

VILNIAUS GEDIMINO TECHNIKOS UNIVERSITETAS

Vilma BANEVIČIENĖ

CEMENTINIO RIŠIKLIO SU PRAMONĖS
ATLIEKOMIS IR NANOSILICIO DIOKSIDU,
SKIRTO VANDENIUI LAIDŽIAM BETONUI,
MODIFIKAVIMAS IR TYRIMAI

DAKTARO DISERTACIJA

TECHNOLOGIJOS MOKSLAI,
MEDŽIAGŲ INŽINERIJA (T 008)

Vilnius, 2023

Disertacija rengta 2018–2023 metais Vilniaus Gedimino technikos universitete.

Vadovas

dr. Jurgita MALAIŠKIENĖ (Vilniaus Gedimino technikos universitetas, medžiagų inžinerija – T 008).

Vilniaus Gedimino technikos universiteto Medžiagų inžinerijos mokslo krypties disertacijos gynimo taryba:

Pirmininkas

dr. Ina PUNDIENĖ (Vilniaus Gedimino technikos universitetas, medžiagų inžinerija – T 008).

Nariai:

prof. dr. Diana BAJARE (Rygos technikos universitetas, Latvija, medžiagų inžinerija – T 008),

dr. Agnė KAIRYTĖ (Vilniaus Gedimino technikos universitetas, medžiagų inžinerija – T 008),

prof. dr. Danutė VAIČIUKYNIENĖ (Kauno technologijos universitetas, statybos inžinerija – T 002),

prof. dr. Audrius VAITKUS (Vilniaus Gedimino technikos universitetas, statybos inžinerija – T 002).

Disertacija bus ginama viešame Medžiagų inžinerijos mokslo krypties disertacijos gynimo tarybos posėdyje **2023 m. vasario 28 d. 9.00 val.** Vilniaus Gedimino technikos universiteto senato posėdžių salėje.

Adresas: Saulėtekio al. 11, LT-10223 Vilnius, Lietuva.

Tel.: (8 5) 274 4956; faksas (8 5) 270 0112; el. paštas doktor@vilniustech.lt

Pranešimai apie numatomą ginti disertaciją išsiųsti 2023 m. sausio 27 d.

Disertaciją galima peržiūrėti Vilniaus Gedimino technikos universiteto talpykloje <https://etalpykla.vilniustech.lt> ir Vilniaus Gedimino technikos universiteto bibliotekoje (Saulėtekio al. 14, LT-10223 Vilnius, Lietuva).

Vilniaus Gedimino technikos universiteto 2023-002-M mokslo literatūros knyga

doi: 10.20334/2023-002-M

© Vilniaus Gedimino technikos universitetas, 2023

© Vilma Banevičienė, 2023

vilma.baneviciene@vilniustech.lt

VILNIUS GEDIMINAS TECHNICAL UNIVERSITY

Vilma BANEVIČIENĖ

MODIFICATION AND RESEARCH
OF A CEMENT-BASED BINDER WITH
INDUSTRIAL WASTE AND NANOSILICON
DIOXIDE FOR WATER-PERVIOUS
CONCRETE

DOCTORAL DISSERTATION

TECHNOLOGICAL SCIENCES,
MATERIALS ENGINEERING (T 008)

Vilnius, 2023

The doctoral dissertation was prepared at Vilnius Gediminas Technical University in 2018–2023.

Supervisor

Dr Jurgita MALAIŠKIENĖ (Vilnius Gediminas Technical University, Materials Engineering – T 008).

The Dissertation Defense Council of Scientific Field of Materials Engineering of Vilnius Gediminas Technical University:

Chairman

Dr Ina PUNDIENĖ (Vilnius Gediminas Technical University, Materials Engineering – T 008).

Members:

Prof. Dr Diana BAJARE (Riga Technical University, Latvia, Materials Engineering – T 008),

Dr Agnė KAIRYTĖ (Vilnius Gediminas Technical University, Materials Engineering – T 008),

Prof. Dr Danutė VAIČIUKYNIENĖ (Kaunas University of Technology, Civil Engineering – T 002),

Prof. Dr Audrius VAITKUS (Vilnius Gediminas Technical University, Civil Engineering – T 002).

The dissertation will be defended at the public meeting of the Dissertation Defence Council of Materials Engineering in the Senate Hall of Vilnius Gediminas Technical University at **9.00 a. m. on 28 February 2023.**

Address: Saulėtekio al. 11, LT-10223 Vilnius, Lithuania.

Tel.: +370 5 274 4956; fax +370 5 270 0112; e-mail: doktor@vilniustech.lt

A notification on the intended defence of the dissertation was sent on 27 January 2023. A copy of the doctoral dissertation is available for review at the Vilnius Gediminas Technical University repository <http://dspace.vgtu.lt> and at the Library of Vilnius Gediminas Technical University (Saulėtekio al. 14, LT-10223 Vilnius, Lithuania).

Reziumė

Disertacijoje tiriamas modifikuotas cementinis rišiklis su pramonės atliekomis (naftos krekinge naudotu aliumosilikatiniu katalizatoriumi, popieriaus gamybos metu susidarančiomis atliekomis kalcito pagrindu) ir nanosilicio dioksidu, skirtu vandeniui laidaus betono ilgaamžiškumui padidinti. Toks vandeniui laidas betonas galėtų būti panaudotas parkų, sporto aikštelių, baseinų terasų, paplūdimio krantinių, kelkraščių dangai kloti, taip pat blokeliams, naudojamiems tvariosioms žaliųjų fasadų konstrukcijoms, lieti ir kt.

Disertaciją sudaro įvadas, trys skyriai, bendrosios išvados, literatūros ir autoriaus publikacijų disertacijos tema sąrašai, santrauka anglų kalba.

Įvadiniamе skyriuje aptariama tiriamoji problema, darbo aktualumas, aprašomas tyrimų objektas, formuluojamas darbo tikslas ir uždaviniai, aprašoma tyrimų metodika, darbo mokslinis naujumas, darbo rezultatų praktinė reikšmė, ginamieji teiginiai. Įvado pabaigoje pristatomos disertacijos tema autorės paskelbtos publikacijos ir pranešimai tarptautinėse bei respublikinėse konferencijose bei disertacijos struktūra.

Pirmasis skyrius skirtas mokslinės literatūros analizei. Čia analizuojamos popieriaus gamybos atliekos (PA), naftos krekinge naudoto katalizatoriaus (NK) ir nanosilicio dioksido (NS) savybės, jų poveikis cemento medžiagų hidratacijai, struktūrai ir fizikinėms bei mechaninėms savybėms. Šiame skyriuje aprašomos vandeniui laidaus betono savybės ir akcentuojamos problemos jį eksploatuojant. Pateikiama iliustruota teorinė kompleksinio PA, NK ir NS priedų poveikio rišiklio savybėms hipotezė. Skyriaus pabaigoje suformuluotos išvados ir patikslinti disertacijos uždaviniai.

Antrajame skyriuje aprašomi taikyti tyrimų metodai ir įranga, tyrimams naudotų medžiagų charakteristikos, kuriamo cementinio rišiklio ir vandeniui laidaus betono mišinių sudėtys ir bandinių paruošimo technologijos. Skyriaus pabaigoje suformuluotos išvados.

Trečiajame skyriuje pateikiami ir analizuojami PA, NK ir NS poveikio cementinio rišiklio hidratacijos kinetikai, struktūrai, fizikinėms ir mechaninėms savybėms rezultatai, kai minėti priedai naudojami atskirai ir kompleksiškai. Analizuojamas modifikuoto cementinio rišiklio poveikis vandeniui laidaus betono fizikinėms ir mechaninėms savybėms, vandens laidumui, atsparumui šalčiui ir kt. Skyriaus pabaigoje pateikiamos skyriaus išvados. Po trečiojo skyriaus pateikiamos bendrosios išvados.

Disertacijoje gauti rezultatai paskelbti 9-iose moksliniuose straipsniuose ir pristatyti 12-oje mokslinių konferencijų Lietuvoje ir užsienyje (4-iose respublikinėse ir 8-iose tarptautinėse).

Abstract

The cement-based binder presented in this dissertation was modified and researched to improve pervious concrete durability using industrial waste (petroleum cracking catalyst, papermaking calcite-based waste) and nanosilicon dioxide. This water-pervious concrete could be used for paving walking tracks, sports courts, pool decks, beach embankments, and roadsides, and for making wall blocks used in more sustainable facade constructions, etc.

The dissertation consists of an introduction, three chapters, general conclusions, lists of references and the author's publications on the subject of the dissertation, a summary in English.

The introductory chapter discusses the research problem, the relevance of the dissertation topic, the research object, the purpose and objectives of the work, the research methodology, the scientific novelty of the research work, the practical relevance of research results, and the dissertation statements. The introduction ends with a list of the author's publications and presentations at national and international conferences and the structure of the dissertation.

The first chapter analyses the scientific literature on the properties of papermaking waste (PA), spent fluid catalytic cracking catalyst waste (NK) and nanosilicon dioxide (NS) and their effect on the hydration, structure and physical and mechanical properties of cementitious materials. This chapter also describes the properties of pervious concrete and highlights the problems in its use. A theoretical hypothesis for the complex effect of PA, NK and NS additives is formulated. The chapter ends with conclusions and refined objectives of the dissertation.

The second chapter describes the used methods and equipment, the characteristics of the used materials, the designed compositions of the cementitious binder and pervious concrete mixtures, and specimen preparation techniques. The chapter ends with conclusions.

The third chapter presents the results and analyses the effect of PA, NK and NS on the hydration kinetics, structure, and physical and mechanical properties of the cementitious binder when the additives are used individually and in combination. Also, the analysis focuses on the effect the modified cement-based binder has on pervious concrete in terms of the physical and mechanical properties, water infiltration, frost resistance, etc. The chapter ends with chapter conclusions. Finally, general conclusions are presented.

The results have been published in nine scientific papers and presented at twelve scientific conferences in Lithuania and abroad (four local and eight international).

Žymėjimai

Simboliai

d_{50} – vidutinis dalelių dydis

d_{90} – dalelių dydžio pasiskirstymo taškas, iki kurio imtinai yra 90 % viso mėginio medžiagos kiekio

I – laidumas vandeniui, cm/h

S_{pav} – savitasis paviršius, m²/kg

Santrumpos

A – alitas

An – anatazas

B – belitas

Br – braunmilleritas

C – kalcitas

C₂S (2CaO·SiO₂) – dikalcio silikatas (belitas)

C₃A (3CaO·Al₂O₃) – trikalcio aluminatas

C₃S (3CaO·SiO₂) – trikalcio silikatas (alitas)

C₄AF (4CaO·Al₂O₃·Fe₂O₃) – tetrakalcio aliumoferitas

Ca(OH)₂ – kalcio hidroksidas (portlanditas)

Ce – celiuliozė

DTG – diferencinė termogravimetrinė kreivė

E – etringitas

EDS – energijos dispersijos spektroskopija
 GIP – gyvsidabrio intruzijos porozimetrija
 H – CSH, kalcio hidrosilikatai
 K – kontrolinis bandinys
 L – kalcio oksidas
 NK – naftos krekinge naudotas aliumosilikatinis katalizatorius
 NS – nanosilicio dioksidas, dalelių dydis 10–30 nm
 P – portlanditas
 PA – popieriaus gamybos atlieka kalcito pagrindu
 PA0 – kontrolinis bandinys be popieriaus gamybos atliekos
 PAb – popieriaus gamybos atlieka, degta 700 ± 5 °C temperatūroje 2 h
 PAb10 – bandinys su 10 % PAb
 PAb2.5 – bandinys su 2,5 % PAb
 PAb5 – bandinys su 5 % PAb
 PAd – popieriaus gamybos atlieka, džiovinta 75 ± 2 °C temperatūroje 48 h
 PAd10 – bandinys su 10 % PAd
 PAd2.5 – bandinys su 2,5 % PAd
 PAd5 – bandinys su 5 % PAd
 PCO-1– PCO-6 – vandeniui laidus betonas su aktyviaisiais priedais ir skirtinga stambiųjų užpildų granulimetrine sudėtimi
 PCO-C – vandeniui laidus betonas be aktyviųjų priedų
 Q – kvarcas
 RSD – rentgeno spindulių difrakcija
 RSF – rentgeno spindulių fluorescencija
 S – CASH, kalcio hidroaliumosilikatai
 SEM – skenuojančioji elektroninė mikroskopija
 TG – termogravimetrinė kreivė
 TGA – termogravimetrinė analizė
 UIG – ultragarso impulso greitis
 V/K – vandens ir kietųjų medžiagų santykis

Terminai ir apibrėžimai

Aktyvusis priedas – smulkiai sumaltos medžiagos, įmaišomos mišinių ruošimo metu ir turinčios įtakos rišiklio kietėjimo procesams bei keičiančios mišinių ar sukietėjusios medžiagos savybes (Skripkiūnas, 2006).

Cemento hidratacija – tai procesas, kurio metu atskiri klinkerio mineralai reaguoja su vandeniu, sudarydami skirtingus reakcijos produktus, kurie vadinami hidratacijos naujadarais (Skripkiūnas, 2006).

Eksplotavimo trukmė – trukmė, per kurią tinkamai prižiūrimo betono savybės konstrukcijoje lieka panašaus lygio, kaip numatyta pagamintos konstrukcijos ir savybių reikalavimuose pagal standartą LST EN 206-1:2002 3.1.40.

Hidratacijos šiluma – šilumos kiekis, išsiskyręs dėl cemento hidratacijos per nustatytą laikotarpį (LST EN 197-1:2011).

Lengvasis betonas – betonas, kurio tankis po išdžiovinimo yra ne mažesnis kaip 800 kg/m^3 ir ne didesnis kaip 2000 kg/m^3 (LST EN 206-1:2002 3.1.8).

Mikroužpildas – užpildas, kurio didžioji dalis išbyra per 0,063 mm akelių sieta ir kuris gali būti dedamas į statybines medžiagas, siekiant suteikti joms savybių, apibrėžtų standarte LST EN 12620:2003+A1:2008.

Nanopriedas – priedas, kurio dalelių dydis yra apytiksliai nuo 1 iki 100 nm (<https://www.nano.gov/about-nanotechnology>).

Normalusis užpildas – užpildas, kurio išdžiovintų dalelių tankis, nustatytas pagal LST EN 1097-6, yra didesnis kaip 2000 kg/m^3 ir mažesnis kaip 3000 kg/m^3 (LST EN 206-1:2002 3.1.25).

Pagrindinis komponentas – specialiai parinkta neorganinė medžiaga, kurios kiekis cemente yra didesnis kaip 5 % visos pagrindinių ir papildomųjų komponentų masės (LST EN 197-1:2011).

Papildomasis komponentas – specialiai parinkta neorganinė medžiaga, kurios kiekis cemente yra ne didesnis kaip 5 % visos pagrindinių ir papildomųjų komponentų masės (LST EN 197-1:2011).

Pucolaninės medžiagos – yra gamtinės medžiagos silicio arba silicio aliuminio, arba abiejų mišinio pagrindu. Pucolaninės medžiagos, sumaišytos su vandeniu, savaime nekeitėja, bet, smulkiai sumaltos normalioje aplinkos temperatūroje, reaguoja su vandenyje ištirpusiu kalcio hidroksidu (Ca(OH)_2) ir, susidarant kalcio silikatų ir kalcio aluminato junginiams, įgyja stiprumo (LST EN 197-1:2011).

Rišiklis – hidraulinė rišamoji medžiaga, t. y. smulki miltelių pavidalo neorganinė medžiaga; ją sumaišius su vandeniu susidaro tešla, kuri kietėja, vykstant hidratacijos reakcijoms ir procesams. Sukietėjusi medžiaga ir vandenyje nepraranda stiprumo bei pastovumo (Costa, 2015).

Užpildas – betonui naudojami mineraliniai grūdėliai. Užpildai gali būti gamtiniai, dirbtiniai arba pakartotinai paruošti iš anksčiau statyboje naudotų medžiagų (LST EN 206-1:2002 3.1.24).

Vandeniui laidus betonas – poringasis betonas, kurio sudėtyje nenaudojamas smulkusis užpildas arba jo kiekis nedidelis (Kevern, 2010; Kumar, 2015).

Vandens ir cemento santykis (V/C) – veiksnus vandens ir cemento masių santykis betono mišinyje (LST EN 206-1:2002).

Turinys

IVADAS	1
Problemos formulavimas	1
Darbo aktualumas	2
Tyrimų objektas	2
Darbo tikslas	2
Darbo uždaviniai	3
Tyrimų metodika	3
Darbo mokslinis naujumas	4
Darbo rezultatų praktinė reikšmė	4
Ginamieji teiginiai	5
Darbo rezultatų aprobavimas	5
Disertacijos struktūra	6
1. PRIELAIIDOS NAUDOTI PRAMONĖS ATLIEKAS IR NANOSILICIO DIOKSIDĄ RIŠIKLIUI IR VANDENIUI LAIDŽIAM BETONUI	7
1.1. Hidrauliniai rišikliai ir jų hidratacija	7
1.2. Pramonės atliekų ir nanosilicio dioksido poveikis cemento medžiagų savybėms	14
1.2.1. Naftos krekinge naudoto katalizatoriaus savybės ir poveikis cemento medžiagų hidratacijai, struktūrai, fizikinėms ir mechaninėms savybėms	14

1.2.2. Popieriaus gamybos atliekos ir jų poveikis cemento medžiagų savybėms	16
1.2.3. Nanosilicio dioksido poveikis cemento medžiagų savybėms	20
1.3. Vandeniui laidaus betono ypatumai ir teorinės hipotezės formulavimas.....	22
1.3.1. Vandeniui laidaus betono ypatumai.....	22
1.3.2. Teorinės hipotezės dėl naftos krekinge naudoto katalizatoriaus, popieriaus gamybos atliekos ir nanosilicio dioksido kompleksinio poveikio cementiniam rišikliui formulavimas	28
1.4. Pirmojo skyriaus išvados ir disertacijos uždavinių formulavimas.....	29
2. CEMENTINIAM RIŠIKLIUI MODIFIKUOTI IR VANDENIUI LAIDŽIAM BETONUI TIRTI NAUDOTOS MEDŽIAGOS IR TYRIMO METODAI	33
2.1. Tyrimams naudotos medžiagos	33
2.1.1. Cemento savybės	33
2.1.2. Popieriaus gamybos atliekos savybės	34
2.1.3. Naftos krekinge naudoto katalizatoriaus savybės	39
2.1.4. Nanosilicio dioksido savybės	40
2.1.5. Naudotų pramonės atliekų (naftos krekinge naudoto katalizatoriaus, popieriaus gamybos atliekos) ir nanosilicio dioksido aktyvumas.....	41
2.1.6. Stambiojo užpildo savybės	41
2.1.7. Superplastiklio ir vandens savybės	42
2.2. Rišiklio mišinių sudėtys ir bandinių paruošimas	42
2.3. Vandeniui laidaus betono sudėtys ir bandinių paruošimas	44
2.4. Tyrimo metodai ir įranga.....	45
2.4.1. Rišiklio egzotermijos temperatūros ir kalorimetrijos tyrimo metodai.....	45
2.4.2. Fizikinių ir mechaninių savybių tyrimo metodai	46
2.4.3. Sudėties ir mikrostruktūros tyrimo metodai	46
2.5. Antrojo skyriaus išvados	49
3. CEMENTINIO RIŠIKLIO SU PRAMONĖS ATLIEKOMIS IR NANOSILICIO DIOKSIDU BEI VANDENIUI LAIDAUS BETONO EKSPERIMENTINIAI TYRIMAI IR ANALIZĖ.....	51
3.1. Popieriaus gamybos atliekos poveikis cemento hidratacijai, fizikinėms ir mechaninėms savybėms	52
3.2. Naftos krekinge naudoto katalizatoriaus ir nanosilicio dioksido poveikis rišiklio savybėms	61
3.3. Kompleksinis naftos krekinge naudoto katalizatoriaus, popieriaus gamybos atliekos ir nanosilicio dioksido poveikis cementiniam rišikliui.....	71
3.4. Kompleksinis naftos krekinge naudoto katalizatoriaus, popieriaus gamybos atliekos ir nanosilicio dioksido poveikis vandeniui laidžiam betonui	80
3.5. Trečiojo skyriaus išvados	88
BENDROSIOS IŠVADOS	91
LITERATŪRA IR ŠALTINIAI.....	93

AUTORĖS MOKSLINIŲ PUBLIKACIJŲ DISERTACIJOS TEMA SĄRAŠAS.....	111
SUMMARY IN ENGLISH.....	113

Contents

INTRODUCTION	1
Problem formulation.....	1
Relevance of the dissertation.....	2
Research object.....	2
Aim of the dissertation	2
Tasks of the dissertation	3
Research methodology	3
Scientific novelty of the work	4
Practical value of the research findings.....	4
Defended statements	5
Approval of the research findings	5
Structure of the dissertation.....	6
1. PRECONDITIONS FOR THE USE OF INDUSTRIAL WASTE AND NANOSILICON DIOXIDE IN THE BINDER AND WATER-PERVIOUS CONCRETE.....	7
1.1. Hydraulic binders and their hydration	7
1.2. The influence of industrial waste and nanosilicon dioxide on the properties of cementitious materials	14
1.2.1. The properties of spent fluid catalytic cracking catalyst waste and its effect on hydration, structure, physical and mechanical properties of cementitious materials	14

1.2.2. Papermaking waste and its effect on the properties of cementitious materials.....	16
1.2.3. Effect of nanosilicon dioxide on the properties of cementitious materials.....	20
1.3. Characteristics of water-pervious concrete and formulation of a theoretical hypothesis	22
1.3.1. Characteristics of water-pervious concrete	22
1.3.2. Formulation of a theoretical hypothesis on the complex effect of spent fluid catalytic cracking catalyst waste, papermaking waste and nanosilicon dioxide on cementitious binder.....	28
1.4. Conclusions of the first chapter and formulation of the dissertation tasks	29
2. MATERIALS AND RESEARCH METHODS USED FOR THE MODIFICATION OF A CEMENT-BASED BINDER AND FOR THE STUDY OF WATER-PERVIOUS CONCRETE	33
2.1. Materials used in the research.....	33
2.1.1. Properties of cement	33
2.1.2. Properties of papermaking waste	34
2.1.3. Properties of spent fluid catalytic cracking catalyst waste.....	39
2.1.4. Properties of nanosilicon dioxide	40
2.1.5. Activity of spent fluid catalytic cracking catalyst waste, papermaking waste and nanosilicon dioxide	41
2.1.6. Properties of coarse aggregate	41
2.1.7. Properties of superplasticiser and water	42
2.2. Compositions of the binder mixtures and preparation of specimens	42
2.3. Compositions of water-pervious concrete and specimen preparation.....	44
2.4. Research methods and equipment.....	46
2.4.1. Methods for testing the exothermic temperature of the binder and calorimetry tests	46
2.4.2. Methods for testing physical and mechanical properties	46
2.4.3. Research methods for composition and microstructure	46
2.5. Conclusions of the second chapter.....	49
3. EXPERIMENTAL STUDIES AND ANALYSIS OF A CEMENT-BASED BINDER WITH INDUSTRIAL WASTE AND NANOSILICON DIOXIDE AND WATER-PERVIOUS CONCRETE	51
3.1. Effects of papermaking waste on the cement hydration, physical and mechanical properties	52
3.2. Effect of spent fluid catalytic cracking catalyst waste and nanosilicon dioxide on the binder properties	61
3.3. Complex effect of spent fluid catalytic cracking catalyst waste, papermaking waste and nanosilicon dioxide on cementitious binder properties.....	71

3.4. Complex effect of spent fluid catalytic cracking catalyst waste, papermaking waste and nanosilicon dioxide on water-pervious concrete properties	80
3.5. Conclusions of the third chapter	88
GENERAL CONCLUSIONS	91
REFERENCES	93
LIST OF SCIENTIFIC PUBLICATIONS BY THE AUTHOR ON THE TOPIC OF THE DISSERTATION	111
SUMMARY IN ENGLISH.....	113

Įvadas

Problemos formulavimas

Viena pagrindinių betoninių konstrukcijų, veikiamų vandens, o ypač vandeniui laidaus betono irimo priežasčių yra portlandito ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) išsiplovimas. Išsiplaukiant portlanditui ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) iš cementinio rišiklio, silpnėja užpildų sukibimo stipris su rišikliu, didėja rišiklio poringumas ir mažėja visos konstrukcijos stiprumas, užpildai atsiskiria nuo rišiklio ir išbyra. Siekiant padidinti tokio betono ilgaamžiškumą, reikalingas hidratuotas rišiklis su mažesniu portlandito ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) kiekiu, kuriame susidarytų didesni kiekiai kalcio hidrosilikatų, atsparesnių tekančio vandens poveikiui. Viena iš galimybių sumažinti portlandito ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) kiekį cementiniame rišiklyje – sumažinti klinkerio kiekį ir pridėti pucolaninių priedų. Taip pat naudojamas gana didelis (daugiau nei 3 %) nanosilicio dioksido kiekis, tai ekonomiškai neefektyvu (Hou et al., 2013; Jo et al., 2007; Moslemi et al., 2013). Vandeniui laidaus betono, naudojamo pėsčiųjų takams, sporto aikštynų, baseinų terasų dangai ar žaliųjų fasadų sistemoms, kur nėra aukštų gniuždymo stiprio reikavimų, kokybei ir eksploatavimo trukmei pagerinti reikia atlikti tyrimus, siekiant ekonomiškiau sustiprinti vandeniui laidaus betono rišiklį, naudojant pramonės atliekas ir minimalų nanosilicio dioksido kiekį. Kita problema ta, kad, gaminant cementą, išsiskiria dideli CO_2 kiekiai (apytiksliai 800 kg/t), kurį galima sumažinti

mažinant klinkerio gamybos apimtis ir išplečiant sudėtinių cementų (rišiklių) gamybą. Kaip pucolaninius priedus rišiklių gamyboje galima būtų pritaikyti įvairias aktyvaus SiO_2 sudėtyje esamas pramonės atliekas. Viena iš jų galėtų būti naftos krekinge naudotas katalizatorius, kuris kaip aliumosilikatinė ceolitinė medžiaga yra perspektyvus priedas cemento medžiagų gamyboje. Sudėtiniam rišikliams dėl didesnio kalcio hidrosilikatų kiekio susidarymo yra svarbus aktyvaus CaO kiekis, kurį galima būtų papildyti iš gamyboje susidarantių atliekų (pvz., popieriaus gamybos) ir taip plėtoti žiedinės ekonomikos principus.

Darbo aktualumas

Naudoti vandeniui laidų betoną dėl jo galimybės ypač greitai praleisti vandenį itin aktualu šalyse, kuriose iškrinta didesnis kritulių kiekis ir yra didesnė potvynių tikimybė, tačiau jo naudojimas yra ribotas dėl ilgaamžiškumo problemų.

Vandeniui laidaus betono kokybei ir ilgaamžiškumui pagerinti, taip pat žiedinės ekonomikos principams stiprinti darbe naudojamos pramonės atliekos, turinčios pucolaninių savybių (naftos krekinge naudotas aliumosilikatinis katalizatorius), papildančios aktyvaus kalcio kiekį ir iš dalies atliekančios mikroužpildo funkciją (išdegtos popieriaus gamybos metu susidariusios atliekos kalcito pagrindu). Šios pramonės atliekos gali pagreitinti cemento hidrataciją ir padidinti cemento akmens gniuždymo stiprį. Cementinio rišiklio savybėms pagerinti papildomai panaudotas minimalus kiekis (0,02 %) nanosilicio dioksido, greitinančio cemento hidrataciją ir padidina susidariusių CSH kiekį. Darbas taip pat aktualus dėl pramonės atliekų naudojimo rišiklyje ir cemento kiekio sumažinimo, o tai padeda spręsti šiuo metu pasaulyje itin aktualias CO_2 emisijos problemas.

Tyrimų objektas

Darbo tyrimų objektas – naftos krekinge naudoto aliumosilikatinio katalizatoriaus, popieriaus gamybos metu susidariusių atliekų kalcito pagrindu ir nanosilicio dioksido priedais modifikuotas cementinis rišiklis ir su juo pagamintas vandeniui laidus betonas.

Darbo tikslas

Disertacijos darbo tikslas – naudojant pramonės atliekas: naftos krekinge naudotą katalizatorių, popieriaus gamybos atlieką ir minimalų nanosilicio dioksido kiekį,

modifikuoti cementinį rišiklį, siekiant sumažinti išsiplovusio portlandito $\text{Ca}(\text{OH})_2$ kiekį iš vandeniui laidaus betono ir padidinti tokio betono ilgaamžiškumą.

Darbo uždaviniai

Darbo tikslui pasiekti sprendžiami šie uždaviniai:

1. Nustatyti ir įvertinti pramonės atliekų (naftos krekinge naudoto aliumosilikatinio katalizatoriaus ir išdegtos popieriaus gamybos metu susidariusios atliekos kalcito pagrindu) aktyvumo indeksą ir pucolaninį aktyvumą.
2. Įvertinti, kokį poveikį cemento hidratacijai ir rišiklio fizikinėms, mechaninėms savybėms turi skirtingai paruoštos popieriaus gamybos metu susidarančios atliekos.
3. Nustatyti cementinio rišiklio hidratacijos ir fizikinių bei mechaninių savybių pokytį, modifikuojant rišiklį naftos krekinge naudotu katalizatoriumi ir nanosilicio dioksidu.
4. Ištirti kompleksinį naftos krekinge naudoto katalizatoriaus, popieriaus gamybos atliekos ir nanosilicio dioksido poveikį cementinio rišiklio hidratacijai ir savybėms.
5. Sukurti metodą, kuriuo galima įvertinti portlandito $\text{Ca}(\text{OH})_2$ išsiplovimą iš vandeniui laidaus betono.
6. Nustatyti kompleksinio rišiklio ir vandeniui laidaus betono sudėtį pagal fizikines ir mechanines savybes bei išsiplovusio portlandito $\text{Ca}(\text{OH})_2$ kiekį.

Tyrimų metodika

Portlandito $\text{Ca}(\text{OH})_2$ išsiplovimas buvo vertintas pagal sukurtą ciklinį betono veikimo vandens srove metodą, kai po ciklų tiriama rišiklio cheminė ir mineraloginė sudėtis, atliekami cikliška naudoto vandens tyrimai ir nustatomas betono gniuždymo stiprio pokytis. Žaliavos buvo tiriamos taikant standartinius metodus, nustatant jų cheminę sudėtį ir fizikines savybes. Rišiklio ir betono fizikinės ir mechaninės savybės, atsparumas šaldymo ir atšildymo ciklams, garso sugerties savybės nustatytos taikant standartinius tyrimo metodus pagal LST EN 196, LST EN 12390, LST 1428-17, LST EN ISO 10534-1, LST EN 1793 ir kt. Standartiniai

nuokrypiai apskaičiuoti statistiniais metodais „Excel“ programoje. Rišiklio struktūrai vertinti buvo taikomi skenuojančiosios elektroninės mikroskopijos, rentgenografinės, termografinės, porozimetrijos ir ultragarsinės analizės metodai. Vandens pralaidumas nustatytas pagal moksliniame straipsnyje (Rangelov et al., 2016) pateiktą metodiką.

Darbo mokslinis naujumas

1. Cementinio rišiklio, skirto vandeniui laidaus betono kokybei ir eksploataavimo trukmei pagerinti, sudėtis buvo modifikuota pagal teorinę hipotezę dėl galimo kompleksinio aktyviųjų priedų poveikio rišiklio fizikinėms ir mechaninėms savybėms.
2. Nustatytas pramonės atliekų (naftos krekinge naudoto aliumosilikatinio katalizatoriaus ir išdegtos popieriaus gamybos metu susidariusios atliekos kalcito pagrindu) ir nanosilicio dioksido priedų poveikis cemento hidratacijai, rišiklio struktūrai ir fizikinėms bei mechaninėms, o vėliau ir vandeniui laidaus betono savybėms.
3. Pagal sukurtą tyrimo metodą, kai betono bandiniai ir iš bandinių pagaminti šlifai yra cikliška veikiami vandens srove, buvo įvertintas išsiplovusio portlandito (Ca(OH)_2) kiekis.
4. Kompleksinis aktyviųjų priedų (naftos krekinge naudoto aliumosilikatinio katalizatoriaus ir išdegtos popieriaus gamybos metu susidariusios atliekos kalcito pagrindu) ir nanosilicio dioksido naudojimas dėl ceolitinės naftos krekinge naudoto katalizatoriaus struktūros, didelio naftos krekinge naudoto katalizatoriaus, išdegtos popieriaus gamybos metu susidariusios atliekos ir nanosilicio dioksido dalelių paviršiaus ploto bei aktyvumo užtikrina greitesnę cemento hidrataciją, tuomet susidaro daugiau kalcio hidrosilikatų, todėl didėja rišiklio mechaninis stipris, sykiu pagerėja vandeniui laidaus betono fizikinės ir mechaninės savybės bei ilgaamžiškumas.

Darbo rezultatų praktinė reikšmė

Darbo rezultatai gali būti naudojami įmonėse, gaminančiose vandeniui laidų betoną ir sudėtinius cementus. Vandeniui laidaus betono kokybei ir ilgaamžiškumui pagerinti darbe cementinis rišiklis buvo modifikuotas pramonės atliekomis, kurios turi aktyviųjų priedų savybių (naftos krekinge naudotas katalizatorius ir išdegta popieriaus gamybos metu susidariusi atlieka) ir nanosilicio dioksidu. Modifikuotas cementinis rišiklis pagerino vandeniui laidaus betono atsparumą šaldymo ir

atšildymo ciklams (gniuždymo stipris po šaldymo atšildymo ciklą padidėjo 6,6 karto), sumažino išsiplovusio portlandito ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) kiekį, padidino poringumą (6,6 %) ir gniuždymo stiprį (6,3 %). Be to, pramonės atliekų naudojimas ir klinkerio kiekio sumažinimas rišiklio gamyboje sprendžia ekologines ir žiedinės ekonomikos problemas.

Ginamieji teiginiai

1. Modifikavus cementinį rišiklį trikomponenčiu priedu iš naftos krekinge naudoto aliumosilikatinio katalizatoriaus ir išdegtų 700 °C temperatūroje popieriaus gamybos metu susidariusių atliekų kalcito pagrindu santykiu 4:1 ir 0,02 % nanosilicio dioksido, rišiklio hidratacija pagreitėja 3–4 h, o gniuždymo stipris padidėja apie 40 %.
2. Naudojant modifikuotą cementinį rišiklį (cemento kiekis 87,5 %) su trikomponenčiu priedu galima padidinti vandeniui laidaus betono ilgaamžiškumą.
3. Dėl vykstančių cheminių reakcijų, kurių metu portlanditas $\text{Ca}(\text{OH})_2$ reaguoja su aktyviuoju SiO_2 ir susidaro daugiau kalcio hidrosilikatų, bei fizinių savybių pokyčių rišiklyje gerokai mažiau išsiplauna portlandito ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) (apie 40 %), o vandeniui laidaus betono gniuždymo stipris po šaldymo atšildymo ciklą padidėja apie šešis kartus.

Darbo rezultatų aprobavimas

Disertacijos tema paskelbti devyni straipsniai: keturi *Clarivate Analytics Web of Science* duomenų bazės leidiniuose, turinčiuose citavimo rodiklį (Malaiskienė et al., 2019a, 2021; Banevičienė et al., 2021, 2022), trys *Clarivate Analytics Web of Science* duomenų bazės „Conference Proceedings“ leidiniuose (Malaiskienė et al., 2019b, 2019c; Banevičienė & Malaiškienė, 2020), vienas – kitų tarptautinių duomenų bazių leidiniuose (Banevičienė et al., 2019), vienas – kitame recenzuojamame mokslo leidinyje (Banevičienė et al., 2018). Disertacijoje atliktų tyrimų rezultatai buvo paskelbti 12-oje mokslinių konferencijų Lietuvoje ir užsienyje:

- Jaunųjų mokslininkų konferencijoje „Mokslas – Lietuvos ateitis“ 2019 m., 2020 m., 2021 m., Vilnius.
- Tarptautinėje konferencijoje „International Conference Binders and Materials“ 2018 m., 2019 m., Brno, Čekija.
- Tarptautinėje konferencijoje „Technological Innovation in Civil Engineering – 2019“, 2019 m., Vilnius, Lietuva.

- Respublikinėje konferencijoje „Inovatyvūs sprendimai profesiniam mokymui ir statybos sektoriui“, 2019 m., Panevėžys, Lietuva.
- Tarptautinėje konferencijoje „Environmental Engineering – Through a Young Eye“, 2019 m., Balstogė, Lenkija.
- Tarptautinėje konferencijoje „Innovative Materials, Structures and Technologies“, 2019 m., Ryga, Latvija.
- Tarptautinėje konferencijoje „5th World Multidisciplinary Civil Engineering-Architecture-Urban Planning Symposium“, 2020 m., Praha, Čekija.
- Tarptautinėje konferencijoje „1st International Scientific Conference Advanced Construction and Architecture“, 2020 m., Kaunas, Lietuva.
- Tarptautinėje konferencijoje „Modern Materials and Manufacturing 2021“, 2021 m., Talinas, Estija.

Disertacijos struktūra

Disertaciją sudaro įvadas, trys skyriai, bendrosios išvados, literatūros šaltinių sąrašas, autoriaus publikacijų disertacijos tema sąrašas ir santrauka anglų kalba.

Darbo apimtis – 146 puslapiai. Rengiant šį darbą panaudota 12 sunumeruotų formulių, 67 paveikslai ir 29 lentelės. Rašant disertaciją buvo panaudoti 223 literatūros šaltiniai.

Prielaidos naudoti pramonės atliekas, nanosilicio dioksidą rišikliui ir vandeniui laidžiam betonui

Šiame skyriuje pateikiama informacija apie hidraulinius rišiklius, išanalizuoti literatūros šaltiniai apie pramonės gamybos atliekų PA, NK ir NS poveikį cemento medžiagų hidratacijai ir struktūrai, fizikinėms, mechaninėms savybėms. Taip pat nagrinėti literatūros šaltiniai apie vandeniui laidaus betono fizikines ir mechanines savybes, jo ilgaamžiškumą ir irimo priežastis. Remiantis literatūros analizės duomenimis, suformuluota teorinė hipotezė.

Skyriaus tematika paskelbtos keturios publikacijos (Banevičienė et al., 2018; Banevičienė & Malaiškienė, 2020; Malaiskiene et al., 2019a, 2021).

1.1. Hidrauliniai rišikliai ir jų hidratacija

Portlandcemenčio, kuris yra vienas pagrindinių betono komponentų, gamybai naudojama daug neatsinaujinančių žaliavų ir energijos. Gaminant klinkerį į aplinką išsiskiria dideli kiekiai anglies dioksido (1 t klinkerio – apie 1 m³ CO₂). Todėl yra itin aktuali tyrimų sritis kurti žalesnius hidraulinius rišiklius, kurie atitiktų eksploatacinių savybių privalomus reikalavimus ir rinkos paklausą (Costa, 2015).

Hidrauliniai rišikliai yra medžiagos, kurios, sumaišytos su vandeniu, vykstant cheminėms reakcijoms, tampa vientisa plastinės konsistencijos matrica. Šis kietėjimo procesas vyksta staiga kambario temperatūroje tiek vandenyje, tiek ore, kai santykinė drėgmė didesnė nei 40 %. 1.1 lentelėje pateikta rišamųjų medžiagų (rišiklių) klasifikacija pagal jų sąveiką su vandeniu, medžiagos ir jų naudojimo pavyzdžiai (Costa, 2015).

1.1 lentelė. Rišamųjų medžiagų klasifikavimas pagal jų sąveiką su vandeniu (Costa, 2015)

Table 1.1. Classification of binder materials according to their affinity for water (Costa, 2015)

Rišamoji medžiaga (rišiklis)			
Vandens poveikis		Pavyzdžiai	
		Medžiagos	Panaudojimas
Hidrofilinės	Orinės	Gipsas Orinės kalkės	Keramika Skiedinys
Kieta neorganinė medžiaga, chemiškai reaguojanti su vandeniu	Stingsta ir kietėja ore. Sukietėjusi medžiaga nepatvari vandenyje.		
	Hidraulinės	Cementas Hidraulinės kalkės Aukštakrosnių šlakas	Betonas Skiedinys
	Stingsta bei kietėja ir ore, ir vandenyje. Sukietėjusi medžiaga išlaiko stabilumą ir atsparumą abiejose aplinkose.		
Hidrofobinės	Organinė medžiaga, kuri yra klampus skystis arba koloidas, kietėjantis termiškai apdorojant išgaravus tirpikliui arba įvykus cheminei reakcijai tarp komponentų. Vanduo netrukdo kietėjimo procesui, o sukietėjusi medžiaga jį atstumia.	Angliavandenių (bitumo, deguto), polimerų (klėjai, derva)	Hidroizoliacija Grindų danga Paviršiaus danga

Dažniausiai hidrauliniai rišikliai klasifikuojami pagal jų reaktyvumą:

- aktyvieji, kurie gali greitai (natūraliai) reaguoti su vandeniu (pvz., hidraulinės kalkės, cementas);
- latentiniai, kuriems reikalingas tinkamas šarminis aktyvatorius, jie turi didelį hidratacijos laipsnį (pvz., aukštakrosnių šlakas).

Kombinuoti aktyvūs ir latentiniai hidrauliniai rišikliai yra kompozitiniai hidrauliniai rišikliai (Taylor, 1998). Yra ir kitų medžiagų, kurios, nors ir greitai nereaguoja su vandeniu, įgyja hidraulinių savybių, kai sudėtyje yra kalcio hidroksido arba aktyvaus SiO_2 . Šios medžiagos vadinamos pucolanais arba pucolaninėmis medžiagomis ir gali būti tiek natūralios kilmės, tiek dirbtinės, pavyzdžiui, pramonės šalutiniai produktai: lakieji pelenai, silicio dioksido mikrodulkės, katalizatoriai ir kt. (Costa, 2015).

Pagrindiniai cementą sudarantys komponentai ir jų žymėjimai pateikti 1.2 lentelėje.

1.2 lentelė. Pagrindiniai cemento komponentai

Table 1.2. The main chemical components of cement

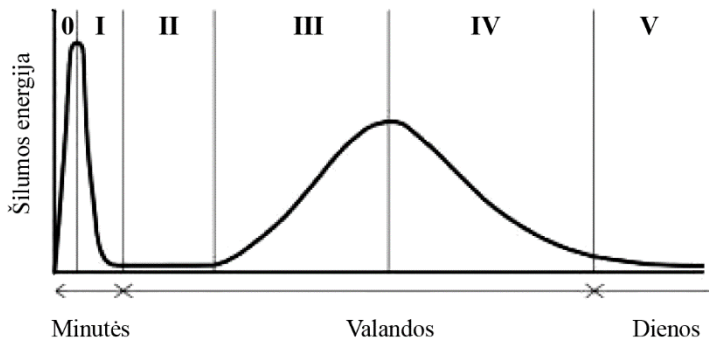
Pavadinimas	Formulė	Santrumpa	Mineralas
Trikalcio silikatas	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	C_3S	Alitas
Dikalcio silikatas	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	C_2S	Belitas
Trikalcio aluminatas	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	C_3A	–
Tetrakalcio aliuinoferitas	$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	C_4AF	Celitas
Kalcio hidroksidas	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	CH	Portlanditas
Kalcio sulfatas	CaSO_4	CS	–
Gipsas	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	CSH_2	Gipsas
Kalcio hidrosilikatai	$x\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot y \text{H}_2\text{O}$	CSH	–

Portlandcemenčio hidratacija yra sudėtingas procesas, kurio metu vyksta egzoterminės cheminės reakcijos tarp klinkerio mineralų, kalcio sulfato ir vandens, kurio metu cemento tešla kietėja ir stiprėja (Kubiliūtė, 2014). Šios reakcijos vyksta skirtingu greičiu, sudarydamos cemento mišinyje kohezinius ir adhezinius ryšius. Pagrindiniai portlandcemenčio hidratacijos produktai – amorfinės struktūros kalcio hidrosilikatai (CSH), kurių baziškumas (C/S) hidratacijos metu nuolat kinta (Kubiliūtė, 2014).

