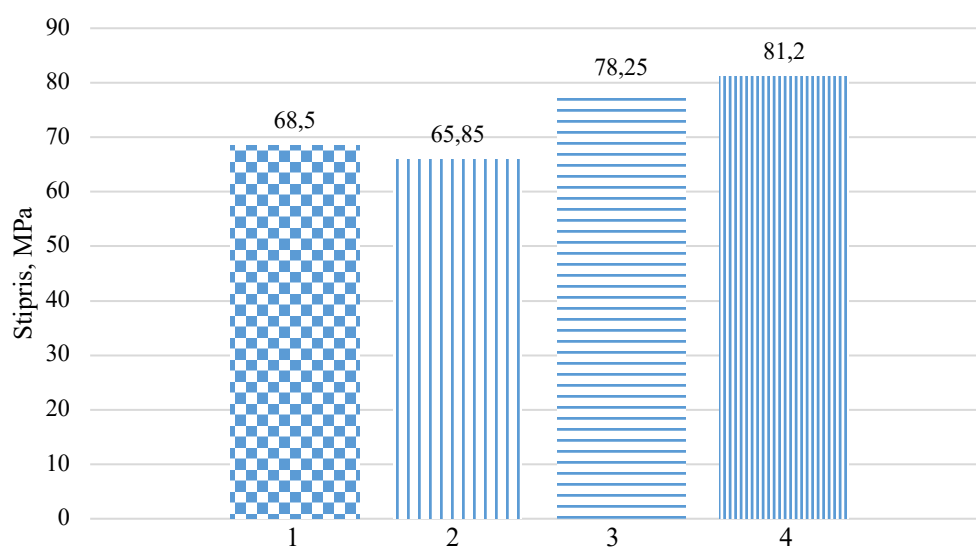
Rentgeno spindulių difraktograma pateikta 2.29 pav.



2.29 pav. Bandinių su 700 °C temp. degtu FCC40 priedu, rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės kreivės po 84 parų kietėjimo, kai priedo kiekis %: 1 – 0; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 15

Išanalizavus difraktogramą matyti, kad didžiausio intensyvumo portlandito kreivė fiksuojama bandinyje, kuriame 5 % cemento buvo pakeista priedu ir yra didesnė nei bandinio be priedo. Mažiausio intensyvumo etringito kreivė bandinyje su 10 % priedu, visų kitų bandinių etringito kreivių intensyvumai panašūs ir žymėsio skirtumo tarp jų neužfiksuota. Bandinių, kuriuose yra įdėta 10 ir 15 % priedo, portlandito kreivių intensyvumai yra labai panašūs ir yra šiek tiek mažesni nei bandinio be priedo. Daroma išvada, kad bandinyje su 5 % priedu pucolaninės reakcijos nebevyksta, nes visas priedas jau yra sureagavęs, todėl portlandito kreivės intensyvumas yra didesnis nei bandinio be priedo. Bandiniuose, kuriuose priedo buvo įdėta daugiau, pucolaninės reakcijos dar vyksta, todėl daugiau portlandito sureagavo. Pakeitus 15 % cemento priedu, stipris gniuždant pradeda mažėti dėl cemento praskiedimo efekto.

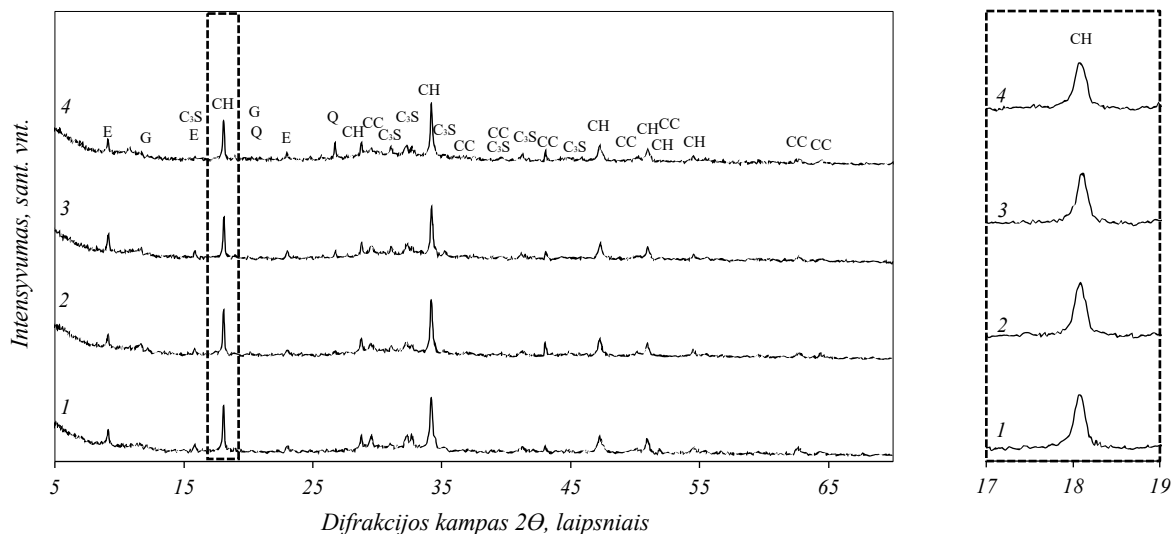
FCC40 priedo, degto 800 °C temp., įtaka bandinių stiprumui pateikta 2.30 pav.



2.30 pav. Stiprio gniuždant rezultatai po 84 parų kietinimo, kai 800 °C temp. degto priedo kiekis %: 1 – 0; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 15

Iš paveikslo matyti, kad net ir pakeitus 15 % cemento priedu, išdegtu 800 °C temp., stiprio gniuždant vertė didžiausia (81,2 MPa) ir yra 18 % didesnė už bandinio be priedo. 5 % priedas gniuždomąjį stiprį (65,85 MPa) šiek tiek sumažina, lyginant su bandiniu be priedo. Pakeitus 10 % cemento priedu, stipris gniuždant padidėja ir yra 14,2 % didesnis nei bandinio, kuriame priedo nebuvo įdėta.

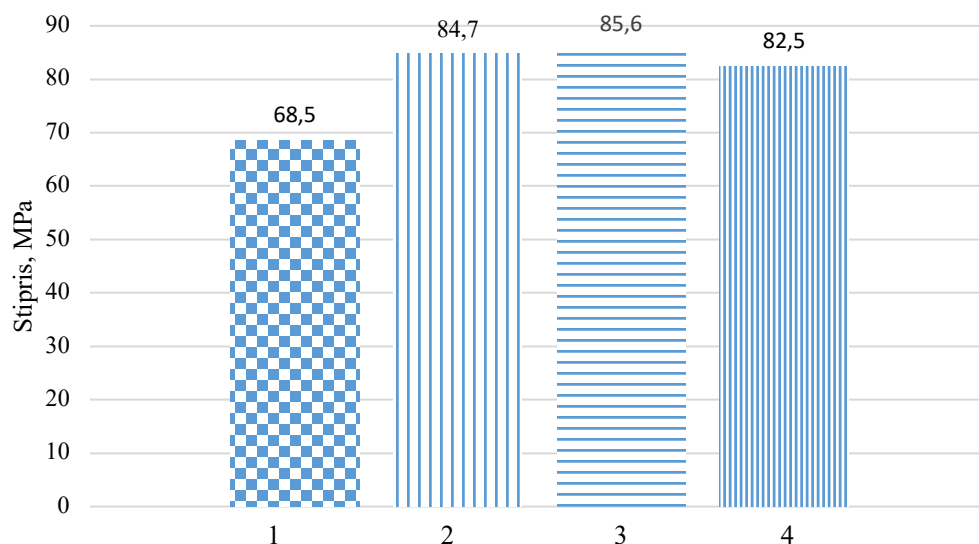
RSDA rezultatai pateikti 2.31 pav.



2.31 pav. Bandinių su 800 °C temp. degtu FCC40 priedu, rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės kreivės po 84 parų kietėjimo, kai priedo kiekis %: 1 – 0; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 15

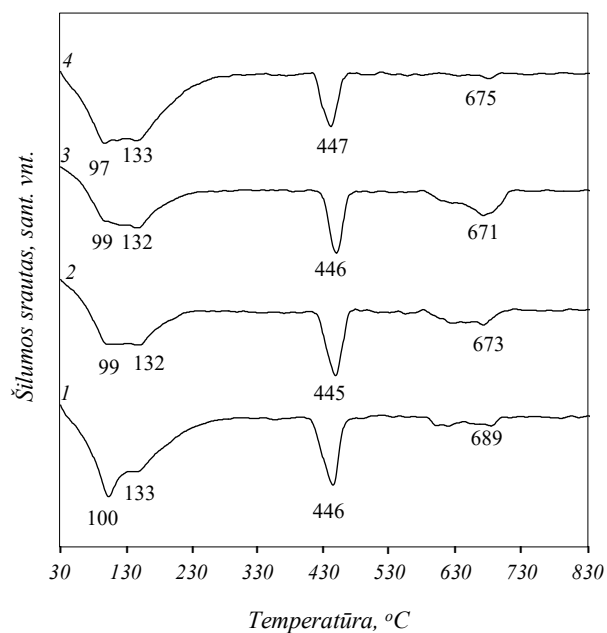
Visų bandinių su FCC40 priedu, degtu 800 °C temperatūroje, portlandito kreivių intensyvumai yra mažesni nei bandinio be priedo. Tai rodo, jog pucolaninės reakcijos po 84 parų kietėjimo vis dar vyksta ir bandiniuose ne visas priedas yra sureagavęs. Daugiausiai etringito susidarė bandinyje su 10 % priedu, visų kitų bandinių etringito kreivių intensyvumai panašūs. Kuo daugiau priedo įdėta, tuo stipris gniuždant yra didesnis. Daroma išvada, kad esant didesniam priedo kiekiui bandinyje, susidaro daugiau C₂S, nes daugiau priedo sureaguoja ir dėl to padidėja stipris gniuždant.

Stiprio gniuždant rezultatai, bandinių su aukščiausioje, t.y. 900 °C temperatūroje, išdegtu FCC40 priedu matomi 2.32 pav.



2.32 pav. Stiprio gniuždant rezultatai po 84 parų kietinimo, kai 900 °C temp. degto priedo kiekis %: 1 – 0; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 15

Bandinių su FCC40 priedu, degtu 900 °C temperatūroje, DSK kreivės pateiktos 2.34 pav.



2.34 pav. Bandinių, su FCC40 priedu, degtu 900 °C temp. DSK kreivės po 84 parų kietėjimo, kai priedo kiekis, %: 1 – 0; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 15