1.1 paveiksle parodyta tipinė mikrokolorimetrinės analizės kreivė. Paprastai įprasta parodytą schemą skirstyti į penkias atskiras sritis ir kiekvieną iš jų susieti su atskiru polimineralinio cemento dalelės hidratacijos mechanizmo laikotarpiu (etapu) (Taylor, 1998).

Hidratacija yra egzoterminio pobūdžio, dalelės skirtingo dydžio ir hidratuojasi skirtingai (Kubiliūtė, 2014). Nulinės arba išankstinės (pradinės) indukcijos etape per pirmąsias kelias minutes, cementą sumaišius su vandeniu, įvyksta staigi egzoterminė reakcija dėl paviršiaus hidrolizės ir jonų išsiskyrimo į

tirpalą. I etape daugiausia C_3A ir C_4AF reaguoja su vandeniu ir CS, dėl kurių aplink cemento daleles susidaro amorfinio gelio sluoksnis su dideliu aliuminio oksido kiekiu.



1.1 pav. Cemento hidratacijos mikrokolorimetrinės analizės kreivė (Stephan et al., 2008)

Fig. 1.1. Cement hydration microcalorimetric analysis curve (Stephan et al., 2008)

Taip pat aptinkami etringito adatiniai kristalai. Susidaro portlandito ($Ca(OH)_2$) užuomazgos. Šis etapas gali trukti iki 15 min., o išsiskiriantis šilumos kiekis priklausys nuo C_3A ir C_2S ištirpusių mineralų kiekio. Tirpimo periodo pradžia laikoma tuo metu, kai cementas paveikiamas vandeniu. Paveikus cementą vandeniu reakcija vyksta akimirksniu, o reaktyviausias cemento mineralas (C_3A) pradeda intensyviai tirpti ir išskirti didelį šilumos kiekį (Šerelis, 2016). Paskui šilumos sulėtėja išsiskyrimas ir prasideda II etapas (Kubiliūtė, 2014; Stephan et al., 2008).

II etapas dar vadinamas indukcijos, arba ramybės, laikotarpiu – cheminės reakcijos vyksta lėtai, dėl to išsiskiria nedidelis šilumos kiekis. Etringito kristalai toliau auga aplink cemento daleles, kai blokuojama vandens ir cemento reakcija, formuojasi portlandito ir etringito kristalų dariniai. Šis etapas trunka iki kelių valandų. Reakcijos greitis sulėtėja, nes vyksta tolesnis etringito kristalų augimas, kuris sudaro sluoksnį aplink cemento daleles ir neleidžia vandeniui reaguoti su cementu. Indukcinis periodas paprastai trunka apie kelias valandas. Sobolev et al. (2006), tirdamas cemento akmens hidratacijos procesą ($V/K = 0,30$), pastebėjo, jog jau po 1 h gali susiformuoti gana didelis kiekis etringito ir portlandito kristalų, tačiau, naudojant nanosilicio dioksida, šių kristalų dydis ir kiekis sumažėja (Šerelis, 2016).

Pagreitėjimo (arba poindukcinis III etapas) laikotarpiu vėl pagreitėja hidratacija, reakcijos ir šilumos išsiskyrimas po pirminio sumažėjimo praėjus mažiau nei

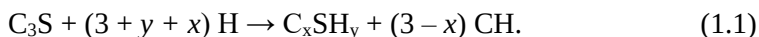
12 val. Šiame etape daugiausia vyksta kalcio silikatų hidratacijos reakcijos, ypač C_3S (priklauso nuo C_3S aktyvumo ir V/K santykio), sudarančios CSH gelio sluoksnį aplink cemento daleles, kurios paprastai vadinamos išoriniu CSH. Dėl šių reakcijų prarandamas cemento mišinio plastiškumas, mišinys tampa nesideformuojančia, standžia medžiaga (tačiau be didelio stiprumo). Šio laikotarpio pabaigoje apie 30 % cemento hidratuojasi (Land & Stephan, 2012; Šerelis, 2016). Land ir Stephan (2012) pateikė prielaidą: jei mišinyje bus panaudota silicio mikrodulkių, šiame etape jos sudarys hidratacijos centrus, kurie paspartins portlandcemenčio hidratacijos procesą.

IV etape palaipsniui mažėja hidratacijos reakcijos greitis, dėl kurio laipsniškai mažėja išsiskiriančios šilumos kiekis. Daugiau reaguoja C_2S . Jau būna susidaręs didžiausias CSH kiekis. CSH susidarymą nulemia Ca^{2+} , Si^{4+} jonų judėjimas į išorę ir H^+ judėjimas į vidų, o patį procesą lemia silicio jonų judėjimo greitis (Kubiliūtė, 2014). Po apytiksliai 18 h vyksta antrinė cemento hidratacija, kai susidaro aluminatai (C_3A ir C_4AF), formuojantys papildomus AFt kristalus, kurie yra daug artimesni adatos formai nei susidarę anksčiau. Kartais šis procesas yra susijęs su dideliu išsiskiriančiu šilumos kiekiu. Etringitas virsta monosulfohidroaluminatu.

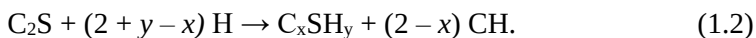
Difuzijos ribotas reakcijos laikotarpis (V etapas) vyksta po 1–3 dienų cemento hidratacijos, reakcijos labai sulėtėja dėl junginių kietosios difuzijos apribojimo. Šiame etape labai svarbūs aktyvieji mineraliniai priedai. CSH toliau formuojasi ir atsiranda nauja aluminato fazė – hidratuotas kalcio monosulfoaluminatas (AFm). Vyksta pucolaninė reakcija, aktyvūs mineraliniai priedai reaguoja su kalcio hidroksidu ir susidaro kalcio hidrosilikatai (Costa, 2015; Šerelis, 2016).

Aptarti etapai iliustruoti ir 1.2 paveiksle (Costa, 2015).

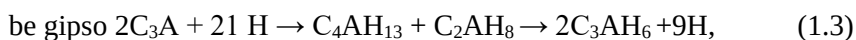
Cemento hidratacija vyksta ilgą laiką, iš esmės sudarydama papildomą CSH iš C_2S . Toliau pateiktose formulėse parodytos pagrindinių klinkerio mineralų hidratacijos reakcijos su prielaida, kad jie yra grynai. Kalcio hidrosilikatai (CSH), susidarę hidratuojant C_3S ir C_2S , sudaro 50–60 % kietųjų fazių, esančių sukietėjusiuose portlandcemenčio mišiniuose. Nuo šių fazių susidarymo labiausiai priklauso rišiklio struktūra ir stipris. Kai C_3A jungiasi su vandeniu, jis greitai hidratuojasi, susidaro C_3AH_6 , dėl kurio sumažėja medžiagos mechaninis stipris. C_3S hidratacijos reakcija (Costa, 2015):

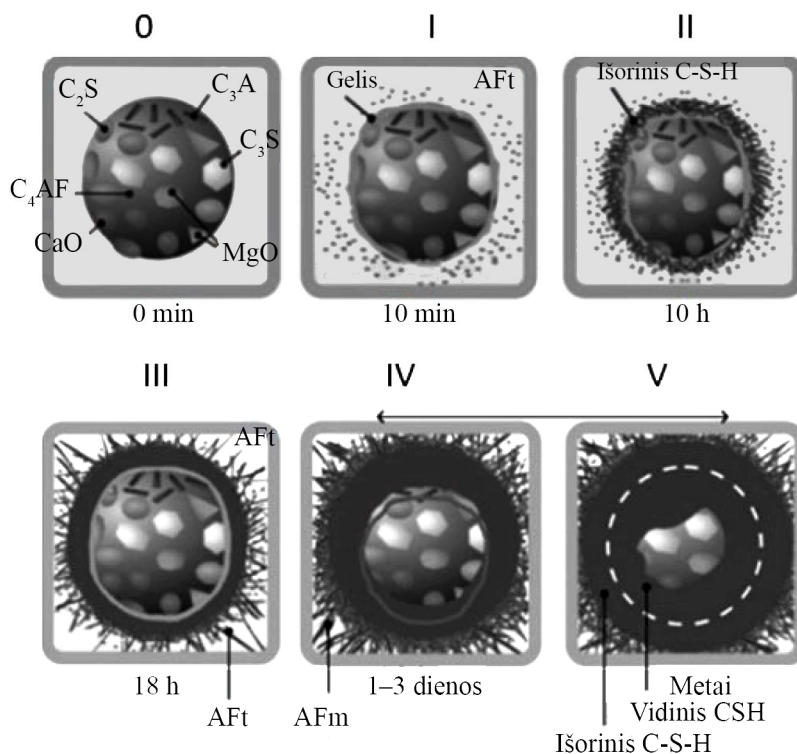


C_2S hidratacijos reakcija:



C_3A hidratacijos reakcija:





1.2 pav. Polimineralinio cemento dalelių skirtingų hidratacijos etapų schema:

C₃S – trikalcio silikatas; C₂S – dikalcio silikatas; C₃A – trikalcio aluminatas; C₄AF – tetrakalcio aluminoferritas; CSH – kalcio hidrosilikatas; AFt – hidratuotas kalcio trisulfoaluminatas; AFm – hidratuotas kalcio monosulfoaluminatas (Costa, 2015)

Fig. 1.2. Scheme of the different periods (or stages) of the hydration mechanism of a polymineral cement particle: C₃S – tricalcium silicate; C₂S – dicalcium silicate; C₃A – tricalcium aluminate; C₄AF – tetracalcium aluminoferrite; C-S-H – calcium silicate hydrate; AFt – calcium trisulfoaluminate hydrated; AFm – calcium monosulfoaluminate hydrated (Costa, 2015)

C₄AF hidratacijos reakcija:



1.3 lentelėje pateikiamas rišiklio cemento pagrindu mineralų ir vandens poveikis jo mikrostruktūrai ir savybėms.

1.3 lentelė. Rišiklio cemento pagrindu mikrostruktūros ir savybių priklausomybė (Taylor, 1998; Odler, 1998; Garboczi et al., 1999)

Table 1.3. Relationships between the microstructure and properties of cement-based materials (Taylor, 1998; Odler, 1998; Garboczi et al., 1999)

Komponentas	Gniuždymo stipris	Matmenų stabilumas	Ilgzaamžiškumas
CSH	Labiausiai padidina stiprį dėl van der Valso jėgų sąveikos, užtikrinančios kietųjų fazių sanglaudą ir sukibimą.	Padidina sukiėtėjusio cemento mišinio susitraukimą.	Mažina poringumą, teigiamai veikia ilgzaamžiškumą.
CH	Gali užpildyti poras, taip mažindamas poringumą ir padidindamas stiprį.	Junginys, kurio matmenys yra stabilūs, ribojantys tūrinius pokyčius, susijusius su CSH.	Sumažina medžiagų difuziją užpildant poras.
	Kita vertus, jo mikrostruktūra yra aiškiai apibrėžtos formos plokštelės, kurių sandūroje gali susidaryti erkmės, dėl kurių sumažėja sukibimas su užpildais ir sumažėja stipris.		Laikui bėgant išplaunamas vandens, todėl padidėja cemento akmens poringumas.
			Dalyvauja šarminės korozijos reakcijose (ASR), karbonizacijoje ir reaguoja su rūgštimis
Aft ir AFm	Užpildo poras, sumažindami poringumą ir padidindami stiprį.	Padidina sukiėtėjusio mišinio išsiplėtimą dėl AFt fazių tūrio didėjimo.	Dalyvauja cheminėse reakcijose susijusiose su sulfatine korozija.
Vanduo	Didinant vandens/cemento santykį medžiagose, padidėja sukiėtėjusios medžiagos poringumas ir sumažėja jos stipris.	Vandens pašalinimas iš porų susijęs su CSH gelio susidarymu, sukelia susitraukimą dėl van der Valso jėgų poveikio.	Didelis vandens ir cemento santykis lemia didesnį poringumą, todėl didesnį pralaidumą vandeniui, o tai neigiamai veikia ilgzaamžiškumą.

1.2. Pramoniės atliekų ir nanosilicio dioksido poveikis cemento medžiagų savybėms

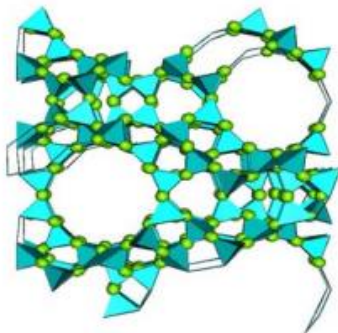
1.2.1. Naftos krekinge naudoto katalizatoriaus savybės ir poveikis cemento medžiagų hidratacijai, struktūrai, fizikinėms ir mechaninėms savybėms

Naftos perdirbimo pramonėje kasmet visame pasaulyje susidaro šimtai tūkstančių tonų panaudotų katalizatorių (Antonovič et al., 2010). Panaudoto katalizatoriaus iš naftos krekingo (NK) kiekis didėja augant naftos perdirbimo kiekiams, nes jis naudojamas naftos angliavandenilio molekulėms skaldyti į mažesnes, gaminant benziną. Toks aliumosilikatinis katalizatorius dažniausiai iškaitinamas 700 °C temperatūroje, kad pasišalintų susikaupę krekingo produktai ant dalelių paviršiaus.

NK galima būtų panaudoti statybos pramonėje, gaminant cemento medžiagas (Ferella et al., 2016), nes didžiąją šios atliekos dalį sudaro Al_2O_3 ir SiO_2 . Pagrindiniai mineralai, sudarantys NK (Akcil et al., 2015; Sadeghbeigi, 2012), yra fožazitas Y tipo ceolitas (kurio labai porėta kristaline mikrostruktūra (1.3 pav.); jo didelių ertmių matmenys siekia 12 Å, o porų – 7,4 Å (Win, 2007)).

Nustatyta, kad naftos pramonėje panaudotų katalizatorių pucolatinis aktyvumas yra gana didelis (Pacewska et al., 2002; Paya et al., 2001, 2003; Antonovič et al., 2012; Costa et al., 2014a; Costa & Marques, 2012, 2018; Matos et al., 2019).

Taigi NK poveikis yra sumažinti cemento medžiagose portlandito kiekį ir padidinti kalcio hidrosilikatų kiekį, o pucolatinis aktyvumas gaunamas didesnis tų NK, kurių dydis yra mažesnis (tirta buvo 20–80 μm). Didesnio dydžio NK gali būti naudojamas kaip mikroužpildas (Pacewska et al., 2002). Dažniausiai moksliniuose tyrimuose naudojama 10–100 μm dydžio NK.



1.3 pav. Fožazito karkaso modelis (Win, 2007)

Fig. 1.3. Skeleton model of faujasite (Win, 2007)

Darbe (García et al., 2007) buvo tirtas NK pucolaninis aktyvumas. Šis tyrimas parodė, kad NK iš „Repsol YPF“ gamybos įmonės yra aktyvusis pucolaninis priedas, o didžiausias aktyvumas pasiekiamas pakeitus 10 % cemento į NK, taip pat šiuo atveju gaunamas ir didžiausias bandinių gniuždymo stipris. NK iš Brazilijos naftos perdirbimo įmonių pucolaninis aktyvumas tirtas naudojant termografinę analizę po 28 parų bandinių kietėjimo ir nustatyta, kad kalcio hidroksido kiekis, pakeitus 15–25 % cemento į NK, sumažėja, o tobermorito kiekis padidėja, tačiau šiuo atveju bandinių su NK gniuždymo stipris sumažėja (Dweck et al., 2008). Nustatyta, kad Portugalijos įmonėse susidarančio NK pucolaninės savybės yra labai geros. Pakeitus iki 10–20 % portlandcemenčio į NK, skiedinio ir betono gniuždymo stipris padidėja, pagerėja medžiagų atsparumas karbonatinei korozijai (Gomez, 2007; Nunes & Costa, 2017), chloridų agresyviui poveikiui (Zornoza et al., 2009a) ir šarminei korozijai (Costa et al., 2014b). Dauguma pucolaninių reakcijų bandiniuose su NK įvyksta per pirmąsias 14 kietėjimo parų, tada susidaro didžiausi CSH, CASH ir CAH kiekiai (Silva et al., 2015). Po 28 kietėjimo parų (Lemos et al., 2017) bandiniai, kuriuose didesnis cemento kiekis buvo pakeistas į NK, susidarė daugiau CSH. Dar keletas tyrėjų (Tonetto et al., 2004; da Cunha et al., 2011) nustatė, kad dalinis cemento pakeitimas NK lėmė mažesnę portlandito ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) kiekį, rodantį panaudoto katalizatoriaus pucolaniškumą.

NK cheminė-mineraloginė sudėtis kiekvienoje konkrečioje naftos perdirbimo gamykloje skiriasi, todėl kiekvieno NK pucolaniškumas priklauso nuo naftos perdirbimo gamyklos, kurioje jis yra gaunamas.

Da et al. (2020) tyrė NK poveikį cemento medžiagų savybėms, kai juo pakeičiama iki 30 % cemento. Buvo nustatyta, kad NK pagreitino hidratacijos trukmę (20 min. rišimosi pradžia ir 48 min. rišimosi pabaiga) ir padidino ankstyvąjį stiprį (gniuždymo stipris po 3 parų padidėjo 11 %), taip pat pastebėjo teigiamą poveikį vėlesniam visų bandinių, kurių sudėtyje yra NK, gniuždymo stipriui (po 56 parų gniuždymo stipris padidėjo apie 20 %). Po 28 kietėjimo parų cemento bandinių, kuriuose buvo panaudota 1,0 %, 1,5 %, 2,0 % ir 5,0 % NK, gniuždymo stipris padidėjo atitinkamai 9,6 %, 11,0 %, 13,9 % ir 17,6 %, palyginti su kontroliniais cemento bandiniais. Tačiau 30 % NK padidino cemento mišinių vandens poreikį (nuo 29,1 % iki 32,5 %), kurio reikia standartinės konsistencijos cemento mišiniam gauti, o tai gali paskatinti susidaryti poringesnę struktūrą ir mažesnę stiprį. Straipsnyje (Antonovič et al., 2019) nustatyta, kad 9 % NK pagreitina cemento hidrataciją ir padidina lengvojo kompozito su stiklo granulėmis stiprį.

Kiti mokslininkų atlikti tyrimai parodė panašius rezultatus (Costa & Marques, 2012; Payá et al., 2013): vandens kiekis nustatytos konsistencijos cemento mišinių gaminimui padidėjo, kai NK kiekis buvo didinamas. Toks efektas paaiškinamas dideliu NK paviršiaus plotu ir akyta mikromorfologija, turinčia didelę trauką vandeniui, kuri lemia didelę vandens absorbciją (20–30 %). Didelė NK dalelių vandens absorbcija, kuri paprastai skatina cemento pagrindu pagamintų medžiagų

sklidumo sumažėjimą, gali būti technologinis trūkumas (Payá et al., 2013; Allahverdi et al., 2011; Su et al., 2001; Castellanos & Agredo, 2010; Tseng et al., 2005).

Mažesni NK kiekiai gali būti naudojami kaip pucolaninis priedas gaminant itin aukštos kokybės cemento medžiagas (Castellanos et al., 2015). Antiohos et al. (2006) pastebėjo, kad NK, gautas iš Graikijos „Hellenic Petroleum“ naftos perdirbimo gamyklos, įgyja didesnę pucolaninį aktyvumą papildomai išdegtas 650 °C temperatūroje. Po 3 ir 28 kietėjimo parų cemento skiedinio, kuriame buvo panaudota 10 % kalcinuoto NK, gniuždymo stipris buvo 8–18 % didesnis už bandinio stiprį, kuriame buvo naudotas nekalcinuotas NK, ir 7–11 % didesnis už bandinio stiprį be NK.

Literatūros apžvalga parodė, kad 10–20 % NK iš kai kurių naftos perdirbimo įmonių (Costa & Marques, 2012; Allahverdi et al., 2011) sumažina ankstyvąjį cemento medžiagų stiprį (Costa et al., 2014a), nors paprastai NK padidina tiek ankstyvąjį, tiek vėlyvąjį cemento pagrindu pagamintų medžiagų stiprį. Dauguma atliktų tyrimų (Costa & Marques, 2018; Zornoza et al., 2009b) parodė, kad šis pucolaninis priedas sumažina cemento pagrindu pagamintų medžiagų poringumą, todėl padidina jų gniuždymo stiprį. Taip pat cemento medžiagoje iki 30 % NK kaip dalinio cemento pakaitalo įmaišymas, padidina karbonizacijos greitį (Zornoza et al., 2009a; Costa et al., 2014b). Vertinant NK poveikį cemento hidratacijai, nustatyta (García de Lomas et al., 2007), kad didžiausias šilumos kiekis išsiskyrė mėginyje su 10 % NK, palyginti su mėginiais be NK ir su 35 % NK.

Velázquez et al. (2016) ištyrė kompleksinį NK ir lakiųjų pelenų (LP) poveikį cemento bandinių savybėms ir nustatė, kad cemento hidratacijos produktų CAH ir CASH kiekis padidėjo, padidinus NK kiekį iki 15 %, o lakiųjų pelenų – iki 30 %. Šis kompleksinis NK ir LP poveikis buvo pastebėtas ir gaminant pramoninius betono gaminius, kai betono, kuriame yra apie 16 % NK ir LP, technologiskumas ir ilgaamžiškumas yra panašus arba geresnis, palyginti su betonu, kurio rišamojoje medžiagoje yra tik 33,3 % LP (Hassan et al., 2019; Ferella et al., 2016).

1.2.2. Popieriaus gamybos atliekos ir jų poveikis cemento medžiagų savybėms

Pastaraisiais dešimtmečiais intensyviai analizuojami sudėtiniai cementai, kuriuose klinkeris iš dalies pakeistas kitomis medžiagomis (tiek natūraliais, tiek pramoniniais pucolanais ir kitais aktyviaisiais priedais). Šie cementai yra geresnių eksploatacinių savybių ir pasižymi geresniu technologiskumu, didesniu stipriu ir ilgaamžiškumu (McCarthy & Dyer, 2019; Costa, 2015; Siddique & Cachim, 2018). Be to, tokių cementų gamybos metu išskiria mažiau CO₂ dėl naudojamų antrinių žaliavų, kurios pakeičia dalį klinkerio (Cembureau, 2020; Scrivener et al., 2018). Tokio sudėtinio cemento naudojimas yra labai svarbus dėl klimato kaitos

prevencijos (Lehne & Preston, 2018) ir pereinant prie žiedinės ekonomikos (Cembureau, 2016). Šiuo metu visame pasaulyje didėja sudėtinio cemento naudojimo mastas, tačiau mokslinė tiriamoji veikla, kuria siekiama nustatyti alternatyvius cemento pakaitalus, yra svarbiausia, norint pasiekti Europos tvarumo politikoje nustatytus tikslus (European Commission, 2008, 2020).

Popieriaus gamybos atliekos susidaro skirtinguose technologinių procesų etapuose. Popieriaus gamyboje susidariusios kietosios atliekos ir dumblas yra skirstomi taip: 1) perdirbto popieriaus atliekos, kurias sudaro įvairios priemaišos: stiklas, smėlis, metalo gabaliukai, plastikas, klijavimo medžiagos ir kt.; 2) rašalo šalinimo atliekos, sudarytos iš trumpų plaušelių, rašalo dalelių, užpildų; 3) pirminis dumblas, sudarytas iš smulkių dalelių ir užpildo; 4) antrinis dumblas. Antrinis dumblas (PA) turi daug drėgmės (apie 50 %) ir susidaro iš organinės (apie 25 %) ir mineralinės (apie 25 %) dalies (Kairytė, 2017).

Popieriaus gamybos atliekos, o ypač antrinis dumblas (PA) yra pasaulinio lygio problema, pvz., tokių atliekų Europoje per metus susidaro apie 11 mln. tonų (Monte et al., 2009), o Korėjoje siekia 26 mln. tonų (Seok et al., 2018; Bui et al., 2019). Popieriaus gamyba pasaulyje vis labiau intensyvėja ir susidarantių atliekų kiekis didėja. Nustatyta, kad popieriaus gamybos atliekos priskiriamos nepavojingosioms atliekoms (Siqueira & Holanda, 2013; Simão et al., 2017; Malaikiene et al., 2018).

Kaip paminėta, popieriaus gamybos atliekų dumblas yra drėgna medžiaga (drėgnis gali svyruoti nuo 40 % iki 60 %, priklausomai nuo oro sąlygų, nes yra sandėliuojamos atviroje teritorijoje), kurios sudėtyje gali būti organinių (celiuliozės plaušeliai, organinis rišiklis) ir neorganinių medžiagų (kalcitas, kaolinitas, talakas, chloritas, žėrutis) (Koshikawa & Isogai, 2004; Frías et al., 2008; Banfill & Frías, 2007; Wajima & Rakovan, 2013; Hojamberdiev et al., 2008).

Šios atliekos poveikis cemento hidratacijai turėtų būti svarbus ir įdomus dėl to, jog literatūroje teigiama, kad polisacharidai (organika) lėtina cemento rišimąsi (Huang & Shen, 2014; Cao et al., 2016), o kalcitas gali greitinoti ir turėti poveikį naujadarų susidarymui (Kakali et al., 2000; De Weerd et al., 2011; El Elaoui & Benkaddour, 1997).

Dalinis cemento ir kalkių pakeitimas PA atliekomis yra plačiai nagrinėjama sritis (de Azevedo et al., 2018). Yra atliktų tyrimų, kuriuose mokslininkai naudojo popieriaus gamybos atliekas, gamindami betoną (Martínez-Lage et al., 2016), cementą (Buruberri et al., 2015), skiedinius (Seifi et al., 2019), lengvuosius cemento skiedinius (Ferrándiz-Maz et al., 2014), ekologiškų geopolimerinių skiedinių (Novais et al., 2018; Saeli et al., 2019), keramines medžiagas (Martínez et al., 2012) ir kt.

PA sudėtys skirtingose gamybos įmonėse skiriasi priklausomai nuo naudojamų žaliavų ir gamybos technologijos, tačiau visose PA yra gausus kalcio kiekis, nustatomi silicio, aliuminio, magnio, kalio ir kitų elementų kiekiai (Seifi et al.,

2019). Straipsniuose (Frias et al., 2015; Banfill & Frias, 2007; Ferreira et al., 2013; Vegas et al., 2009) parodyta, kad popieriaus gamybos atliekų, apdorotų 650–850 °C temperatūroje, cheminė sudėtis yra tokia: SiO₂ 13,9–30,2 %; Al₂O₃ 8,3–18 %; CaO 31,4–47,1 % ir MgO 0,5–4,0 %. Pagrindinis išdegtos PA sudėties oksidas išlieka CaO, kuris, reaguodamas su vandeniu, persiformuoja į portlanditą (Ca(OH)₂).

Dėl didelio (~50 %) CaO kiekio, kalcito mineralo ir gana vieno dalelių dydžio popieriaus gamybos dumblas yra perspektyvi antrinė žaliava statybų pramonėje, galinti pagerinti mechanines ir technologines statybinių medžiagų savybes (de Azevedo et al., 2019). Nustatyta, kad iki 10 % PA galima įmaišyti į cemento skiedinius, pasirenkamus išoriniam naudojimui (de Azevedo et al., 2018). Tačiau dėl PA sudėtyje esančių ~30 % organinių medžiagų sulėtėja cemento hidratacija, todėl mokslininkai dažniausiai tiria PA pelenus arba kitu būdu aktyvuotas PA. Autoriai (Wong et al., 2015; Spathi et al., 2015) aktyvavo PA maldami kartu su 4 % stearino rūgšties ir gavo hidrofobinius miltelius, kurių 12 % priedas betone iki minimumo sumažino betono pralaidumą vandeniui (Spathi et al., 2015). Nustatyta, kad pakeitus 10–20 % cemento kiekio minėtomis termiškai apdorotomis PA atliekomis, cemento bandinių gniuždymo stipris išlieka toks pats, tačiau sukietėjusio cemento skiedinio atsparumas šalčiui gerokai padidėja (Fernandez et al., 2010).

Literatūroje aprašomos skirtingose temperatūrose (500–900 °C) degtos PA savybės, jos struktūros ir mineraloginės sudėties pokyčiai ir aprašomas poveikis cemento medžiagų savybėms. Garcia et al. (2008) nustatė, kad PA įgyja geriausių pucolaninių savybių, ją išdegus 700 °C temperatūroje ir išlaikius šioje temperatūroje 2 h. Tada cemento mišiniuose pakeitus 10 % cemento šia atlieka, bandinio stipris netgi keliais procentais padidėja. Frias et al. (2008) rekomenduoja PA išdegti per 2 h 650 °C temperatūroje, o Frias et al. (2015) atlikta literatūros apžvalga šia tema parodė, kad mokslininkai siūlo popieriaus gamybos atlieką išdegti 700–800 °C temperatūroje, norint suteikti efektyvių pucolaninių savybių (Pera & Marrouz, 1998). Rodriguez et al. (2008) nustatė, kad tokioje temperatūroje apdorotos 10–20 % PA atliekos pagreitino cemento hidrataciją ir padidino egzotermijos temperatūrą. Nustatyta, kad 600 °C temperatūra yra per žema, nes iki galo neišdega organinė dalis. Iš išdegtos 700–800 °C temperatūroje popieriaus gamybos atliekos susiformavęs metakaolinas turi pucolaninių savybių, jis greitai reaguoja su portlanditu, todėl cemento greičiau susidaro CSH ir CASH fazės ir padidėja Ca/Si santykis (Fernández et al., 2010).

Galiausiai pateiktas mokslininkų (Ferreiro et al., 2013) tinkamiausias popieriaus atliekos aktyvavimo režimo intervalas yra 650–750 °C, išlaikant šiose temperatūrose nuo 2 h iki 5 h. Jang et al. (2015) nurodo, kad svarbus ir išdegtos PA ataušinimo būdas. Aušinant vandeniu, gaunami didesni kiekiai Ca(OH)₂, nei lėtai aušinant krosnyje ar ore natūraliomis sąlygomis išėmus iš krosnies.

Jang et al. straipsnyje (2018) analizuojamos PA, išdegtos skirtingose temperatūrose, savybės ir sudėtis bei nustatyta, kad, išdegus PA 900 °C temperatūroje, skyla kalcitas ir susidaro gelenitas bei randami anortito ir anatazo pėdsakai. Šių mineralų cheminis ir terminis stabilumas didesnis, lyginant su kalcitu ar kaolinitu, o tai gali turėti neigiamą įtaką pucolaniniam aktyvumui.

Garcia et al. (2008) moksliniame tyrime nustatė, kad cemento gamyboje galima naudoti degtą PA kaip aktyvų priedą, tada cemento cheminės, fizikinės ir mechaninės savybės atitinka Europos standarto 197-1 reikalavimus. 7 paras kiektėjusiuose bandiniuose buvo nustatytas apie 10 % didesnis gniuždymo stipris, kai 10 % PA buvo sumaišoma su cementu CEM I.

Kitame tyrime (Malaiskiene et al., 2018) nurodoma, kad tam tikrais atvejais pakanka PA išdžiovinti 75 °C temperatūroje, norint ją panaudoti cemento skiedinio gamyboje, sumažinti naudojamo cemento kiekį ir pagerinti skiedinio savybes. Cavdar et al. (2017) taip pat teigia, kad džiovinta PA sulėtina cemento hidrataciją. Darbe jie analizuoja išdžiovintų 105 °C temperatūroje PA poveikį medžio cemento kompozitų savybėms. Šiame darbe mokslininkai parodė, kad galima naudoti tik išdžiovintas popieriaus gamybos atliekas (iki 20 %), pridėjus jų į medžio cemento plokštes. Tačiau didesnis kiekis PA dėl jos sudėtyje esančios celiuliozės lėtina hidratacijos procesus, tad buvo pasiūlyta papildomai naudoti rišimosi greitiklį.

Buvo nustatytas (Chen & Lin, 2009) ir neigiamas PA poveikis lengvoms kalcio silikato plokščių savybėms dėl sumažėjusios vandens absorbcijos.

Pabrėžtina, kad PA gali būti naudojama ne tik kaip aktyvusis priedas, kaip užpildas, kai ji iš anksto apdorojama natrio hidroksidu. Skiediniai su taip modifikuota PA buvo geresnių mechaninių ir ilgaamžiškumo savybių. Tiriamų skiedinių gniuždymo stipris po 50 parų padidėjo iki 20 % (Adesanya et al., 2018).

Bui et al. (2019) nustatė, kad PA, naudojama kartu su perdirbtais užpildais betone, taip pat padidina betono gniuždymo stiprį ir pagerina atsparumą rūgščių ir sulfatų poveikiui. Svarbūs bandymo rezultatai, pateikti moksliniame tyrime (de Azevedo et al., 2020), rodo, kad PA į skiedinio mišinį galima dėti ir drėgnos būsenos, tačiau fizikinių ir mechaninių savybių rezultatai su degta PA yra kur kas geresni. Literatūroje (Mohammed et al., 2012; Chun & Naik, 2005) aprašyti tyrimų rezultatai rodo, kad nemodifikuotos popieriaus gamybos atliekos sumažina normaliojo betono gniuždymo stiprį. Tačiau Mohammed ir Fang (2011) pažymi, kad popieriaus gamybos atliekos sumažina betono stiprį ir ilgaamžiškumą, jei mišinyje naudojamos tik minėtos atliekos, o jeigu papildomai naudojami lakieji pelenai, pagerėja betono ilgaamžiškumo rodikliai.

1.2.3. Nanosilicio dioksido poveikis cemento medžiagų savybėms

Pucolaniniai priedai dažnai naudojami cemento medžiagų granulimetrinei sudėčiai pagerinti, dėl to sumažėja vandens poreikis normalaus tirštumo tešlai gauti. Be to, dėl reakcijos su cemento hidratacijos metu susidariusiu portlanditu, kai susidaro antrinės hidratacijos mažo bazingumo kalcio hidrosilikatai, pucolaniniai priedai turi teigiamą įtaką cementinių medžiagų mikrostruktūrai ir mechaninėms savybėms.

Nanosilicio dioksidas (NS) gali pagerinti cemento pagrindu pagamintų medžiagų eksploatacines savybes, sutrumpinti rišimosi laiką, padidinti hidratacijos šilumą, pagerinti reologines cemento mišinių savybes, padidinti stiprį, sumažinti poringumą ir pagerinti ilgaamžiškumą, atsparumą sulfatams, vandens absorbciją, atsparumą ugniai, užšaldymui ir atšildymui ir kt. (Sanchez et al., 2009; Jennings et al., 2008; El-Gamal et al., 2018; Quercia et al., 2014; NNI). Tačiau aukšta NS kaina riboja jo naudojimą statybų pramonėje (Sobolev et al., 2006; Chen & Lin, 2009). Moksliniais tyrimais nustatyta, kad optimalus NS kiekis cemento pagrindu gaminamoms medžiagoms yra 0,01–0,5 %, nors yra darbų, kuriuose siūloma naudoti didesnę – iki 6 % – kiekį (Potapov & Kashutin, 2015; Demjanenko et al., 2016; Papatzani, 2016; Khroustalev et al., 2015; Hou et al., 2013; Jo et al., 2007). Khroustalev et al. (2015) pasiūlė NS naudoti nedideliais kiekiais – 0,05–0,3 % – pagal cemento masę. Šie tyrimai patvirtino, kad, lyginant su paprastu cemento rišikliu, įmaišytas 0,05 % NS kiekis padidina gniuždymo stiprį 23 %, bandiniams kietėjus 7 paras, ir 2 % – 28 paras, o 0,3 % NS priedas padidina gniuždymo stiprį atitinkamai 14 % ir 5 %. Kopanica et al. (2016) nustatė, kad sukietėjusių cemento bandinių su 0,03 % NS ankstyvuoju kietėjimo periodu (po 2 parų) gniuždymo stipris padidėjo 10–20 %, po 28 parų – 16–24 %. Jo et al. (2007) ir Hou et al. (2013) savo darbuose parodė, kad, pridėdant 6 % NS, betono, kietėjusio 7 paras, gniuždymo stipris padidėjo 1,5 karto ir 1,4 karto, kietėjusio 28 paras. Li et al. (2004) ir Hou et al. (2013) nustatė, kad optimalus NS kiekis cemento mišiniuose yra 5 %, tada bandinių, kietėjusių 28 paras, gniuždymo stipris padidėja 17,5 %. Moslemi et al. (2013) nustatė, kad 5 % NS padidina atsparumą sulfatų poveikiui.

Literatūroje taip pat aprašomi cemento pagrindu pagamintų medžiagų, turinčių skirtingo dydžio NS dalelių, tyrimai. Darbe Haruehansapong et al. (2014) buvo išanalizuotas skirtingo dydžio NS poveikis cemento medžiagų gniuždymo stipriui. Cemento bandiniams su 40 nm NS būdingas didesnis gniuždymo stipris nei bandiniams, kuriuose panaudotos 12 nm ir 20 nm NS. Toks poveikis paaiškinamas dalelių aglomeracija ir neveiksminga dispersija. Qing et al. (2007) nustatė, kad NS efektyvumas labai priklauso nuo dalelių paviršiaus ploto dydžio. Buvo nustatyta, kad NS yra labai aktyvus pucolanas, kai jo paviršiaus plotas yra apie 200 m²/g (Hou et al., 2013; Sikora et al., 2015; Sobolev & Shah, 2008; Bittnar et al., 2009; Kong et al., 2012; Huang et al., 2020; Choolaei et al., 2012).

Sikora et al. (2015) tyrė NS, kurio dalelių dydis buvo 100–250 nm, poveikį skiedinių savybėms, kai juo buvo pakeista 1, 3 ir 5 % cemento dalis (pagal masę). Eksperimentiniai rezultatai parodė, kad, nepriklausomai nuo nanodalelių dydžio, didesnis NS kiekis sumažino skiedinių sklidumą (5 % 250 nm dydžio NS sumažino sklidumą 40 %, o 5 % 100 nm dydžio NS – 18 %), bet pagerino mechanines skiedinių savybes (gniuždymo stipris po 28 parų kietėjimo padidėjo apie 8 %, kai buvo naudojama 5 % 100 nm NS). Kiti mokslininkai (Lu et al., 2020; Madandoust et al., 2015; Singh et al., 2015a; Nazari & Riahi, 2011) teigė, kad NS tankina cemento medžiagų mikrostruktūrą, nes, vykstant pucolaninei reakcijai, sumažėja portlandito ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) kiekis, susidaro didesnis kalcio hidrosilikatų (CSH) kiekis, kuris užpildo poras ir pagerina cemento medžiagų mechanines savybes (gniuždymo stipris po 28 parų kietėjimo padidėjo apie 20 %, kai buvo naudojama 1,5 % 10–20 nm dydžio NS). Lu et al. (2020) taip pat ištyrė, kad 1,5 % NS įmaišymas į cemento mišinį sutankino cemento matricą, todėl gniuždymo stipris padidėjo 21,3 %. Kituose darbuose taip pat buvo pateikti rezultatai, kad iki 3,0 % cemento pakeitimas NS (dalelių dydis – 15 nm) (Rupasinghe et al., 2017; Rai & Tiwari, 2018; Gaitero et al., 2008) pagreitina CSH ir CASH susidarymą, susijusį su pradinio didesnio kiekio $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sunaudojimu pucolaninėje reakcijoje, taip padidėja atsparumas tekančio vandens poveikiui ir apie 30 % padidėja cemento pagrindu pagamintos medžiagos gniuždymo stipris. Šie hidratai (CSH ir CASH) veikia kaip hidratacijos centrai tarp likusių cemento dalelių (El-Gamal et al., 2017a). Be to, tyrimų išvados (Khaloo et al., 2016; Rong et al., 2020) parodė, kad NS, modifikuotas silanu, pagreitina cemento hidrataciją, labiau sutankina cemento matricą ir padidina gniuždymo stiprį, palyginus su nemodifikuotu NS. Įdėjus į cementinį rišiklį 0,75 % NS, kurio savitasis paviršiaus plotas yra 200 m²/g, po 7 parų gniuždymo stipris padidėjo apie 5 %, o po 90 dienų – 1 %.

NS sinergetinis poveikis su kitais pucolaniniais priedais yra mažai nagrinėjamas (Papatzani, 2016; Papatzani & Paine 2018, 2019; Papatzani et al., 2019; Hou et al., 2012, 2013; Kawashima et al., 2013), todėl reikalinga gilesnė analizė. Yra atlikta keletas tyrimų (Papatzani & Paine, 2018, 2019; Papatzani et al., 2019; Hou et al., 2012; Kawashima et al., 2013), analizuojančių lakiųjų pelenų ir NS poveikį cemento medžiagų savybėms. Nustatyta, kad bandiniuose su NS pucolaninė reakcija lemia greitesnį portlandito ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) sunaudojimą ankstyvajame amžiuje, susidarant tankiam CSH sluoksniui ant lakiųjų pelenų dalelių ir nesureagavusių cemento junginių. Šis sluoksnis trukdo lakiųjų pelenų pucolaninės reakcijos tęsimuisi, todėl po ilgesnio laiko bandinių su NS ir lakiaisiais pelenais gniuždymo stipris buvo panašus į kontrolinių bandinių be priedų stiprį. Dėl šios priežasties autoriai rekomendavo naudoti ne daugiau kaip 0,5 % NS (Papatzani et al., 2019).

Kaip minėta, dėl pucolaniškai aktyvaus NS priedo susidaro daugiau CSH, kuris pagerina mechanines betono savybes (Silvestre et al., 2016). Didelis NS pri-

valumas yra cemento hidratacijos pagreitinimas (Xu et al., 2016), dėl kurio betonas greičiau įgauna tinkamą ankstyvąjį stiprį (Hou et al., 2013). Mokslininkai nustatė, kad NS poveikis cemento matricos mikrostruktūrai pasireiškė mažesniu tuštumų tūriu ir sumažėjusiu vandens absorbcijos greičiu. SEM analizės tyrimai parodė, kad pucolaninis NS priedo poveikis cemento matricai priklauso nuo šio (Mohammed et al., 2012) priedo kiekio (Said et al., 2012). Per didelis NS kiekis gali labai sumažinti sistemos pH vertę, todėl betone gali nesusidaryti apsauginio pasyvaus sluoksnio aplink metalines fibras ar armatūrą. Dėl šių priežasčių bus palankesnės sąlygos vystytis armatūros korozijai. Taip pat, sumažinus pH, cemento akmenyje lieka dideli kiekiai nesusagavusio klinkerio, dėl to turi būti didinamas cemento kiekis betone.

Kalashnikov et al. (2014), siekiant pagerinti cemento medžiagų savybes, siūlo naudoti NS nedideliais kiekiais 0,01–0,005 % cemento masės.