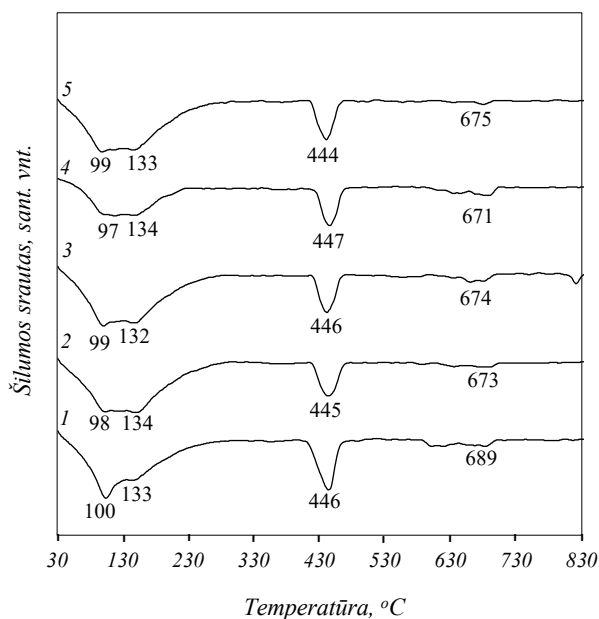
DSK rezultatai rodo, jog visuose bandiniuose, kuriuose yra įdėta FCC40 priedo, degto 900 °C temperatūroje, portlandito kiekis yra sumažėjęs. DSK duomenys sutampa su RSDA duomenimis. Tai įrodo, jog įdėtas priedas po 84 parų hidratacijos dalyvauja pucolaninėse reakcijose ir skatina C₂S hidrataciją, todėl padidėja bandinių su priedu stipris gniuždant.

11 lentelė. Bandinių su FCC40 priedu, degtu 900 °C temp. masės nuostoliai terminių virsmų metu po 84 parų kietėjimo

Bandinys	Masės sumažėjimas (%) įvykus terminiam efektui, temperatūrose °C :		
	~97–140	~ 450	~ 670
Be priedo	11,5	3,4	2,2
5 % FCC40	10,7	2,9	1,9
10 % FCC40	11,1	2,8	3,9
15 % FCC40	11,9	2,4	1,7

TGA duomenys rodo, jog didžiausias portlandito kiekis yra bandinyje be priedo, o mažiausias bandinyje, kuriame daugiausiai cemento pakeista priedu. Didinant priedo kiekį, portlandito kiekis mažėja. Daroma išvada, jog portlandito sumažėja, nes dalis jo sureaguoja pucolaninių reakcijų metu, tai paaiškina padidėjusį bandinių su priedu stiprumą.

Bandinių, kuriuose 15 % cemento pakeista FCC40 priedu, degtu skirtingose temperatūrose, DSK kreivės pateiktos 2.35 pav.



2.35 pav. Bandinių, kuriuose 15 % cemento pakeista FCC40 priedu, DSK kreivės po 84 parų kietėjimo. Čia: 1 – bandinys be priedo; 2 – priedas degtas 600 °C temp.; 3 – priedas degtas 700 °C temp.; 4 – priedas degtas 800 °C temp.; 5 – priedas degtas 900 °C temp.

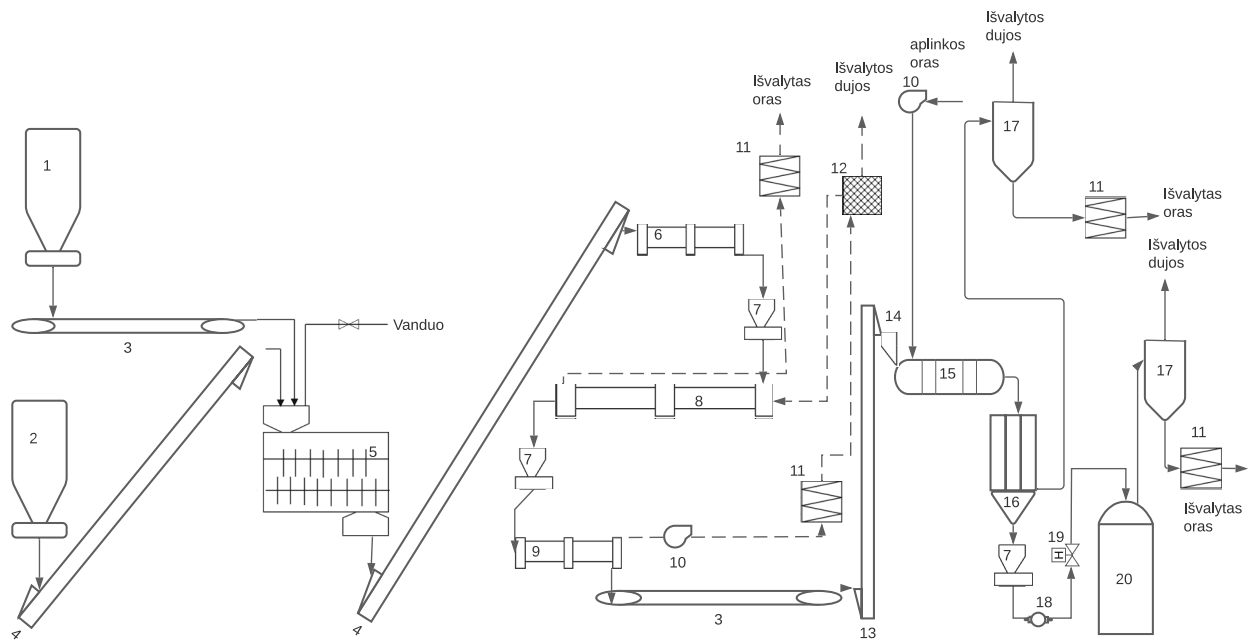
DSK duomenys rodo, jog visuose bandiniuose su priedu yra sumažėjęs portlandito kiekis. Priedo degimo temperatūra neturi reikšmingos įtakos portlandito kreivių intensyvumam. Visuose prieduose portlandito kiekis panašus ir žymaus skirtumo tarp kreivių intensyvumų nenustatyta.

Po 84 parų hidratacijos, visuose bandiniuose išskyrus bandinyje su 5 % FCC40 priedu, degtu 800 °C temp., fiksuojamas padidėjęs stipris gniuždant. Galima teigti, kad pakeitus dalį cemento FCC40 priedu, cementinio akmens stiprumas beveik nesumažėja, o kai kuriais atvejais padidėja iki 23,6 %. Daroma išvada, jog bandinių stiprio gniuždant padidėjimą lemia pucolaninės reakcijos, susidaro C₂S. Tikėtina, jog išdegus priedą aukštesnėje temperatūroje, susidaro daugiau amorfinės fazės, padidėja pucolaninis aktyvumas ir dėl intensyvesnių pucolaninių reakcijų išsiskiria didesnis kiekis C₂S.

3. Rekomendacijos (inžinerinė dalis)

Atlikus tiriamąjį darbą, buvo išsiaiškinta, kurioms priedo sintezės sąlygoms esant, pucolaninio aktyvumo vertės yra didžiausios. Priedo gamybai pasirinktas kompozitas susidedantis iš 60 % žerutinio molio ir 40 % panaudoto katalitinio krekingo katalizatoriaus. Priedo granulės formuojamos iš katalitinio krekingo katalizatoriaus ir natūraliai drėgno molio, kuris yra atvežamas iš molio karjero. Į molio ir katalizatoriaus mišinį yra įmaišomas toks vandens kiekis, kad V/K santykis būtų lygus 0,4. Suformuotos granulės džiovinamos 100 °C temperatūroje. Išdžiovintos granulės yra degamos 900 °C temperatūroje 60 min. laiko. FCC40 priedo gamybos procesą sudaro: molio ir katalizatoriaus sandėliavimas, žaliavų apdorojimas ir sumaišymas, granuliu formavimas iš paruošto kompozito, granuliu džiovinimas, išdžiovintų granuliu degimas, produkto sandėliavimas, dujų iš sukamosios krosnies filtravimas. Siūloma FCC40 priedo gamybos principinė technologinė schema pavaizduota 3.1 pav.

Molis ir panaudotas katalitinio krekingo katalizatorius yra sandėliuojami bunkeriuose (1,2), kurie turi dozatorius. Žaliavos yra tiekiamos į maišytuvą (5), kuris yra sudarytas iš dviejų besikryžminančių velenų. Tarp velenų patekęs molio ir katalizatoriaus mišinys sumaišomas, susmulkinami stambūs molio gabalai, įmaišomas reikalingas vandens kiekis, kuris yra reguliuojamas sklende. Panaudotas katalitinio krekingo katalizatorius juostiniu transporteriu (3) yra tiekiamas į maišyklę, o molis juostiniu transporteriu su kaušais (4). Molio ir panaudoto katalitinio krekingo mišinys juostiniu transporteriu su kaušais (4) tiekiamas į granuliavimo įrenginį (6). Granulės subyra į tarpinį bunkerį ir iš jo keliauja į būgninę džiovyklą (8), kurioje palaikoma 100 °C temperatūra ir granulės išdžiūna. Išdžiūvusios granulės patenka į tarpinį rezervuarą ir toliau keliauja į besisukančią krosnį, krosnyje palaikoma 900 °C temperatūra. Granulės degamos 1 valandą laiko. Iškaitintos granulės juostiniu transportavimo įrenginiu (3) ir keltuvu (13) keliauja į aušinimo įrenginį (15), granuliu tiekimą reguliuoja dozavimo įrenginys (14). Atvėsusios granulės tiekiamos į smulkinimo įrenginį (16). Susmulkinti FCC40 priedo milteliai sandėliuojami tarpiniame bunkeryje (7). Iš tarpinio bunkerio pneumatiniu siurbliu pucolaninis priedas tiekiamas į galutinio produkto silosą (20).



3.1 pav. FCC40 pucolaninio priedo cementui gamybos technologinė schema. Čia: 1 – panaudoto katalitinio krekingo bunkeris su dozavimo įrenginiu; 2 – ilitinio molio bunkeris su dozavimo įrenginiu; 3 – juostinis transporteris; 4 – juostinis transporteris, turintis kaušus; 5 – maišytuvas su dvejais velenais; 6 – būgninis granuliavimo įrenginys; 7 – tarpinė saugykla; 8 – būgninis džiovintuvas; 9 – besisukanti krosnis; 10 – oro siurblys; 11 – rankovinis filtras; 12 – anglinis filtras; 13 – keltuvas; 14 – dozavimo įrenginys; 15 – aušinimo įrenginys; 16 – malimo įrenginys; 17 – cikloninio veikimo oro valymo įrenginys; 18 – oro siurblys; 19 – pneumatinio veikimo vožtuvas; 20 – galutinio produkto sandėliavimo talpa

4. Darbuotojų sauga ir sveikata

Darbuotojų saugos ir sveikatos skyriaus tikslas įvertinti pavojingus bei kenksmingus rizikos faktorius, kurie gali žalingai veikti žmogaus sveikatą.

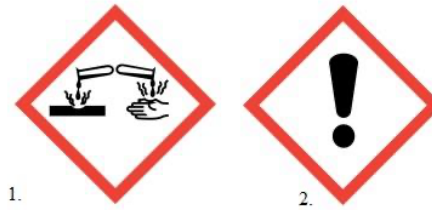
Neigiamą poveikį darbuotojų sveikatai gali turėti įvairūs veiksniai. Atliekant tyrimus buvo naudojamas vibracinis malūnas. Siekiant apsaugoti rankas prisilietus prie įkaitusių malimo kūnų, būtina dėvėti pirštines. Vibracinis malūnas maldamas medžiagą sukelia klausai pavojingą triukšmą, kuris yra didesnis nei 75 dBA. Pagal Lietuvos higienos HN 33-1:2003, dirbant tokio triukšmingumo aplinkoje, būtina dėvėti ausines, slopinančias garsą ir saugančias ausis. Bandiniai yra susmulkinami iki labai smulkių dalelių, jos gali lengvai patekti į kvėpavimo takus, todėl privaloma dėvėti respiratorių.