Lyginant cemento mišinių su nano- ir mikrosilicio dioksido savybes (Subalakshmi et al., 2012; Zhimin et al., 2012) nustatyta, kad visų bandinių su NS stipris buvo didesnis nei bandinių, turinčių mikrosilicio dioksido. Autorių darbuose (L. G. Li et al., 2017a, 2017b, 2018) nustatytas mikrosilicio dioksido ir NS poveikis cemento medžiagų stipriui. Rezultatai rodo, kad NS naudingiausia naudoti kartu su mikrosiliciu. Nuosekliai naudojant NS cemento mišiniuose, ankstyvosiose stadijose gniuždymo stipris padidėja 10–20 %, po 28 dienų – 16–24 %, o pridedant plastiklių – iki 30 % (Koponica et al., 2016). Kiti autoriai (Potapov & Kashutin, 2015) teigia, kad naudojant 0,25 % NS be plastifikuojančių įmaišų bandinių gniuždymo stipris padidėjo: po 1–3 dienų iki 6 %, tačiau po 7 parų kietėjimo stiprio padidėjimas nebuvo nustatytas, o po 28 ir 90 parų cemento bandiniai prarado dalį stiprio. Pridėjus 0,1 % superplastiklio, po 3–7 kietėjimo parų betono gniuždymo stipris padidėjo 28–30 %, o po 28 parų – 10 %.

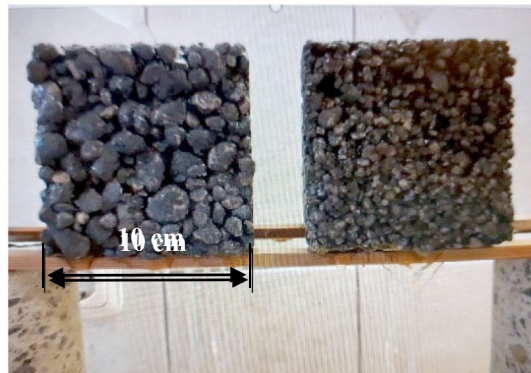
Apibendrinant galima teigti, kad NS pucolaninis aktyvumas yra didelis, tai skatina greitesnę CSH formavimąsi, dėl kurių cemento medžiagų struktūra yra tankesnė (Singh et al., 2015b). Dėl didelio paviršiaus ploto jie taip pat veikia kaip hidratacijos centrai, pagerėja cemento pagrindu pagamintų medžiagų eksploatacinės savybės, įskaitant jų ilgaamžiškumą (Papatzani, 2016).

1.3. Vandeniui laidaus betono ypatumai ir teorinės hipotezės formulavimas

1.3.1. Vandeniui laidaus betono ypatumai

Vandeniui laidaus betonas yra betono rūšis, kurios sudėtyje nenaudojamas smulkusis užpildas arba jo kiekis labai mažas (Kumar, 2015; Kevern et al., 2010). Stambiojo užpildo dalelių dydis dažniausiai svyruoja nuo 10 iki 20 mm (Venkata

et al., 2018). Kiti komponentai išlieka analogiškai, kaip ir esant normaliajam betonui, tačiau vandeniui laidaus betono poringumas yra 15–35 % (Amerikos betono institutas, 2011). Toks betonas per susisiekančias poras ir kapiliarus gali prafiltruoti 3–5 l vandens per minutę, o tipinis gniuždymo stipris būna 2,8–28 MPa (Elango et al., 2021; American Concrete Institute, 2010; Tennis et al., 2004) (1.4 pav.).



1.4 pav. Vandeniui laidaus betono bandinys (autorės nuotr.)

Fig. 1.4. Sample of pervious concrete (author's photo)

Vandens pratekėjimo greitis skiriasi priklausomai nuo užpildų dydžio ir mišinio tankio, bet jis paprastai svyruoja 504–4392 cm/h (Elango et al., 2021; American Concrete Institute, 2010). Tennis et al. (2004) teigia, kad paprastai sukiėtusio vandeniui laidaus betono atvirasis poringumas yra 15–25 %, o vandens laidumas yra 488–4379 cm/h. Siekiant išlaikyti pakankamą tuštumą kiekį, paprastai vandeniui laidžiam betonui naudojamų užpildų dydžiai būna 10/20 frakcijos (Rao et al., 2018; Cui et al., 2017), tačiau naudojami ir 5/10 frakcijos užpildai, kurie pagerina mechanines betono savybes (Obla, 2007). Schaefer ir Wang (2006) nustatė, kad su smulkesniu 9,5 mm dydžio užpildu vandeniui laidaus betonas buvo technologiškesnis nei su 19 mm dydžio užpildais. Yang ir Jiang (2003) ir Kevern et al. (2009) taip pat nustatė, kad naudojami mažesnio dydžio užpildai padidina gniuždymo stiprį ir sumažina laidumą vandeniui. Stambesnių užpildų naudojimas padidina vandens laidumą, tačiau pablogina garso sugerties savybes (Schokker, 2010; Bonicelli et al., 2016). Yu et al. (2019a) darbe buvo paruošti aštuonių kompozicijų vandeniui laidaus betono bandiniai su beveik vienodu poringumu, bet skirtingais užpildų dydžiais. Remiantis specialia vaizdo analizavimo technologija, buvo tiriama vandeniui laidaus betono 2D/3D porų struktūra, taip pat poringumo efektyvumas vandens laidumui. Šio tyrimo metu buvo nustatyta, kad vandeniui laidaus betono bandinių su beveik vienodu poringumu laidumas vandeniui yra skirtingas. Užpildui stambėjant, laidumas vandeniui labai padidėja. Be to, didėjant

poringumui, vandens laidumas staigiai didėja, bet, kai porų tūris viršija 500 mm^3 , didėja lėčiau. Nustatyta, kad laidumas vandeniui teigiamai koreliuoja su bendru porų tūrio ir viso porų paviršiaus ploto santykiu. Vandeniui tekant per poras didesniu porų tūrio ir bendro porų paviršiaus ploto santykiu, vanduo patiria mažesnę trintį į porų sienelės ir pagerėja laidumas. Nepriklausomai nuo užpildų dalelių dydžio, vandeniui laidžiamame betone visada bus nemažai smulkių porų ($<2 \text{ mm}$) (Yu et al., 2019a).

Dažniausiai vandeniui laidaus betono porų dydis svyruoja nuo 2 iki 8 mm, taip pat yra daug susisiekiančių kapiliarų, per kuriuos lengvai prateka vanduo (Malaikiene et al., 2020). Dėl didelio tuštumų kiekio vandeniui laidus betonas yra gana lengvas (tankis – nuo 1600 kg/m^3 iki 1900 kg/m^3) ir mažesnio gniuždymo stiprio, o tai gali apsunkinti jo naudojimą (Obla, 2007).

Vandeniui laidus betonas dažniausiai naudojamas vietovėse, kuriose eismo intensyvumas ir apkrova yra riboti (pėsčiųjų, dviračių takams, automobilių stovėjimo aikštelėms), grindiniams zoologijos sodo teritorijose, tiltų pylimams ir saulės energijos kaupimo sistemoms įrengti, potvynio vandeniui kontroliuoti ir kt. Dash ir Kar (2018), Schokker (2010) teigia, kad akytoji betoninė danga tampa populiari visame pasaulyje kaip efektyvi lietaus nuotekų valymo sistema. Vandeniui laidaus betono privalumas dar ir tas, kad jo porose gali būti kaupiama šiluma, taip reguliuojant dangos paviršiaus temperatūrą bei drėgmę ir pašalinant karštų plotų reiškinį miestuose (Wani & Rashid, 2018; Golden et al., 2006). Kadangi vandeniui laidus betonas yra lengvesnis, jam gaminti suvartojama mažiau energijos (Chandrapa & Biligiri, 2016; Chen et al., 2019). Taip pat vandeniui laidaus betono savybės leidžia jį naudoti kaip garsą sugeriančią medžiagą ar dangą (Kim & Lee 2010a, 2010b; Luo et al., 2014; Lee et al., 2014; Mullaney & Lucke, 2014; Jang et al., 2015; Kim et al., 2015; Barnhouse & Srubar, 2016).

Pagrindiniai triukšmo barjerų konstrukcijų projektavimo parametrai yra garso izoliacija ir garso sugertis garsą izoliuojančiame dažnių intervale nuo 100 iki 5000 Hz (Bubenik & Zach, 2019). Nors vandeniui laidus betonas turi daug teigiamų savybių: mažina triukšmą, papildo požeminio vandens atsargas, sumažina miesto šilumos salų efektą – jis naudojamas ribotai dėl mažo gniuždymo stiprio, ilgaamžiškumo ir nepakankamo reglamentavimo (Akkaya & Çağatay, 2021). Ilgaamžiškumas ypač sumažėja, kai tirpūs cemento komponentai išplaunami tekančio vandens. Labiausiai tirpus vandenyje yra cemento hidratacijos produktas – portlanditas ($\text{Ca}(\text{OH})_2$). Išplovus iš cemento akmenis 33 % CaO , cemento akmuo visiškai suyra (Skripiūnas, 2006).

Vandeniui laidaus betono mišinys yra standesnis nei tradicinio betono. Slankumas siekia nuo 10 mm iki 50 mm (Obla, 2007).

Vandeniui laidaus betono stiprį galima padidinti stiprinant cemento matricą, t. y. naudojant pucolaninius priedus, taip pat pridedant mikroužpildų. Nustatyta, kad portlandito ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) kristalai, augdami cemento matricoje, gali suformuoti

mikroplyšius, dėl kurių cemento matricos stiprumas mažėja. Paprastai betonuose portlanditas ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) linkęs pasiskirstyti cemento matricos ir panaudotų užpildų sąlyčio zonoje, o sumažinti portlandito ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) kristalų kiekį rekomenduojama naudojant aktyviuosius mineralinius priedus (Slamečka & Škvára, 2002).

Tačiau, dažniausiai padidinus stiprį, sumažėja betono vandens laidumas (Schaefer & Wang, 2006). Mokslininkai (Agar-Ozbek et al., 2013; Wang et al., 2006) nustatė, kad didesnis vandeniui laidaus betono gniuždymo stipris gaunamas naudojant ne vienos frakcijos, o skirtingų dydžių stambiuosius užpildus, nes vandeniui laidaus betono stipris priklauso nuo porų dydžio ir jų kiekio, kurių sumažėja naudojant skirtingo dydžio užpildus (Yu et al., 2019b). Siekiant padidinti betono stiprį ir ilgaamžiškumą, gali būti naudojami įvairūs nanodydžio komponentai: NS (Adil et al., 2020; Zhong & Wille, 2015; Fu et al., 2014; Lian et al., 2011), lakieji pelenai (Chen et al., 2013), maltų granuliuotų aukštakrosnių šlakas (Ramkrishnan et al., 2018), įvairių tipų polimerinės fibros (Bonicelli et al., 2016; Wang et al., 2006; Chen et al., 2013), mikroužpildai (Zaetang et al., 2017). NS dėl didelio paviršiaus ploto ir didelio pucolaninio aktyvumo padidina reakcijos su kalcio hidroksidu greitį, padidina CSH kiekį (Sanchez & Sobolev, 2010; Zahedi et al., 2015) ir tuo pačiu metu išskiria ankstyvąjį gniuždymo stiprį (Zhang & Islam, 2012; Kong et al., 2012; Zapata et al., 2013). Tačiau dėl struktūrinių skirtumų tarp įprasto ir vandeniui laidaus betono vandeniui laidaus betono stipris ne visada smarkiai padidėja (Agar-Ozbek et al., 2013; Ramkrishnan et al., 2018).

Jin et al. (2010) nustatė, kad vandeniui laidaus betono, kurio sudėtyje panaudota 32 % lakiųjų pelenų, poringumas yra 15,8 %, gniuždymo stipris yra 13,8 MPa, o laidumas vandeniui – 756 cm/h. Ravindrarajah ir Yukari (2010) atliko tyrimus, kurių metu vandeniui laidaus betono mišinyje 20 % ir 50 % cemento buvo pakeista lakiaisiais pelenais, ir nustatė, kad tokio betono laidumas vandeniui atitinkamai yra 432 cm/h ir 576 cm/h, o gniuždymo stipris 7–9 MPa ir 3–6 MPa. Kim ir Park (2016) darbe analizuotos vandeniui laidaus betono savybės su 60 % aukštakrosnių šlako ir tokio vandeniui laidaus betono poringumas gautas 26 %, gniuždymo stipris – 13 MPa, o masės nuostoliai po 100 užšaldymo ir atšildymo ciklų buvo mažesni nei 20 %. Dash ir Kar (2018) sukurtas vandeniui laidaus betonas su lakiaisiais pelenais, kurio gniuždymo stipris po 28 parų kietėjimo yra 7,2–15,7 MPa, laidumas vandeniui – 3380–5785 cm/h, o poringumas – 27,6–34,1 %.

Siekiant pagaminti aplinkai draugišką vandeniui laidų betoną, bandoma panaudoti perdirbtus betono užpildus iš pastatų griuvėsių. Toghrli et al. (2020) darbe analizuotas vandeniui laidaus betonas su 25 %, 50 %, 75 % ir 100 % (pagal masę) perdirbtų betono užpildų, o dalis cemento pakeista 10 % NS. Laidumas vandeniui padidėjo 25 %, panaudojus 100 % perdirbtų betono užpildų. Bittencourt et al. (2021) nustatė, kad vandeniui laidaus betono, pagaminto su 20 % perdirbto asfalto užpildu, gniuždymo stipris yra 11 MPa, o laidumas vandeniui – 1044 cm/h. Tokių savybių vandeniui laidaus betonas gali būti naudojamas lengvojo transporto

eismo dangoms ir nėra tinkamas sunkiojo transporto dangoms (Rahangdale et al., 2017).

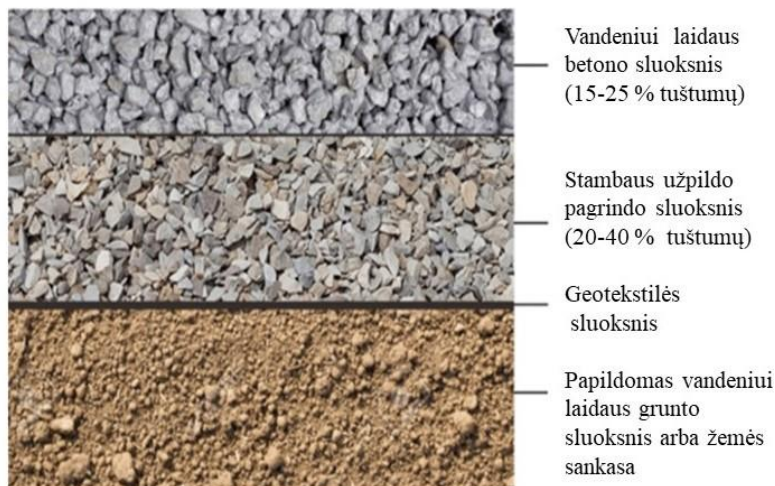
Svarbus vandeniui laidaus betono gniuždymo stipriui ir struktūrai rišiklio kiekis mišinyje. Per didelis rišiklio kiekis gali užpildyti tuštumas ir sumažinti poringumą, o dėl nepakankamo rišiklio kiekio sumažėja rišiklio dangos sluoksnius aplink užpildą ir sumažėja gniuždymo stipris. Optimalus cemento medžiagų kiekis labai priklauso nuo užpildų dydžio ir granulometrijos (Nelson & Phillips, 1994; American Concrete Institute, 2010). Tyrimai (Onstenk et al., 1993) parodė, kad 0,26–0,45 V/K užtikrina tinkamą užpildo padengimą rišikliu ir rišiklio stabilumą. Vandeniui laidaus betono užpildo ir rišiklio santykis svyruoja tarp 4:1 ir 6:1 (Chandrappa & Biligiri, 2016). Kai sumažėja užpildo ir rišiklio santykis, stipris padidėja ir atvirkščiai (Zhong & Wille, 2015; Bhutta et al., 2012). Wani ir Rashid (2018) darbe buvo tirtos trys betono bandinių partijos, pagamintos iš įvairaus dydžio užpildų, kai užpildo ir cemento santykis buvo 6:1, 8:1 ir 10:1, nenaudojant smulkiojo užpildo ir nustatyta, kad mišiniai su didesniu užpildų ir cemento santykiu 8:1 ir 10:1 yra tinkami dangai, kuriai nereikalingas didelis gniuždymo stipris, bet svarbus didelis vandens laidumas. Wang et al. (2019) darbe nustatyta, kad to paties užpildo ir cemento santykio (6:1, 8:1 ir 10:1) betono gniuždymo stipris buvo 39 %, 29 % ir 26 % (American Concrete Institute, 2010) nustatytos maksimalios vertės – 28 MPa, kai užpildų dydis yra 3/8.

Atlikti tyrimai su mažu užpildo ir rišiklio santykiu – 2,50, 2,48, 2,58 – parodė, kad yra sumažinamas betono poringumas, o stipris ne visada padidėja (Zhong & Wille, 2015; Chen et al., 2013; Bhutta et al., 2012; Wang et al., 2019). Be to, jei rišiklis yra takus, vandeniui laidas betonas gali prarasti savo efektyvumą, nes rišiklis koncentruosis bandinio apačioje (Chindaprasirt et al., 2008). Wang et al. (2006) straipsnyje rekomenduotinas V/C santykis yra nuo 0,27 iki 0,34. Sahdeo et al. (2020) tyrė V/C santykio, kuris buvo 0,30, 0,35 ir 0,38, ir užpildo dydžio poveikį vandeniui laidaus betono savybėms. Nustatyta, kad, mišiniuose naudojant 30 % 10 mm ir 70 % 4,75 mm dydžio užpildus, gaunamas tinkamas grindinio dangoms vandeniui laidaus betono poringumas nuo 24 iki 26 %, tankis nuo 1923 kg/m³ iki 1985 kg/m³, o gniuždymo stipris – 13,4–17,5 MPa po 28 parų kietėjimo. Didinant V/C gniuždymo stipris mažėjo, rišiklis nusėdavo bandinių apačioje, neleisdamas prabėgti vandeniui. Subramani et al. (2018) nustatė, kad mažesnis V/C padidina betono gniuždymo stiprį, tačiau per mažas vandens kiekis gali sukelti betono paviršiaus irimą.

Dar vienas svarbus veiksnys, lemiantis vandeniui laidaus betono savybes, yra tankinimo būdas ir jo parametrai (Deo & Neithalath, 2011). Anot Ibrahim et al. (2014), tankinimo tikslas – stiprinti ryšį tarp užpildų ir rišiklio, tačiau per intensyvus tankinimas gali sukelti porų struktūros suardymą ir sumažinti poringumą,

sykiu laidumą vandeniui (Shaefer & Wang, 2006). Betono ilgaamžiškumas – vienas svarbiausių aspektų, projektuojant naujas konstrukcijas ir vertinant esamų konstrukcijų būklę (Sah et al., 2018; Shakrani et al., 2017; Shruthi et al., 2014).

Vandeniui laidžiam betonui įrengti labai svarbi visa konstrukcija (1.5 pav.), nes, parinkus netinkamą pagrindą, jis neatliks savo funkcijos ir gali smarkiai sumažėti jo eksploatavimo trukmė.



1.5 pav. Tipinė vandeniui laidžių betonų dangos konstrukcija
(Hao et al., 2019)

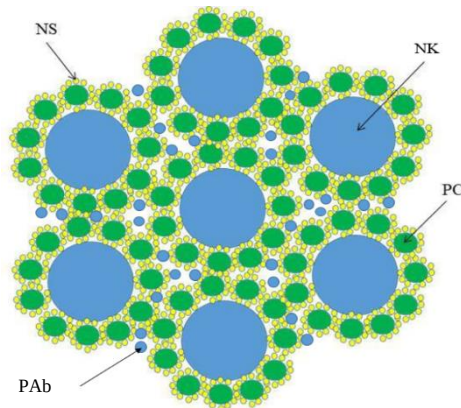
Fig. 1.5. Typical construction of water-pervious concrete
(Hao et al., 2019)

Pagrindinė vandeniui laidžios betoninės dangos sistema sudaryta iš viršutinio vandeniui laidaus betono sluoksnio, vidurinio – sutankinto žvirgždo skaldos sluoksnio ir pagrindo – esamo grunto sluoksnio. Pagrindas dažnai atskiriamas geotekstilės sluoksniu, kaip parodyta 1.5 pav. Lietaus vanduo prasiskverbia pro tuštymėtą vandeniui laidaus betono sluoksnį ir filtruojamas per pirmąjį žvyro sluoksnį, o tada palaipsniui įsiskverbia į požeminį gruntą. Veiksniai, lemiantys projekcinį vandeniui laidaus betono storį, charakterizuojami norimu vandens laidumu ir mechaninėmis savybėmis. Jeigu yra poreikis apsaugoti gruntinius vandenius nuo galimo teršalų patekimo, vandeniui laidaus betono dangos turi būti tiesiamos su nepralaidžia membrana ir vėliau vanduo turi būti išleidžiamas tinkamai nudrenuojant (Wilson et al., 2004).

1.3.2. Teorinės hipotezės dėl naftos krekinge naudoto katalizatoriaus, popieriaus gamybos atliekos ir nanosilicio dioksido kompleksinio poveikio cementiniam rišikliui formulavimas

Atlikus literatūros analizę, nustatyta, kad NS veikia kaip pucolaninis priedas ir kaip hidratacijos centrai. NS cemento medžiagose dažniausiai naudojama nuo 0,5 iki 5 %, skaičiuojant pagal cemento masę. NK cemento medžiagose veikia kaip pucolaninis priedas. Dažniausiai cemento medžiagose NK naudojama nuo 5 iki 30 %, pakeičiant cementą pagal masę. PA, priklausomai nuo paruošimo būdo, gali veikti kaip mikroužpildas (PA_d) arba aktyvusis priedas (PA_b). Geriausios cemento medžiagų savybės gautos išdegus popieriaus atlieką 700 °C temperatūroje, kai pašalinama visa organinė dalis, pasižyminti cemento hidrataciją lėtinančiomis savybėmis.

Iš aprašytų literatūros rezultatų galima daryti teorinę prielaidą, kad kompleksinis šių priedų naudojimas pagreitins cemento hidrataciją, sutankins rišiklio cemento pagrindu struktūrą, sumažins portlandito ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) kiekį (1.6 pav.) ir padidins rišiklio gniuždymo stiprį. Tokia prielaida padaryta todėl, kad visi parinkti priedai yra skirtingo dydžio, PAB gali užpildyti tarpus tarp NK dalelių ir papildyti sistemą CaO kiekiu, kuris gali būti reikalingas susidarantiems CSH kiekiui padidinti. Taip pat visų priedų savitasis paviršiaus plotas yra itin didelis, o NS dar gali papildomai veikti kaip hidratacijos centrai.



1.6 pav. Dalelių išsidėstymo modelis: NK – panaudoto naftos krekinge katalizatoriaus dalelės; NS – nanosilicio dioksido dalelės; PC – portlandcemenčio dalelės; PAB – degtos popieriaus atliekos dalelės

Fig. 1.6. Particle distribution model: NK — spent petroleum cracked catalyst particles, NS — nano SiO_2 particles, PC — portland cement particles; PAB — burnt paper waste particles

1.4. Pirmojo skyriaus išvados ir disertacijos darbo uždavinių formulavimas

1. Iš literatūros analizės nustatyta, kad popieriaus gamybos metu susidaro kelių rūšių atliekos, didžiausias kiekis susidaro antrinio dumblo, kuris dažniausiai sandėliuojamas įmonės teritorijoje. Tinkamai paruošta ši atlieka naudotina cemento medžiagų gamyboje, tačiau reikia atsižvelgti į tai, kad tokią atlieką sudaro apie 30 % celiuliozės, kuri pagal literatūros duomenis smarkiai sulėtina cemento hidrataciją. Taip pat kiekvienoje įmonėje susidariusių tokių atliekų cheminė ir mineralinė sudėtis skiriasi.
2. Iš literatūros analizės nustatyta, kad, norint gauti didžiausio aktyvumo PAb, popieriaus gamybos atlieką rekomenduojama išdegti 700 °C temperatūroje, išlaikant joje 2–5 h. 600 °C temperatūra dar yra per žema, nes ne iki galo pašalina organinė dalis. Išdegus bandinius 900 °C temperatūroje, skyla kalцитas ir susidaro gelenitas ir identifikuojami nedideli kiekiai anortito. Šie mineralai pasižymi didesniu cheminiu ir terminiu stabilumu, lyginant su kalcitu ar kaolinitu, o tai gali turėti neigiamą įtaką pucolaniniam aktyvumui.
3. Nustatyta, kad panaudotas katalizatorius iš naftos krekingo (NK) pasižymi dideliu pucolaniniu aktyvumu, kuris priklauso nuo dalelių dydžio, ir yra potencialus cemento medžiagų gamybos priedas. Naudotas 10–30 % NK kiekis gali padidinti cemento medžiagų gniuždymo stiprį, tankį ir atsparumą šaldymo ir atšildymo ciklams. Taip pat dėl dalelių sferinės formos NK galėtų perimti dalį įtempių, veikiant cemento medžiaga įvairiomis (lenkimo, gniuždymo ir kt.) apkrovomis.
4. NS veikia kaip ypač efektyvus pucolaninis priedas ir kaip cemento hidratacijos centrai. NS pasižymi daugeliu teigiamų savybių: pagreiktina hidrataciją, sutankina cemento medžiagos struktūrą, padidina gniuždymo stiprį, padidina atsparumą cheminiam poveikiui ir kt. Mokslininkų naudoti NS kiekiai yra labai skirtingi (0,005–12 %), taip pat skirtingas yra dalelių dydis, nuo kurio itin priklauso NS efektyvumas. Dėl didelės NS kainos jos naudojimas statybinių medžiagų pramonėje yra ribotas, tačiau, siekiant efektyviai panaudoti NS cemento medžiagų pramonėje, svarbu nustatyti mažiausią NS kiekį, kurio poveikis cemento medžiagų savybėms būtų ekonomiškai naudingas.
5. Nustatyta, kad vandeniui laidus betonas turi daug teigiamų savybių dėl universalaus naudojimo: sumažina didelių vandens sankaupų susidarymą, slopina triukšmą, papildo požeminio vandens atsargas, gali būti

naudojamas žaliems fasadams įrengti ir kt., tačiau jo naudojimas ribotas dėl mažo gniuždymo stiprio ir ilgaamžiškumo, kuris ypač sumažėja dėl portlandito (Ca(OH)_2) išsiplovimo, veikiant betoną vandens srove. Išsiplovus 33 % CaO iš cemento akmenų, betonas suyra. Veiksniai, turintys didžiausią poveikį vandeniui laidaus betono savybėms, yra užpildo dydis, jo santykis su rišikliu, vandens ir cemento santykis, tankinimo būdas, aktyviųjų priedų naudojimas. Vandeniui laidaus betono stiprį ir ilgaamžiškumą galima padidinti stiprinant cemento matricą, t. y. naudojant pucolaninius priedus, pridedant mikroužpildų, naudojant mažesnio dydžio stambiuosius užpildus. Tačiau, padidinus stiprį, sumažėja betono vandens laidumas ir betonas nebeatlieka savo funkcijos.

6. Popieriaus gamybos metu susidarančių atliekų, panaudoto katalizatoriaus iš naftos krekingo ir nanosilicio dioksido priedų poveikis cemento medžiagų savybėms mokslininkų yra nagrinėjamas, tačiau nebuvo rasta mokslinės literatūros, kurioje būtų analizuojamos cemento medžiagų savybės, kai vienu metu naudojami visi trys priedai ir tiriama jų kompleksinis poveikis, kas pagal iškeltą teorinę hipotezę leistų itin pagerinti rišiklio savybes. Svarbu modifikuoti cementinį rišiklį, kuris padidintų vandeniui laidaus betono eksploataavimo trukmę ir padėtų išspręsti šio betono naudojimo problemas.

Atlikus literatūros analizę nustatyta, kad dar yra neišspręstų klausimų siekiant sukurti kompleksinį rišiklį su pramonės atliekomis vandeniui laidžiam betonui, kuris pagerintų jo savybes ir ilgaamžiškumą, todėl reikia spręsti tokius uždavinius:

1. Nustatyti ir įvertinti pramonės atliekų (naftos krekinge naudoto aliumosilikatinio katalizatoriaus ir išdegtos popieriaus gamybos metu susidariusios atliekos kalcito pagrindu) aktyvumo indeksą ir pucolaninį aktyvumą.
2. Įvertinti, kokį poveikį cemento hidratacijai ir rišiklio fizikinėms bei mechaninėms savybėms turi skirtingai paruoštos popieriaus gamybos metu susidarančios atliekos.
3. Nustatyti cementinio rišiklio hidratacijos ir fizikinių bei mechaninių savybių pokytį, modifikuojant rišiklį naftos krekinge naudotu katalizatoriumi ir nanosilicio dioksidu.
4. Ištirti kompleksinį naftos krekinge naudoto katalizatoriaus, popieriaus gamybos atliekos ir nanosilicio dioksido poveikį cementinio rišiklio hidratacijai ir savybėms.

5. Sukurti metodą, kuriuo galima įvertinti portlandito ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) išsiplovimą iš vandeniui laidaus betono.
6. Nustatyti kompleksinio rišiklio ir vandeniui laidaus betono sudėtį pagal fizikines ir mechanines savybes bei portlandito ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) išsiplovimą.

Cementiniam rišikliui modifikuoti ir vandeniui laidžiam betonui tirti naudotos medžiagos ir tyrimo metodai

Skyriuje aprašomos cementiniam rišikliui modifikuoti ir vandeniui laidžiam betonui tirti naudotos medžiagos, jų savybės, cementinio rišiklio ir vandeniui laidaus betono sudėtys bei taikyti tyrimo metodai. Taip pat aprašytas sukurtas tyrimo metodas portlandito išsiplovimui įvertinti.

Skyriaus tematika paskelbtos penkios publikacijos (Banevičienė et al., 2018, 2019, 2021, 2022; Malaikiene et al., 2021).

2.1. Tyrimams naudotos medžiagos

2.1.1. Cemento savybės

Kaip pagrindinė rišamoji medžiaga tyrimuose buvo naudotas cementas CEM I 42,5 R, pagamintas Švedijos įmonėje „Heidelberg Cement“. Cemento

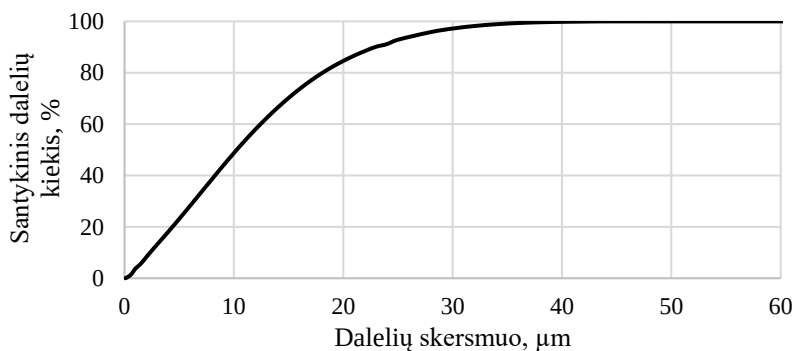
cheminė sudėtis pateikta 2.1 lentelėje. Cemento mineralinė sudėtis tokia: C_3S – 56,6 %, C_2S – 16,7 %, C_3A – 9,0 %, C_4AF – 10,6 % ir 7,1 % kitų medžiagų.

2.1 lentelė. Cemento cheminė sudėtis (masė, %)

Table 2.1. Cement's chemical composition (mass, %)

Pavadinimas	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃	Cl	Kaitmenys
Kiekis, %	63,2	20,4	4,0	3,6	2,4	0,9	0,2	3,1	0,05	2,15

Granulimetrinės cemento sudėties tyrimai (2.1 pav.) parodė, kad dalelės pagal dydį ra pasiskirsčiusios taip: apie 50 % portlandcemenčio dalelių yra iki 10 μm dydžio, apie 35 % dalelių –10–20 μm , likusios 15 % – dalelės, didesnės kaip 20 μm ir mažesnės nei 35 μm .



2.1 pav. Cemento dalelių dydžio pasiskirstymas

Fig. 2.1. Particle size distribution of cement

Cemento fizikinės ir mechaninės savybės yra tokios: savitasis tankis – 3,1 g/cm³, rišimosi pradžia – 180 min, gniuždymo stipris po 28 dienų – 55 MPa.

2.1.2. Popieriaus gamybos atliekos savybės

Popieriaus gamybos atlieka (antrinis dumblas) (PA) buvo gauta iš AB „Grigeo“ (Lietuva). PA buvo džiovinama 48 valandas 75 °C temperatūroje laboratorinėje džiovykloje „SNOL“, paskui sutrupinta žiauniniu trupintuvu ir persijota per 0,5 mm sietą (PAd). PAd (<0,5 mm) piltinis tankis – 0,42 g/cm³. Savitasis paviršius 136 m²/kg.

Taip paruoštos PAd cheminė sudėtis, nustatyta su rentgeno fluorescenciniu spektrometru, pateikta 2.2 lentelėje.

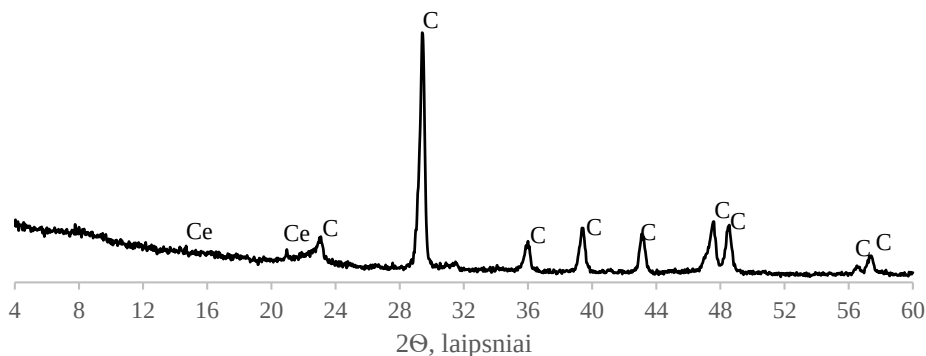
2.2 lentelė. PAd cheminė sudėtis (masė, %)

Table 2.2. Chemical composition of PAd (mass, %)

Oksidas	Kiekis, %
C_O (org)	34,08
CaO	58,21
SiO ₂	3,48
Al ₂ O ₃	2,36
Fe ₂ O ₃	0,52
MgO	0,64
TiO ₂	0,10
SO ₃	0,18
Cl	0,06
Na ₂ O	0,09
Kiti	0,28

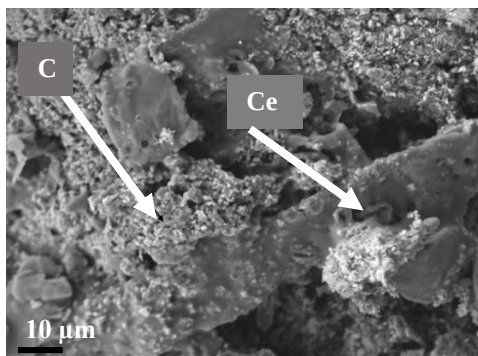
PAd difraktogramoje (2.2 pav.) identifikuoti du pagrindiniai ją sudarantys mineralai: kalcitas ir celiuliozė.

Iš SEM nuotraukos (2.3 pav.) matyti, kad PAd atliekoje yra daug atvirų įvairaus dydžio porų (iki 10–15 μm) ir kapiliarų, per kuriuos įgeriamas vanduo. Celiuliozė matoma panašios į fibras formos, kurios yra iki 100 μm ilgio ir 20 μm pločio. Kalcito dalelės yra netaisyklingos formos, prilipusios prie didesnių dalelių ir celiuliozės pluošto.



2.2 pav. PAd difraktograma: C – kalcitas; Ce – celiuliozė

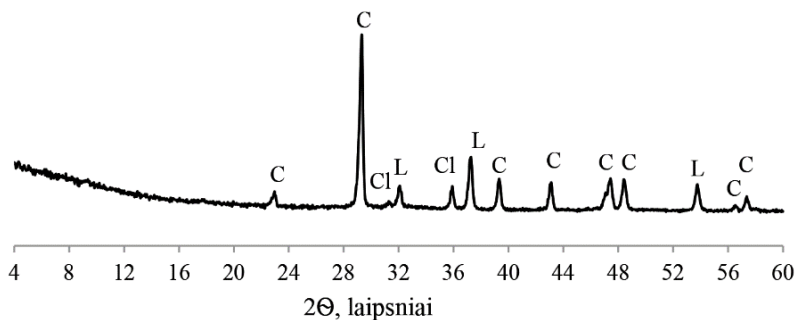
Fig. 2.2. Diffractogram of PAd: C – calcite; Ce – cellulose



2.3 pav. PAD atliekos mikrostruktūra (didinimas $\times 1000$)

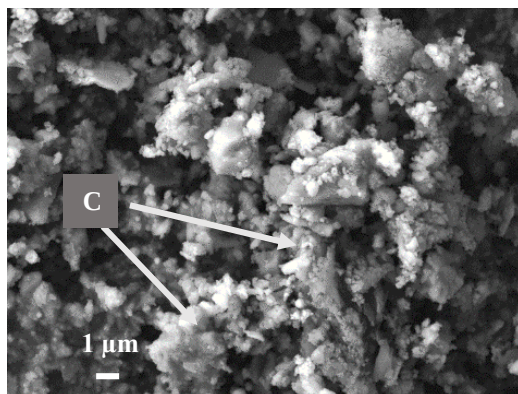
Fig. 2.3. Microstructure of PAD (magnification $\times 1000$)

Cementinio rišiklio tyrimuose buvo naudota PAD, džiovinta $75\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūroje 48 h, ir PAb, išdegta $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūroje 2 h. Buvo atlikta keletas tyrimų ir su $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūroje išdegta popieriaus gamybos atlieka, tačiau aukštesnėje temperatūroje išdegtos atliekos paviršiaus plotas sumažėjo, kartu sumažėjo jos efektyvumas (pagrindiniai rezultatai pateikiami Banevičienė et al., 2019 publikacijoje), be to, taip paruošti popieriaus gamybos atlieką reikalingas gerokai didesnis energijos kiekis. PAb buvo sutrinta trintuvu ir sijojama per $0,125\text{ mm}$ sietą. Lyginant su PAD, sietas parinktas smulkesnis, nes išdegus PAD, gauta kur kas smulkesnė medžiaga. Į bandinius PAb buvo pridėta sausų miltelių pavidalu. PAb RSD difraktograma pateikta 2.4 pav., o jos mikrostruktūros vaizdas – 2.5 pav. Iš RSD difraktogramos matyti, kad identifikuoti tokie mineralai, kaip kalcitas, chloritas ir CaO, o iš mikrostruktūros (2.5 pav.) matyti, kad PAb yra daugiausia aglomeruotų kalcito dalelių mišinys. Pagrindinis skirtumas tarp PAD ir PAb yra tas, kad PAb jau yra CaO ir neidentifikuota organinė dalis.



2.4 pav. PAb difraktograma: C – kalcitas; Cl – chloritas; L – CaO

Fig. 2.4. Diffractogram of PAD: C – calcite; Cl – chlorite; L – CaO



2.5 pav. PAb mikrostruktūra (didinimas $\times 5000$)

Fig. 2.5. Microstructure of PAb (magnification $\times 5000$)

PAb dalelių tankis, nustatytas pagal EN 993-2 standartą, yra $2,5 \text{ g/cm}^3$. PAb vandens poreikis, nustatytas pagal EN 450-1, yra 130 %. Savitasis paviršius – $949 \text{ m}^2/\text{kg}$.

PAb cheminė sudėtis pateikta 2.3 lentelėje. Didžiausią dalį – 88 % – PAb sudaro CaO.

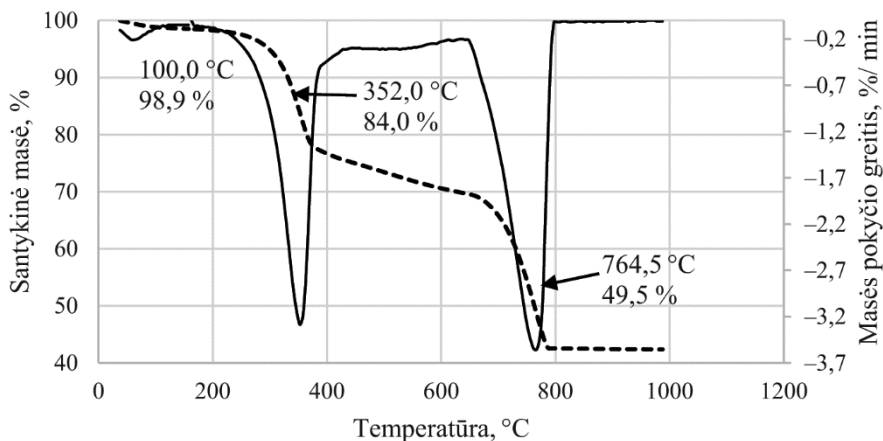
2.3 lentelė. PAb cheminė sudėtis (pagal masę, %)

Table 2.3. Chemical composition of PAb (mass, %)

Oksidas	Kiekis, %
CaO	88,0
SiO ₂	5,05
Al ₂ O ₃	3,83
Fe ₂ O ₃	0,60
MgO	1,23
TiO ₂	0,14
SO ₃	0,42
Cl	0,06
Na ₂ O	0,21
Kiti	0,46

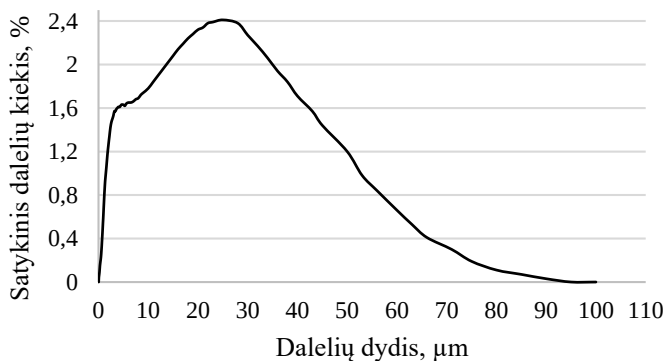
PA termogravimetrinė kreivė (2.6 pav.) parodė du pagrindinius efektus, atsi-randančius degant iki $1000 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ temperatūros. $\sim 352 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje skyla celiuliozė ir bandinys praranda 16 % savo masės. $\sim 765 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje kalcio

karbonatas skyla į CaO ir CO₂. Nustatyta, kad išdegta PAb prarado apytiksliai 50 % savo masės degant ją iki 760 °C temperatūros.



2.6 pav. PAb TG ir DTG kreivės
Fig. 2.6. TG and DTG curves of PAb

Dalelių dydžio pasiskirstymas pateiktas 2.7 pav. Iš rezultatų nustatyta, kad vidutinis PAb dalelių dydis yra 14 μm .



2.7 pav. PAb dalelių dydžio pasiskirstymas
Fig. 2.7. Particle size distribution of PAb

2.1.3. Naftos krekinge naudoto katalizatoriaus savybės

Naftos krekinge naudotas aliumosilikatinis katalizatorius (NK) buvo paimtas iš AB „Orlen Lietuva“. 2.4 lentelėje pateikta NK cheminė sudėtis, o 2.8 pav. – RSD difraktograma.