Priedo sintezei atlikti buvo naudojama mufelinė krosnelė. Krosnį galima eksploatuoti tik įsitikinus, jog ji yra techniškai tvarkinga, nepažeista elektros instaliacija, nėra pastebimų išorės ir vidaus defektų, ar krosnelės durys sandariai užsidaro. Darbo metu pastebėjus, jog krosnelė veikia netinkamai, skleidžia garsus ar sklinda dūmai, reikia išjungti krosnies maitinimo kabelį iš elektros lizdo bei užtikrinti patalpų vėdinimą.

Tyrimų metu buvo naudojami įvairūs laboratoriniai indai. Dirbti galima tik su tvarkingais, neįskilusiais indais. Jeigu indas yra kaitinamas, į jį pilamas karštas skystis, prieš tai būtina įsitikinti, jog naudojami indai yra tinkami kaitinimui, ar pagaminti iš grūdinto stiklo. Darbo metu būtina dėvėti pirštines, akinius, chalata ir kvėpavimo takus saugantį respiratorių.

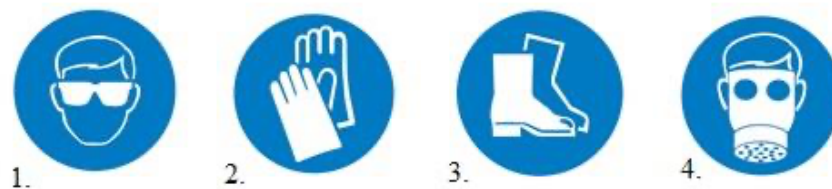
Naudojant chemines medžiagas, susiduriama su rizikos veiksniais, keliančiais pavojų sveikatai. Atliekant tyrimus buvo naudojamos medžiagos, kurios priklauso kenksmingų arba pavojingų medžiagų grupei:

- Cementas. Sumaišius cementą su vandeniu, susidaro plastiška tešla, kuri pasižymi šarminėmis savybėmis. Formuojant bandinius, skiedinys gali kontaktuoti su oda ir sukelti dirginimą, dermatitą, nudegimą. Nedėvint akinių, yra rizika, jog sauso cemento dulkės gali patekti į akis ir sukelti smarkų dirginimą, pažeisti rageną. Jeigu cemento pateko į akis, būtina išsiimti kontaktinius lęšius bei akis gausiai skalauti vandeniu nemažiau nei 20 min. Jeigu yra galimybė, akis būtina skalauti izotoniniu vandeniu (0,9 % NaCl). Patartina kreiptis į akių gydytoją. Jeigu cemento miltelių ar plastiškos masės pateko ant odos, reikia nuvalyti odą ir tą vietą gausiai plauti vandeniu. Jeigu darbo metu drabužiai užsiteršė cementu, reikia nusirengti išpurvintą aprangą, ją gerai nuvalyti arba esant galimybei naudoti kitą švarią. Jeigu po cemento kontakto su oda atsirado nudegimų, išbėrimų, būtina kreiptis į odos specialistą. Dirbančiam asmeniui įkvėpus cemento miltelių, būtina jį išvesti į atvirą erdvę, kur yra šviežaus oro. Jeigu pasireiškia kvėpavimo takų sutrikimai, tokie, kaip pvz. dusulys, kosulys, skausmas krūtinėje, būtina kreiptis į gydytoją. Patekus cemento į burną, būtina gausiai skalauti burną vandeniu, gerti daug skysčių ir nedelsiant kreiptis į gydytojus. Cemento rizikos faktorių ženklai pavaizduoti 4.1 pav.



4.1 pav. Ženklaai įspėjantys apie galimus rizikos faktorius dirbant su cementu

Dirbant su cemento skiediniais, nepatartina klauptis į skiedinį, kad cementinis mišinys nekontaktuotų su oda. Jeigu dirbant būtina atsiklaupti ir neįmanoma išvengti kontakto su skiediniu, būtina dėvėti neperšlampamą avalynę ir drabužius. Dirbant negalima atlikti pašalinių veiksmų, tokių kaip pvz. valgyti, gerti ir rūkyti, nes iškyla rizika, jog cemento gali patekti į burną ar kvėpavimo takus. Dirbant patartina mėvėti pirštines, naudoti odos priežiūros priemonės. Baigus darbą rekomenduojama nusiprausti duše. Labai svarbu dirbti su EN 166 standartą atitinkančiais apsauginiais akiniais, kurie apsaugo nuo cemento miltelių ar skiedinių patekimo į akis (žr. 4.1 pav. 1). Darbo metu būtina muvėti pirštines, nepralaidžias vandeniui, atsparias šarmų poveikiui (pirštinės turi būti pažymėtos CE ženklu, žr. 4.1 pav. 2) Batai turi būti su medvilniniu pamušalu, nepralaidūs vandeniui (žr. 4.1 pav. 3), viršutinė apranga turi būti ilgomis rankovėmis. Jeigu darbo metu patenka skiedinio ant odos, patartina naudoti odą drėkinančius kremus, kurie neleidžia išsausėti odai. Svarbu, kad cemento mišinio nepatektų į batus. Pirštines mėvėti viso darbo metu ir nenusiimti jų kai nėra būtina. Dirbant statybos darbus, kaip pvz.: betonuojant pamatus, grindis, tinkuojant sienas, svarbu dėvėti kelnes ar antkelius. Kadangi cemento milteliai yra labai smulkūs, kyla didelė rizika, jog gali patekti į plaučius, todėl būtina kvėpavimo organų apsauga. Labai svarbu naudoti kokybiškas ir sertifikuotas kvėpavimo takų apsaugos priemones, kurios sulaiko smulkias dulkes ir atitinka ISO standartus.



4.2 pav. Ženklaai, nurodantys su kokiomis apsaugos priemonėmis būtina dirbti

- Druskos rūgštis (HCl). Tai yra stipri rūgštis, kuri smarkiai dirgina odą, tai yra lakus junginys. Jeigu pateko ant odos druskos rūgštis: nusivilkite visus užterštus drabužius, vietą, ant kurios užsipylėte rūgštis, gausiai plaukite vandeniui. Patekus rūgštis į akis, plaukite jas vandens čiurkšle, išsiimkite kontaktinius lęšius. Jeigu rūgštis pateko į burną, išgerkite dvi stiklines vandens, pasijutus blogai nedelsiant kreipkitės į gydytoją. Įkvėpus rūgštis garų: išeikite į lauką ir kvėpuokite gryną orą.



4.3 pav. Simbolis, įspėjantis, jog druskos rūgštis yra ėsdinanti medžiaga

- Acetonas. Organinis tirpiklis, pasižymintis dideliu lakumu, labai degus. Akis, odą ir kvėpavimo takus dirginanti medžiaga. Patekus acetono ant odos, gausiai plaukite vandeniu šią vietą. Acetonas sausina odą, todėl rekomenduojama naudoti drėkinamuosius kremus. Jei acetono pateko į akis, gausiai skalaukite akis švariu vandeniu nemažiau 10 minučių, laikykite atmerktus vokus. Nenustojus perštėti akims, būtina kreiptis į gydytoją. Prarijus acetono, skalaukite burną vandeniu. Patekus acetono į kvėpavimo takus, išeikite į lauką ir kvėpuokite grynu oru. Pasireiškus ūmiems kvėpavimo takų sutrikimams, nedelsiant kreipkitės į gydytoją.



4.4 pav. Ženklaai įspėjantys apie galimus rizikos faktorius dirbant su acetonu

- Kalcio karbonatas (CaCO_3). (EB) Nr. 1272/2008 reglamentas nurodo, jog tai nėra pavojinga medžiaga. Patekus ant drabužių, nusivilkite užterštus drabužius. Jeigu pateko ant odos, nuplaukite ją švariu vandeniu. Patekus į akis, skalaukite jas švariu vandeniu, išsiimkite kontaktinius lęšius. Jeigu prarijote kalcio karbonato, skalaukite burną vandeniu, išgerkite dvi stiklines vandens. Pasijautus blogai, kreipkitės į gydytoją. Patekus medžiagos į kvėpavimo takus, išeikite į lauką ir kvėpuokite gryną orą.

Išvados

1. Nustatyta, jog didžiausiu pucolaniniu aktyvumu (495,36 CaO/g) pasižymėjo priedas iš 60 % žerutinio molio ir 40 % katalitinio krekingo katalizatoriaus, kuris buvo išdegtas 900 °C temperatūroje.
2. Nustatyta, kad FCC40 priedu keičiant cemento dalį iki 10 % bandinių stipris gniuždant po 7 parų hidratacijos padidėja iki 27,3 %, lyginant su bandiniu be priedo, o padidinus priedo kiekį bandiniuose iki 15 % - stiprumas pradeda mažėti, tačiau daugumoje bandinių vis tiek yra didesnis nei bandinio be priedo.
3. Nustatyta, kad po 28 parų hidratacijos, bandinių, kuriuose 10 % cemento pakeista FCC40 priedu, stiprio gniuždant vertės yra iki 12,4 % didesnės nei bandinio be priedo bei didesnės nei bandinių, kuriuose priedo įdėta mažiau, t.y. 5 %.
4. Įrodyta, jog po 28 parų hidratacijos, bandiniuose su priedu vyksta pucolaninė reakcija, kuri lemia bandinių stiprumo padidėjimą.
5. Nustatyta, kad po 84 parų hidratacijos FCC40 priedas padidino visų bandinių gniuždomąjį stiprį išskyrus bandinio, kuriame buvo 5 % cemento pakeista 800 °C temperatūroje degtu priedu.
6. Aukštesnėje temperatūroje degtas FCC40 priedas labiau padidino bandinių stiprumą dėl didesnio pucolaninio aktyvumo.
7. Įrodyta, jog po 84 parų hidratacijos, bandiniuose su priedu vis dar vyksta pucolaninė reakcija, kuri lemia bandinių stiprumo padidėjimą.