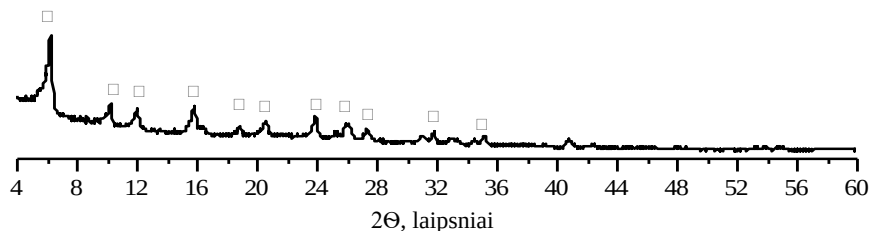
2.4 lentelė. NK cheminė sudėtis (masės, %)

Table 2.4. NK chemical composition (mass, %)

Sudėtis	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃	Cl	Kaitmenys
Kiekis, %	0,5	50,1	39,4	1,3	0,49	0,07	0,2	2,3	0,008	3,5

Pagrindiniai oksidai, sudarantys NK, yra SiO₂ ir Al₂O₃. Čia jų yra apie 90 %.

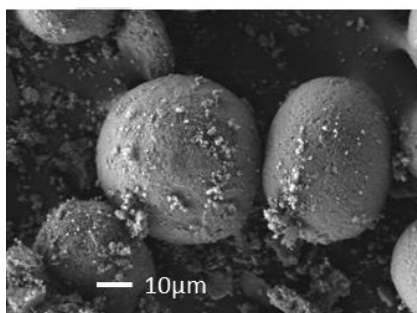
2.8 pav. pateikta NK difraktograma, kurioje identifikuotas vienas pagrindinis mineralas fožazitas – Y tipo ceolitas (F kortelė Nr. 2–10).



2.8 pav. NK difraktograma (□ – fožazitas)

Fig. 2.8. Diffractogram of NK (□ – faujasite)

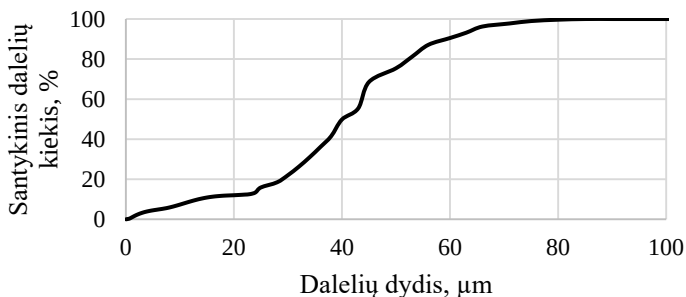
2.9 pav. parodytas NK dalelių SEM vaizdas, iš kurio matyti, kad NK dalelės yra sferinės formos, o jų paviršius nelygus.



2.9 pav. NK dalelių vaizdas (didinimas $\times 500$) (autorės nuotr.)

Fig. 2.9. NK particle image (magnification $\times 500$) (author's photo)

NK dalelių tankis – $2,4 \text{ g/cm}^3$. 2.10 pav. parodytas NK dalelių dydžio pasiskirstymas: dalelių d_{50} – $43,1 \text{ }\mu\text{m}$, o d_{90} – $62,5 \text{ }\mu\text{m}$, vidutinis dalelių skersmuo – apie $40 \text{ }\mu\text{m}$.

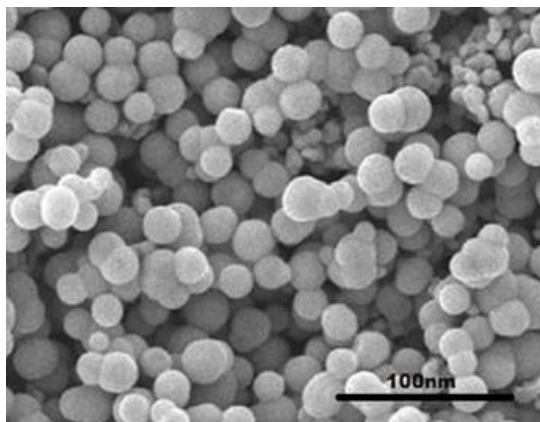


2.10 pav. NK dalelių dydžio pasiskirstymas

Fig. 2.10. Particle size distribution of NK

2.1.4. Nanosilicio dioksido savybės

Nanosilicio dioksidas (NS) buvo įsigytas iš „Sigma-Aldrich Chemie GmbH“ (Vokietija). NS savybės yra tokios: dalelių dydis – $10\text{--}30 \text{ nm}$, santykinė molekulinė masė – $60,1 \text{ g/mol}$, savitasis paviršiaus plotas – $202 \text{ m}^2/\text{g}$, SiO_2 grynumas – $99,8 \text{ }\%$, pH (20 % tirpalas) – $4,0$, santykinis tankis – $2,2 \text{ g/cm}^3$.



2.11 pav. Nanosilicio dioksido dalelių vaizdas (ssnano.com)
(didinimas $\times 20\,000$)

Fig. 2.11. Image of nano SiO_2 particles (ssnano.com)
(magnification $\times 20\,000$)

2.1.5. Naudotų pramonės atliekų (naftos krekinge naudoto katalizatoriaus, popieriaus gamybos atliekos) ir nanosilicio dioksido aktyvumas

Buvo nustatyta, kad visi naudoti priedai yra aktyvūs, nes aktyvumo indeksas, nustatytas pagal EN 450-1, bandiniams kietėjus 28 paras, yra didesnis už 1, nustatant su atitinkamu žaliavų kiekiu (2.5 lentelė). Geriausi rezultatai, tiriant NK pucolaninį aktyvumą, gauti, kai 10 % cemento buvo pakeista į NK, o PAb – 2,5 % NK ir NS pucolaninį aktyvumą patvirtino Chapelle bandymas, nes šio tyrimo metu nustatytas aktyvumo rodiklis yra didesnis, nei standarte nurodytas 630 mg/g (NF P18-513).

2.5 lentelė. Priedų aktyvumo indeksas ir pucolaninis aktyvumas

Table 2.5. Activity index and pozzolanic activity of additive

Žymėjimas (pakeista cemento dalis, %)	Aktyvumo indeksas po 7 parų	Aktyvumo indeksas po 28 parų	Pucolaninis aktyvumas pagal NF P18-513 Chapelle testą
5 NK (5)	1,00	1,00	1017 mg/g
10 NK (10)	0,99	1,07	
15 NK (15)	0,85	0,99	
25 NK (25)	0,75	0,76	
2.5 PAb (2,5)	1,13	1,07	–
5 PAb (5)	1,04	1,01	
10 PAb (10)	1,01	0,96	
25 PAb (25)	0,54	0,55	
NS (0,02)	1,08	1,10	1695 mg/g

2.1.6. Stambiojo užpildo savybės

Vandeniui laidaus betono bandiniams formuoti buvo naudojamas stambusis užpildas – žvirgždas (UAB „Gasta“ Gariūnų karjeras, Lietuva), kurio cheminė sudėtis pateikta 2.6 lentelėje, o jo pagrindinės savybės – 2.7 lentelėje. Betonui formuoti buvo naudotas skirtingų frakcijų (2/4; 4/8; 8/16) žvirgždas. Žvirgždas pasirinktas todėl, kad buvo planuojama analizuoti, kokią poveikį modifikuotas rišiklis turės nedidelio gniuždymo stiprio ir ilgaamžiškumo betonui.

2.6 lentelė. Cheminė žvirgždo sudėtis**Table 2.6.** Chemical composition of gravel

Žvirgždo frakcija	Cheminė sudėtis, % pagal masę								
	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	Kiti
2/4	40,4	38,8	7,84	6,02	2,11	2,74	1,22	0,20	1,17
4/8	25,9	50,9	6,13	9,49	2,43	2,35	0,88	0,20	1,72
8/16	26,6	55,9	5,57	6,34	2,24	1,75	0,79	0,23	0,58

2.7 lentelė. Stambiojo užpildo savybės**Table 2.7.** Properties of coarse aggregate

Savybė	Žvirgždo frakcija		
	2/4	4/8	8/16
Piltinis tankis, kg/m ³	1540	1480	1440
Dalelių tankis, kg/m ³	2670	2665	2670
Vandens įgėris, %	1,41	1,43	1,39
Skalumas, %	15,2	13,7	12,1

2.1.7. Superplastiklio ir vandens savybės

Naudotas superplastiklis (SP) melamino pagrindu (BASF Construction Polymers GmbH, Vokietija) miltelių pavidalu, pH 9,4 (20 % tirpalo). Bandiniams paruošti buvo naudojamas geriamasis vanduo, kurio pH 7,8.

2.2. Rišiklio mišinių sudėtys ir bandinių paruošimas

Siekiant nustatyti PAd poveikį rišiklio hidratacijai, struktūrai ir savybėms, buvo paruošti cemento tešlos mišiniai, kuriuose PAd atlieka buvo keičiamas cemento kiekis 0 %, 5 %, 10 %, 15 %. Siekiant nustatyti PAb, išdegtos 700 °C temperatūroje, savybes ir poveikį cemento matricos fizikinėms, mechaninėms savybėms ir įvertinti šios atliekos naudojimo/utilizavimo galimybes cemento medžiagose, cemento tešlos mišiniuose cemento kiekis buvo pakeistas PAb atlieka 0 %, 2,5 %, 5 % ir 10 %, kai vandens ir kietųjų medžiagų santykis buvo 0,35. PAb kiekis ir kiekio žingsnis eksperimentams yra mažesnis dėl gerokai didesnio šios medžiagos aktyvumo lyginant su PAd.

Siekiant ištirti kompleksinį NK ir NS poveikį cemento rišiklio savybėms buvo paruošta 10 sudėčių: K (kontrolinis), 5 dvikomponenčiai (cementas su NS arba NK) ir 4 trikomponenčiai rišiklių mišiniai (cementas su NS ir NK). 2.8 lentelėje pateikiama paruoštų mišinių sudėtis ir žymėjimai. Ankstesni tyrimai atlikti, siekiant įvertinti nuo 0,01 iki 0,3 % (nuo cemento masės) NS poveikį cemento mišinių savybėms, parodė, kad efektyviausia naudoti 0,02 % NS.

2.8 lentelė. Mišinių sudėtis (pagal masę, %) ir žymėjimas siekiant ištirti NK ir NS poveikį

Table 2.8. Composition (by mass, %) and labeling of mixtures investigating the effects of NK and NS

Žymėjimas	Cementas, %	NS, %	NK, %	Superplastiklis, %	V/K
K	100	0	0	0,2	0,32
NS	99,98	0,02	0	0,2	0,32
NK5	95	0	5	0,2	0,32
NK10	90	0	10	0,2	0,32
NK15	85	0	15	0,2	0,32
NK20	80	0	20	0,2	0,32
NSNK5	94,98	0,02	5	0,2	0,32
NSNK10	89,98	0,02	10	0,2	0,32
NSNK15	84,98	0,02	15	0,2	0,32
NSNK20	79,98	0,02	20	0,2	0,32

*Pastaba: Superplastiklio kiekis skaičiuojamas nuo cemento ir aktyviųjų priedų kiekio.

2.9 lentelė. Mišinių sudėtis (pagal masę, %) ir žymėjimas, siekiant įvertinti PAb, NK ir NS kompleksinį poveikį

Table 2.9. Mixture composition (by mass, %) and labeling evaluating the complex influence of PAb, NK and NS

Žymėjimas	Cementas, %	NS, %	PAb, %	NK, %	Superplastiklis, %	V/K
K	100	–	–	–	0,2	0,32
NS	99,98	0,02	–	–	0,2	0,32
PAb	97,5	–	2,5	–	0,2	0,32
NSPAb	97,48	0,02	2,5	–	0,2	0,32
NSPAbNK	87,48	0,02	2,5	10,0	0,2	0,32

*Pastaba: Superplastiklio kiekis skaičiuojamas nuo cemento ir aktyviųjų priedų kiekio.

Siekiant įvertinti pramonės atliekų PA ir NK bei NS kompleksinį poveikį, buvo parinkti efektyviausi šių priedų kiekiai, tiriant šiuos priedus atskirai, tada kartu sumaišyti pakeičiant cementą: degta PAb 2,5 %, NK 10 % ir NS 0,02 %. Sudėtys pateiktos 2.9 lentelėje.

Cementinio rišiklio bandinių ruošimo procedūra buvo tokia:

- 1) pirmiausia, jeigu buvo naudojamos NS dalelės, jos 5 min esant 400 W ir 22 kHz dažniui buvo disperguotos 30 % vandens (skaičiuojant nuo viso vandens kiekio) (ultragarsiniame dispergatoriuje UZDN-2T);
- 2) gauta suspensija (temperatūra $\sim 32^{\circ}\text{C}$) buvo sumaišyta su likusiu vandeniu ir ataušinta iki $20 \pm 1^{\circ}\text{C}$ temperatūros;
- 3) superplastiklis supilamas į paruoštą suspensiją;
- 4) cementas ir NK (kai naudojama PAb, ji maišoma kartu) maišomi Hobarto maišytuve pagal EN 196-1 standartą pirmu greičiu (mentės sukimosi greitis – $140 \pm 5 \text{ min}^{-1}$);
- 5) per kitas 30 s supilama paruošta suspensija;
- 6) mišinys maišomas 3 min pirmu greičiu;
- 7) maišytuvas sustabdomas 30 s;
- 8) mišinys maišomas dar 1 min antru greičiu (mentės sukimosi greitis – $285 \pm 10 \text{ min}^{-1}$). Mišiniai be NS buvo paruošti laikantis tos pačios maišymo procedūros, išskyrus 1–2 veiksmus.

Po sumaišymo vibruojant suformuojami $160 \times 40 \times 40 \text{ mm}$ bandiniai, kurie po 24 h išformuojami ir laikomi kameroje, kurios temperatūra $20 \pm 2^{\circ}\text{C}$ ir drėgmė didesnė nei 95 % iki bandymams reikalingo išlaikymo laiko (7 arba 28 parų).

2.3. Vandeniui laidaus betono sudėtys ir bandinių paruošimas

Siekiant ištirti aktyviųjų priedų (NS, NK, PA) ir stambiojo užpildo granulimetrinės sudėties poveikį vandeniui laidaus betono savybėms ir ilgaamžiškumui, buvo sumaišyti septyni vandeniui laidaus betono mišiniai (2.10 lentelė), V/K 0,35, o U/R (užpildo ir rišiklio santykis) yra 5,6/1. PCO-C ir PCO-1 naudotas vienodos granulimetrinės sudėties stambusis užpildas, tačiau skiriasi rišiklio sudėtis. PCO-C sudėtyje naudotas tik cementas, o kitose sudėtyse buvo naudotas modifikuotas geriausių savybių kompleksinis rišiklis su aktyviaisiais priedais (NS, NK ir PA). Pirmosios dvi sudėtys (PCO-C ir PCO-1) skirtos nustatyti, kaip pasikeičia vandeniui laidaus betono savybės ir ilgaamžiškumas naudojant kompleksinį rišiklį. Kitos sudėtys naudotos stambiojo užpildo granulimetrinės sudėties poveikiui vandeniui laidaus betono su aktyviaisiais priedais savybėms įvertinti. Betono slankumas visų mišinių gautas mažesnis nei 1 cm.

2.10 lentelė. Vandeniui laidaus betono sudėtys vienam kubiniam metrui, kg
Table 2.10. Compositions of pervious concrete per cubic meter, kg

Žymuo	Cementas, kg	Riškis, kg	Žvirgždas, kg			NK, kg	PA, kg	NS, g	SP, kg
			2/4	4/8	8/16				
PCO-C	270,0	270	500	500	500	–	–	–	–
PCO-1	236,2	270	500	500	500	27	6,75	54	0,5
PCO-2	236,2	270	–	750	750	27	6,75	54	0,5
PCO-3	236,2	270	–	1500	–	27	6,75	54	0,5
PCO-4	236,2	270	–	–	1500	27	6,75	54	0,5
PCO-5	236,2	270	–	1050	450	27	6,75	54	0,5
PCO-6	236,2	270	–	450	1050	27	6,75	54	0,5

Iš 2.10 lentelėje pateiktų sudėčių buvo formuojami 100×100×100 mm ir 150×150×150 mm betono bandiniai. 150×150×150 mm bandiniai buvo panaudoti garso sugerčiai matuoti, o 100×100×100 mm visoms kitoms darbe nagrinėjamos betono savybėms.

Ruošiant betono bandinius, pirmiausia buvo sumaišomas riškis „Hobart“ tipo maišyklėje su vandeniu. Jeigu riškį sudaro tik cementas, jis maišomas pagal standartinį režimą (EN 196-1). Jeigu papildomai dedama NK ir PA, šios medžiagos pirmiausia sausai sumaišomos su cementu, tada su vandeniu pagal standartinį režimą (EN 196-1). NS buvo disperguojamas ultragarsu su dalimi mišiniui skirtu vandens ir tada sumaišomas su likusiu vandens kiekiu. Į sumaišytą su vandeniu riškį buvo dedama stambiojo užpildo ir viskas maišoma dar 3 min. Mišinys supilamas į formas ant vibracinio stalo, vibruojama 10–15 s ir kiekviena forma uždengiama 15 kg svoriu, kad būtų geresnis sukibimas tarp užpildo ir riškio ir lygesnis paviršius. Bandiniai dvi paras buvo laikomi 20±2 °C temperatūros ir 95 % drėgmės aplinkoje metalinėse formose, vėliau išformuojami ir laikomi iki 28 paras 20 °C vandenyje.

2.4. Tyrimo metodai ir įranga

2.4.1. Riškio egzotermijos temperatūros ir kalorimetrijos tyrimo metodai

Egzotermijos temperatūrai nustatyti paruoštas riškio mišinys supilamas į 100×100×100 mm plastikines formas su termopora, įdėta kiekvieno suformuoto

bandinio viduryje, kad būtų užfiksuotas temperatūros kilimas. Paskui formos su mišiniu dedamos į talpyklą, izoliuotą polistireniniu putplasčiu (storis – 50 mm, šilumos laidumo koeficientas – 0,043 W/(m·K)). Eksperimentai atliekami 20±1 °C aplinkos temperatūroje, kuri nepertraukiamai fiksuojama, kol iš bandinių išsiskiriamos šilumos kiekis gerokai sumažėja, daugiausia 48 valandas.

Kalorimetriniai rišklio tyrimai atlikti, naudojant 100 g sausosios medžiagos, kai V/K 0,35. Šiems tyrimams atlikti naudotas mikrokalorimetras „ToniCAL III“. Matavimai buvo atliekami 20±1 °C temperatūroje 48 valandas.

2.4.2. Fizikinių ir mechaninių savybių tyrimo metodai

Kiekvienai savybei nustatyti buvo tiriama po tris vienos kompozicijos bandinius, tik rišklio gniuždymo stipriui nustatyti naudoti šeši bandiniai.

Sukietėjusios būsenos bandinių tankis apskaičiuotas pagal bandinio masę (tikslumas – 0,01 g) ir tūrį, nustatytą pagal matmenis (tikslumas – 0,01 mm).

Ultragarso impulso laikas buvo matuojamas „Pundit 7“ įrenginiu su dviem keitikliais (keitiklių dažnis – 54 kHz), tvirtai prispaustais prie bandinio, naudojant techninį vazeliną kaip jungiamąją medžiagą tarp keitiklių ir bandinių. Ultragarso impulso greitis bandiniuose buvo apskaičiuotas pagal (2.1) formulę:

$$UIG = \frac{l}{\tau'} \quad (\text{m/s}), \quad (2.1)$$

čia l – bandinio ilgis, t. y. atstumas tarp dviejų keitiklių (0,16 m); τ – signalo sklaidimo laikas, s.

Gniuždymo stipris nustatytas naudojant hidraulinį presą ALPHA3-3000 S pagal Europos standarte EN 196-1 aprašytą procedūrą, kai maksimali bandymo apkrova – 3000 kN, tikslumas pagal DIN EN ISO7500-1 – 1 klasė. Standartiniai nuokrypiai apskaičiuoti statistiniais metodais „Excel“ programoje.

2.4.3. Sudėties ir mikrostruktūros tyrimo metodai

Cheminė sudėtis nustatyta su bangos ilgio dispersija pagrįstu rentgeno spindulių fluorescenciniu spektrometru (RSF) „Rigaku ZSX Primus IV“ (Japonija). Generatoriaus įtampa – 60 kV, srovė – 150 mA. Rentgeno vamzdžio anodo medžiaga – Rh, rentgeno vamzdžio galia – 4 kW. Goniometro absoliutus tikslumas yra ±0,0025°. Miltelių pavidalo bandiniai šiam bandymui paruošti formuojant apytiksiai 40 mm skersmens ir apie 3 mm aukščio tabletes, suspaudžiant medžiagą su hidraulinio „Herzog TP20“ (200 kN) presu, apkrovą išlaikant 5 min. Bandinio skenavimo skersmuo – 30 mm. Bandinių matavimas atliktas vakuumo aplinkoje (~6 Pa), 36,5 °C temperatūroje.

Sukietėjusių rišiklio bandinių mineralinė sudėtis ir mikrostruktūra buvo tiriama rentgeno spindulių difrakcijos (RSD), termogravimetrinės analizės (TGA) metodais po 7 ir 28 parų kietėjimo ir skenuojančiuoju elektroniniu mikroskopu (SEM) po 28 parų kietėjimo. Bandinių hidratacija buvo sustabdyta panardinant bandinius į acetoną 72 valandoms ir paskui 24 valandas džiovinant juos džiovykloje „SNOL“ 50 °C temperatūroje. Analizė skenuojančiuoju elektroniniu mikroskopu (SEM) antriniu elektronų režimu (SE) buvo atlikta naudojant „JEOL JSM-7600F“ įrenginį. Vaizdai buvo gauti iš auksu padengtų sukietėjusių bandinių lūžių paviršių. Buvo naudojami šie mikroskopo nustatymai: 10 kV įtampa, 7–10 mm atstumas iki bandinio paviršiaus. Dvikomponenčio priedo RSD analizei paruoštų bandinių vidiniu standartu buvo naudojamas anatazas santykiu 9:1 (rišiklis:anatazas). RSD analizė atlikta naudojant „DRON-7“ difraktometrą su Cu-K α ($\lambda = 0,1541837$ nm) spinduliuote. Buvo naudojami šie bandymo parametrai: 30 kV įtampa, 12 mA srovė, 2 θ difrakcijos kampo diapazonas nuo 4° iki 60°, žingsnis 0,02°, išlaikymas žingsnyje 0,5 s. Esamos fazės buvo nustatytos palyginus RSD difraktogramas su standartiniais difrakcijos modeliais, kuriuos pateikė Tarptautinis difrakcijos duomenų centras (ICDD). Difraktogramų smailių aukštis buvo perskaičiuotas taip, kad pagrindinės anatazo smailės intensyvumas (2 $\theta = 25,28^\circ$) būtų vienodas tarp visų difraktogramų.

Termogravimetrinė analizė (TG, DTG) buvo atlikta prietaisu „Perkin Elmer TGA 4000“. 50–60 mg masės bandiniai buvo dedami į platinos tiglį ir kaitinami 10 °C/min azoto aplinkoje iki 1000 °C. Tiriamame bandinyje esančio portlandito (Ca(OH) $_2$) kiekis buvo apskaičiuotas naudojant (2.2) formulę (Scrivener et al., 2016):

$$m_{Pd} = m_{H_2O} (R_p)/(R_w), \%, \quad (2.2)$$

čia m_{Pd} , % – bandinyje esantis portlandito (Ca(OH) $_2$) kiekis, kuris TG analizės metu suiro 430–560 °C temperatūros intervale; m_{H_2O} yra masės nuostoliai, %, 430–560 °C temperatūros intervale; R_p – santykinė portlandito (Ca(OH) $_2$) molekulinė masė; R_w – santykinė vandens molekulinė masė. Paskui buvo apskaičiuoti portlandito kiekiai sausoje medžiagoje (m_{Pdr}) ir įvertinus cemento kiekį mišinyje (m_c) naudojant 2.3 ir 2.4 formules (Scrivener et al., 2016):

$$m_{Pdr} = m_{Pd} / m_{600} \cdot 100, \%, \quad (2.3)$$

$$m_c = m_{Pdr} / K, \%, \quad (2.4)$$

čia m_{600} – masės nuostoliai bandinyje 600 °C temperatūroje, %; m_{Pd} – portlandito kiekis bandinyje (apskaičiuotas pagal 2.2 formulę), %; K – cemento masės dalis rišiklyje ($K = 0,8$ –1).

Tiriamame bandinyje esantis kalcio karbonato kiekis buvo apskaičiuotas pagal (2.5) formulę:

$$m_{pdc} = m_c \cdot (R_{PC}) / (R_{wc}), \%, \quad (2.5)$$

čia m_{pdc} , % – bandinyje esantis kalcio karbonato kiekis, kuris TG analizės metu suiro 690–50 °C temperatūros intervale; m_c – masės nuostoliai, %, 690–850 °C temperatūros intervale; R_{PC} – santykinė kalcio karbonato molekulinė masė; R_{WC} – CO₂ santykinė molekulinė masė (Scrivener et al., 2016).

Kompleksinio rišiklio (cementas su PA, NK, NS) rentgeno difrakcijos analizė buvo atlikta su „Panalytical Empyrean“ difraktometru („Malvern Panalytical“, Nyderlandai, Almelo), turinčiu Cu anodą. Nustatymai buvo tokie: žingsnio dydis – 0,013°, kampinis diapazonas – 5–80°, įtampa – 45 kV, srovė – 40 mA. Kiekybinė fazių analizė buvo atlikta Rietveld metodu, naudojant „Panalytical High Score 3 plus“ programinę įrangą ir ICDD duomenų bazę (2012). Amorfinės fazės kiekis bandinyje buvo apskaičiuotas taikant pastoviojo fono intensyvumo metodą pagal (2.6) formulę (Jansen et al., 2011):

$$K_r = \frac{100 \times \sum I_{net}}{\sum I_{tot} - \sum I_{const. bgr.}}, \quad (2.6)$$

čia K_r – kristališkumas, %; I_{net} – atitinkamo mineralo kristalinių smailių sudarytas plotas; I_{tot} – bendras visų mineralų smailių sudarytas plotas; $I_{const. bgr.}$ – pastoviojo fono plotas. Fono intensyvumas buvo nustatytas atskiriant visas kristalines smailės.

Kompleksiniam keturių komponentų rišikliui termogravimetrinė analizė (TG) buvo atlikta naudojant prietaisą „Mettler Toledo TGA/DSC 1“ (Šveicarija). 50–60 mg masės bandiniai buvo dedami į platinos tiglį ir kaitinami 10 °C/min azoto aplinkoje iki 1000 °C.

Gyvsidabrio intruzijos porozimetrijos (GIP) metodas buvo taikomas sukietėjusio rišiklio porų struktūros parametrams analizuoti, naudojant „Quantachrome Poremaster 33/60“ („Quantachrome Instruments“, JAV), kurio didžiausias slėgis – 33 000 psi, kai porų skersmuo svyruoja nuo 1100 μm iki 0,0035 μm.

Vandeniui laidaus betono bandinių gniuždymo stipris buvo nustatytas pagal reikalavimus, pateiktus standarte EN 12390-3:2003.

Betono laidumas vandeniui buvo nustatytas pagal metodiką iš Rangelov et al. (2016), Malaiskiene et al. (2020). Bandymams naudoti 100×100×100 mm dydžio bandiniai, ant kurių buvo sandariai pritvirtintas 50 mm skersmens plastikinis vamzdis. Per vamzdį pilama 1000 ml vandens ir matuojamas laikas, per kurį vanduo prabėga pro bandinį. Vandens laidumas buvo apskaičiuotas pagal (2.7) formulę:

$$I = 4V/D^2\pi t, \quad (2.7)$$

čia I – laidumas vandeniui, cm/s; V – vandens tūris, cm³; D – naudoto vamzdžio skersmuo, cm; t – laikas, reikalingas nustatytam vandens kiekiui perbėgti per betono bandinį, s. Gautas rezultatas buvo perskaičiuotas į cm/h.

Vandeniui laidaus betono poringumas buvo apskaičiuotas dviem būdais: įvertinant kietosios medžiagos ir natūralios būsenos medžiagos tankį (bendrą poringumą, %) ir apskaičiuojant porų kiekį bandinio pjūvyje su programine įranga „Cool PHP Tools“.

Siekiant nustatyti aktyviųjų priedų poveikį portlandito ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) išsiplovimui, betono bandiniai ir iš bandinių pagaminti šlifai buvo cikliška veikiami vandens srove: 15 parų po 8 h, iš viso 120 h (cirkuliavo tas pats 10 l vandens kiekis). Prieš ir po tyrimo buvo atliktas betono bandinių RSD tyrimas, su šlifais – SEM ir EDS tyrimas. Taip pat nustatytas kalcio kiekis vandenyje prieš ir po tyrimo, pH ir elektrinis laidumas. Su prietaisu „InLab 410“, kurio tikslumas yra 0,01 ir matavimo diapazonas yra 0,01–1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ („InLab 730“), buvo nustatytas pH. Matavimai atlikti 20 ± 1 °C temperatūroje. Taip pat po tyrimo nustatomas betono gniuždymo stiprio pokytis.

Atsparumas šalčiui buvo nustatytas pagal standartą LST 1428-17, kai po cikliško tūrinio šaldymo ir atšildymo vertinamas gniuždymo stiprio sumažėjimas ir masės nuostoliai. Gniuždymo stipris negali sumažėti daugiau kaip 5 %, o masės nuostoliai – 3 %, kad bandiniai būtų laikomi atlaikę n skaičių šaldymo ir atšildymo ciklų.

Garso sugerties koeficiento reikšmė nustatyta pagal EN ISO 10534-1, naudotas interferometras, kurį sudaro garsiakalbis, akustinis jutiklis, nuimamas metalinis vamzdis ir bandinių laikiklis. 100–1000 Hz dažniams buvo naudojamas didesnis vamzdis, kurio vidinis skersmuo – 100 mm, ilgis – 1 m. 1250–6300 Hz dažniams buvo naudojamas 30 mm vidinio skersmens ir 280 mm ilgio vamzdis. Remiantis išmatuotomis pagal ISO 10534-1 vertėmis, pagal EN 1793 (Bubenik & Zach, 2019) buvo apskaičiuota garso sugerties vertė.

2.5. Antrojo skyriaus išvados

1. Nustatytos pramonės atliekų PA ir NK savybės. Pagal aktyvumo rezultatus nustatyta, kad tinkamiausias PAb kiekis 2,5 %, NK – 10 %. Pagrindiniai PAd sudarantys mineralai yra kalcitas ir celiuliozė, o PAb – kalcitas ir CaO, vidutinis dalelių dydis – 14 μm . NK pagrindinis mineralas yra fožazitas – Y tipo ceolitas, jo vidutinis dalelių dydis – 40 μm . NS dalelių dydis 10–30 nm.
2. Sukurtas metodas aktyviųjų priedų poveikiui portlandito ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) ir kitų medžiagų išsiplovimui įvertinti. Vandeniui laidaus betono bandiniai ir iš bandinių pagaminti šlifai turi būti cikliška veikiami vandens srove 15 parų po 8 h, iš viso 120 h (cirkuliavo tas pats 10 l vandens kiekis), o prieš ir po tyrimo turi būti atliktas SEM ir EDS tyrimas. Taip pat turėtų būti nustatytas kalcio kiekis vandenyje prieš ir po tyrimo, pH, elektrinis laidumas ir betono gniuždymo stiprio pokytis.

Cementinio rišiklio su pramonės atliekomis ir nanosilicio dioksidu bei vandeniui laidaus betono eksperimentiniai tyrimai ir analizė

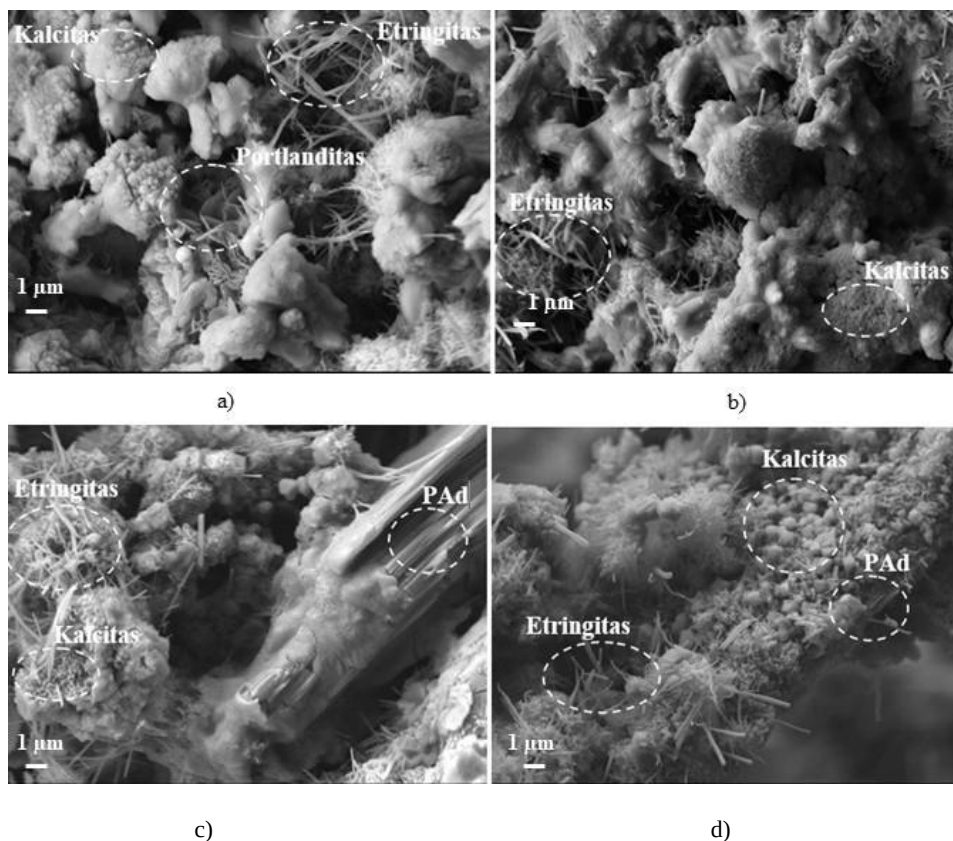
Šiame skyriuje pateikiami rezultatai apie išdžiovintos ir išdegtos popieriaus atliekos, naftos krekinge naudoto katalizatoriaus ir nanosilicio dioksido poveikį cemento hidratacijos kinetikai, struktūrai, fizikinėms ir mechaninėms savybėms. Įvertintas kompleksinis naudotų priedų poveikis ir parinkta tinkamiausia rišiklio sudėtis vandeniui laidžiam betonui formuoti. Toliau nagrinėtos vandeniui laidaus betono savybės (tankis, poringumas, gniuždymo stipris, laidumas vandeniui, atsparumas šalčiui, garso sugertis, portlandito išsiplovimo vertinimas) ir jų priklausomybė nuo naudoto rišiklio ir granulometrinės stambiųjų užpildų sudėties.

Skyriaus tematika paskelbtos devynios publikacijos (Banevičienė et al., 2018, 2019, 2021, 2022; Banevičienė & Malaiškienė, 2020; Malaiskiene et al., 2019a, 2019b, 2019c, 2021).

3.1. Popieriaus gamybos atliekos poveikis cemento hidratacijai, fizikinėms ir mechaninėms savybėms

Pirmiausia buvo atlikti rišiklio SEM ir RSD tyrimai, kuriais siekta nustatyti, kokią poveikį cemento hidratacijai turi PAd, sudaryta iš tokių pagrindinių medžiagų, kaip celiuliozė ir kalcitas. Susidariusių kristalohidratų morfologija matoma SEM vaizduose (3.1–3.3 pav.) bandiniams kietėjus po 3, 28 ir 56 paras.

Po 3 parų kietėjimo, kai naudojamas cementinis rišiklis be ir su 5 % PAd, gausu adatos formos etringito kristalų, heksagonalinių plokštelių pavidalo portlandito ir kalcito kristalų (netaisyklingo kubo formos) (3.1 pav. a, b).



3.1 pav. Sukietėjusio rišiklio mikrostruktūra po 3 parų:

a) PA0; b) PAd5; c) PAd10; d) PAd15 (didinimas $\times 5000$)

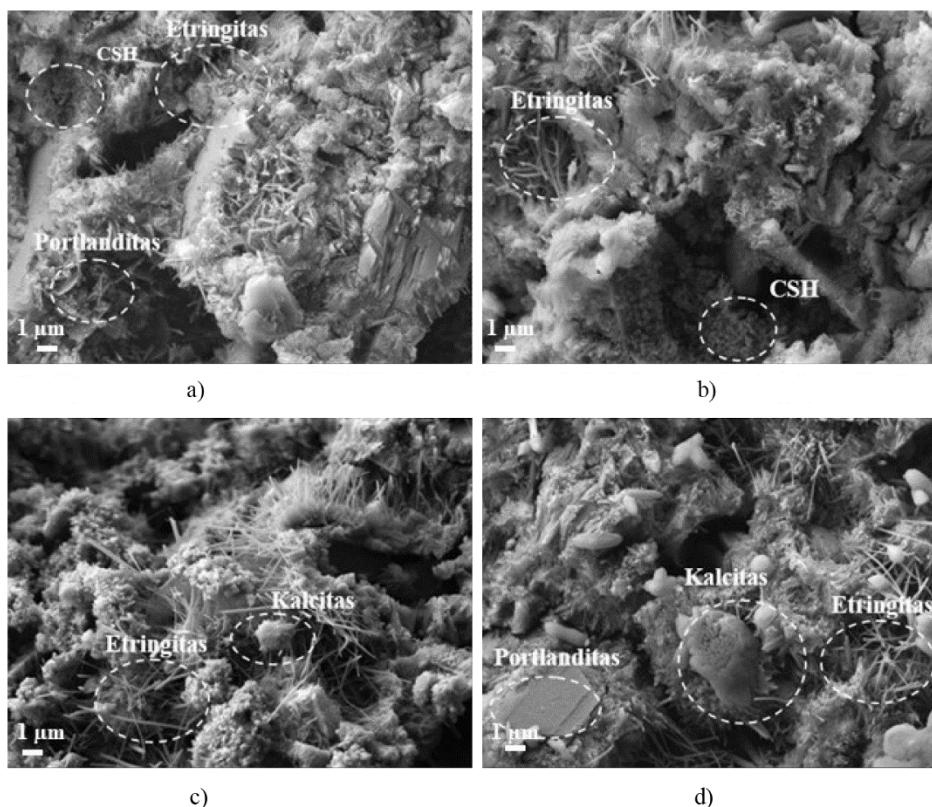
Fig. 3.1. Microstructure of hardened binder after three days:

a) PA0; b) PAd5; c) PAd10; d) PAd15 (magnification $\times 5000$)

Bandiniuose, kuriuose yra 10 % ir 15 % PAd (3.1 pav. c, d), portlandito mineralas sunkiai identifikuojamas, dominuoja etringitas ir kalcitas; be to, matomos didesnės tuštumos, lėtesnis struktūros formavimasis, ką parodė ir kalorimetrinių tyrimų rezultatai (3.7 pav.). PAd atlieka gerai sukimba su cemento matrica ir galėtų veikti kaip kristalizacijos centrai, ant kurių auga kristalai, nes PAd atlieka yra porėtosios struktūros ir lengvai įtraukia vandenį.

Hidratuoto 28 paras rišiklio be priedo ir su 5 % PAd mikrostruktūroje identifikuoti susiformavę etringito ir portlandito kristalai bei CSH (3.2 pav. a, b).

Etringitas stebimas atskirose zonose – šalia didesnių porų, kiekiai kur kas mažesni lyginant su bandinių vaizdais po 3 parų. Kitose zonose stebimi ištisiniai plotai, kuriuose nematyti jokių aiškios formos kristalų.



3.2 pav. Sukietėjusio rišiklio mikrostruktūra po 28 parų:

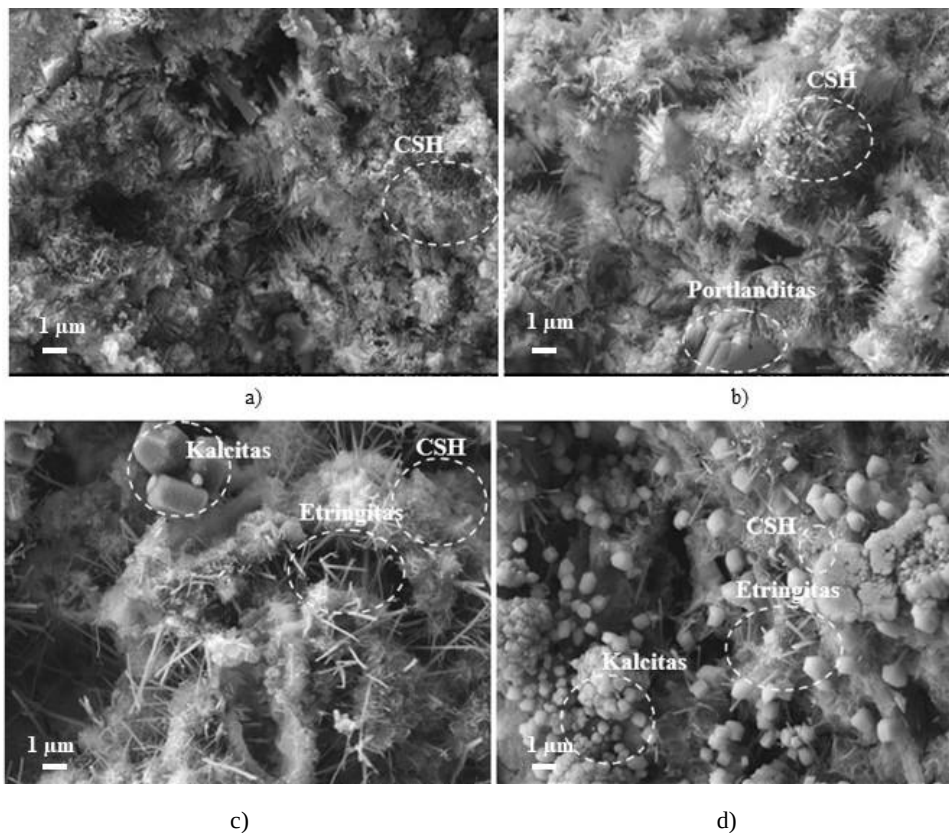
a) PA0; b) PAd5; c) PAd10; d) PAd15 (didinimas $\times 5000$)

Fig. 3.2. Microstructure of hardened binder after 28 days:

a) PA0; b) PAd5; c) PAd10; d) PAd15 (magnification $\times 5000$)

Tokius plotus sudaro hidratai ir nesureagavę cemento mineralai. Bandiniuose su 10–15 % PAd (3.2 pav. c, d) matoma daugiau tuštumų, dominuojantis mineralas ir po 28 parų kietėjimo išlieka etringitas, taip pat matomi kalcito kristalai.

Po 56 parų kietėjimo bandinių SEM vaizdai pateikti 3.3 pav.



3.3 pav. Sukietėjusio rišiklio mikrostruktūra po 56 parų:

a) PA0; b) PAd5; c) PAd10; d) PAd15 (didinimas $\times 5000$)

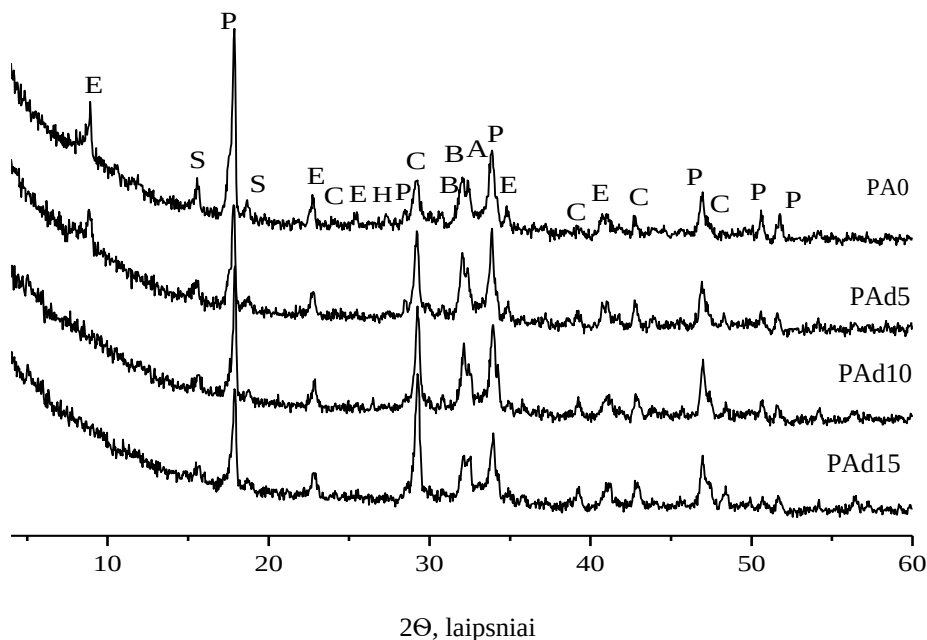
Fig. 3.3. Microstructure of hardened binder after 56 days:

a) PA0; b) PAd5; c) PAd10; d) PAd15 (magnification $\times 5000$)

Bandinių PA0 ir PAd5 mikrostruktūros vaizdai panašūs, matomi susiformavę CSH kristalai (3.3 pav. a, b). Su didesniu atliekos kiekiu (3.3 pav. c, d) cemento akmens mikrostruktūra labai skiriasi nuo kontrolinių bandinių. Vis dar matomos didesnės tuštumos, kuriose gausu etringito, taip pat susiformavo di-

desni kalcito kiekiai, ypač daug kalcito matoma bandiniuose su didžiausiu atliekos kiekiu – 15 % (PAd15). Vadinasi, PAd atlieka lėtina cemento hidrataciją ir po 56 parų kietėjimo sunku identifikuoti portlandito ir CSH mineralus, nors PAd sudėtyje yra gana daug kalcito, kuris, literatūros duomenimis, greitina hidratacijos procesus (Kakali et al., 2000; De Weerd et al., 2011; Elaoui & Benkaddour, 1997).

Toliau pateikiami rentgenografinių tyrimų rezultatai po skirtingo bandinių kietėjimo laiko (3.4–3.6 pav.). Iš difraktogramų matyti, kad po 3 ir 28 parų kietėjimo etringitas ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 31\text{H}_2\text{O}$), kalcitas (CaCO_3), portlanditas ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), CSH ($n\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$) ir CASH ($n\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$), po 56 parų kietėjimo identifikuoti analogiški mineralai tik CASH mineralai bandiniuose su PA0 ir bandiniuose su PAd5 neidentifikuojami. Difraktogramose taip pat identifikuoti nesureagavę portlandcemenčio mineralai – alitas (C_3S , $d = 0,279 \text{ nm}$, 17–445) ir belitas (C_2S , $d = 0,276 \text{ nm}$, 36–642).

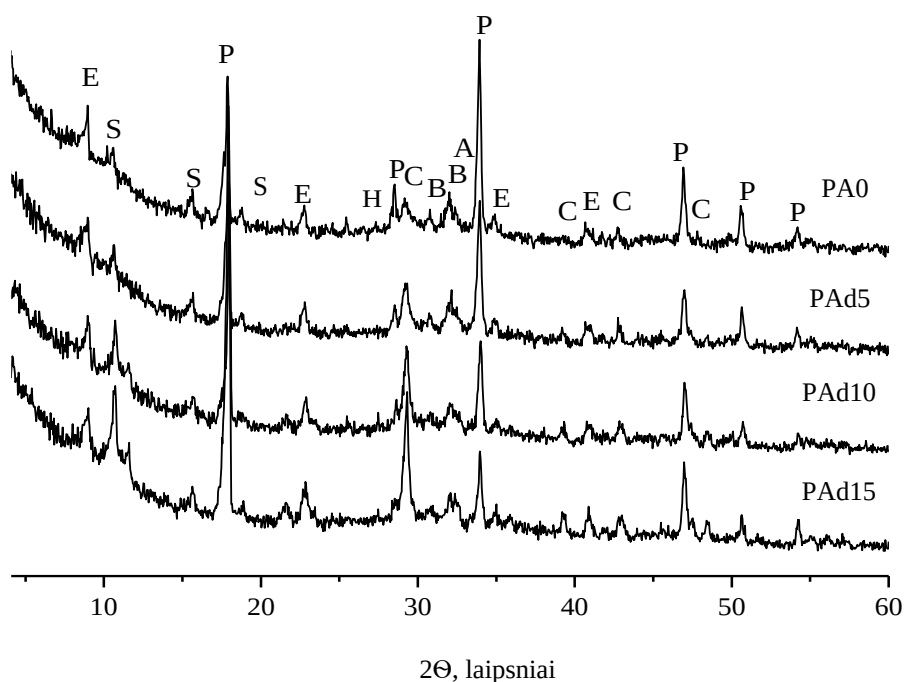


3.4 pav. Cemento akmens difraktogramos po 3 parų
Fig. 3.4. Diffractograms of cement stone after three days

Nustatyta, kad po 3 parų kietėjimo alito ir belito difrakcinių maksimumų intensyvumų skirtumai nepastebimi, didinant PAd priedo kiekį (3.4 pav.). Po 28 parų kietėjimo, kai cemento akmenyje buvo naudota PAd, tai nesureagavusių

cemento mineralų C_3S atitinkančių smailių intensyvumai dėl sulėtėjusios hidratacijos didėjo, didinant PAd priedo kiekį (3.4–3.6 pav.).

Susidariusių kristalohidratų ir nesureagavusių C_3S ir C_2S mineralus atitinkančių smailių intensyvumas cemento akmenyje su PAd priklausomai nuo priedo kiekio skiriasi, lyginant su intensyvumais, gautais naudojant cemento akmenį be priedo. Cemento akmenyje, susidariusiame vykstant hidratacijai po 3 ir 28 parų kietėjimo su didesniu PAd kiekiu, susidariusius kristalohidratus – etringitą ($d = 9,92$ nm) ir portlanditą ($d = 0,264$ nm) – atitinkančių smailių intensyvumai yra mažesni, o kalcitą ($d = 0,304$ nm) atitinkančių smailių intensyvumai didesni negu bandinio be PAd (3.4–3.5 pav.).

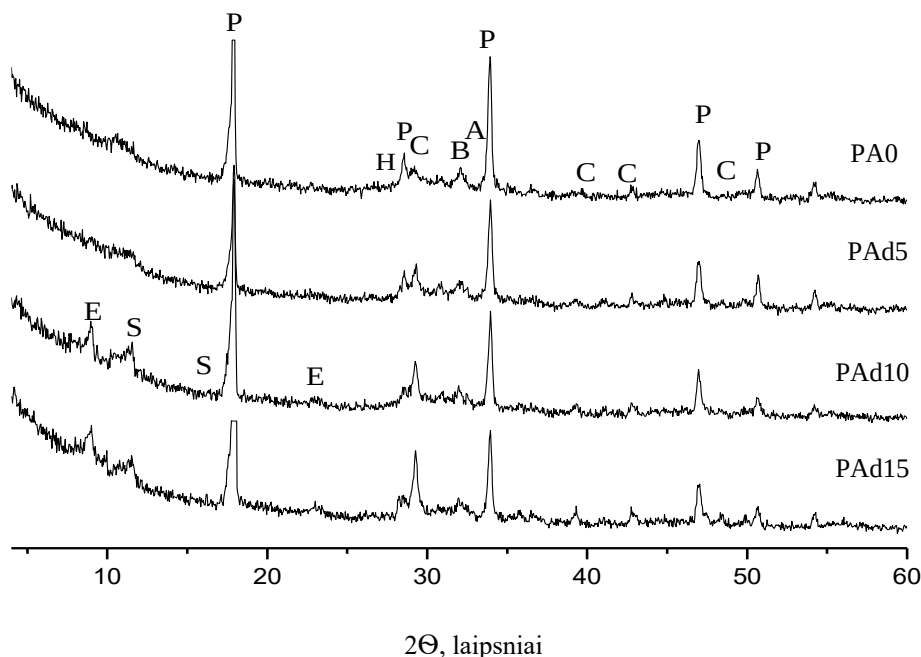


3.5 pav. Cemento akmens difraktogramos po 28 parų

Fig. 3.5. Diffractograms of cement stone after 28 days

Cemento akmenyje po 56 parų kietėjimo su PAd kristalohidratą portlanditą atitinkančių smailių intensyvumai yra mažesni, o kalcitą atitinkančių smailių intensyvumai nedaug didesni negu bandinio be priedo (3.6 pav.). Etringitas identifikuojamas, kai cemento akmenyje buvo naudota 10–15 % PAd, o bandiniuose be PAd ir su 5 % PAd etringitas nebefiksuojamas. CASH ($d = 0,522$ nm, 24–765) ir

CSH ($d = 0,327$ nm, 29–373) kiekis gautas didesnis, kai naudotas 10–15 % didesnis PAd atliekos kiekis. Didesnio kristalinio CASH kiekio susidarymą šiose sudėtyse galėjo paskatinti cheminė PAd sudėtis, kurioje yra Al_2O_3 .



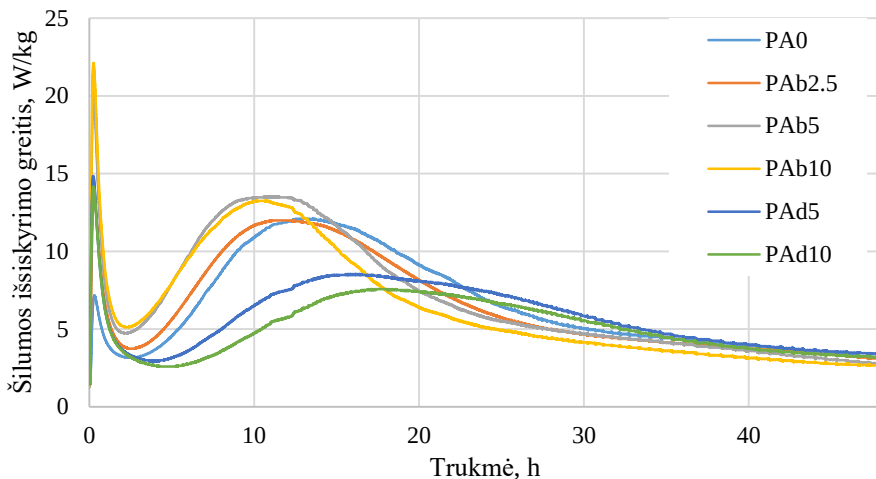
3.6 pav. Cemento akmens difraktogramos po 56 parų
Fig. 3.6. Diffractograms of cement stone after 56 days

Po skirtingos kietėjimo trukmės atlikti bandymai rodo, kad kontroliniame bandinyje ir bandiniuose su PAd susidaro vienodi hidratai, skiriasi tik jų kiekis. Didinant PAd kiekį, kalcito kiekis akivaizdžiai didėja, o portlandito ir CSH kiekis mažėja. Etringito kiekis mažėja mažėjant PAd kiekiui ir yra mažesnis, lyginant su kontroliniais bandiniais. Didesnį kalcito kiekį galima paaiškinti tuo, kad jis yra PAd sudėtyje. Po 56 parų etringitas identifikuotas tik bandiniuose, kuriuose yra 10–15 % PAd.

Toliau buvo atlikti tyrimai, siekiant ištirti ir palyginti 75 °C temperatūroje išdžiovintos (PAd) ir 700 °C temperatūroje išdegtos (PAb) popieriaus gamybos atliekos savybes, taip pat nustatyti jų poveikį cemento hidratacijai ir fizikinėms bei mechaninėms savybėms.

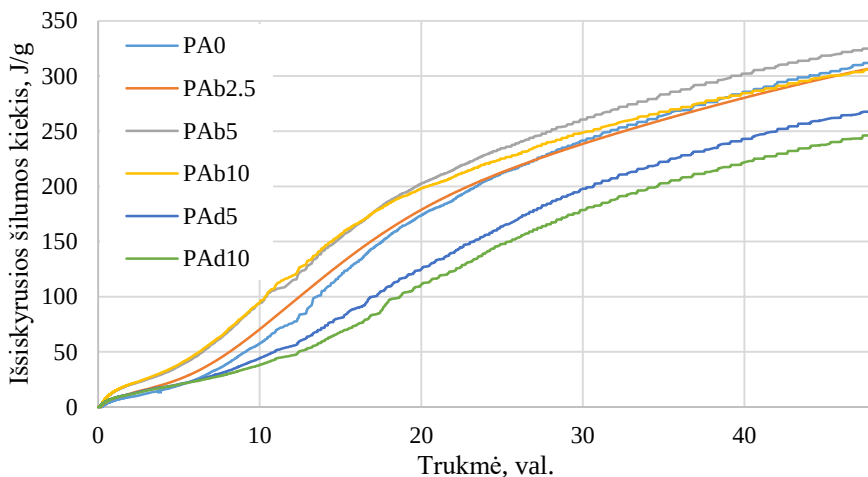
Cemento mišinių kalorimetrinių tyrimų rezultatai pateikti 3.7 pav. I hidratacijos etape džiovinta PAd nedaug veikia šilumos išsiskyrimo greitį, o degta PAb smarkiai padidina. Taip pat buvo pastebėta, kad 10 % PAb staigiai pakelia mišinio

temperatūrą ir sumažina mišinio technologiškumą. Išdžiovinta PAd sukelia didelį antrinio šilumos išsiskyrimo efekto vėlavimą, ypač esant 10 % atliekos kiekiui. Pridėjus 5 % PAd, rišimasis sulėtėja 1,8 h, o kai pridedama 10 % PAd, sulėtėja 4 h, lyginant su kontroliniu bandiniu. Tačiau, pridėjus 5 % PAb, hidratacija pagreiteja apie 1,9 h, o kai įdėta 10 % PAb, hidratacija pagreiteja 2,4 h, lyginant su kontroliniu bandiniu.



3.7 pav. Cemento mišinių su PA šilumos srauto kreivės

Fig. 3.7 Curves of heat in cement samples with PA

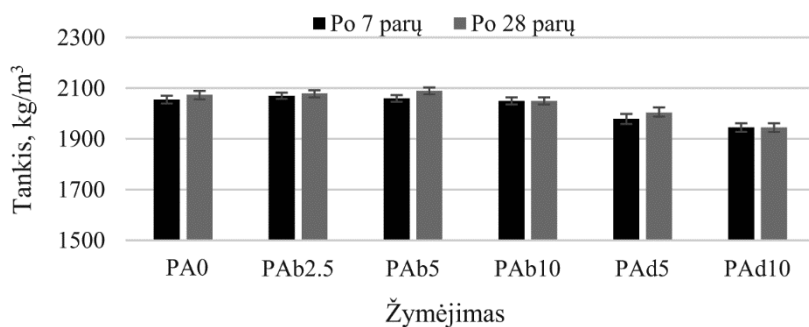


3.8 pav. PA poveikis išsiskyrusiam šilumos kiekiui

Fig. 3.8. Effect of PA on the total amount of heat released

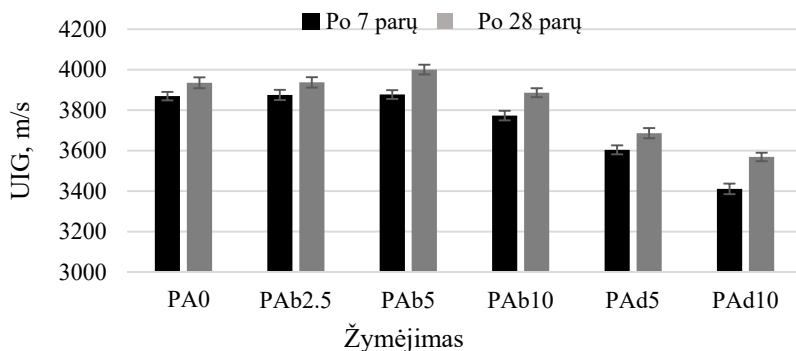
Bendrasis išsiskyrusios šilumos kiekis (3.8 pav.) parodo, kad bandiniuose su PAb išsiskiria labai panašus šilumos kiekis, kaip ir kontrolinių bandinių, o bandiniuose su PAd išsiskyręs bendrasis šilumos kiekis yra gerokai mažesnis (apie 14 % sumažėja PAd5 sudėties mišiniuose ir 21 % – PAd10 sudėties mišiniuose). PAd sudėtyje yra ~30 % celiuliozės, kuri lėtina hidrataciją. Literatūroje teigiama, kad celiuliozė ir kitos panašios sudėties medžiagos veikia kaip cemento hidratacijos lėtikliai (Cao et al., 2016; Huang & Shen, 2014), o medžiagos, kurių sudėtyje yra CaO ar CaCO_3 , gali pagreitinoti hidrataciją (De Weerd et al., 2011; Kakali et al., 2000; El Elaoui & Benkaddour, 1997).

Tankio ir ultragarso impulso greičio vertės (3.9 ir 3.10 pav.) parodo, kad, pakeitus cemento dalį PAb iki 5 %, bandinių tankis ir UIG padidėjo, tačiau įdėjus didesnę kiekį – 10 % PAb, tankis ir UIG pradeda mažėti. Tokį sumažėjimą galima būtų paaiškinti didesniu PAb vandens poreikiu rišiklyje, dėl kurio mišinys sunkiau formuojamas, susidaro daugiau porų (3.12 pav. c).



3.9 pav. Rišiklio tankis po 7 ir po 28 parų

Fig. 3.9. Density of the binder after seven and 28 days

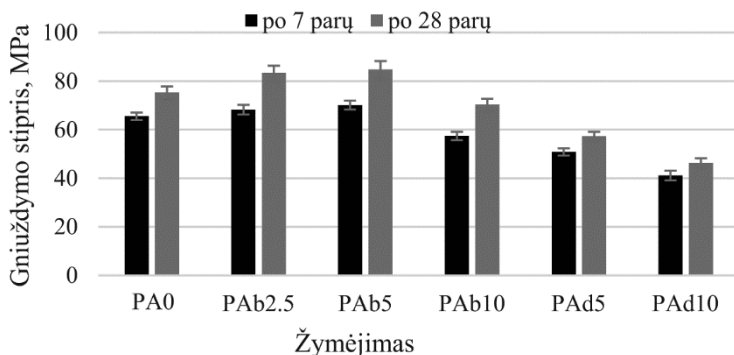


3.10 pav. Rišiklio UIG po 7 ir 28 parų

Fig. 3.10. UPV of binder after seven and 28 days

Bandinių su PAd tankis po 28 parų kietėjimo, lyginant su kontrolinių bandinių, sumažėja nuo 3,4 % su 5 % PAd iki 6,2 % su 10 % PAd, taip pat iki ~9 % su 10 % PAd sumažėja bandinių UIG.

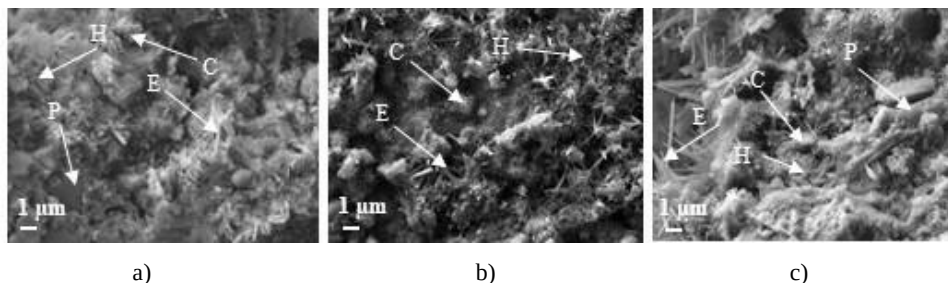
Bandinių gniuždymo stipris, pakeitus iki 5 % cemento į PAb, lyginant su kontroliniu bandiniu, padidėjo 12,6 % (3.11 pav.). Naudojant didesnę kiekį PAb arba PAd, gniuždymo stipris mažėja. Įdėjus 10 % PAd, gniuždymo stipris po 28 parų bandinių kietėjimo, lyginant su kontrolinių bandinių, sumažėjo 38,5 %. Stiprio mažėjimą nulėmė struktūros pokyčiai medžiagoje (3.2 pav.), kurie formavosi dėl didelio PAd vandens poreikio ir celiuliozės kiekio.



3.11 pav. PA kiekio ir paruošimo būdo poveikis rišiklio gniuždymo stipriui

Fig. 3.11. Impact of PA amount and preparation method on the compressive strength of the binder

Iš SEM vaizdų (3.12 pav.) matyti, kad kontrolinių ir bandinių su 5 % PAb mikrostruktūra yra panaši. Matomas etringitas, formuojasi CSH, struktūra tanki, tačiau bandinio su 10 % PAb struktūra poringesnė, matoma daugiau etringito.



3.12 pav. Sukietėjusio rišiklio mikrostruktūros vaizdai: a) kontrolinis bandinys; b) PAb5; c) PAb10 (didinimas ×5000)

Fig. 3.12. Images of hardened binder microstructure: a) control sample; b) PAb5; c) PAb10 (magnification ×5000)

Siekiant nustatyti susidariusių hidratų poveikį cemento hidratacijos kinetikai ir fizikinėms bei mechaninėms savybėms, 3.1 lentelėje pateikti identifikuotų mineralų pagrindinių pikų intensyvumai.

3.1 lentelė. Identifikuotų mineralų pagrindinių smailių intensyvumas, sant. vnt.

Table 3.1. Intensity of the main peaks of the identified minerals, units

Žymėjimas	Etringitas	Kalcitas	Portlanditas	CSH+CASH
PA0	148	161	482	287
PAd5	122	188	358	272
PAd10	122	261	270	260
PAb5	105	299	359	346
PAb10	107	368	313	344

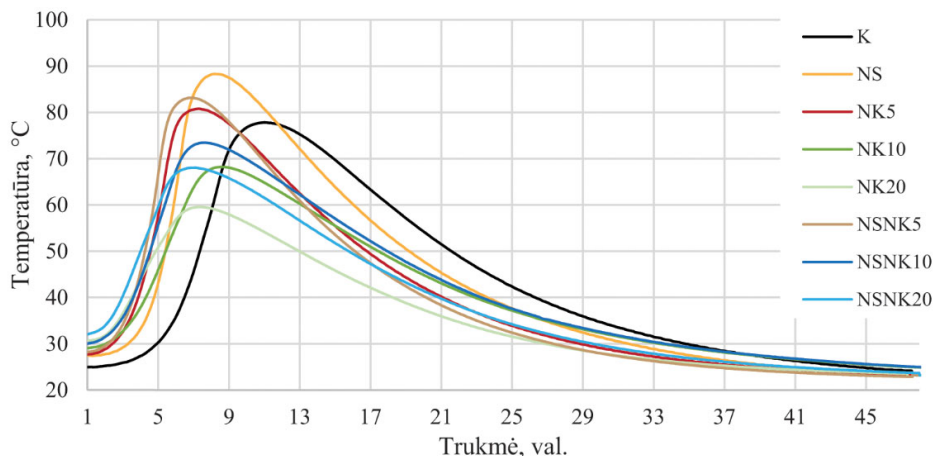
Iš 3.1 lentelėje pateiktų rezultatų matyti, kad, didinant PA kiekį bandiniuose, didėja kalcito kiekis, kurio gausu pačioje PA, ir mažėja etringito ir portlandito. CSH+CASH kiekiai bandiniuose labiausiai priklauso nuo PA paruošimo būdo. PAd sumažina susidariusių kalcio hidrosilikatų kiekį ir sulėtina hidratacijos procesus. PAb smarkiai padidina CSH+CASH sąlyginius kiekius ir pagreitina hidrataciją. Taip pat matyti, kad, padidinus PAb kiekį nuo 5 % iki 10 %, pradeda mažėti portlandito kiekis.

3.2. Naftos krekinge naudoto katalizatoriaus ir nanosilicio dioksido poveikis rišiklio savybėms

NK ir NS kompleksinis poveikis cementinio rišiklio savybėms buvo pradėtas analizuoti nuo egzotermijos tyrimų (3.13 pav.).

Egzotermijos tyrimų rezultatai parodė, kad po 2–5 h po medžiagų sąlyčio su vandeniu, priklausomai nuo naudotų priedų kiekio, temperatūra mišiniuose pradeda greitai kilti ir vėliau pasiekia 60–88 °C (3.13 pav., 3.2 lentelė). Didžiausia egzotermijos temperatūra gauta bandinio, kuriame naudotas NS, tada temperatūra, lyginant su kontroliniu bandiniu, buvo didesnė apie 10 °C. Tai gali būti siejama su dideliu NS pucolaniniu aktyvumu ir NS kaip hidratacijos centrų poveikiu, kas gali skatinti didesnę alito (C_3S) hidrataciją. C_3S hidratacija, kurios metu susidaro CSH ir $Ca(OH)_2$, išskiria daugiausia šilumos ir gaunama aukščiausia temperatūra (Costa, 2015; Papatzani et al., 2015; Papatzani, 2016). Aukščiausios egzotermijos temperatūros sumažėjimas, lyginant su kontroliniu bandiniu, buvo pastebėtas visuose bandiniuose, kuriuose buvo naudotas NK. Padidinus NK kiekį, sumažėja

maksimali hidratacijos temperatūra tiek dvikomponenčiuose, tiek trikomponenčiuose bandiniuose.



3.13 pav. NS ir NK poveikis cemento mišinio egzotermijos temperatūrai
Fig. 3.13. Impact of NS and NK on the exothermic temperature of cement mixture

3.2 lentelė. Maksimalioji egzotermijos temperatūra ir jos pasiekimo laikas

Table 3.2. Maximum exothermic temperature and time to achieve it

Parametras \ Žymėjimas	K	NS	NK5	NK10	NK20	NSNK5	NSNK10	NSNK20
Trukmė, h	11,0	8,2	7,3	7,8	7,3	6,8	7,3	6,8
Maks. temperatūra, °C	77,8	88,3	80,8	66,2	59,6	83,2	71,5	68,1

Mažiausia egzotermijos temperatūra buvo nustatyta, kai buvo naudotas didžiausias šiame tyrime 20 % NK kiekis ir nededama papildomai NS, tada temperatūra sumažėja iki ~18 °C; kai papildomai pridedama NS – iki 10 °C. Siekiant pagreitinti cemento hidrataciją ir labai nepakelti hidratacijos temperatūros, naudinga naudoti dvikomponentį NS ir NK priedą. Šie rezultatai gali būti siejami su „praskiedimo“ efektu, t. y. kai cemento kiekis (taigi ir C_3S) sumažinamas dėl jo dalinio pakeitimo NK, dėl kurio bandinio hidratacijos temperatūra turėtų sumažėti proporcingai „praskiedimo“ daliai. Bandinio NSNK5, kurio sudėtyje yra 5 % NK ir kartu naudotas NS, maksimali egzotermijos temperatūra buvo apie 3 °C aukštesnė nei bandinio NK5 be NS priedo. Šios tendencijos sutampa su tipišku pirmo-

sios egzoterminės smailės sumažėjimu, hidratuojant sumaišytus pucolaninius-cementinius rišiklius, lyginant su paprastu cementu (Mostafa & Brown, 2005). Be to, minėtuose darbuose taip pat nustatyta, kad NS padidina egzotermijos temperatūrą, o bandinių su NK šilumos išsiskyrimo greitis ir bendrasis išsiskiriančios šilumos kiekis gautas mažesnis nei bandiniuose be NK (Antonovič et al., 2019).

NS ir NK priedai pagreitina cemento hidrataciją. Tai parodo, kad maksimali temperatūra pasiekama per trumpesnę laiką, lyginant su kontroliniu bandiniu. Didžiausias efektas buvo pastebėtas bandinių su NK ir NS, kurių hidratacija pagreitėjo apie 4 h, lyginant su kontroliniu bandiniu. Taigi, naudojant NS ir NK kartu, cemento hidratacija pagreitėja, o efektas yra didesnis įdėjus didesnę kiekį NK. Cemento hidratacijos pagreitėjimą dėl pucolaninio NS (Sanchez et al., 2009; Jennings et al., 2008; El-Gamal et al., 2018; Tobon et al., 2015; Quercia et al., 2014) ir NK (Costa & Marques, 2012; Antonovič et al., 2019) poveikio nustatė ir kiti mokslininkai, tačiau nebuvo tirtas kompleksinis šių priedų poveikis. Abiejų naudotų priedų pucolaninis aktyvumas buvo patvirtintas Chapelle testo rezultatais (2.5 lentelė) ir aktyvumo indekso nustatymu (3.3 lentelė), kuris, esant visoms sudėtims gautas, apie 1, o naudojant abu priedus kartu – apie 20 % didesnis. Be to, kartu naudojant NS ir NK, išvengiama didelio hidratacijos temperatūros kilimo.

3.3 lentelė. Aktyvumo indekso reikšmės, vnt.

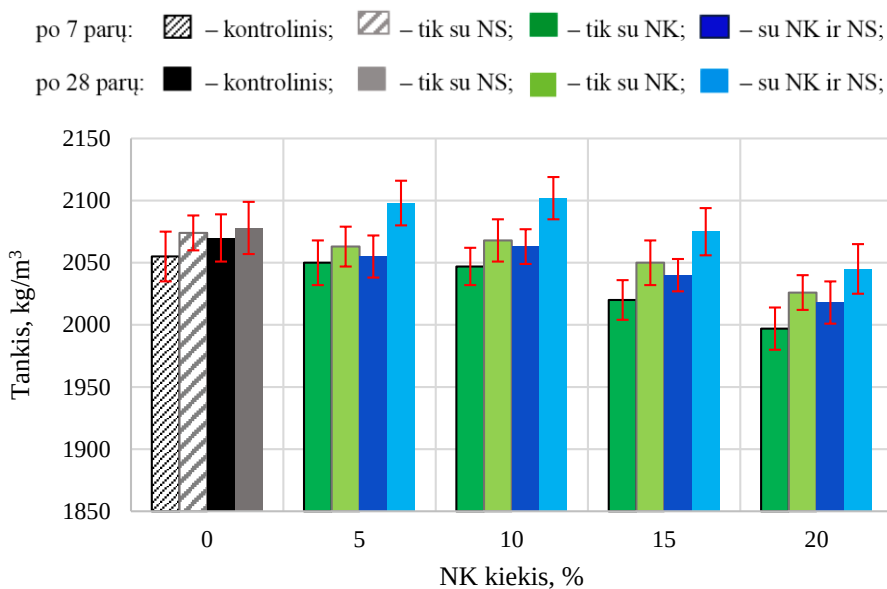
Table 3.3. Activity index values, units

Žymėjimas	K	NS	NK5	NK10	NK20	NSNK5	NSNK10	NSNK20
Po 7 parų	1,00	1,11	1,02	1,12	1,05	0,97	1,18	1,21
Po 28 parų	1,00	1,19	1,08	1,13	1,09	1,08	1,25	1,29

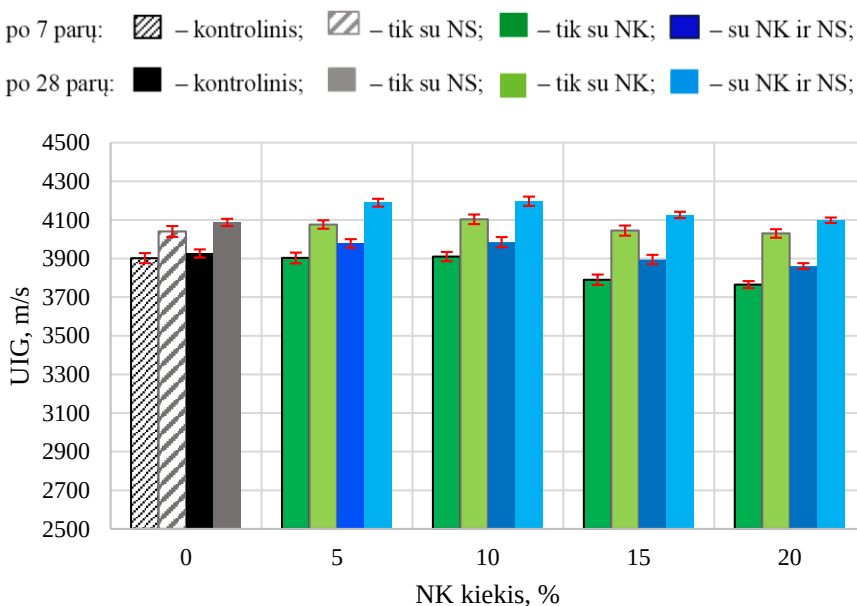
Sukietėjusių cemento bandinių tankis (3.14 pav.) po 7 parų su NS ir be NS skiriasi nedaug. Po 7 parų kietėjimo bandinių tankis iš esmės priklauso nuo NK priedo kiekio. Naudojant iki 10 % NK, bandinių tankis išlieka panašus, tačiau, toliau didinant NK kiekį iki 20 %, tankis mažėja ir, lyginant su kontroliniu bandiniu, sumažėja iki 3 %. Po 7 parų kietėjimo vidutinis bandinio NK5 tankis buvo 2050 kg/m^3 , o NSNK5 – 2055 kg/m^3 , t. y. tankio skirtumas tik 0,2 %, vidutinis NK20 bandinio tankis – 1997 kg/m^3 , NSNK20 – 2018 kg/m^3 , skirtumas 1,1 %.

Ženklesnis kompleksinio priedo poveikis matomas po 28 parų bandinių kietėjimo. Tada didžiausias bandinių tankis gautas kartu naudojant NS ir 5–10 % NK, nors bandinių su 15 % ir 20 % NK tankis išlieka tik apie 3 % mažesnis nei kontrolinio bandinio.

Analogiškos priklausomybės nustatytos ir UIG rezultatams (3.15 pav.). Iš 3.15 pav. matyti, kad tankiausia cemento bandinio struktūra buvo gauta, kai naudotas dvikomponentis NS ir NK priedas.



3.14 pav. Cemento bandinių tankio priklausomybė nuo NS ir NK kiekio
Fig. 3.14. Density of cement samples as a function of NS and NK content

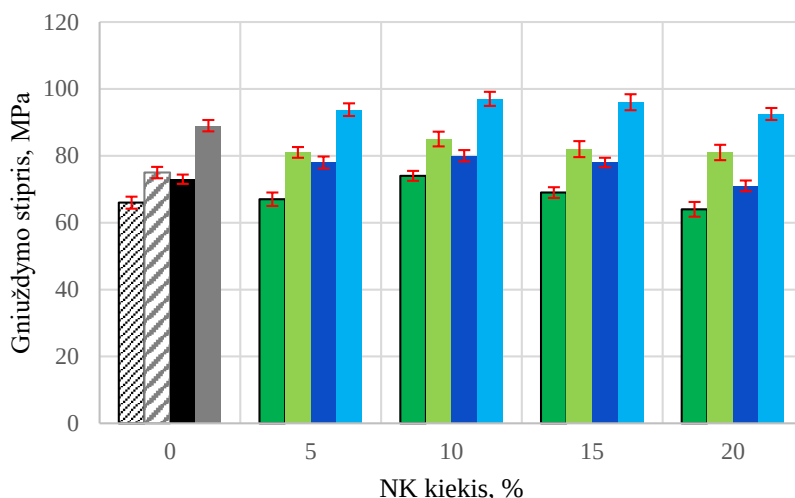


3.15 pav. Cemento bandinių UIG priklausomybė nuo NS ir NK kiekio
Fig. 3.15. Dependence of UPV of cement samples on NS and NK content

Didžiausias ultragarso impulso greitis tiek po 7, tiek po 28 parų kietėjimo gautas, kai kartu naudojama NS ir 5–10 % NK. Bandiniuose NSNK5 (4189 m/s) ir NSNK10 (4197 m/s) ultragarso impulso greitis po 7 ir po 28 parų hidratacijos buvo nustatytas atitinkamai 2,8 % ir 2,3 % didesnis nei atitinkamo tik su NKNK5 (4076 m/s) ir NK10 (4103 m/s). Šį skirtumą galima paaiškinti tuo, kad NS skatina didesnio CSH kiekio susidarymą, formuojasi tankesnė struktūra. Didesnių CSH ir CASH kiekių formavimasis sutankina cemento akmens struktūrą ir UIG vertės didėja.

3.16 paveiksle pateikti cementinio rišiklio gniuždymo stiprio bandymų rezultatai. Didžiausias gniuždymo stipris gautas bandinių, kuriuose naudojamas dvikomponentis NS ir NK priedas. Tinkamiausias NK kiekis yra 10 %, tada, lyginant su kontroliniais bandiniais, stipris padidėja nuo ~10 % iki ~16 %. Lyginant dvikomponentinio priedo įtaką po 28 parų kietėjimo, t. y. kai naudojami NS ir NK kartu, stipris padidėja apie 30 %. Pirmiausia tokį ženklų stiprio padidėjimą lemia tankesnės struktūros susidarymas dėl itin aktyvaus NS poveikio. Be to, galima daryti prielaidą, kad dalį įtempių perima šioje struktūroje stambiausios sferinės formos NK dalelės, kurios yra apgaubtos NS ir cemento dalelių junginiais.

po 7 parų: ▨ – kontrolinis; ▩ – tik su NS; ■ – tik su NK; ■ – su NK ir NS;
po 28 parų: ■ – kontrolinis; ■ – tik su NS; ■ – tik su NK; ■ – su NK ir NS;



3.16 pav. Gniuždymo stiprio priklausomybė nuo NS ir NK kiekio
Fig. 3.16. Dependence of compressive strength of cement samples on NS and NK content

Po 7 parų kietėjimo dalinis cemento pakeitimas NK iki 15 % šiek tiek padidino stiprį, lyginant su kontroliniu bandiniu, o po 28 parų visų bandinių gniuždymo stipris yra didesnis nei kontrolinio bandinio. Šis gniuždymo stiprio padidėjimas gali būti siejamas su NK pucolaniniu aktyvumu (2.5 lentelė). Literatūros šaltinyje (Costa & Marques, 2012) taip pat nustatyta, kad NK pasižymi dideliu pucolaniniu aktyvumu ir padidina skiedinio gniuždymo stiprį.

Pucolanai gali turėti įtakos cemento medžiagų stiprio savybėms dėl šių priežasčių: cemento „praskiedimo efekto“, fizinio poveikio ir pucolaninio aktyvumo (Cyr et al., 2006; Ramadan et al., 2020). „Praskiedimo efektas“ skatina medžiagų cemento pagrindu gniuždymo stiprio sumažėjimą ta pačia cemento pakeitimo kiekio proporcija. 3.16 pav. rezultatai dėl NS negali būti siejami su šiuo poveikiu, nes jo kiekis yra tik 0,02 %.

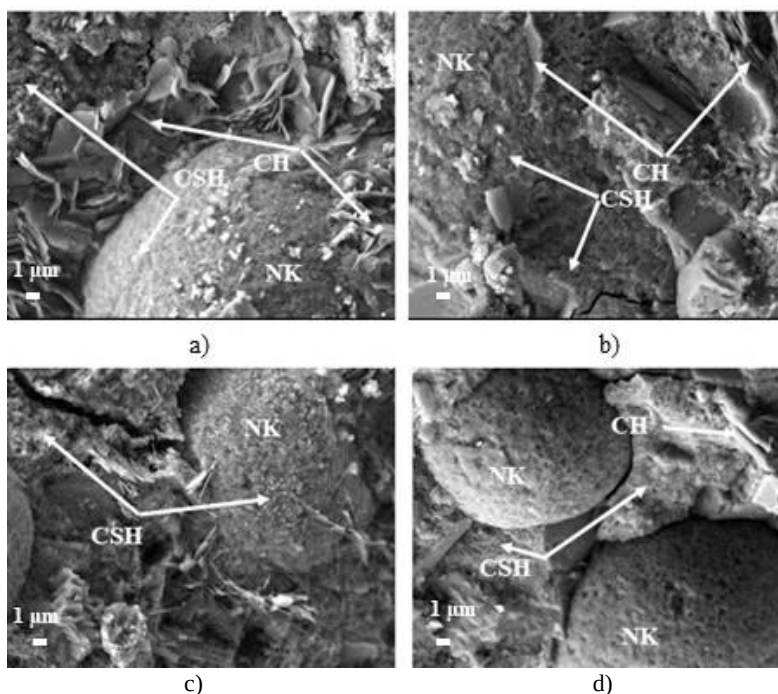
Fizinis poveikis daugiausia susijęs su smulkių priedų gebėjimu užpildyti poras, dėl kurio cemento matrica tampa tankesnė ir dėl to pagerėja mechaninės savybės. Tačiau abu nagrinėjami priedai negalėjo užpildyti tarpų tarp cemento dalelių, nes NS dalelės yra per mažos (nanodydžio, 2.11 pav.), o NK dalelės – per didelės (2.9 pav.). Todėl fiziniai poveikiai taip pat neturėtų paaiškinti 3.16 pav. parodytų rezultatų.

Taigi priedų pucolaninis aktyvumas skatina mechaninių savybių gerėjimą dėl papildomo stiprumo suteikiančių fazių formavimosi – CSH ir CASH (Pacewska et al., 2002; Paya et al., 2001, 2003; Antonovič et al., 2012; Costa et al., 2014a; Costa & Marques, 2012, 2018; Matos et al., 2019; Tonetto et al., 2004; da Cunha et al., 2011; Da et al., 2020; Vaiciene et al., 2020). Be to, NS dalelės gali veikti kaip cemento hidratacijos centrai (Papatzani, 2016; El-Gamal et al., 2017b; Senff et al., 2009; Gopalakrishnan et al., 2011). Po 28 parų bandinių NSNK5 (94 MPa) ir NSNK10 (97 MPa) gniuždymo stipris buvo ~ 30 % didesnis nei kontrolinio bandinio.

SEM vaizdų analizė (3.17 pav.) parodė, kad cementinio rišiklio struktūra bandiniuose be NS ~3 μm nuotolyje nuo NK praktiškai nesiskiria nuo struktūros kontroliniame bandinyje, tačiau aplink NK sąlyčio zonoje su cemento matrica formuojasi kitokie kristalohidratai. Bandiniuose su NS nesimato didelių skirtumų tarp charakteringos cemento matricos struktūros ir struktūros prie NK dalelės. Aplink NK ir ant jo formuojasi kristalohidratai.

Įdėjus 20 % NK, dažnai dalelės sušoka viena su kita, tarp dalelių ir cemento matricos atsiranda įtrūkių.

RSD analizė (3.18 pav.) parodė, kad po 28 kietėjimo parų visose partijose identifiukuoti analogiški mineralai: portlanditas ($d = 0,493; 0,263; 0,193; 0,179; 0,169$ nm), etringitas ($d = 0,967; 0,563; 0,388; 0,348; 0,276; 0,269; 0,220; 0,195$), kalcitas ($d = 0,385; 0,303; 0,228; 0,209; 0,191; 0,187$ nm), alitas ($d = 0,279; 0,277; 0,262; 0,261$), belitas ($d = 0,387; 0,276; 0,275; 0,269; 0,228; 0,220; 0,204; 0,197; 0,179; 0,176; 0,163$ nm).