Literatūros sąrašas

1. Jung-Hsiu Wu, Wan-Lung Wu, Kung-Chung Hsu. The effect of waste oil-cracking catalyst on the compressive strength of cement pastes and mortars. Department of Chemistry, National Taiwan Normal University, Taipei 116, Taiwan. Prieiga per: doi: [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(02\)01006-2](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(02)01006-2).
2. Yulia V. Ustinova, Tamara P. Nikiforova. Cement Compositions with the Chitosan Additive. Moscow State University of Civil Engineering (National Research University), 26 Yaroslavskoye Shosse, Moscow, 129337, Russia. Prieiga per: doi: <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2016.08.247>.
3. S.O.Ekolu, R.D.Hooton, M.D.A.Thomas. Studies on Ugandan Volcanic ash and Tuff. School of Civil and Environmental Engineering, University of the Witwatersrand, South Africa; Department of Civil Engineering, University of Toronto, Canada; Department of Civil Engineering, University of New Brunswick, Canada. Prieiga per: doi: <https://doi.org/10.1016/B978-008045312-5/50009-1>.
4. M. KemalArdoğa, Sinan T.Erdoğan, Mustafa Tokyay. Effect of particle size on early heat evolution of interground natural pozzolan blended cements. Department of Civil Engineering, Middle East Technical University, Ankara, Turkey. Prieiga per: doi: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.02.055>.
5. Van Toan Pham, Phalkong Meng, Phuong Trinh Bui, Yuko Ogawa, Kenji Kawai. Effects of Shirasu natural pozzolan and limestone powder on the strength and aggressive chemical resistance of concrete. Department of Civil and Environmental Engineering, Graduate School of Engineering, Hiroshima University, Higashi-Hiroshima, Japan; School of Engineering, Hiroshima University, Higashi-Hiroshima, Japan; Department of Construction Materials, Faculty of Civil Engineering, Ho Chi Minh City University of Technology, VNU-HCM, Vietnam. Prieiga per: doi: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117679>.
6. D. Caputo, B. Liguori, C. Colella. Some advances in understanding the pozzolanic activity of zeolites: The effect of zeolite structure. Dipartimento di Ingegneria dei Materiali e della Produzione, Università Federico II, Piazzale V. Tecchio 80, 80125 Napoli, Italy. Prieiga per: doi: <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2007.08.004>.
7. Martina Záleská, Milena Pavlíková, Zbyšek Pavlík, Ondřej Jankovský, Jaroslav Pokorný, Vratislav Tydlitát, Petr Svora, Robert Černý. Physical and chemical characterization of technogenic pozzolans for the application in blended cements. Department of Materials Engineering and Chemistry, Faculty of Civil Engineering, Czech Technical University in Prague, Thákurova 7, 166 29 Prague 6, Czech Republic. Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Chemical Technology, University of Chemistry and Technology, Prague, Technická 5, 166 28 Prague 6, Czech Republic. Prieiga per: doi: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.11.021>.
8. M. Frías Rojas, M. I. Sánchez de Rojas Gómez. Artificial pozzolans in eco-efficient concrete. Eduardo Torroja Institute for construction science (IeTcc-csIc), Spain. Prieiga per: doi: 10.1533/9780857098993.2.105.
9. Geng Yao, Qing Liu, Junxiang Wang, Peng Wu, Xianjun Lyu. Effect of mechanical grinding on pozzolanic activity and hydration properties of siliceous gold ore tailings. College of Chemical and Environmental Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao, 266590, China. Prieiga per: doi: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.01.175>
10. L. Andrini, M.R. Gauna, M.S. Conconi, G. Suarez, F.G. Requejo, E.F. Aglietti, N.M. Rendtorff. Extended and local structural description of a kaolinitic clay, its fired ceramics and intermediates: An XRD and XANES analysis. Centro de Tecnología de Recursos Minerales y Cerámica (CETMIC): (CIC-CONICET CCT La Plata), Camino Centenario y 506, C.C.49, B1897ZCA M.B. Gonnet, Argentina. Prieiga per: doi: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.01.049>.
11. Yubin Cao, Yanru Wang, Zuhua Zhang, Yuwei Ma, Hao Wang. Recent progress of utilization of activated kaolinitic clay in cementitious construction materials. Centre for Future Materials, University of Southern Queensland, Toowoomba, QLD, 4350, Australia. Key Laboratory for

- Green & Advanced Civil Engineering Materials and Application Technology of Hunan Province, Hunan University, Changsha, 410082, PR China. Guangzhou University-Tamkang University Joint Research Center for Engineering Structure Disaster Prevention and Control, Guangzhou University, Guangzhou, 510006, PR China. Prieiga per: doi: <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2021.108636>.
12. Alejandra Tironi, Mónica A. Trezza, Alberto N. Scian, Edgardo F. Irassar. Kaolinitic calcined clays: Factors affecting its performance as pozzolans. Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires, B7400 JWI Olavarría, Argentina. Centro de Tecnología de Recursos Minerales y Cerámica, CONICET La Plata – UNLP, Gonnet, Argentina. Prieiga per: doi: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2011.08.064>.
 13. Sreejith Krishnan, Shashank Bishnoi. A numerical approach for designing composite cements with calcined clay and limestone. Department of Civil Engineering, Indian Institute of Technology, Delhi, India. Prieiga per: doi: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2020.106232>.
 14. Jung-Hsiu Wu, Wan-Lung Wu, Kung-Chung Hsu. The effect of waste oil-cracking catalyst on the compressive strength of cement pastes and mortars. Department of Chemistry, National Taiwan Normal University, Taipei 116, Taiwan. Prieiga per: doi: [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(02\)01006-2](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(02)01006-2).
 15. Yun-Sheng Tseng, Chen-Lin Huang, Kung-Chung Hsu. The pozzolanic activity of a calcined waste FCC catalyst and its effect on the compressive strength of cementitious materials. Department of Chemistry, National Taiwan Normal University, Taipei 116, Taiwan, ROC. Prieiga per: doi: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.04.026>.
 16. S. Velázquez, J. Monzó, M.V. Borrachero, L. Soriano, J. Payá. Evaluation of the pozzolanic activity of spent FCC catalyst/fly ash mixtures in Portland cement pastes. Escuela de Ingeniería, Universidad Panamericana Campus Guadalajara, Prolongación Calzada Circunvalación Poniente No. 49, 54010 Zapopan, Mexico. Instituto de Ciencia y Tecnología del Hormigón (ICITECH), Universitat Politècnica de València, Camino de Vera s/n, 46071 Valencia, Spain. Prieiga per: doi: <https://doi.org/10.1016/j.tca.2016.03.011>.
 17. Magnetite. American Chemical Society. Prieiga per: <https://www.acs.org/content/acs/en/molecule-of-the-week/archive/m/magnetite.html>
 18. Chun-Ran Wu, Zhi-Qiang Hong, Yun-He Yin, Shi-Cong Kou. Mechanical activated waste magnetite tailing as pozzolanic material substitute for cement in the preparation of cement products. Guangdong Provincial Key Laboratory of Durability for Marine Civil Engineering, Shenzhen Durability Centre for Civil Engineering, College of Civil and Transportation Engineering, Shenzhen University, Shenzhen, Guangdong 518060, PR China. Prieiga per: doi: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.119129>.
 19. Cheng Yunhong, Huang Fei, Qi Shanshan, Li Wenchuan, Liu Rui, Li Guanglu. Durability of concrete incorporated with siliceous iron tailings. School of Resources and Civil Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China. Science and Technology Innovation Center of Smart Water and Resource Environment, Northeastern University, Shenyang 110819, China. College of Science, Northeastern University, Shenyang 110819, China. Prieiga per: doi: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.118147>.
 20. V.M. Carrasco, M.D.C. Magalhaes, W.J.D. Santos, R.C. Alves, J.N.R. Mantilla. Characterization of mortars with iron ore tailings using destructive and nondestructive tests. School of Architecture, Federal University of Minas Gerais (UFMG), R. Paraiba, 697, Funcionários, Belo Horizonte CEP: 30130-140, Brazil. Prieiga per: doi: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.11.065>.
 21. Luciano Fernandes de Magalhaes, Samara França, Michelly dos Santos Oliveira, Ricardo Andre Fiorotti Peixoto, Sofia Araújo Lima Bessa, Augusto Cesar da Silva Bezerra. Iron ore tailings as a supplementary cementitious material in the production of pigmented cements. Federal Center for Technological Education of Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, 30421-169, Brazil. Prieiga per: doi: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.123260>.