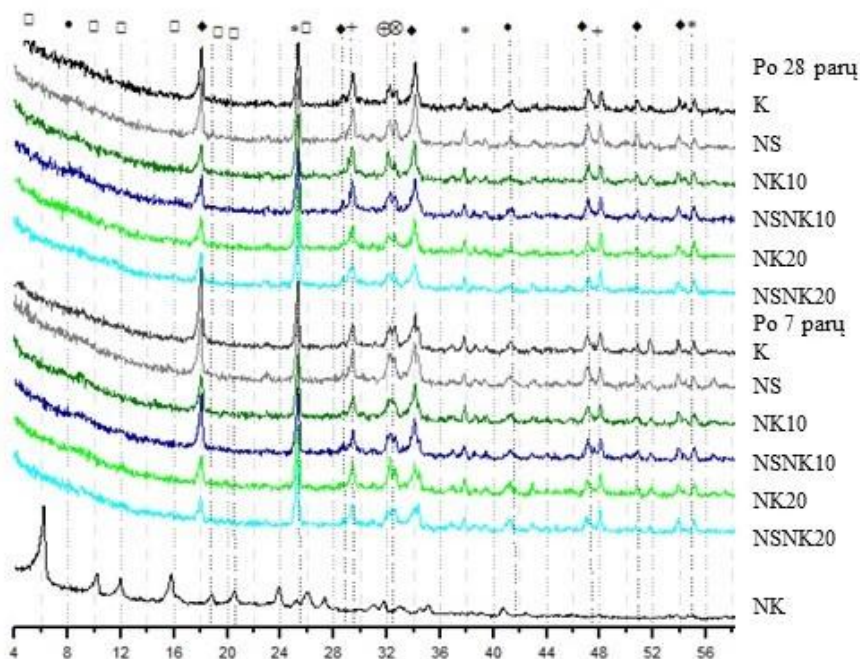


3.17 pav. Atrinktų bandinių mikrostruktūros nuotraukos
a) NK5; b) NSNK5; c) NK20; d) NSNK20 (didinimas $\times 3000$)
Fig. 3.17. Images of the microstructure of selected samples
a) NK5; b) NSNK5; c) NK20; d) NSNK20 (magnification $\times 3000$)

Remiantis pagrindinių mineralų smalių intensyvumu nustatyta, kad mažiau siai portlandito, etringito ir kalcito susidarė bandiniuose su dvikomponenčiu priedu (NS+5–20 % NK), taip pat šiuose bandiniuose nustatyti mažiausi nesureagavusių cemento mineralų alito ir belito intensyvumai.

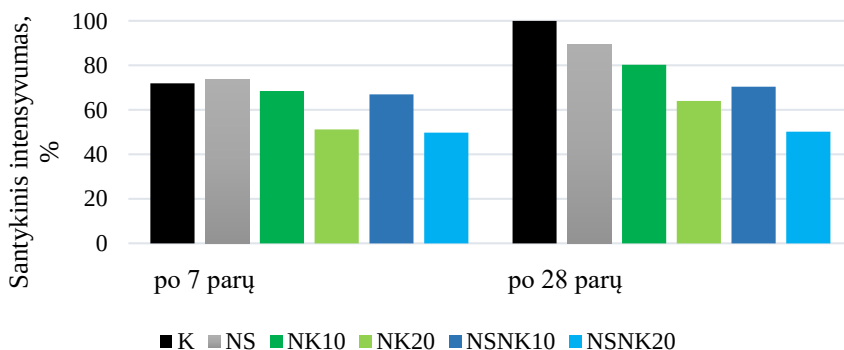
RSD rezultatai patvirtino, kad NS ir NK yra pucolaniniai priedai, greitinantys cemento hidrataciją. Mažesnę kalcito kiekį galima būtų paaiškinti susidarančia tankesne rišiklio struktūra, dėl kurios atmosferoje esantis CO_2 sunkiau prasiskverbia į bandinį, todėl didžioji portlandito dalis karbonizuojasi tik išorinėje dalyje. Egzotermijos tyrimai taip pat parodė, kad NS priedas pagreitina cemento hidrataciją ir padidina maksimalią hidratacijos temperatūrą.

Atskirai panagrinėjus portlandito kiekio pokyčius (3.19 pav.), kai 100 % prilyginamas portlandito intensyvumas kontroliniame bandinyje, kietėjusiame 28 paras, nustatyta, kad portlandito kiekio sumažėjimui turi didesnio NK kiekio naudojimas dėl cemento „praskiedimo efekto“. Tačiau, naudojant dvikomponentį NS ir NK priedą, portlandito kiekis dar labiau sumažėja, vadinasi, yra stiprus pucolaninis priedų poveikis.



3.18 pav. Bandinių difraktogramos po 7 ir 28 parų (* – anatazas; • – etringitas; ◆ – portlanditas; + – kalcio karbonatas; ⊕ – alitas; ⊗ – belitas; □ – fožazitas)

Fig. 3.18. Diffractograms of samples after seven and 28 days of curing and that of NK, as provided (* – anatase; • – ettringite; ◆ – portlandite; + – calcium carbonate; ⊕ – alite; ⊗ – belite; □ – faujasite)

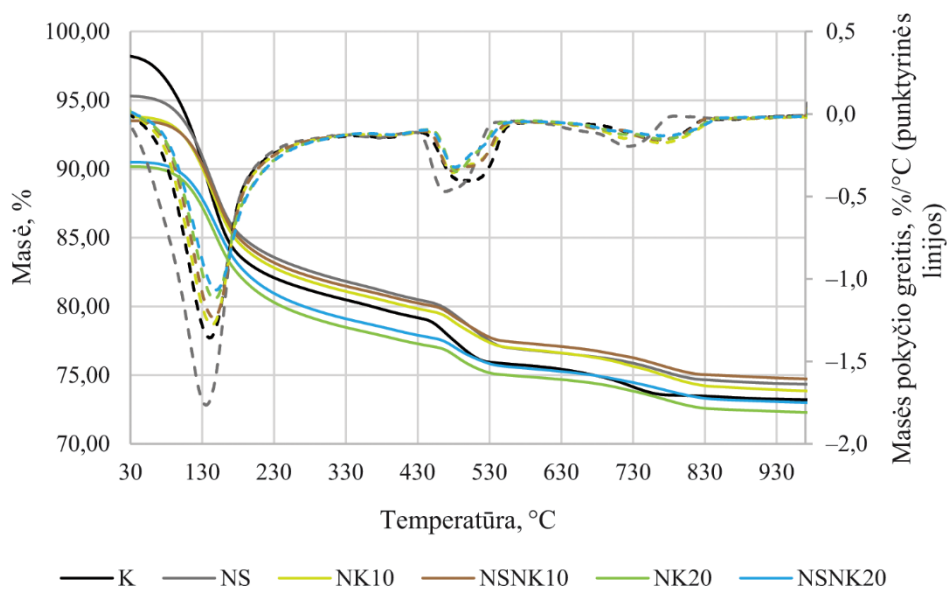


3.19 pav. Portlandito kiekis, išreikštas %, kontroliniame bandinyje K po 28 parų

Fig. 3.19. Amount of portlandite expressed in % according of control sample K after 28 days

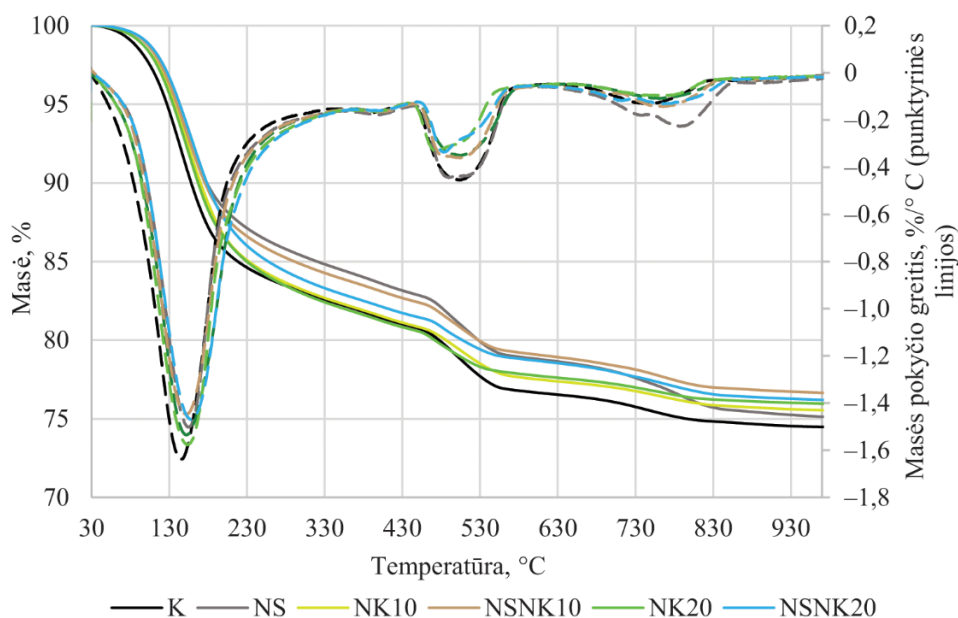
3.20 ir 3.21 paveiksluose parodytos skirtingų bandinių termogravimetrinės (TG) ir diferencinės termogravimetrinės (DTG) kreivės. Masės nuostoliai temperatūrų intervale nuo 30 °C iki 105 °C susiję su vandens pašalinimu šiam garuojant, nuo 110 °C iki 350 °C – su cemento hidratacijos produktų, įskaitant CSH, CASH ir etringitą, dehidratacija; intervale ~430–560 °C siejama su portlandito skilimu; intervale ~690–850 °C yra susiję su kalcio karbonato skilimu (Mostafa & Brown, 2005; Mikhailenko et al., 2018).

Kadangi kelių cemento hidratacijos produktų netenkamas vandens kiekis fiksuojamas tame pačiame temperatūros diapazone (110–350 °C) ir daugiausia priklauso nuo džiovinimo sąlygų, priimtų prieš atliekant TG analizę (Snoeck et al., 2014) tiksliai nustatyti fazių kiekybinius duomenis galima tik tiksliai apibrėžtoms smailėms, kurios nepersidengia, tai yra portlandito ir kalcio karbonato (Scrivener et al., 2016).

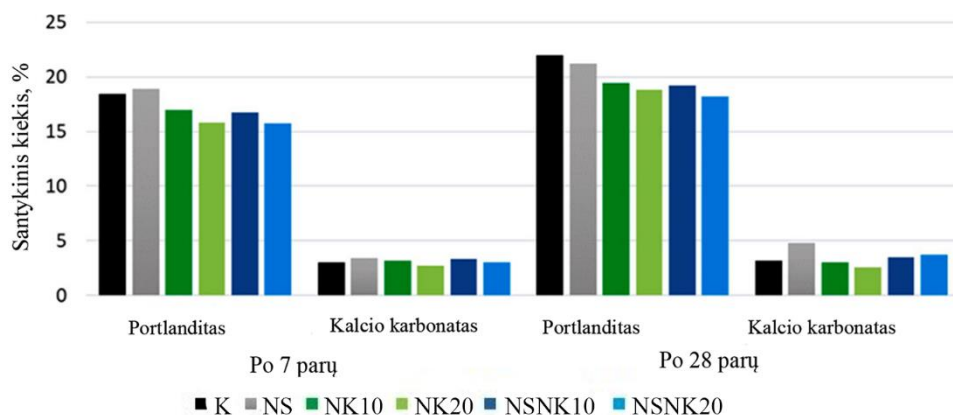


3.20 pav. TG ir DTG kreivės po 7 parų
Fig. 3.20. TG and DTG curves after seven days

3.22 paveiksle parodytas portlandito ir kalcio karbonato, esančio cementiniame rišiklyje, kiekis po 7 ir 28 kietėjimo parų, apskaičiuotas iš terminės analizės kreivių.



3.21 pav. TG ir DTG kreivės po 28 parų
Fig. 3.21. TG and DTG curves after 28 days



3.22 pav. Portlandito (įvertinto pagal cemento kiekį) ir kalcio karbonato kiekis bandiniuose po 7 ir 28 parų
Fig. 3.22. Amount of portlandite (rated by cement content) and calcium carbonate present in the samples after seven and 28 days

Rišiklis su dvikomponenčiu priedu pasižymi mažesniu portlandito kiekiu nei rišiklis tik su NK ar NS. Normaliomis atmosferos sąlygomis karbonizacija yra lėtas cemento pagrindu pagamintų medžiagų procesas, trunkantis ne vienerius metus.

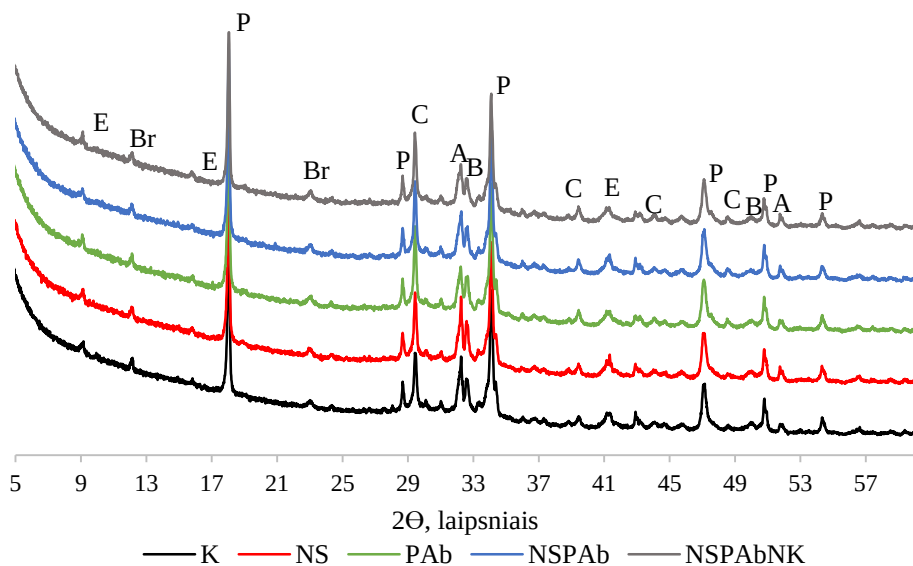
Taigi bandiniuose identifikuotas kalcio karbonatas (3.22 pav.) gali būti klin-tys, kurias gamintojai paprastai deda į cementą.

Jei cemento gamykoje į cementą dedama mažiau nei 5 % (pagal masę) neor-ganinio CaCO_3 , pagal Europos standartą EN 197-1 šis priedas laikomas „nereikš-minga papildoma cemento sudedamąja dalimi“ ir neturi įtakos cemento klasifika-cijai (Costa, 2015).

3.3. Kompleksinis naftos krekinge naudoto katalizatoriaus, popieriaus gamybos atliekos ir nanosilicio dioksido poveikis cementiniam rišikliui

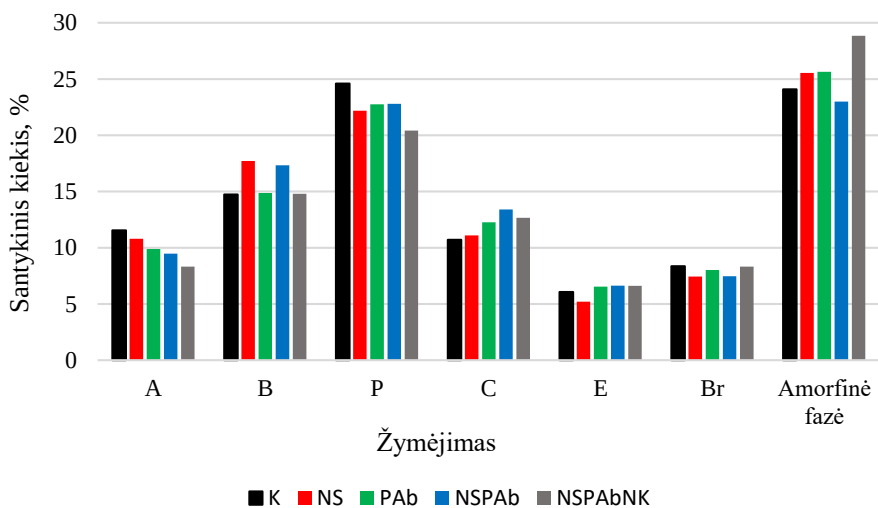
Toliau buvo tiriamas kompleksinis pramonės atliekų: naftos krekinge naudoto ka-talizatoriaus NK, popieriaus gamybos metu susidariusios ir termiškai apdorotos PAb ir nanosilicio dioksido (NS) – poveikis cementinio rišiklio struktūrai ir fizi-kinėms bei mechaninėms savybėms, pakeitus jomis dalį cemento.

Visų sudėčių bandiniuose, kietėjusiuose 7 ir 28 paras, buvo identifikuoti ana-logiški mineralai (3.23–3.25 pav.): portlanditas P (98-006-4950), etringitas E (98-002-7039), kalcitas C (98-004-0107), alitas A (98-002-2501), belitas B (98-007-9551) ir braunmilleritas Br (8-009-7926). Identifikuotų medžiagų ir amorfinės fazės kiekis buvo nustatytas Rietveldo metodu (3.24 pav. ir 3.26 pav.). Rezultatai parodė, kad nepriklausomai nuo kietėjimo trukmės portlandito kiekis visose kom-pozicijose su priedais gautas mažesnis. Kaip minėta, portlandito kiekis pirmiausia sumažėja dėl cemento „praskiedimo efekto“ ir intensyviai vykstančių pucolaninių reakcijų. Todėl mažiausias portlandito kiekis buvo nustatytas kompozicijoje, ku-rioje buvo panaudotas trikomponentis priedas NS, NK ir PAb. Lyginant su kont-roliniu bandiniu, šios sudėties portlandito kiekis sumažėjo 17 % po 7 parų kietė-jimo ir ~27 % – po 28 parų. Taip pat, naudojant aktyviusius priedus, sumažėja pradinių cemento mineralų, ypač alito, kiekis ir padaugėja amorfinės kalcio hid-rosilikatų (CSH) ir kalcio hidroalumosilikatų (CASH) fazės kiekis. Palyginus su kontroliniu bandiniu, kuriame naudotas tik cementas, rišiklyje su trikomponenčiu priedu alito kiekis po 7 parų bandinių kietėjimo sumažėja ~28 %, o po 28 parų ~40 %, amorfinės fazės kiekis padidėja ~20 %.



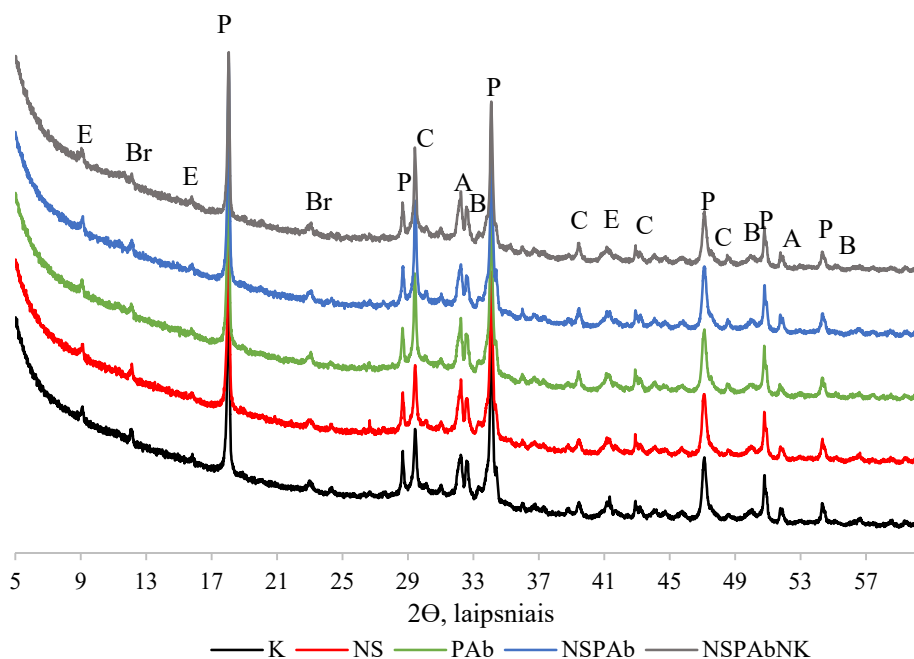
3.23 pav. Rišiklio po 7 parų kietėjimo difraktogramos

Fig 3.23. Diffractograms of binder after seven days of curing

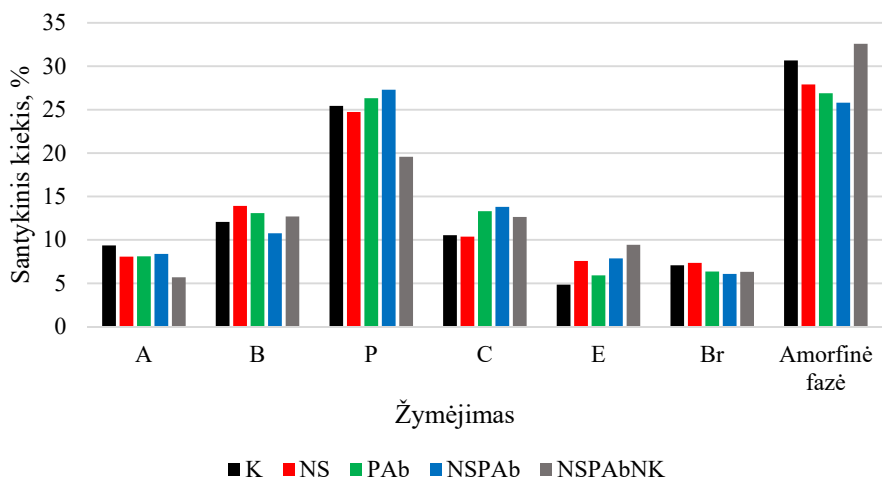


3.24 pav. Mineralų ir amorfinės fazės kiekiai po 7 parų (pagal masę, %)

Fig. 3.24. Amounts of minerals and amorphous phase after seven days (mass, %)



3.25 pav. Rišiklio po 28 parų kietėjimo difraktogramos
Fig. 3.25. Diffractograms of binder after 28 days curing

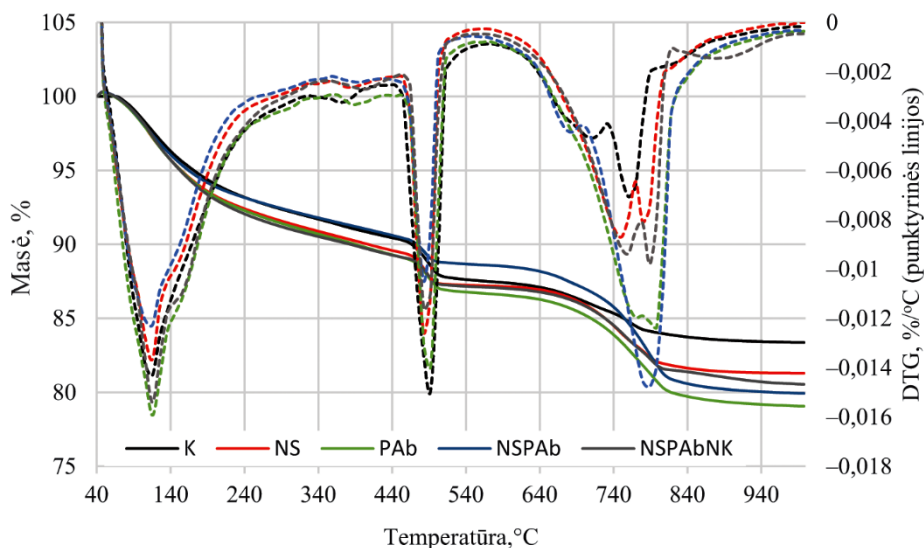


3.26 pav. Mineralų ir amorfinės fazės kiekiai po 28 parų (pagal masę, %)
Fig. 3.26. Amounts of minerals and amorphous phase at 28 days (mass, %)

Reikšmingas kalcito kiekio padidėjimas buvo užfiksuotas bandiniuose, kuriuose panaudota PAb, nes šią medžiagą iš esmės sudaro kalcitas ir nehidratavęs kalcio oksidas.

Belito, braunmillerito ir etringito kiekių pokyčiai nebuvo tokie dideli.

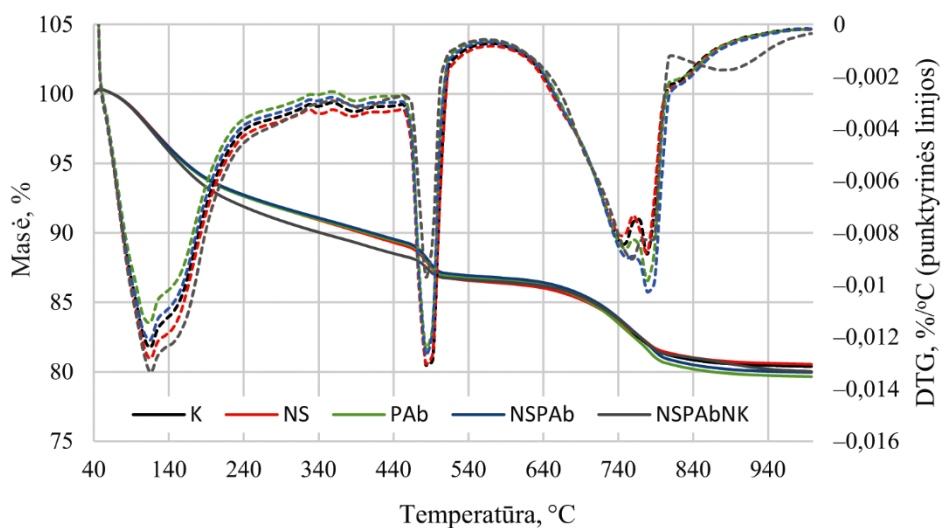
3.27–3.28 pav. ir 3.4 lentelėje pateikti termogravimetrinės analizės rezultatai rodo, kad, kylant temperatūrai nuo 25 °C iki 1000 °C, susidaro trys pagrindinės smailės šiuose temperatūrų intervaluose: 70–190 °C, 430–560 °C ir 690–850 °C. Po 7 parų kietėjimo didžiausi masės nuostoliai gauti temperatūros diapazone iki 350 °C NSPAbNK bandiniuose. Palyginti su kontroliniu bandiniu, masės nuostoliai buvo ~14 % didesni.



3.27 pav. TG ir DTG kreivės po 7 parų bandinių kietėjimo
Fig. 3.27. TG and DTG curves after seven days of sample curing

NSPAbNK bandiniuose, kietėjusių 7 paras, buvo nustatytas mažiausias portlandito kiekis. Didžiausias kalcito kiekis buvo nustatytas bandiniuose, kuriuose yra PAb, kaip minėta, dėl šioje medžiagoje esančio kalcito. Didžiausi portlandito ir mažiausi kalcito kiekiai buvo nustatyti kontroliniuose bandiniuose ir po 7, ir po 28 parų kietėjimo. Portlandito kiekis ypač sumažėja, kai cemento dalis pakeičiama pucolaniniais priedais. Manoma, kad, portlanditui reaguojant su prieduose esančiu aktyviuoju SiO_2 , susidaro daugiau CSH ir CASH.

Panašios rezultatų tendencijos buvo gautos ir po 28 kietėjimo parų – didžiausi masės nuostoliai temperatūrų diapazone 110–350 °C buvo nustatyti NSPAbNK bandiniuose ir mažiausi 430–560 °C temperatūroje.



3.28 pav. TG ir DTG kreivės po 28 parų bandinių kietėjimo
Fig. 3.28. TG and DTG curves after 28 days of sample curing

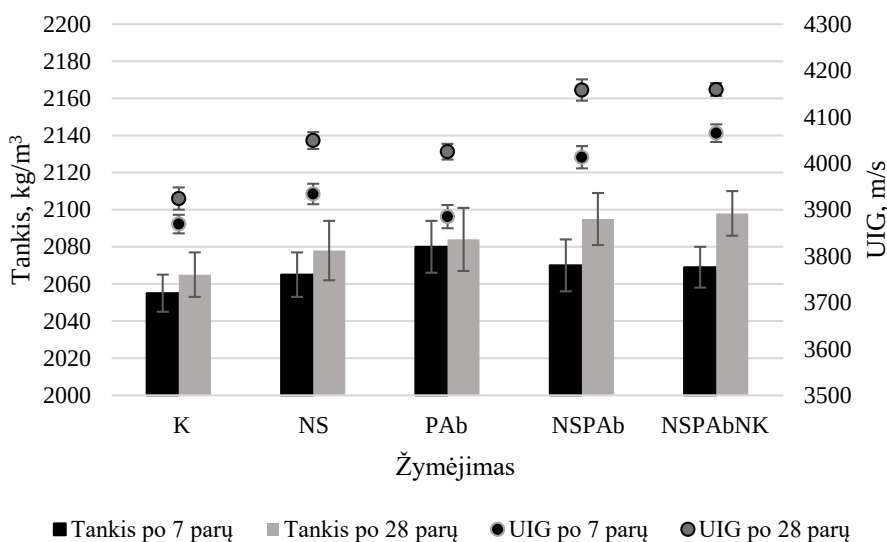
3.4 lentelė. Masės pokytis atitinkamuose temperatūros intervaluose ir portlandito kiekiai po 7 ir 28 parų kietėjimo

Table 3.4. Mass loss in decomposition temperature ranges and amount of portlandite after seven and 28 days curing

Žymėjimas	Masės pokytis 110– 170 °C, %	Masės pokytis 180– 350 °C, %	Masės pokytis 430– 560 °C, %	Portlan- dito kiekis bandinyje, %	Portlandito kiekis, esant vienodam cemento kiekiui, %	Masės pokytis, 690– 850 °C, %
Po 7 parų						
K	2,8	3,0	3,0	14,0	14,0	2,6
NS	3,2	3,0	2,4	11,5	11,5	4,6
PAb	3,2	3,2	2,7	12,6	12,9	5,8
NSPAb	2,8	2,7	2,3	10,9	11,2	6,7
NSPAbNK	3,4	3,2	2,2	10,5	11,9	4,7
Po 28 parų						
K	3,2	3,4	2,9	14,0	14,0	4,4
NS	3,2	3,4	2,9	13,8	13,8	4,2
PAb	3,2	3,3	2,9	13,6	13,9	5,2
NSPAb	3,1	3,2	2,8	13,2	13,5	5,1
NSPAbNK	3,6	3,7	2,0	9,7	11,0	4,4

Taip pat bandinių su trikomponenčiu priedu buvo gautas mažiausias portlandito kiekis tiek pačiame bandinyje, tiek perskaičius į vienodą cemento kiekį. Portlandito kiekis po 28 parų kietėjimo sumažėjo 25 %, o perskaičius į vienodą cemento kiekį, kur sumažėjimą lemia tik bandinyje įvykusios reakcijos, – 15 %. Toks sumažėjimas rodo reikšmingą aktyviųjų priedų poveikį.

Gauti tankio ir UIG rezultatai (3.29 pav.) parodė, kad po 7 ir 28 parų kietėjimo modifikuotų bandinių tankio ir UIG reikšmės buvo didesnės nei kontrolinių bandinių (UIG parodo, kaip formuojasi ir tankėja medžiagos struktūra). Tokį padidėjimą galima paaiškinti priedų aktyvumu, kai susidaro didesni kiekiai CSH ir CASH. Po 28 parų kietėjimo bandinių su kompleksiniu priedu tankis, palyginti su kontroliniu bandiniu, padidėjo ~2 % (nuo 2065 kg/m³ iki ~2100 kg/m³), o UIG padidėjo ~6 % (nuo 3920 m/s iki 4160 m/s).

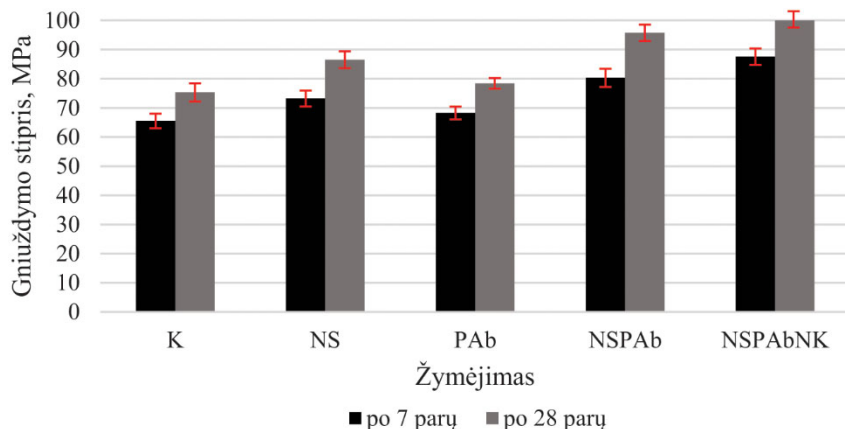


3.29 pav. Sukietėjusio rišiklio tankis ir UIG

Fig 3.29 Binder density and UPV

Gniuždymo stiprio bandymų rezultatai (3.30 pav.) parodė didelius pokyčius panaudojus rišiklį su priedais. Bandinio su NS gniuždymo stipris padidėjo ~13,5 %, lyginant su kontroliniu bandiniu. Dalį cemento pakeitus PAb ir pridėjus NS, gniuždymo stipris padidėjo ~25 %. Pakeitus cemento dalį 10 % NK, 2,5 % PAb ir pridėjus 0,02 % NS, bandinių gniuždymo stipris po 28 parų padidėjo ~40 %. Gniuždymo stiprio padidėjimą ypač nulėmė poringumo ir porų dydžio sumažėjimas (3.31 ir 3.32 pav.), didesnis tankis ir didesnės UIG reikšmės

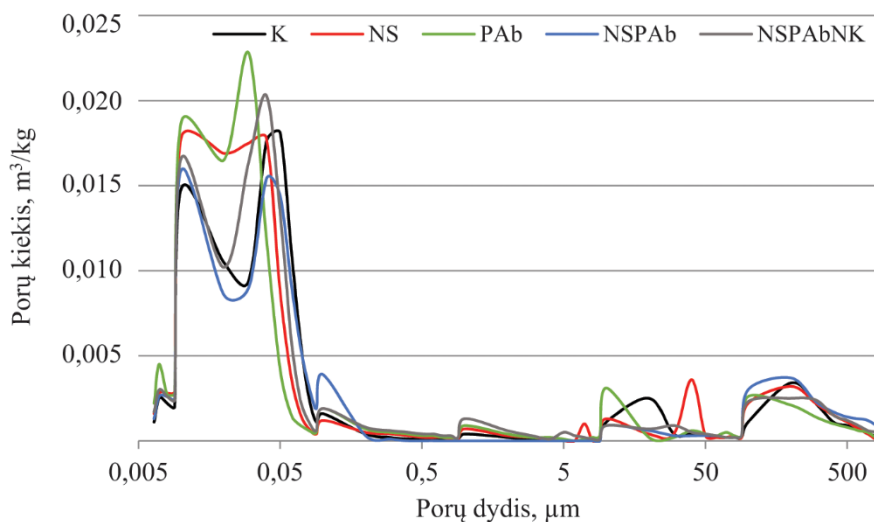
(3.29 pav.), taip pat pucolaninės reakcijos, kurios turėjo poveikį didesnio CSH ir CASH kiekio susidarymui (3.24 ir 3.26 pav.).



3.30 pav. Sukietėjusio rišiklio gniuždymo stipris

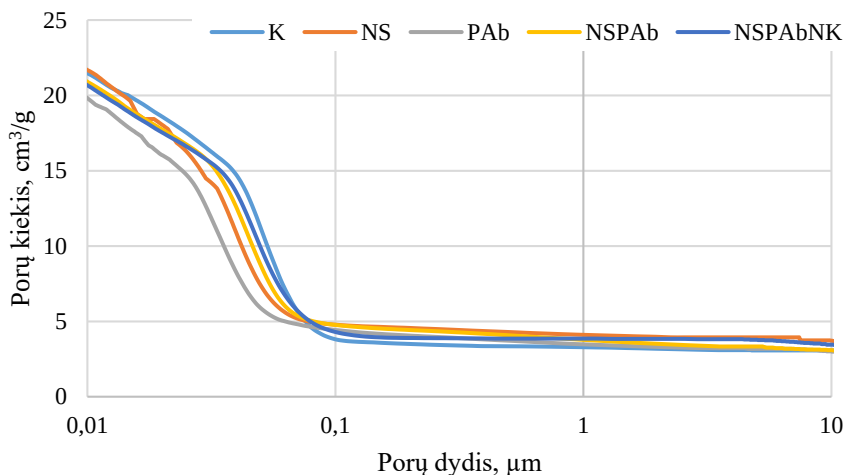
Fig. 3.30. Compressive strength of binder

Atliekant bandinių poringumo analizę (3.31–3.32 pav., 3.5 lentelė), buvo nagrinėjami porų dydžio pasiskirstymo ir bendrojo poringumo rezultatai, taip pat porų skersmens mediana, bendrasis porų paviršiaus plotas ir susisiekančių porų kiekis.



3.31 pav. Porų kiekio sukietėjusiame cementiniame rišiklyje pasiskirstymas pagal dydį

Fig. 3.31. Size distribution of pores in the hardened cement-based binder



3.32. pav. Sukietėjusio cementinio rišiklio normalizuotas porų tūris
Fig. 3.32. Normalized pore volume of the hardened cement-based binder

Visų sudėčių bandiniai pasižymi bimodaliniu porų dydžio pasiskirstymu, kai pirmoji smailė yra $\sim 0,01 \mu\text{m}$, o antroji smailė yra didesnio intensyvumo ties $\sim 0,04 \mu\text{m}$. Bandiniuose su kompleksiniu rišikliu nustatytas mažiausias bendrasis poringumas, mažiausias porų skersmuo ir porų skersmens mediana, taip pat vienas iš mažiausių susisiekiančių porų kiekis. Palyginti su kontroliniu bandiniu, vidutinis porų skersmuo sumažėjo 21 %, o porų skersmens mediana – 47 %.

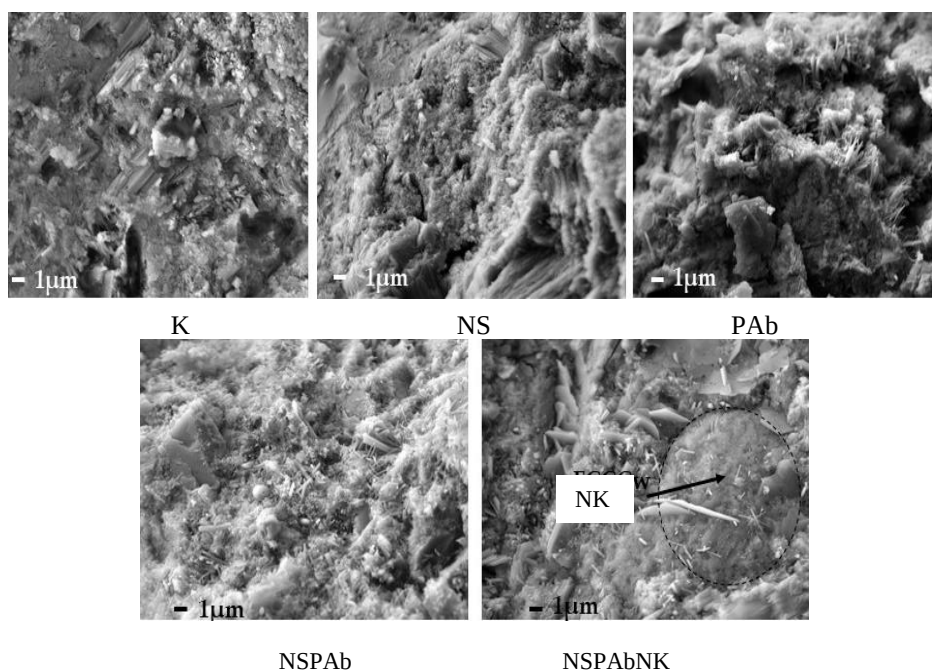
3.5 lentelė. GIP rezultatai pagal porų skersmenis (vidutinį, medianą), savitąjį paviršių, susisiekiančių porų ir bendrą poringumą

Table 3.5. MIP results in terms of pore diameters (average, median), total surface, accessible and total porosity

Charakteristika	K	NS	PAb	NSPAb	NSPAbNK
Vidutinis porų skersmuo, μm	0,032	0,027	0,031	0,029	0,025
Porų skersmens mediana, μm	0,050	0,039	0,050	0,044	0,033
Bendras porų savitasis paviršius, m^2/g	15,01	17,65	15,13	16,61	18,35
Susisiekiančių porų kiekis, %	19,92	19,79	18,60	19,36	18,98
Bendras poringumas, %	23,02	23,73	22,47	22,70	22,21

Didesnis porų skersmens sumažėjimas nustatytas bandinių su NS, kuris pasižymi itin stipriomis pucolaninėmis savybėmis. Porų mažinimo poveikis buvo sustiprintas, kai šis priedas buvo naudojamas kartu su kitais NK ir PAb priedais. Pucolaninių priedų sukeltas mikroporingumo sumažėjimas gali būti paaiškintas didesniu CSH ir CASH kiekiu (3.23–3.28 pav.). PAb poveikis buvo ne tik kaip aktyviojo priedo bet ir mikroužpildo.

SEM vaizdai (3.33 pav.) parodė, kad visi bandiniai buvo tankios ir tolygios struktūros. Poringiausia struktūra matoma kontroliniame ir bandinyje tik su PAb. Tankiausia struktūra buvo nustatyta bandiniuose su trikomponentiniu priedu (NS+PAb+NK). NSPAbNK bandinio SEM vaizde parodyta NK dalelė su tipiniais cemento medžiagoms kristalohidratais, besiformuojančiais ant jos ir aplink ją.



3.33 pav. Atrinktų sudėčių mikrostruktūros vaizdai
(didinimas $\times 3000$)

Fig. 3.33. Microstructure images of the selected batches
(magnification $\times 3000$)

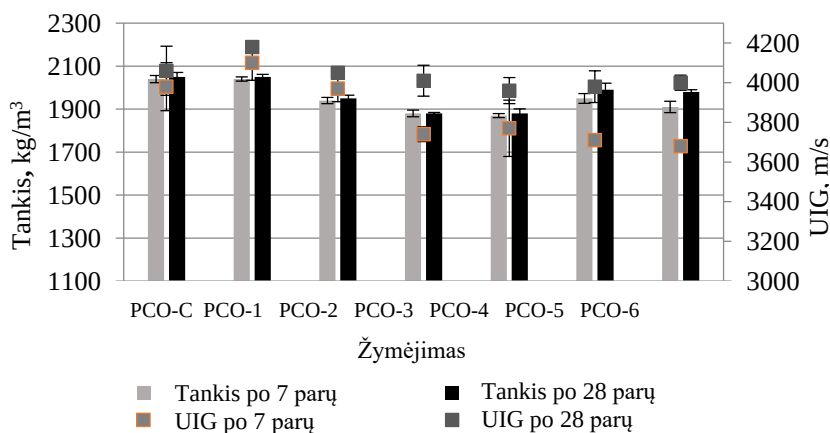
Išnagrinėjus visus gautus rezultatus, vandeniui laidžiam betonui formuoti buvo parinktas geriausiomis savybėmis pasižymėjęs NSPAbNK rišiklis.