22. Alieh Saedi, Ahmad Jamshidi-Zanjani, Ahmad Khodadadi Darban. A review on different methods of activating tailings to improve their cementitious property as cemented paste and reusability. Mineral Processing, Faculty of Engineering, Tarbiat Modares University, Iran. Department of Mining, Faculty of Engineering, Tarbiat Modares University, Iran. Prieiga per: doi: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.110881>.
23. Edward Restrepo, Fabio Vargas, Esperanza López, Carmen Baudín. The potential of La-containing spent catalysts from fluid catalytic cracking as feed stock of mullite based refractories. University of Antioquia, GIPIMME-GIMACYR, 050010, Medellín, Colombia. Instituto de Cerámica y Vidrio, CSIC, Kelsen 5, 28049, Madrid, Spain. Prieiga per: doi: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.04.051>.
24. Siline Mohammed, Ghorbel Elhem, Bibi Mekki. Valorization of pozzolanicity of Algerian clay: Optimization of the heat treatment and mechanical characteristics of the involved cement mortars. University of M'sila, Algeria. University of Cergy Pontoise, 5 Mail Gay Lussac, Neuville Sur Oise 9503, France. Prieiga per: doi: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.08.027>.
25. Abdelaziz Elgamouz, Najib Tijani, Ihsan Shehadi, Kamrul Hasan, Mohamad Al-Farooq Kawam. Characterization of the firing behaviour of an illite-kaolinite clay mineral and its potential use as membrane support. Department of Chemistry, College of Sciences, Research Institute of Science and Engineering, University of Sharjah, P.O. Box 27272, Sharjah, United Arab Emirates. Equipe Membranes, Matériaux et Procédés de Séparation, Faculté des Sciences, Université Moulay Ismaïl, Meknes, Morocco. Prieiga per: doi: <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e02281>.

Priedai

1 Priedas. T2 - Konferencijų tezės nerecenzuojamuose leidiniuose.

Naveen Masimukku, Deividas Paliulis, Dalius Gudeika. Akridino darinių sintezė ir savybės.

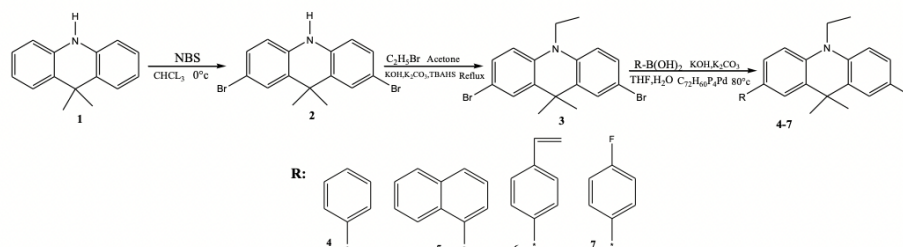
Prieiga per: <http://www.openreadings.eu/wp-content/uploads/2018/03/book.pdf>

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF ACRIDANE-BASED COMPOUNDS

Naveen Masimukku, Deividas Paliulis, Dalius Gudeika

Department of Polymer Chemistry and Technology, Kaunas University of Technology, Radvilenu pl. 19, LT-50254
Kaunas, Lithuania
mentinas@gmail.com

Acridine derivatives as matrix materials in a light-emitting layer of OLEDs in a blocking layer for electrons in OLEDs. This invention further leads to a light-emitting layer which comprises at least one emitter material and at least one matrix material [1], OLED displays shows many advantages over LCD including wider viewing angles, higher contrast ratio, access to flexible panels, high luminous efficiency, improved fluorescent and phosphorescent emitters for the devices [2]. In this report synthesis and properties of acridine based derivatives (4-7) will be presented (Scheme 1) and all these materials synthesized by Suzuki-coupling method [3] with 2,7-dibromo-9,9-dimethyl-9,10-dihydroacridine and different aromatic boronic acid compounds.



Scheme 1. Synthesis of 4-7.

The synthesized compounds were proven by ¹H, ¹³C NMR, IR, and mass spectrometry. The ionization potential of materials was estimated by cyclic voltammetry, they are ranged from 5.4-5.6 eV. Thermal and Photo physical properties of materials were investigated. All materials show high thermal stability, the glass transition temperatures are observed in the range.

Acknowledgement. This research was funded by the European Social Fund under the No 09.3.3-LMT-K-712 "Development of Competences of Scientists, other Researchers and Students through Practical Research Activities" measure.

[1] Klaus kahle, Patent US 2010/0219406 A1, P.001.

[2] Müllen, K., Scherf, U. Organic Light-Emitting Devices: Synthesis Properties and Applications; Eds.; Wiley-VCH: Weinheim, 2006.

[3] B. Huang et al. Journal of Luminescence 2016, 8, 172.