3.4. Kompleksinis naftos krekinge naudoto katalizatoriaus, popieriaus gamybos atliekos ir nanosilicio dioksido poveikis vandeniui laidžiam betonui

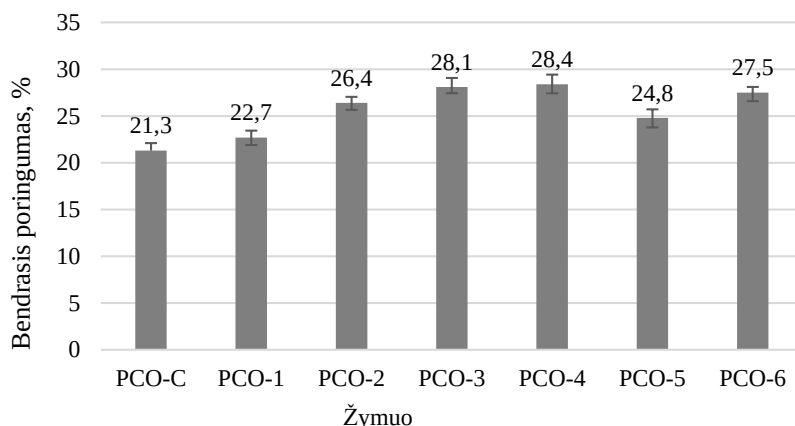
Buvo atlikti tyrimai ir nustatytas aktyviųjų priedų NS (0,02 %), NK (10 %), PAB (2,5 %) ir stambiojo užpildo granulimetrinės sudėties poveikis vandeniui laidaus betono savybėms ir ilgaamžiškumui.

Didžiausias vandeniui laidaus betono tankis po 28 parų (2050 kg/m^3) ir UIG ($\sim 4180 \text{ m/s}$) gauti naudojant visų žvirgždo frakcijų po lygiai (3.34 pav.), nes tokia stambiojo užpildo granulimetrinė sudėtis lėmė mažiausią betono poringumą (3.35 pav.). Mokslininkai (Yu et al., 2019b) taip pat nustatė, kad tankis ir poringumas sumažėja naudojant skirtingo dydžio užpildus, nes smulkesni užpildai užpildo tarpus tarp esamų stambesnių dalelių. Kontrolinių bandinių (PCO-C) ir analogiškos granulimetrinės sudėties PCO-1 bandinių su aktyviaisiais priedais tankis ir UIG praktiškai nesiskiria, nes šias nagrinėjamas savybes labiausiai lemia stambiojo užpildo granulimetrinė sudėtis. Mažiausias tankis gautas PCO-3 ir PCO-4 kompozicijose, kuriose naudotas tik vienos frakcijos 4/8 arba 8/16 stambusis užpildas (1880 kg/m^3). Tankio skirtumai po 7 ir 28 parų yra nedideli, nes naudotas nedidelis rišiklio kiekis ir pokytį daugiausia nulėmė stambiojo užpildo išsidėstymas bandinyje.

Didžiausias bendrasis poringumas (3.35 pav.) gautas bandinių PCO-3 ir PCO-4, kuriuose naudoti tik vienos frakcijos užpildai. Nustatytas ir šių kompozicijų didžiausias poringumas pjūvyje – apie 16 % (3.6 lentelė).



3.34 pav. Vandeniui laidaus betono tankis ir UIG
Fig. 3.34. Density and UPV of perviuos concrete



3.35 pav. Bendrasis vandeniui laidaus betono poringumas

Fig. 3.35. Total porosity of pervious concrete

3.6 lentelė. Porų kiekis procentais vandeniui laidaus betono skerspjūvyje

Table 3.6. Percentage of voids in the cross-section of pervious concrete

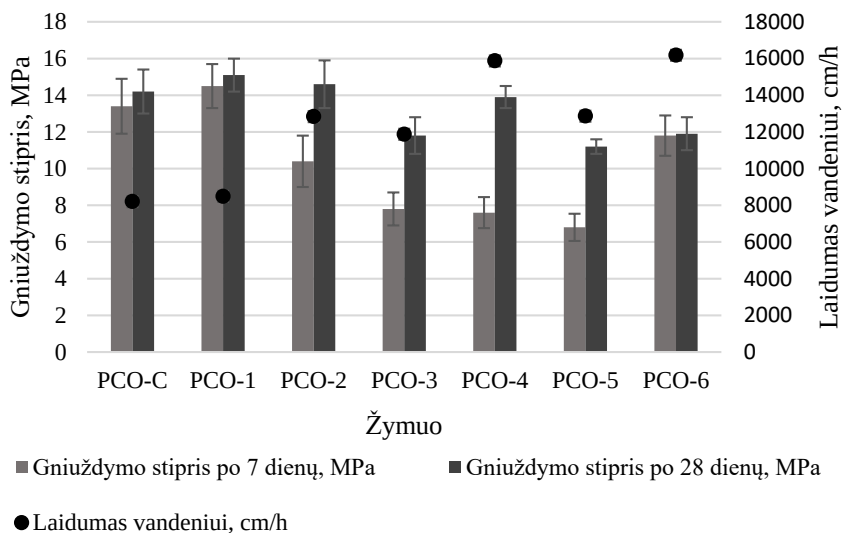
Porų dydis mm	PCO-C	PCO-1	PCO-2	PCO-3	PCO-4	PCO-5	PCO-6
<2	3,2	3,4	2,2	2,7	2,5	2,6	2,2
2–8	4,4	4,3	3,9	4,7	4,6	4,0	5,9
>8	3,7	3,9	6,8	8,1	8,8	5,7	6,4
Iš viso	11,3	11,6	12,9	15,5	15,9	12,3	14,5

Mažesnę poringumą skerspjūvyje galima paaiškinti rišiklio matricos poringumo neįvertinimu ir netolygiu porų pasiskirstymu visame bandinyje.

Bendrasis PCO-3 ir PCO-4 poringumas padidėjo 24 % ir apytiksliai 40 % skerspjūvyje, lyginant su PCO-C. Daugiausia stambesnių porų (8,8 %) pastebėta bandinyje PCO-4 su 8/16 stambiojo užpildo frakcija, o didžiausios poros susidarė tarp stambiausių dalelių.

Aktyvieji priedai, nors ir naudojami nedideliais kiekiais, taip pat turėjo įtakos poringumui. Bandinių PCO-C, kur naudotas tik cementas, poringumas gautas mažiausias. Lyginant PCO-C ir PCO-1 bandinių poringumus, galima manyti, kad cementas padengia užpildus šiek tiek storesniu sluoksniu.

Betono laidumo vandeniui vertės (3.36 pav.) parodė, kad kuo stambesnės poros ir kuo jų yra daugiau (PCO-3, PCO-4, PCO-6), tuo didesnis gaunamas laidumas vandeniui (12 860–16 180 cm/h) ir mažesnis gniuždymo stipris (11,2–13,9 MPa).



3.36 pav. Vandeniui laidaus betono gniuždymo stipris ir laidumas vandeniui

Fig. 3.36. Compressive strength and infiltration rate of pervious concrete

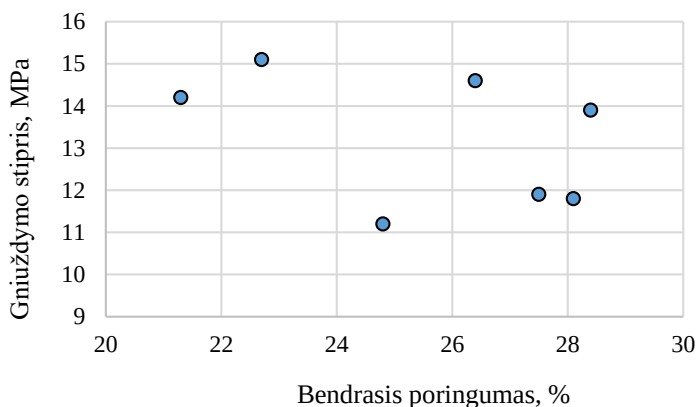
Didžiausias gniuždymo stipris (15,1 MPa) nustatytas naudojant visų žvirgždo frakcijų po lygiai, tačiau tada laidumas vandeniui mažiausias, nors išlieka gana didelis ir pakankamas – 8500 cm/h. Gniuždymo stiprio rezultatams ir laidumui vandeniui teigiamą įtaką turėjo naudoti aktyvieji priedai. Sumažinus cemento kiekį ir įdėjus aktyviųjų priedų vandeniui laidaus betono gniuždymo stipris padidėjo 6,3 %, o laidumas vandeniui – 3,5 %.

Šių priedų poveikis cemento akmens savybėms ir hidratacijai buvo aprašytas ankstesniuose skyriuose, kuriuose pateikti rezultatai rodo, kad NS, NK ir PAb, naudojami kartu, pagreitina cemento rišimąsi, padidina gniuždymo stiprį, sumažina rišiklio porų dydį, sumažina portlandito kiekį ir padidina CSH ir CASH kiekį.

Padidėjus kalcio hidrosilikatų kiekiui ir sumažėjus porų rišiklyje, padidėjo vandeniui laidaus betono gniuždymo stipris.

3.37 paveikslas pateiktas, siekiant nustatyti, kokia yra priklausomybė tarp vandeniui laidaus betono gniuždymo stiprio ir bendrojo poringumo. Galima teigti, kad gniuždymo stipris mažėja, didėjant bendrajam poringumui. Tačiau rezultatų sklaida rodo, kad šiuo atveju gniuždymo stipris susijęs ne tik su bendrojo poringumu, bet ir su stambiojo užpildo suformuotu karkasu, užpildo stiprumu ir aktyviųjų priedų poveikiu, lyginant PCO-C ir PCO-1.

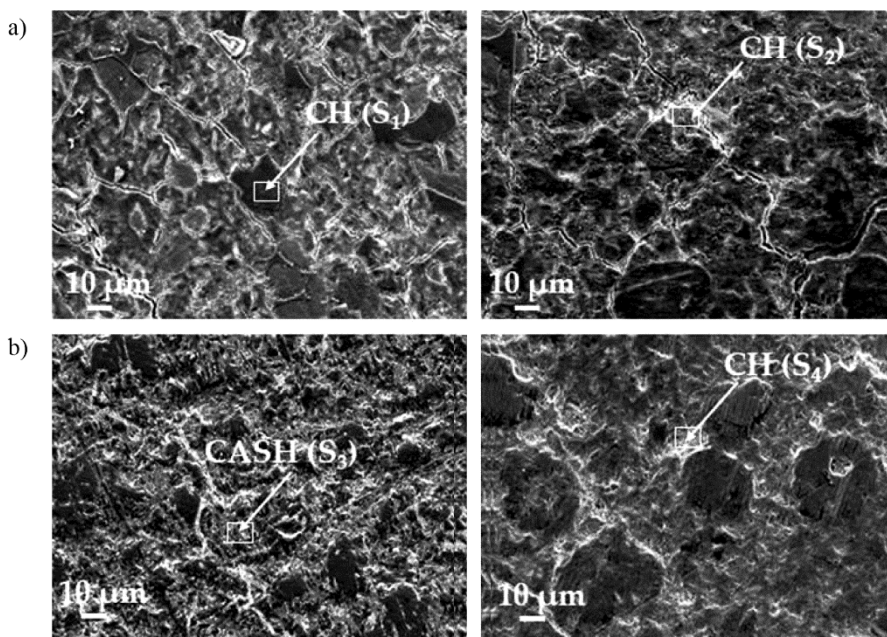
Pateikti vandeniui laidaus betono fizikinių ir mechaninių savybių rezultatai rodo, kad reikšmingą poveikį tankiui, UIG, poringumui, vandens laidumui ir gniuždymo stipriui turi stambiojo užpildo dalelių dydis, dėl kurio atitinkamai susiformuoja poringojo betono struktūra. Aktyvieji priedai turi taip pat teigiamą poveikį betono stipriui ir laidumui vandeniui. Aktyvieji priedai yra itin svarbūs nagrinėjant vandeniui laidaus betono ilgaamžiškumą.



3.37 pav. Gniuždymo stiprio priklausomybė nuo poringumo
Fig. 3.37. The impact of total porosity on compressive strength

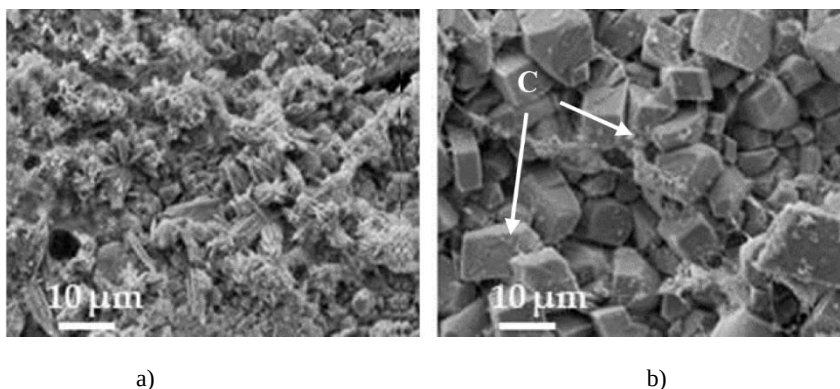
Portlandito išsiplovimui įvertinti buvo atlikti betono su analogiška stambiojo užpildo sudėtimi (vienu atveju kaip rišiklis buvo naudotas cementas (PCO-C), kitu – rišiklis su trikomponenčiu priedu (PCO-1)) SEM ir EDS tyrimai prieš veikiant vandens srove (3.38 a pav.) ir po to (3.38 b pav. ir 3.39 pav., 3.7 ir 3.8 lentelės).

PCO-C bandinių S_1 ir S_3 plotų EDS analizė parodė, kad paveikus vandens srove Ca kiekis sumažėjo 37 %, matoma pasikeitusi S_3 ploto spalva, lyginant su S_1 analogiškoje vietoje prieš plovimą, taip pat šioje vietoje užfiksuotas cemento matricos sluoksnio sumažėjimas. Iš šių rezultatų sprendžiama, kad portlandito dalis išsiplovė ir S_3 plote fiksuotas CASH, buvęs gilesniame sluoksnyje. PCO-1 bandinių su aktyviaisiais priedais S_2 ir S_4 plotuose Ca kiekis sumažėjo 17 %, vaizdas išliko panašus, todėl galima teigti, kad portlanditas išsiplovė mažiau, lyginant su PCO-C. Panaudoti aktyvieji priedai ne tik sumažino portlandito kiekį cemento matricoje, kaip buvo parodyta, bet ir paskatino apsauginio kalcito sluoksnio susidarymą (veikiant bandinį vandens srove) per kurį vandens plaukiamasis poveikis sumažėjo (3.39 pav. parodyti bandiniai, paveikti vandens srove, prieš nuvalymą).



3.38 pav. Šlifuotų bandinių, prieš veikiant vandens srove (a) ir po to (b), SEM vaizdai:
a) PCO-C → PCO-1; b) PCO-C → PCO-1 (didinimas ×400)

Fig. 3.38. SEM images of cut and polished specimens before (a) and after (b) the exposure to the stream of water: (a) PCO-C→PCO-1, (b) PCO-C→PCO-1 (magnification ×400)



3.39 pav. Bandinių, paveiktų vandens srove, SEM vaizdai:
a) PCO-C; b) → PCO-1 (didinimas ×1500)

Fig. 3.39. SEM images of samples after exposure to water jet:
(a) PCO-C; (b) → PCO-1 (magnification ×1500)

3.7 lentelė. EDS rezultatai S1–S4 plotuose (masė, %)**Table 3.7.** EDS results in areas S1–S4 (% by mass)

Bandinys	O	Na	Al	Si	K	Ca	C
PCO-C prieš (S ₁)	49,40	0,18	0,05	0,72	0,17	49,16	0,32
PCO-1 prieš (S ₂)	45,90	0,13	0,23	0,88	0,09	51,78	0,99
PCO-C po (S ₃)	54,98	0,36	1,58	11,21	0,25	30,65	1,01
PCO-1 po (S ₄)	46,08	0,21	0,34	1,02	0,05	42,93	1,53

3.8 lentelė. Pagrindinės portlandito smailės intensyvumas prieš veikiant vandens ir po to, sal. vnt.**Table 3.8.** Intensity of the main portlandite peak before and after water jet exposure, units

Pagrindinės portlandito smailės intensyvumas	PCO-C	PCO-1
Prieš bandymą (sąl. vnt.)	115	105
Paveikus vandens srove (sąl. vnt.)	109	113

RSD analizės rezultatai (pagrindinių pikų intensyvumai), pateikti 3.9 lentelėje, rodo, kad kontrolinio vandeniui laidaus betono PCO-C mineralinėje sudėtyje, paveikus poveikio vandens srove, nustatytas mažesnis portlandito intensyvumas, o bandinyje su aktyviaisiais priedais intensyvumai išliko panašūs. Išmatuoti vandens parametrai prieš tyrimą ir po jo (3.9 lentelė) parodė, kad vandens pH po kontrolinio bandinio tyrimo padidėjo 7,1 %, elektrinis laidumas – 2,2 karto, CaO kiekis vandenyje – 11 kartų. Vandens pH po bandinio su aktyviaisiais priedais tyrimo padidėjo 6 %, elektrinis laidumas – 1,6 karto, CaO kiekis vandenyje – 8 kartus.

3.9 lentelė. Vandens parametrų ir bandinių gniuždymo stiprio pokyčiai**Table 3.9** Changes in water and compressive strength of samples parameters

Charakteristika	CaO, mg/l	El. l., μ S	pH	Gniuždymo stiprio pokytis, %
Prieš bandymą	1	434	7,8	–
Paveikus vandens srove PCO-C	11	972	8,4	–6,7
Paveikus vandens srove PCO-1	8	709	8,3	+10,5

Iš šių rezultatų galima spręsti, kad aktyvieji priedai (NS, NK and ir PAb) sumažino išsiplovusio portlandito ir kitų mineralų kiekį. Tai aiškinama tuo, kad naudoti aktyvieji priedai pagreitino CSH ir CASH susidarymą, kurie yra sunkiau išplaunami, sutankino cemento matricos struktūrą (Matschei et al., 2007). Išsiplovusių mineralų kiekis galėjo būti sumažintas dėl kalcito sluoksnio susidarymo bandinių paviršiuje.

Taip pat buvo nustatytas bandinių gniuždymo stiprio pokytis paveikus vandens srovę ir nustatyta, kad kontrolinių bandinių gniuždymo stipris sumažėjo 6,7 %, o su kompleksiniu rišikliu dėl toliau vykusios hidratacijos padidėjo 10,5 %.

Atsparumo šalčiui ir garso sugerties tyrimai pirmiausia buvo atlikti siekiant nustatyti, kokį poveikį šioms savybėms turi darbe modifikuotas cementinis rišiklis. Šiam palyginimui nagrinėtos PCO-C ir PCO-1 vandeniui laidaus betono sudėtys, kuriose yra vienoda stambiojo užpildo granulimetrinė sudėtis, bet skiriasi rišiklis. Kitų atrinktų sudėčių betonas, kurių laidumas vandeniui gautas didžiausias, buvo analizuotas siekiant įvertinti stambiojo užpildo granulimetrinės sudėties poveikį.

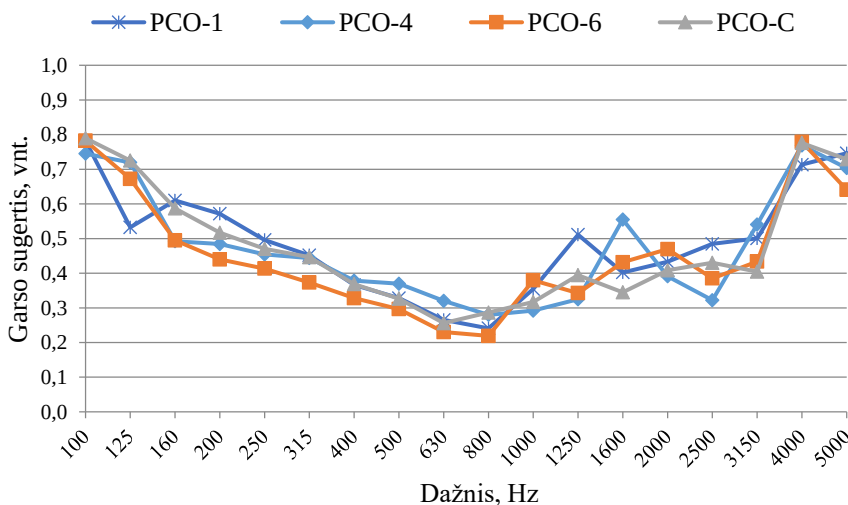
Atrinktų sudėčių betono bandinių atsparumo šalčiui rezultatai po 50 šaldymo ir atšildymo ciklų vandenyje pateikti 3.10 lentelėje. Iš lentelės duomenų matyti, kad didžiausią poveikį atsparumui šalčiui turi aktyvieji priedai, kurie gerokai padidino betono ilgaamžiškumą dėl šaldymo ir atšildymo ciklų. Bandinių su aktyviaisiais priedais gniuždymo stipris sumažėjo iki 4,7 %. Galima teigti, kad atlaiko 50 ciklų, o kontrolinių bandinių, kuriuose naudotas tik cementas, gniuždymo stipris sumažėjo 31 % (skirtumas tarp kontrolinio bandinio ir bandinio su aktyviaisiais priedais – 6,6 karto), kai pagal standartą leidžiamoji riba yra 5 % (LST 1428-17).

3.10 lentelė. Vandeniui laidaus betono ciklinio šaldymo ir atšildymo rezultatai

Table 3.10. Freeze–thaw resistance results for pervious concrete

Savybė	PCO-C	PCO-1	PCO-4	PCO-6
Masės pokytis (%)	0	+0,5	+1,5	+1,8
Gniuždymo stiprio sumažėjimas (%)	31	3,3	4,7	4,2

Siekiant nustatyti, ar toks betonas galėtų būti naudojamas kaip triukšmą mažinanti priemonė, kas buvo akcentuota kitų mokslininkų ir aprašyta kaip privalumas literatūros analizėje, buvo atlikti garso sugerties tyrimai. Rezultatai, pateikti 3.40 paveiksle, parodė, kad garso sugertis, kintant dažniui visose kompozicijose lyginant vieną su kita, keitėsi nedaug.



3.40 pav. Išmatuotos garso sugerties koeficiento vertės, esant tam tikriems dažniams
Fig. 3.40. Measured sound absorption coefficient values at certain frequencies

Didžiausia garso sugertis fiksuojama, esant itin žemiems arba itin aukštiems dažniams (atitinkamai 100 Hz ir 5000 Hz). Remiantis ASTM C423, jeigu garso sugerties koeficientas yra 0,8–1, tariama, kad garsas sugeriamas labai efektyviai, nuo 0,5 iki 0,8 ribose – efektyviai, o nuo 0,2 iki 0,5 – pakankamai efektyviai. Vadinasi, nagrinėtas vandeniui laidus betonas galėtų būti naudojamas ir kaip triukšmo barjeras, ypač esant labai žemiems ir itin aukštiems dažniams. Vertinant rezultatus, pateiktus 3.11 lentelėje, nustatyta, kad PCO-1 bandinio su kompleksiniu rišikliu garso sugerties vertė buvo šiek tiek didesnė (2,3 dB) nei kitų bandinių (~2,1 dB).

3.11 lentelė. Garso sugerties vertės

Table 3.11. Sound absorption values

Bandinys	PCO-C	PCO-1	PCO-4	PCO-6
DL α (dB)	2,10 $\pm$ 0,03	2,30 $\pm$ 0,05	2,16 $\pm$ 0,03	2,04 $\pm$ 0,02

Lyginant PCO-C ir PCO-1 rezultatus, matyti, kad aktyvieji priedai padidino garso sugertį apie 10 %. Iš gautų rezultatų galima būtų spręsti, kad, esant analogiškai granulimetrinei stambiojo užpildo sudėčiai, riškis su aktyviaisiais priedais pasidengia plonesniu sluoksniu ir porose užlaikomas garso sklaidimas.

3.5. Trečiojo skyriaus išvados

1. Cementiniam rišikliui gaminti gali būti naudojama 5 % popieriaus gamybos atliekos atitinkamai sumažinant cemento kiekį. Atsižvelgiant į darbo aplinkos sąlygas, galima pasirinkti popieriaus gamybos atliekos paruošimo būdą: norint sulėtinti cemento hidratacijos procesus, naudinga naudoti džiovintą atlieką, o siekiant pagreitinti cemento hidrataciją, tikslinga naudoti degtą 700 °C temperatūroje 2 valandas. Tada dėl susidariusios tankesnės rišiklio struktūros bandinių gniuždymo stipris padidėja 13 %.
2. Rišiklio mikrostruktūrai 5 % džiovintos popieriaus gamybos atliekos neturi pastebimo poveikio, susidarė įprastiniai cemento medžiagoms kristalohidratai. Tačiau rišiklio mikrostruktūra, pakeitus 10 % cemento džiovinta popieriaus gamybos atlieka dėl jos poringos struktūros, labai skiriasi nuo kontrolinių bandinių: matomos didesnės tuštos, kuriose yra gausu etringito, taip pat yra didesnis kalcito kiekis.
3. Kompleksinis nanosilicio dioksido ir naftos krekinge naudoto katalizatoriaus naudojimas pagreitina cemento rišimąsi. Didžiausias hidratacijos pagreitis (4 h) nustatytas kartu naudojant 0,02 % nanosilicio dioksido ir 10 % naftos krekinge naudoto katalizatoriaus. Nanosilicio dioksidas pakelia egzotermijos temperatūrą, tačiau, kompleksškai naudojant abu priedus, maksimali egzotermijos temperatūra sumažinama 5–20 °C. Didžiausias tankis, UIG, gniuždymo stipris gautas tų cemento bandinių, kuriuose naudotas dvikomponentis priedas: 0,02 % nanosilicio dioksido ir 10 % naftos krekinge naudoto katalizatoriaus. Tokiu atveju dėl naudotų priedų pucolaninio aktyvumo rišiklio gniuždymo stipris, lyginant su kontroliniu bandiniu, padidėja apie 30 %, o lyginant su bandiniu, kuriame panaudotas tik nanosilicio dioksidas, padidėja apie 10 %.
4. Naudojant nanosilicio dioksidą galima pakeisti rišiklio mikrostruktūrą naftos krekinge naudoto katalizatoriaus sąlyčio su cemento matrica zonoje. Tada rišiklyje, skirtingai nei bandiniuose be nanosilicio dioksido, nematyti skirtumų tarp cemento matricos struktūros ir struktūros prie katalizatoriaus dalelės. Įdėjus 5 % naftos krekinge naudoto katalizatoriaus, dalelės tvirtai sukimba su cemento matrica, tačiau kiekį padidinus iki 20 %, kai V/K naudotas analogiškas, ryšiai susilpnėja, atsiranda įtrūkių.

5. Dvikomponentis 0,02 % nanosilicio dioksido ir 10 % naftos krekinge naudoto katalizatoriaus priedas neturi poveikio rišiklio naujų kristalohidratų susidarymui, tačiau reikšmingai sumažina portlandito ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) ir nesureagavusių cemento mineralų alito ir belito kiekius.
6. Cementinio rišiklio, kuriame panaudotas trikomponentis priedas (nanosilicio dioksidas, naftos krekinge naudotas katalizatorius ir degta popieriaus gamybos atlieka), gautas didžiausias tankis ($\sim 2100 \text{ kg/m}^3$), UIG (4160 m/s) ir gniuždymo stipris ($\sim 105 \text{ MPa}$). Tokio rišiklio gniuždymo stipris po 28 parų kietėjimo dėl susidariusios tankiausios struktūros, lyginant su rišikliu be priedų, padidėja apie 40 %. Rišiklio su trikomponentiniu priedu vidutinis porų skersmuo yra mažesnis 21 %, o porų skersmens mediana – 47 % lyginant su rišikliu be priedų. Taip pat trikomponentis priedas nulėmė mažiausią bendrąjį rišiklio poringumą.
7. Vandeniui laidžiam betonui panaudojus modifikuotą cementinį rišiklį, gniuždymo stipris padidėja 6 %, tankis ir UIG išlieka analogiški. Reikšmingą poveikį vandeniui laidaus betono fizikinėms ir mechaninėms savybėms, ypač laidumui vandeniui, turi naudoto užpildo granulometrinė sudėtis, dėl kurios kinta betono poringumas. Didžiausias betono poringumas nustatytas panaudojus tik stambiausios frakcijos 8/16 užpildą ir jis lygus 28,4 %. Tokio betono gautas didžiausias laidumas vandeniui yra 16 000 cm/h, bet mažesnis gniuždymo stipris – 12 MPa. Panaudojus trijų frakcijų užpildą lygiomis dalimis (2/4, 4/8, 8/16), gniuždymo stipris padidėja iki 15 MPa, o vandens laidumas sumažėja iki 8500 cm/h, poringumas – 22,7 %. Modifikuotas rišiklis vandeniui laidžiamame betone padidino garso sugertį apie 10 %.
8. Vandeniui laidžiamame betone, kurio rišiklis yra tik cementas, portlandito ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) kiekis po poveikio vandens srove sumažėja, o betone su modifikuotu rišikliu portlandito kiekis išliko nepakitęs. Po ciklinio betono be priedų plovimo vandens pH padidėjo 7,1 %, elektrinis laidumas – 2,2 karto, CaO kiekis vandenyje – 11 kartų, betono gniuždymo stipris sumažėjo 6,7 %, o betono su modifikuotu rišikliu vandens pH padidėjo 6 proc., elektrinis laidumas – 1,6 karto, CaO kiekis vandenyje – 8 kartus, betono gniuždymo stipris padidėjo 10,5 %.
9. Vandeniui laidaus betono su modifikuotu rišikliu, nepriklausomai nuo granulometrinės stambiojo užpildo sudėties, gniuždymo stipris po 50 šaldymo ir atšildymo ciklų sumažėjo iki 5 %, o betono be priedų gniuždymo stipris po 50 šaldymo atšildymo ciklų sumažėjo 31 % (skirtumas 6,6 karto).

Bendrosios išvados

1. Popieriaus gamybos atliekų kalcito pagrindu, išdegtų 700 °C temperatūroje ir išlaikytų joje 2 h, 2,5 % kiekis pagal cemento masę dėl gana didelio (apytiksliai 950 m²/kg) atliekos savitojo paviršiaus ir dėl 88 % CaO kiekio išdegtoje popieriaus gamybos atliekoje gali paspartinti cemento hidrataciją, o dėl susidariusios tankesnės rišiklio struktūros bandinių gniuždymo stipris gali padidėti apie 10 %. Nustatytas aktyvumo indeksas – 1,07.
2. Pakeitus dalį cemento į naftos krekinge naudotą aliumosilikatinį katalizatorių ir pridėjus nanosilicio dioksido, cementinio rišiklio hidratacija gali pagreitinėti 3–4 h, nes abu priedai pasižymi dideliu – 100–200 m²/g – savituoju paviršiumi, 1017 mg/g ir 1695 mg/g pucolanių aktyvumu. Reikšmingą efektą cementinio rišiklio hidratacijos greičiui turi kompleksinis minėtų priedų naudojimas (poindukcinio etapo pabaiga nustatyta 4 h anksčiau, lyginant su kontroliniu bandiniu). Bandiniuose tik su naftos krekinge naudotu katalizatoriumi arba tik nanosilicio dioksidu cemento rišimasis vyksta lėčiau. Nanosilicio dioksidas padidina maksimalios egzoterminės reakcijos temperatūrą 14 %, tačiau, kartu naudojant nanosilicio dioksidą ir katalizatorių, temperatūra sumažėja priklausomai nuo katalizatoriaus kiekio dėl cemento „pras-kiedimo“ efekto.

3. Dėl rišiklyje su kompleksiniu dvikomponenčiu priedu (0,02 % nanosilicio dioksido ir 10 % naftos krekinge naudoto aliumosilikatinio katalizatoriaus), lyginant su rišikliu be priedų, susidariusios tankesnės struktūros, priedų pucolaninio aktyvumo ir dėl didelio jų savitojo paviršiaus pagerėja rišiklio fizikinės ir mechaninės savybės: gniuždymo stipris padidėja 30 %, o palyginus su rišikliu, kuriame panaudotas tik nanosilicio dioksidas – 10 %.
4. Naudojant trikomponentį priedą – 0,02 % nanosilicio dioksido, 2,5 % degtos popieriaus gamybos atliekos kalcito pagrindu, 10 % naftos krekinge naudoto aliumosilikatinio katalizatoriaus, modifikuotas cementinis rišiklis, kurio gniuždymo stipris po 28 parų kietėjimo, lyginant su rišikliu be priedų, yra 40 % didesnis. Šiame rišiklyje yra mažiausi kiekiai portlandito (Ca(OH)_2) ir didžiausi kiekiai amorfinės CSH ir CASH fazės, dėl kurios sumažėjo bandinių poringumas ir buvo pagerintos mechaninės savybės.
5. Vandeniui laidžiamame betone su modifikuotu cementiniu rišikliu išsiplovusio CaO kiekis sumažėja apie 40 %, betono gniuždymo stipris, paveikus vandens srove, lyginant su betonu be priedų, padidėja apie 17 %, o betono gniuždymo stipris po šaldymo ir atšildymo ciklų su aktyviaisiais priedais gautas 6,6 karto didesnis. Reikšmingą poveikį vandeniui laidaus betono fizikinėms ir mechaninėms savybėms, ypač laidumui vandeniui, turi ir naudoto užpildo granulimetrinė sudėtis, dėl kurios kinta betono poringumas (nuo 21 % iki 28 %), kartu ir laidumas vandeniui (nuo 8500 cm/h iki 16 000 cm/h).
6. Sukurtas tyrimo metodas, skirtas vandeniui laidaus betone esančio portlandito išsiplovimui įvertinti, kai betono bandiniai ir iš jų pagaminti šlifai buvo cikliškai veikiami vandens srove ir atliekami skenuojančiosios elektroninės mikroskopijos, energijos dispersijos spektroskopijos tyrimai, vandens sudėties analizė ir nustatomas vandeniui laidaus betono gniuždymo stiprio pokytis.

Literatūra ir šaltiniai

Adesanya, E., Ohenoja, K., Luukkonen, T., Kinnunen, P., & Illikainen, M. (2018). One-part geopolymer cement from slag and pretreated paper sludge. *Journal of Cleaner Production*, 185, 168–175. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.03.007>

Adil, G., Kevern, J. T., & Mann, D. (2020). Influence of silica fume on mechanical and durability of pervious concrete. *Construction and Building Materials*, 247, 118453. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.118453>

Agar-Ozbek, A. S., Weerheijm, J., Schlangen, E., & van Breugel, K. (2013). Investigating porous concrete with improved strength: Testing at different scales. *Construction and Building Materials*, 41, 480–490. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.12.040>

Akcil, A., Vegliò, F., Ferella, F., Okudan, M. D., & Tuncuk, A. (2015). A review of metal recovery from spent petroleum catalysts and ash. *Waste Management*, 45, 420–433. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.07.007>

Akkaya, A., & Çağatay, İ. H. (2021). Experimental investigation of the use of pervious concrete on high volume roads. *Construction and Building Materials*, 279, 122430. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.122430>

Allahverdi, A., Vakulinia, S., & Gharabeglu, P. (2011). Effects of RFCC spent catalyst on some physico-mechanical properties of portland cement paste. *Ceramics – Silikaty*, 55, 161–168.

https://www.researchgate.net/publication/287448753_Effects_of_RFCC_Spent_Catalyst_on_Some_Physicomechanical_Properties_of_Portland_Cement_Paste

American Concrete Institute. (2010). *Report on pervious concrete* (ACI 522R-10). ACI Committee 522, Farmington Hills, MI, USA. <https://cecollection2.files.wordpress.com/2020/05/522r-10-report-on-pervious-concrete.pdf>

Antiohos, S. K., Chouliara, E., & Tsimas, S. (2006). Re-use of spent catalyst from oil-cracking refineries as supplementary cementing material. *China Particuology*, 4(2), 73–76. [https://doi.org/10.1016/s1672-2515\(07\)60238-3](https://doi.org/10.1016/s1672-2515(07)60238-3)

Antonovič, V., Aleknevičius, M., Kerienė, J., Pundienė, I., & Stonys, R. (2012). Investigating the hydration of deflocculated calcium aluminate cement-based binder with catalyst waste. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 109(2), 537–544. <https://doi.org/10.1007/s10973-012-2240-7>

Antonovič, V., Baltrėnas, P., Aleknevičius, M., Pundienė, I., & Stonys, R. (2010, May 19–21). Modification of petrochemical fluid catalytic cracking catalyst waste properties by treatment in high temperature. In *Proceedings of the 10th International Conference “Modern Building Materials, Structures and Techniques”*. Vilnius Gediminas Technical University.

http://dSPACE.vgtu.lt/bitstream/1/537/1/0006-0012_Antonovic_Baltrenas_et_al.pdf

Antonovič, V., Sikarskas, D., Malaiškienė, J., Boris, R., & Stonys, R. (2019). Effect of pozzolanic waste materials on hydration peculiarities of Portland cement and granulated expanded glass-based plaster. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 138(6), 4127–4137. <https://doi.org/10.1007/s10973-019-08464-6>

Banfill, P., & Frias, M. (2007). Rheology and conduction calorimetry of cement modified with calcined paper sludge. *Cement and Concrete Research*, 37(2), 184–190. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2006.11.013>

Barnhouse, P. W., & Srubar, W. V. (2016). Material characterization and hydraulic conductivity modeling of macroporous recycled-aggregate pervious concrete. *Construction and Building Materials*, 110, 89–97. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.02.014>

Bhutta, M. A. R., Tsuruta, K., & Mirza, J. (2012). Evaluation of high-performance porous concrete properties. *Construction and Building Materials*, 31, 67–73. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2011.12.024>

Bittencourt, S. V., da Silva Magalhães, M., & da Nóbrega Tavares, M. E. (2021). Mechanical behavior and water infiltration of pervious concrete incorporating recycled asphalt pavement aggregate. *Case Studies in Construction Materials*, 14, e00473. <https://doi.org/10.1016/j.cscm.2020.e00473>

Bittnar, Z., Bartos, P. J. M., Němeczek, J., Šmilauer, V., & Zeman, J. (Eds.). (2009). *Nanotechnology in construction: Proceedings of the NICOM3*. Springer. <https://link.springer.com/book/10.1007/978-3-642-00980-8>

Bonicelli, A., Arguelles, G. M., & Pumarejo, L. G. F. (2016). Improving pervious concrete pavements for achieving more sustainable urban roads. *Procedia Engineering*, 161, 1568–1573. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2016.08.628>

Bubeník, J., & Zach, J. (2019). The use of foam glass based aggregates for the production of ultra-lightweight porous concrete for the production of noise barrier wall panels. *Transportation Research Procedia*, 40, 639–646. <https://doi.org/10.1016/j.trpro.2019.07.091>

- Bui, N. K., Satomi, T., & Takahashi, H. (2019). Influence of industrial by-products and waste paper sludge ash on properties of recycled aggregate concrete. *Journal of Cleaner Production*, 214, 403–418. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.12.325>
- Buruberri, L. H., Seabra, M. P., & Labrincha, J. A. (2015). Preparation of clinker from paper pulp industry wastes. *Journal of Hazardous Materials*, 286, 252–260. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.12.053>
- Cao, Y., Tian, N., Bahr, D., Zavattieri, P. D., Youngblood, J., Moon, R. J., & Weiss, J. (2016). The influence of cellulose nanocrystals on the microstructure of cement paste. *Cement and Concrete Composites*, 74, 164–173. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2016.09.008>
- Castellanos, N. T., & Agredo, J. T. (2010). Using spent fluid catalytic cracking (FCC) catalyst as pozzolanic addition – a review. *Ingeniería E Investigación*, 30(2), 35–42. <https://doi.org/10.15446/ing.investig.v30n2.15728>
- Castellanos, N. T., Agredo, J. T., & de Gutiérrez, R. M. (2015). Evaluation of the permeation properties of concrete added with a petrochemical industry waste. In K. Scrivener, A. Favier (Eds.), *Calcined clays for sustainable concrete. RILEM bookseries* (vol. 10). Springer, Dordrecht. https://doi.org/10.1007/978-94-017-9939-3_32
- Cembureau. (2020). *Cementing the European Great Deal. Reaching climate neutrality along the cement and concrete value chain by 2050*. https://cembureau.eu/media/kuxd32gi/cembureau-2050-roadmap_final-version_web.pdf
- Cembureau. (2016). *Cement, concrete & circular economy*. https://circulareconomy.europa.eu/platform/sites/default/files/cement_concrete_the_circular_economy.pdf
- Chandrappa, A. K., & Biligiri, K. P. (2016). Pervious concrete as a sustainable pavement material – Research findings and future prospects: A state-of-the-art review. *Construction and Building Materials*, 111, 262–274. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.02.054>
- Chen, L., & Lin, D. F. (2009). Applications of sewage sludge ash and nano-SiO₂ to manufacture tile as construction material. *Construction and Building Materials*, 23(11), 3312–3320. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2009.06.049>
- Chen, Y., Wang, K., Wang, X., & Zhou, W. (2013). Strength, fracture and fatigue of pervious concrete. *Construction and Building Materials*, 42, 97–104. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.01.006>
- Chen, X., Wang, H., Najm, H., Venkateela, G., & Hencken, J. (2019). Evaluating engineering properties and environmental impact of pervious concrete with fly ash and slag. *Journal of Cleaner Production*, 237, 117714. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.117714>
- Chindaprasirt, P., Hatanaka, S., Chareerat, T., Mishima, N., & Yuasa, Y. (2008). Cement paste characteristics and porous concrete properties. *Construction and Building Materials*, 22(5), 894–901. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2006.12.007>
- Choolaei, M., Rashidi, A. M., Ardjmand, M., Yadegari, A., & Soltanian, H. (2012). The effect of nanosilica on the physical properties of oil well cement. *Materials Science and Engineering: A*, 538, 288–294. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2012.01.045>

- Chun, Y.; Naik, T. R. (2005). Concrete with paper industry fibrous residuals: Mixture proportioning. *ACI Materials Journal*, 102(4). <https://doi.org/10.14359/14616>
- Cyr, M., Lawrence, P., & Ringot, E. (2006). Efficiency of mineral admixtures in mortars: Quantification of the physical and chemical effects of fine admixtures in relation with compressive strength. *Cement and Concrete Research*, 36(2), 264–277. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2005.07.001>
- Costa, C. (2015). Hydraulic binders. In M. Gonçalves, & F. Margarido (Eds.), *Materials for construction and civil engineering*. Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-319-08236-3_1
- Costa C., Ferreira, C., Riberiro, M. F., & Fernandes, A. (2014a). Alkali-activated binders produced from petrochemical fluid catalytic cracking catalyst waste. *International Journal of Research in Engineering and Technology*, 3(13), 114–122. <https://doi.org/10.15623/ijret.2014.0325019>
- Costa, C., & Marques, J. (2018). Feasibility of eco-friendly binary and ternary blended binders made of fly-ash and oil-refinery spent catalyst in ready-mixed concrete production. *Sustainability*, 10(9), 3136. <https://doi.org/10.3390/su10093136>
- Costa, C., & Marques, P. (2012). Low-carbon cement with waste oil-cracking catalyst incorporation. In *IEEE-IAS/PCA 54th Cement Industry Technical Conference*. IEEE. <https://doi.org/10.1109/CITCON.2012.6215691>
- Costa, C., Ribeiro, M. S., & Brito, N. (2014b). Effect of waste oil-cracking catalyst incorporation on durability of mortars. *Materials Sciences and Applications*, 5(13), 905–914. <https://doi.org/10.4236/msa.2014.513092>
- Cui, X., Zhang, J., Huang, D., Liu, Z., Hou, F., Cui, S., Zhang, L., & Wang, Z. (2017). Experimental study on the relationship between permeability and strength of pervious concrete. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 29(11), 04017217. [https://doi.org/10.1061/\(asce\)mt.1943-5533.0002058](https://doi.org/10.1061/(asce)mt.1943-5533.0002058)
- Da Cunha, A. L. C., Lemos, M. S., Meth, S. Gonçalves, J. P., & Dweck, J. (2011). A study of the particle size effect on the pozzolanic activity of an equilibrium catalyst. *Journal of Thermal Analysis Calorimetry*, 106, 805–809. <https://doi.org/10.1007/s10973-011-1399-7>
- Da, Y., He, T., Wang, M., Shi, C., Xu, R., & Yang, R. (2020). The effect of spent petroleum catalyst powders on the multiple properties in blended cement. *Construction and Building Materials*, 231, 117203. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117203>
- Dash, S., & Kar, B. (2018). Environment friendly pervious concrete for sustainable construction. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 410, 012005. <https://doi.org/10.1088/1757-899x/410/1/012005>
- de Azevedo, A. R. G., Alexandre, J., Pessanha, L. S. P., Manhães, R. da S. T., de Brito, J., & Marvila, M. T. (2019). Characterizing the paper industry sludge for environmentally-safe disposal. *Waste Management*, 95, 43–52. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.06.001>

- de Azevedo, A. R. G., Alexandre, J., Xavier, G. de C., & Pedroti, L. G. (2018). Recycling paper industry effluent sludge for use in mortars: A sustainability perspective. *Journal of Cleaner Production*, 192, 335–346. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.05.011>
- de Azevedo, A. R. G., Alexandre, J., Marvila, M. T., Xavier, G. de C., Monteiro, S. N., & Pedroti, L. G. (2020). Technological and environmental comparative of the processing of primary sludge waste from paper industry for mortar. *Journal of Cleaner Production*, 249, 119336. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.119336>
- De Weerd, K., Haha, M. B., Le Saout, G., Kjellsen, K. O., Justnes, H., & Lothenbach, B. (2011). Hydration mechanisms of ternary Portland cements containing limestone powder and fly ash. *Cement and Concrete Research*, 41(3), 279–291. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.11.014>
- Demjanenko, O. V., Kopanica, N. O., & Sarkisov, J. S. (2016). Vlijanie nanorazmernogo dioksida kremnija na svojstva cementnogo kamnja. *Novye idei i perspektivy* (MNT-2015, s. 193–196). (in Russian). <https://elibrary.ru/item.asp?id=26123856>
- Deo, O., & Neithalath, N. (2011). Compressive response of pervious concretes proportioned for desired porosities. *Construction and Building Materials*, 25(11), 4181–4189. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2011.04.055>
- Dweck, J., Pinto, C. A., & Büchler, P. M. (2008). Study of a Brazilian spent catalyst as cement aggregate by thermal and mechanical analysis. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 92(1), 121–127. <https://doi.org/10.1007/s10973-007-8750-z>
- El Elaoui, B., & Benkaddour, M. (1997). Hydration of C3a in the presence of CaCO₃. *Journal of Thermal Analysis*, 48(4), 893–901. <https://doi.org/10.1007/BF01997194>
- Elango, K. S., Gopi, R., Saravanakumar, R., Rajeshkumar, V., Vivek, D., & Raman, S. V. (2021). Properties of pervious concrete – A state of the art review. *Materials Today: Proceedings*, 45, 2422–2425. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.10.839>
- El-Gamal, S. M. A., Abo-El-Enein, S. A., El-Hosiny, F. I., Amin, M. S., & Ramadan, M. (2018). Thermal resistance, microstructure and mechanical properties of type I Portland cement pastes containing low-cost nanoparticles. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 131(2), 949–968. <https://doi.org/10.1007/s10973-017-6629-1>
- El-Gamal, S. M. A., El-Hosiny, F. I., Amin, M. S., & Sayed, D. G. (2017a). Ceramic waste as an efficient material for enhancing the fire resistance and mechanical properties of hardened Portland cement pastes. *Construction and Building Materials*, 154, 1062–1078. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.08.040>
- El-Gamal, S. M. A., Hashem, F. S., & Amin, M. S. (2017b). Influence of carbon nanotubes, nanosilica and nanometakaolin on some morphological-mechanical properties of oil well cement pastes subjected to elevated water curing temperature and regular room air curing temperature. *Construction and Building Materials*, 146, 531–546. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.04.124>
- European Commission. (2020). *Circular economy action plan. For a cleaner and more competitive Europe*. <https://op.europa.eu/en/publication-detail/-/publication/45cc30f6-cd57-11ea-adf7-01aa75ed71a1/language-en/format-PDF/source-170854112>

European Commission. (2008). *Directive 2008/98/EC of the European Parliament and of the Council of 19 November 2008 on waste and repealing certain Directives (Text with EEA relevance)*. <https://eur-lex.europa.eu/eli/dir/2008/98/oj>

Ferella, F., Innocenzi, V., & Maggiore, F. (2016). Oil refining spent catalysts: A review of possible recycling technologies. *Resources, Conservation and Recycling*, 108, 10–20. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2016.01.010>

Fernández, R., Nebreda, B., de la Villa, R. V., García, R., & Frías, M. (2010). Mineralogical and chemical evolution of hydrated phases in the pozzolanic reaction of calcined paper sludge. *Cement and Concrete Composites*, 32(10), 775–782. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2010.08.003>

Ferrándiz-Mas, V., Bond, T., García-Alcocel, E., & Cheeseman, C. R. (2014). Lightweight mortars containing expanded polystyrene and paper sludge ash. *Construction and Building Materials*, 61, 285–292. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.03.028>

Ferreiro, S., Frías, M., Vigil de la Villa, R., & Sánchez de Rojas, M. I. (2013). The influence of thermal activation of art paper sludge on the technical properties of blended Portland cements. *Cement and Concrete Composites*, 37, 136–142. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2012.11.005>

Frías, M., García, R., Vigil, R., & Ferreiro, S. (2008). Calcination of art paper sludge waste for the use as a supplementary cementing material. *Applied Clay Science*, 42(1-2), 189–193. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2008.01.013>

Frías, M., Rodríguez, O., & Sánchez de Rojas, M. I. (2015). Paper sludge, an environmentally sound alternative source of MK-based cementitious materials. A review. *Construction and Building Materials*, 74, 37–48. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.10.007>

Fu, T. C., Yeih, W., Chang, J. J., & Huang, R. (2014). The influence of aggregate size and binder material on the properties of pervious concrete. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2014, 963971. <https://doi.org/10.1155/2014/963971>

Gaitero, J. J., Campillo, I., & Guerrero, A. (2008). Reduction of the calcium leaching rate of cement paste by addition of silica nanoparticles. *Cement and Concrete Research*, 38(8–9), 1112–1118. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2008.03.021>

Garboczi, E. J., & Bentz, D. P. (1999). *Percolation aspects of cement paste and concrete-properties and durability*. Aci Special Publication 189 (SP-189).

García de Lomas, M., Sánchez de Rojas, M. I., & Frías, M. (2007). Pozzolanic reaction of a spent fluid catalytic cracking catalyst in FCC-cement mortars. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 90(2), 443–447. <https://doi.org/10.1007/s10973-006-7921-7>

García, R., Vigil de la Villa, R., Vegas, I., Frías, M., & Sánchez de Rojas, M. I. (2008). The pozzolanic properties of paper sludge waste. *Construction and Building Materials*, 22(7), 1484–1490. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2007.03.033>

Golden, J. S., & Kaloush, K. E. (2006). Mesoscale and microscale evaluation of surface pavement impacts on the urban heat island effects. *International Journal of Pavement Engineering*, 7(1), 37–52. <https://doi.org/10.1080/10298430500505325>

Gomez, E. M. Z. (2007). *El papel del catalizador usado de craqueo catalítico (FCC) como material puzolanico en el proceso de corrosion de armaduras de hormigon*. Universitat Politecnica de Valencia, Spain.

Gopalakrishnan, K., Birgisson, B., Taylor, P., & Attah-Okine, N. O. (Eds.). (2011). *Nanotechnology in civil infrastructure: a paradigm shift*. Springer Science & Business Media. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-16657-0>

Hao, J. L., Lian, C. F., Hejazi, F., & Azline, N. (2019). Study of properties and strength of no-fines concrete. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 357, 012009. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/357/1/012009>

Haruehansapong, S., Pulngern, T., & Chucheeprasakul, S. (2014). Effect of the particle size of nanosilica on the compressive strength and the optimum replacement content of cement mortar containing nano-SiO₂. *Construction and Building Materials*, 50, 471–477. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.10.002>

Hassan, E. M., Abdul-Wahab, S. A., Abdo, J., & Yetilmezsoy, K. (2019). Production of environmentally friendly cements using synthetic zeolite catalyst as the pozzolanic material. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 21(9), 1829–1839. <https://doi.org/10.1007/s10098-019-01752-7>

Hojamberdiev, M., Kameshima, Y., Nakajima, A., Okada, K., & Kadirova, Z. (2008). Preparation and sorption properties of materials from paper sludge. *Journal of Hazardous Materials*, 151(2–3), 710–719. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.06.058>

Hou, P., Wang, K., Qian, J., Kawashima, S., Kong, D., & Shah, S. P. (2012). Effects of colloidal nanoSiO₂ on fly ash hydration. *Cement and Concrete Composites*, 34(10), 1095–1103. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2012.06.013>

Hou, P., Kawashima, S., Kong, D., Corr, D. J., Qian, J., & Shah, S. P. (2013). Modification effects of colloidal nanoSiO₂ on cement hydration and its gel property. *Composites Part B: Engineering*, 45(1), 440–448. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2012.05.056>

Huang, H., & Shen, X. (2014). Interaction effect of triisopropanolamine and glucose on the hydration of Portland cement. *Construction and Building Materials*, 65, 360–366. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.04.077>

Huang, Q., Zhu, X., Zhao, L., Zhao, M., Liu, Y., & Zeng, X. (2020). Effect of nanosilica on sulfate resistance of cement mortar under partial immersion. *Construction and Building Materials*, 231, 117180. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117180>

Yang, J., & Jiang, G. (2003). Experimental study on properties of pervious concrete pavement materials. *Cement and Concrete Research*, 33(3), 381–386. [https://doi.org/10.1016/s0008-8846\(02\)00966-3](https://doi.org/10.1016/s0008-8846(02)00966-3)

Ibrahim, A., Mahmoud, E., Yamin, M., & Patibandla, V. C. (2014). Experimental study on Portland cement pervious concrete mechanical and hydrological properties. *Construction and Building Materials*, 50, 524–529. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.09.022>

Yu, F., Sun, D., Hu, M., & Wang, J. (2019a). Study on the pores characteristics and permeability simulation of pervious concrete based on 2D/3D CT images. *Construction and Building Materials*, 200, 687–702. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.12.135>

- Yu, F., Sun, D., Wang, J., & Hu, M. (2019b). Influence of aggregate size on compressive strength of pervious concrete. *Construction and Building Materials*, 209, 463–475. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.03.140>
- Jang, J. G., Ahn, Y. B., Souri, H., & Lee, H. K. (2015). A novel eco-friendly porous concrete fabricated with coal ash and geopolymeric binder: Heavy metal leaching characteristics and compressive strength. *Construction and Building Materials*, 79, 173–181. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.01.058>
- Jang, H., Lim, Y.-T., Kang, J.-H., So, S., & So, H. (2018). Influence of calcination and cooling conditions on pozzolanic reactivity of paper mill sludge. *Construction and Building Materials*, 166, 257–270. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.01.119>
- Jansen, D., Stabler, Ch., Goetz-Neunhoeffler, F., Dittrich, S., & Neubauer, J. (2011). Does Ordinary Portland Cement contain amorphous phase? A quantitative study using an external standard method. *Powder Diffraction*, 26(1), 31–38. <https://doi.org/10.1154/1.3549186>
- Jennings, H. M., Bullard, J. W., Thomas, J. J., Andrade, J. E., Chen, J. J., & Scherer, G. W. (2008). Characterization and modeling of pores and surfaces in cement paste. *Journal of Advanced Concrete Technology*, 6(1), 5–29. <https://doi.org/10.3151/jact.6.5>
- Jin, N. (2010). *Fly ash applicability in pervious concrete* [Doctoral dissertation, The Ohio State University].
- Jo, B.-W., Kim, C.-H., Tae, G., & Park, J.-B. (2007). Characteristics of cement mortar with nano-SiO₂ particles. *Construction and Building Materials*, 21(6), 1351–1355. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2005.12.020>
- Kairytė, A. (2017). *Biopoliuretano putų, modifikuotų popieriaus gamybos atliekomis, tyrimai* [daktaro disertacija, Vilniaus Gedimino technikos universitetas]. <http://dspace.vgtu.lt/handle/1/3520>
- Kakali, G., Tsivilis, S., Aggeli, E., & Bati, M. (2000). Hydration products of C₃A, C₃S and Portland cement in the presence of CaCO₃. *Cement and Concrete Research*, 30(7), 1073–1077. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(00\)00292-1](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(00)00292-1)
- Kalashnikov, V. I., Tarakanov, O. V., Ibragimov, R. A., & Moroz, M. N. (2014). *Betony novogo pokolenija: nano-, mikro- ili mikronanotehnologii?* [New generation concretes: nano-, micro- or micronanotechnology?]. Penzenskij gosudarstvennyj universitet arhitektury i stroitel'stva (in Russian).
- Kawashima, S., Hou, P., Corr, D. J., & Shah, S. P. (2013). Modification of cement-based materials with nanoparticles. *Cement and Concrete Composites*, 36, 8–15. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2012.06.012>
- Kevern, J. T. (2010). Evolution of Portland cement pervious concrete construction. In n. Ghafoori (Ed.), *Challenges, opportunities and solutions in structural engineering and construction*. Routledge.
- Kevern, J. T., Wang, K., & Schaefer, V. R. (2009). Effect of coarse aggregate on the freeze-thaw durability of pervious concrete. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 22(5), 469–475. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)MT.1943-5533.0000049](https://doi.org/10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0000049)

- Khaloo, A., Mobini, M. H., & Hosseini, P. (2016). Influence of different types of nano-SiO₂ particles on properties of high-performance concrete. *Construction and Building Materials*, 113, 188–201. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.03.041>
- Khroustalev, B. M., Yaglov, V. N., Kovalev, Y. N., Romaniuk, V. N., Burak, G. A., Mezhentsev, A. A., & Gurinenko, N. S. (2015). Nanomodified concrete. *Science and Technique*, 6, 3–8.
- Kim, G. M., Jang, J. G., Naeem, F., & Lee, H. K. (2015). Heavy metal leaching, CO₂ uptake and mechanical characteristics of carbonated porous concrete with alkali-activated slag and bottom ash, *International Journal of Concrete Structures and Materials*, 9, 283–294. <https://doi.org/10.1007/s40069-015-0111-x>
- Kim, H. H., & Park, C. G. (2016). Plant growth and water purification of porous vegetation concrete formed of blast furnace slag, natural jute fiber and styrene butadiene latex. *Sustainability*, 8(4), 386. <https://doi.org/10.3390/su8040386>
- Kim, H. K., & Lee, H. K. (2010a). Acoustic absorption modeling of porous concrete considering the gradation and shape of aggregates and void ratio. *Journal of Sound and Vibration*, 329(7), 866–879. <https://doi.org/10.1016/j.jsv.2009.10.013>
- Kim, H. K., & Lee, H. K. (2010b). Influence of cement flow and aggregate type on the mechanical and acoustic characteristics of porous concrete. *Applied Acoustics*, 71(7), 607–615. <https://doi.org/10.1016/j.apacoust.2010.02.001>
- Kong, D., Du, X., Wei, S., Zhang, H., Yang, Y., & Shah, S. P. (2012). Influence of nano-silica agglomeration on microstructure and properties of the hardened cement-based materials. *Construction and Building Materials*, 37, 707–715. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.08.006>
- Kopanica, N. O., Sarkisov, J. S., & Demjanenko, O. V. (2016). Primenenie nanodispersnogo kremnezema v proizvodstve stroitel'nyh smesey. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo arhitekturno-stroitel'nogo universiteta*, 5, 140–150. <https://vestnik.tsuab.ru/jour/article/view/230/231> (in Russian)
- Koshikawa, M., & Isogai, A. (2004). Analyses of incinerated ash of paper sludge: comparison with incinerated ash of municipal solid waste. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 6(1), 64–72. <https://doi.org/10.1007/s10163-003-0104-8>
- Kubiliūtė, R. (2014). *Pucolaninio priedo iš molio ir AIF₃gamybos atliekos sintezė bei įtaka portlandcemenčio savybėms* [daktaro disertacija, Kauno technologijos universitetas].
- Kumar, S. R. (2015). Characteristic study on pervious concrete. *International Journal of Civil Engineering and Technology (IJCIET)*, 6(6), 165–176.
- Land, G., & Stephan, D. (2012). The influence of nano-silica on the hydration of ordinary Portland cement. *Journal of Materials Science*, 47(2), 1011–1017. <https://doi.org/10.1007/s10853-011-5881-1>
- Lee, M. G., Tia, M., Chuang, S. H., Huang, Y., & Chiang, C. L. (2014). Pollution and purification study of the pervious concrete pavement material. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 26(8), 04014035. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)MT.1943-5533.0000916](https://doi.org/10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0000916)

Lehne, J., & Preston, F. (2018). *Making concrete change: Innovation in low-carbon cement and concrete*. Chatham House.

Lemos, M. S., da Cunha, A. L. C., & Dweck, J. (2017). A study of cement Type II hydration partially substituted by Brazilian spent cracking catalyst fines. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 130(1), 573–584. <https://doi.org/10.1007/s10973-017-6461-7>

Li, H., Xiao, H., Yuan, J., & Ou, J. (2004). Microstructure of cement mortar with nanoparticles. *Composites Part B: Engineering*, 35(2), 185–189. [https://doi.org/10.1016/S1359-8368\(03\)00052-0](https://doi.org/10.1016/S1359-8368(03)00052-0)

Li, L. G., Huang, Z. H., Zhu, J., Kwan, A. K. H., & Chen, H. Y. (2017a). Synergistic effects of micro-silica and nano-silica on strength and microstructure of mortar. *Construction and Building Materials*, 140, 229–238. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.02.115>

Li, L. G., Zhu, J., Huang, Z. H., Kwan, A. K. H., & Li, L. J. (2017b). Combined effects of micro-silica and nano-silica on durability of mortar. *Construction and Building Materials*, 157, 337–347. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.09.105>

Li, L. G., Zheng, J. Y., Zhu, J., & Kwan, A. K. H. (2018). Combined usage of micro-silica and nano-silica in concrete: SP demand, cementing efficiencies and synergistic effect. *Construction and Building Materials*, 168, 622–632. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.02.181>

Lian, C., Zhuge, Y., & Beecham, S. (2011). The relationship between porosity and strength for porous concrete. *Construction and Building Materials*, 25(11), 4294–4298. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2011.05.005>

Lu, J., Jiang, J., Lu, Z., Li, J., Niu, Y., & Yang, Y. (2020). Pore structure and hardened properties of aerogel/cement composites based on nanosilica and surface modification. *Construction and Building Materials*, 245, 118434. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.118434>

Luo, X., Xu, J., Bai, E., & Li, W. (2014). Mechanical properties of ceramics–cement based porous material under impact loading. *Materials & Design*, 55, 778–784. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2013.10.046>

Madandoust, R., Mohseni, E., Mousavi, S. Y., & Namnevis, M. (2015). An experimental investigation on the durability of self-compacting mortar containing nano-SiO₂, nano-Fe₂O₃ and nano-CuO. *Construction and Building Materials*, 86, 44–50. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.03.100>

Malaiskiene, J., Kizinievic, O., Kizinievic, V., & Boris, R. (2018). The impact of primary sludge from paper industry on the properties of hardened cement paste and mortar. *Construction and Building Materials*, 172, 553–561. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.04.011>

Malaiskiene, J., Kizinievic, O., & Sarkauskas, A. (2020). The impact of coarse aggregate content on infiltration rate, structure and other physical & mechanical properties of pervious concrete. *European Journal of Environmental and Civil Engineering*, 24(5), 569–582. <https://doi.org/10.1080/19648189.2017.1410231>

- Martínez, C., Cotes, M., & Corpas, F. A. (2012). Recovering wastes from the paper industry: Development of ceramic materials. *Fuel Processing Technology*, 103, 117–124. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2011.10.017>
- Martínez-Lage, I., Velay-Lizancos, M., Vázquez-Burgo, P., Rivas-Fernández, M., Vázquez-Herrero, C., Ramírez-Rodríguez, A., & Martín-Cano, M. (2016). Concretes and mortars with waste paper industry: Biomass ash and dregs, *Journal of Environmental Management*, 181, 863–873. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.06.052>
- Matos, A. M., Nunes, S., Costa, C., & Barroso-Aguiar, J. L. (2019). Spent equilibrium catalyst as internal curing agent in UHPFRC. *Cement and Concrete Composites*, 104, 103362. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2019.103362>
- Matschei, T., Lothenbach, B., & Glasser, F. P. (2007). The role of calcium carbonate in cement hydration, *Cement- and Concrete Research*, 37, 551–558. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2006.10.013>
- McCarthy, M. J., & Dyer, T. D. (2019). Pozzolanas and pozzolanic materials. In *Lea's chemistry of cement and concrete* (5 ed., pp. 363–467). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100773-0.00009-5>
- Mikhailenko, P., Cassagnabere, F., Emam, A., & Lachemi, M. (2018). Influence of physico-chemical characteristics on the carbonation of cement paste at high replacement rates of metakaolin. *Construction and Building Materials*, 158, 164–172. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.10.021>
- Mohammed, B. S., & Fang, O. C. (2011). Mechanical and durability properties of concretes containing paper-mill residuals and fly ash. *Construction and Building Materials*, 25, 717–725. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2010.07.015>
- Mohammed, B. S., Fang, O. C., Hossain, K. M. A., & Lachemi, M. (2012). Mix proportioning of concrete containing paper mill residuals using response surface methodology. *Construction and Building Materials*, 35, 63–68. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.02.050>
- Monte, M. C., Fuente, E., Blanco, A., & Negro, C. (2009). Waste management from pulp and paper production in the European Union. *Waste Management*, 29, 293–308. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2008.02.002>
- Moslemi, A. M., Khosravi, A., Izadinia, M., & Heydari, M. (2013). Application of nano silica in concrete for enhanced resistance against sulfate attack. *Advanced Materials Research*, 829, 874–878. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.829.874>
- Mostafa, N. Y., & Brown, P. W. (2005). Heat of hydration of high reactive pozzolans in blended cements: Isothermal conduction calorimetry. *Thermochimica Acta*, 435(2), 162–167. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2005.05.014>
- Mullaney, J., & Lucke, T. (2014). Practical review of pervious pavement designs. *Clean-Soil Air Water*, 42(2), 111–124. <https://doi.org/10.1002/clen.201300118>
- National Nanotechnology Initiative (NNI). (2019, February 15). *About Nanotechnology*. <https://www.nano.gov/about-nanotechnology>

Nazari, A., & Riahi, S. (2011). The role of SiO₂ nanoparticles and ground granulated blast furnace slag admixtures on physical, thermal and mechanical properties of self compacting concrete. *Materials Science and Engineering: A*, 528, 2149–2157.

<https://doi.org/10.1016/j.msea.2010.11.064>

Nelson, P. M., & Phillips, S. (1994). Designing porous road surfaces to reduce traffic noise. *Transportation Research Laboratory Annual Review, TRL*, 58, 33–41.

Novais, R. M., Carvalheiras, J., Senff, L., & Labrincha, J. A. (2018). Upcycling unexplored dregs and biomass fly ash from the paper and pulp industry in the production of eco-friendly geopolymers mortars: A preliminary assessment. *Construction and Building Materials*, 184, 464–472. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.07.017>

Nunes, S., & Costa, C. (2017). Numerical optimization of self-compacting mortar mixture containing spent equilibrium catalyst from oil refinery. *Journal of Cleaner Production*, 158, 109–121. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.04.161>

Obla, K. (2007). Pervious concrete for sustainable development. In *Proceedings of 1st International Conference on Recent Advances in Concrete Technology*. https://www.researchgate.net/publication/237566278_Pervious_Concrete_for_Sustainable_Development.

Odler, I. (1998). Hydration, setting and hardening of Portland cement. In P. C. Hewlett (Ed.), *Lea's chemistry of cement and concrete* (4 ed., pp. 241–297). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-075066256-7/50018-7>

Onstenk, E., Aguado, A., Eickschen, E., & Josa, A. (1993, April 20–22). Laboratory study of porous concrete for its use as top layer of concrete pavements. In *Proceedings of the Fifth International Conference on concrete Pavement and Rehabilitation* (vol. 2, pp. 125–139). Purdue University. <https://trid.trb.org/view/714758>.

Pacewska, B., Bukowska, M., Wilińska, I., & Swat, M. (2002). Modification of the properties of concrete by new pozzolan – A waste catalyst from the catalytic process in a fluidized bed. *Cement and Concrete Research*, 32, 145–152. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(01\)00646-9](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(01)00646-9)

Paya, J., Monzo, J., & Borrachero, M. V. (2001). Physical, chemical and mechanical properties of fluid catalytic cracking catalyst residue (FC3R) blended cements. *Cement and Concrete Research*, 31(1), 57–61. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(00\)00432-4](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(00)00432-4)

Paya, J., Monzo, J., Borrachero, M. V., & Velázquez, S. (2003). Evaluation of the pozzolanic activity of fluid catalytic cracking catalyst residue (FC3R). Thermogravimetric analysis studies on FC3R-Portland cement pastes. *Cement and Concrete Research*, 33(4), 603–609. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(02\)01026-8](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(02)01026-8)

Payá, J., Monzó, J., Borrachero, M. V., & Velázquez, S. (2013). Cement equivalence factor evaluations for fluid catalytic cracking catalyst residue. *Cement and Concrete Composite*, 39, 12–17. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2013.03.011>

Papatzani, S. (2016). Effect of nanosilica and montmorillonite nanoclay particles on cement hydration and microstructure, *Materials Science and Technology*, 32(2), 138–153. <https://doi.org/10.1179/1743284715Y.0000000067>

- Papatzani, S., Grammatikos, S., & Paine, K. (2019). Permeable nanomontmorillonite and fibre reinforced cementitious binders. *Materials*, 12(19), 1–21. <https://doi.org/10.3390/ma12193245>
- Papatzani, S., & Paine, K. (2019). Optimization of low-carbon footprint quaternary and quinary (37 % fly ash) cementitious nanocomposites with polycarboxylate or aqueous nanosilica particles. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2019, 5931306. <https://doi.org/10.1155/2019/5931306>
- Papatzani, S., Paine, K., & Calabria-Holley, J. (2015). A comprehensive review of the models on the nanostructure of calcium silicate hydrates. *Construction and Building Materials*, 74, 219–234. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.10.029>
- Papatzani, S., & Paine, K. (2018). Polycarboxylate / nanosilica modified quaternary cement formulations – enhancements and limitations. *Advances in Cement Research*, 30(6), 256–269. <https://doi.org/10.1680/jadcr.17.00111>
- Pera, J., & Marouz, A. (1998). Development of highly reactive metakaolin from paper waste. *Advanced Cement Based Materials*, 7(2), 49–56. [https://doi.org/10.1016/S1065-7355\(97\)00016-3](https://doi.org/10.1016/S1065-7355(97)00016-3)
- Potapov, V. V., & Kashutin, A. N. (2015). *Sposoby povysheniya prochnosti betona pri szhatii s ispol'zovaniem nanokremnezjoma, poluchennogo iz gidrotermal'nogo rastvora*. <http://www.findpatent.ru/patent/259/2599739.html> (in Russian)
- Qing, Y., Zenan, Z., Deyu, K., & Rongshen, Ch. (2007). Influence of nano-SiO₂ addition on properties of hardened cement paste as compared with silica fume. *Construction and Building Materials*, 21, 539–545. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2005.09.001>
- Quercia, G., Spiesz, P., Husken, G., & Brouwers, H. J. H. (2014). SSC modification by use of amorphous nano-silica. *Cement and Concrete Composites*, 45, 69–81. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2013.09.001>
- Rahangdale, S., Maran, S., Lakhmanil, S., & Gidde, M. (2017). Study of pervious concrete. *International Research Journal of Engineering and Technology*, 4(6), 2563–2566. <https://www.irjet.net/archives/V4/i6/IRJET-V4I6648.pdf>
- Rai, S., & Tiwari, S. (2018). Nano silica in cement hydration. *Materials Today: Proceedings*, 5(3), 9196–9202. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.10.044>
- Ramadan, M., El-Gamal, S. M. A., & Selim, F. A. (2020). Mechanical properties, radiation mitigation and fire resistance of OPC-recycled glass powder composites containing nanoparticles. *Construction and Building Materials*, 251, 118703. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.118703>
- Ramkrishnan, R., Abilash, B., Trivedi, M., Varsha, P., Varun, P., & Vishanth, S. (2018). Effect of mineral admixtures on pervious concrete. *Materials Today: Proceedings*, 5(11), 24014–24023. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.10.194>
- Rangelov, M., Nassiri, S., Haselbach, L., & Englund, K. (2016). Using carbon fiber composites for reinforcing pervious concrete. *Construction and Building Materials*, 126, 875–885. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.06.035>

Rao, V., Tammana, A. B., & Varma, A. A. (2018). Flexural behaviour of sugarcane bagasse ash modified fibre reinforced concrete. *International Journal of Engineering Research and Applications (IJERA)*, 8, 13–20.

Ravindrarajah, R. S., & Yukari, A. (2010). Environmentally friendly pervious concrete for sustainable construction. In *35th Conference on Our World in Concrete & Structures* (pp. 25–27). Singapore.

Rong, Z., Zhao, M., & Wang, Y. (2020). Effects of modified nano-SiO₂ particles on properties of high-performance cement-based composites. *Materials*, 13, 646. <https://doi.org/10.3390/ma13030646>

Rupasinghe, M., Nicolas, R.S., Mendis, P., Sofi, M., & Ngo, T. (2017). Investigation of strength and hydration characteristics in nano-silica incorporated cement paste. *Cement and Concrete Composite*, 80, 17–30. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2017.02.011>

Sadeghbeigi, R. (2012). *Fluid catalytic cracking handbook. An expert guide to the practical operation, design and optimization of FCC units* (3rd ed.). Elsevier Inc.

Saeli, M., Tobaldi, D. M., Seabra, M. P., & Labrincha, J. A. (2019). Mix design and mechanical performance of geopolymeric binders and mortars using biomass fly ash and alkaline effluent from paper-pulp industry. *Journal of Cleaner Production*, 208, 1188–1197. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.10.213>

Sah, S. K., Niyazuddin, S., & Selvan, S. S. (2018). Experimental study on behaviour of pervious concrete in strength and permeability by changing different parameters. *International Journal of Applied Engineering Research*, 13, 4550–4554.

Said, A. M., Zeidan, M. S., Bassuoni, M. T., & Tian, Y. (2012). Properties of concrete incorporating nano-silica. *Construction and Building Materials*, 36, 838–844. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.06.044>

Sanchez, F., & Sobolev, K. (2010). Nanotechnology in concrete – a review. *Construction and Building Materials*, 24, 2060–2071. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2010.03.014>

Sanchez, F., Zhang, L., & Ince, C. (2009). Multi-scale performance and durability of carbon nanofiber/cement composites. In Z. Bittnar, P. J. M. Bartos, J. Němeček, V. Šmilauer, & J. Zeman (Eds.), *Nanotechnology in construction 3* (pp. 345–350). Springer. https://doi.org/10.1007/978-3-642-00980-8_46

Schaefer, V. R., & Wang, K. (2006). *Mix design development for pervious concrete in cold weather climates* (Final report). National Concrete Pavement Technology Center.

Schokker, A. J. (2010). *The sustainable concrete guide – Strategies and examples*. U.S. Green Concrete Council.

Scrivener, K., Snellings, R., & Lothenbach, B. (2016). *Thermogravimetric analysis in a practical guide to microstructural analysis of cementitious materials*. CRC Press.

Scrivener, K. L., John, V. M., & Gartner, E. M. (2018). Eco-efficient cements: Potential economically viable solutions for a low-CO₂ cement-based materials industry. *Cement and Concrete Research*, 114, 2–26. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.03.015>

- Seifi, S., Sebaibi, N., Levacher, D., & Boutouila, M. (2019). Mechanical performance of a dry mortar without cement, based on paper fly ash and blast furnace slag. *Journal of Building Engineering*, 22, 113–121. <https://doi.org/10.1016/j.jobbe.2018.11.004>
- Senff, L., Labrincha, J. A., Ferreira, V. M., Hotza, D., & Repette, W. L. (2009). Effect of nanosilica on rheology and fresh properties of cement pastes and mortars. *Construction and Building Materials*, 23, 2487–2491. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2009.02.005>
- Seok, J. H., Lim, Y. T., Kang, J. H., Young, S. S., & Seok, S. H. (2018). Influence of calcination and cooling conditions on pozzolanic reactivity of paper mill waste. *Construction and Building Materials*, 166, 257–270. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.01.119>
- Shakrani, S. A., Ayob, A., & Rahim, M. A. A. (2017). Applications of waste material in the pervious concrete pavement: a review. *AIP Conference Proceedings*, 1885, 020048. <https://doi.org/10.1063/1.5002242>
- Shruthi, H. R., Eramma, H., Yashwanth, M. K., Keerthi, B. S., & Gowda, A. A. (2014). Study on bagasse ash replaced plain cement concrete. *International Journal of Advanced Technology in Engineering and Science*, 2(8), 96–103.
- Siddique, R., & Cachim, P. (2018). *Waste and supplementary cementitious materials in concrete: Characterisation, Properties and applications*. Elsevier.
- Sikora, P., Lukowski, P., Cendrowski, C., Horszczaruk, E., & Mijowska, E. (2015). The effect of nanosilica on the mechanical properties of polymer-cement composites (PCC). *Procedia Engineering*, 108, 19–145. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2015.06.129>
- Silva, F. G. S., Fiuza, Jr. R. A., Silva, J. S., Pinto, K. W., Andrade, H. M. C., Dweck, J., & Goncalves, J. P. (2015). Hydration of the equilibrium catalyst (Ecat) calcium hydroxide system. Thermogravimetric study of the formation of main hydrated phases. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 120, 1089–1098. <https://doi.org/10.1007/s10973-015-4449-8>
- Silvestre, J., Silvestre, N., & de Brito, J. (2016). Review on concrete nanotechnology. *European Journal of Environmental and Civil Engineering*, 20, 455–485. <https://doi.org/10.1080/19648189.2015.1042070>
- Simão, L., Justi, J., Lóha, N. J., Hotzab, D., Raupp-Pereira, F., Labrinchad, J. A., & Montedo, O. R. K. (2017). Waste-containing clinkers: Valorization of alternative mineral sources from pulp and paper mills. *Process Safety and Environmental Protection*, 109, 106–116. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2017.03.038>
- Singh, L. P., Bhattacharyya, S. K., Shah, S. P., Mishra, G., Ahalawat, S., & Sharma, U. (2015a). Studies on early stage hydration of tricalcium silicate incorporating silica nanoparticles: Part I. *Construction and Building Materials*, 74, 278–286. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.08.046>
- Singh, L. P., Goel, A., Bhattacharyya, S. K., Sharma, U., & Mishra, G. (2015b). Hydration studies of cementitious material using silica nanoparticles. *Journal of Advanced Concrete Technology*, 13, 345–354. <https://doi.org/10.3151/jact.13.345>

Siqueira, F. B., & Holanda, J. N. F. (2013). Reuse of grits waste for the production of soil-cement bricks. *Journal of Environmental Management*, 13, 1–6.

<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2013.09.040>

Skripiūnas, G. (2006). *Statybinių konglomeratų struktūra ir savybės*. Technologija.

Skyspring Nanomaterials. (2019, February 15).

https://www.ssnano.com/inc/sdetail/silicon_oxide_nanoparticles__nanopowder_treated_with_silane_coupling_agents__sio2__99__/209

Slamečka, T., & Škvára, F. (2002). The effect of water ratio on microstructure and composition of the hydration products of portland cement pastes. *Ceramics – silikáty*, 46, 152–158.

Snoeck, D., Velasco, L. F., Mignon, A., Van Vlierberghe, S., Dubruel, P., Lodewyckx, P., & De Belie, N. (2014). The influence of different drying techniques on the water sorption properties of cement-based materials. *Cement and Concrete Research*, 64, 54–62. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2014.06.009>

Sobolev, K., Flores, I., Hermosillo, R., & Torres-Martinez, L. M. (2006). Nanomaterials and nanotechnology for high-performance cement composites. In *Proceedings of ACI Session on Nanotechnology of Concrete: Recent Developments and Future Perspectives* (pp. 91–118). American Concrete Institute.

Sobolev, K., & Shah, S. P. (2008). *Nanotechnology of concrete: Recent developments and future perspectives*. American Concrete Institute.

Spathi, C., Young, N., Heng, J. Y. Y., Vandeperre, L. J. M., & Cheeseman, R. C. (2015). A simple method for preparing super-hydrophobic powder from paper waste ash. *Materials Letters*, 142, 80–83. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.11.123>

Stephan, D., Dikoundouc, S. N., & Raudaschl-Sieber, G. (2008). Hydration characteristics and hydration products of tricalcium silicate doped with a combination of MgO, Al₂O₃ and Fe₂O₃. *Thermochimica Acta*, 472(1–2), 64–73.

<https://doi.org/10.1016/j.tca.2008.03.013>

Su, N., Chen, Z. H., & Fang, H.-Y. (2001). Reuse of spent catalyst as fine aggregate in cement mortar. *Cement and Concrete Composite*, 23, 111–118.

[https://doi.org/10.1016/S0958-9465\(00\)00074-3](https://doi.org/10.1016/S0958-9465(00)00074-3)

Subalakshmi, P., Saraswathy, V., & Sivasankaran, S. K. (2012). Hydraulicity of mineral admixtures in cement blends. *Construction and Building Materials*, 36, 648–653. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.04.039>

Subramani, T., Senthilkumar, M., Gopinathan, G., Kabil, A.S., Kumar, R.N. (2018) Experimental Study on Pervious Concrete Using Different Size of Coarse Aggregate. *IJETTCs*. 7, 126–133

Šerelis, E. (2016). *Ypač stipraus betono struktūros savybių ir technologijos tyrimai* [daktaro disertacija, Kauno technologijos universitetas].

Tashima, M. M., Akasaki, J. L., Melges, J. L. P., Soriano, L., Monzó, J., Payá, J., & Borrachero, M. V. (2013). Alkali activated materials based on fluid catalytic cracking catalyst residue (FCC): Influence of SiO₂/Na₂O and H₂O/FCC ratio on mechanical strength and microstructure. *Fuel*, 108, 833–839. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.02.052>

- Taylor, H. F. W. (1998). *Cement chemistry* (2nd ed.). Thomas Telford.
- Tennis, P. D., Leming, M., & Akers, D. (2004). *Pervious concrete pavements*. Portland Cement Association Skokie Illinois and National Ready Mixed Concrete Association, Silver Spring, Maryland.
- Tobon, J., Paya, J., & Restrepo, O. J. (2015). Study of durability of Portland cement mortars blended with silica nanoparticles. *Construction and Building Materials*, 80, 92–97. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.12.074>
- Toghroli, A., Mehrabi, P., Shariati, M., Trung, N. T., Jahandari, S., & Rasekh, H. (2020). Evaluating the use of recycled concrete aggregate and pozzolanic additives in fiber-reinforced pervious concrete with industrial and recycled fibers. *Construction and Building Materials*, 252, 118997. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.118997>
- Tonetto, G., Atias, J.y, & Lasa, H. D. (2004). FCC catalysts with different zeolite crystal-lite sizes: acidity, structural properties and reactivity. *Applied Catalysis A: General* 270: 9–25. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2004.03.042>
- Tseng, Y. S., Huang, C. L., & Hsu, K. C. (2005). The pozzolanic activity of a calcined waste FCC catalyst and its effect on the compressive strength of cementitious materials. *Cement and Concrete Research*, 35, 782–787. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.04.026>
- Vaiciene, M., Malaikiene, J., Costa, C., & Letenko, D. (2020). The impact of catalyst waste on physical and mechanical properties of cement materials. In J. F. Silva Gomes & S. A. Meguid (Eds.), *Proceedings IRF2020: 7th International Conference Integrity-Reliability-Failure* (pp. 571–582). INEGI-FEUP.
- Vegas, I., Urreta, J., Frías, M., & García, R. (2009). Freeze–thaw resistance of blended cements containing calcined paper waste. *Construction and Building Materials*, 23(8), 2862–2868. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2009.02.034>
- Velázquez, S., Monzo, J., Borrachero, M. V., Soriano, L., & Paya, J. (2016). Evaluation of the pozzolanic activity of spent FCC catalyst/fly ash mixtures in Portland cement pastes. *Thermochimica*, 632, 29–36. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2016.03.011>
- Venkata, R., Tammana, A. B., Varma, A. A. (2018). College, flexural behaviour of sugarcane bagasse ash modified fibre reinforced concrete. *International Journal of Engineering Research and Applications (IJERA)*, 8(6), 13–20.
- Wajima, T., & Rakovan, J. F. (2013). Removal of fluoride ions using calcined paper waste. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 113(3), 1027–1035. <https://doi.org/10.1007/s10973-012-2897-y>
- Wang, H., Li, H., Liang, X., Zhou, H., Xie, N., Dai, Z. (2019). Investigation on the mechanical properties and environmental impacts of pervious concrete containing fly ash based on the cement-aggregate ratio. *Construction and Building Materials*, 202, 387–395. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.01.044>
- Wang, K., Schaefer, V. R., Kevern, J. T., & Suleiman, M. T. (2006). Development of mix proportion for functional and durable pervious concrete. In *NRMCA Concrete Technology Forum: Focus on Pervious Concrete*. Nashville, TN.

- Wani, T. I., & Rashid, E. Z. B. (2018). Mechanical properties of Pervious concrete. *International Journal of Engineering Development and Research (IJEDR)*, 6(2) 444–446.
- Wilson, S., Bray, R., & Cooper, P. (2004). *Sustainable drainage systems. Hydraulic, structural and water quality advice (C609B)*. CIRIA.
- Wong, H. S., Barakat, R., Alhilali, A., Saleh, M., & Cheeseman, C. R. (2015). Hydrophobic concrete using waste paper waste ash. *Cement and Concrete Research*, 70, 9–20. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.01.005>
- Xu, Z., Zhou, Z., Du, P., & Cheng, X. (2016). Effects of nano-silica on hydration properties of tricalcium silicate. *Construction and Building Materials*, 125, 1169–1177. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.09.003>
- Zaetang, Y., Wongsu, A., Sata, V., & Chindaprasirt, P. (2017). Influence of mineral additives on the properties of pervious concrete. *Indian Journal of Engineering & Materials Sciences*, 24, 507–515.
- Zahedi, M., Ramezaniapour, A. A., & Ramezaniapour, A. M. (2015). Evaluation of the mechanical properties and durability of cement mortars containing nano-silica and rice husk ash under chloride ion penetration. *Construction and Building Materials*, 78, 354–361. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.01.045>
- Zapata, L. E., Portela, G., Suárez, O. M., & Carrasquillo, O. (2013). Rheological performance and compressive strength of superplasticized cementitious mixtures with micro/nano-SiO₂ additions. *Construction and Building Materials*, 41, 708–716. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.12.025>
- Zhang, M. H., & Islam, J. (2012). Use of nano-silica to reduce the setting time and increase early strength of concretes with high volumes of fly ash or slag. *Construction and Building Materials*, 29, 573–580. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2011.11.013>
- Zhimin, H., Junzhe, L., & Kangwu, Z. (2012). Influence of mineral admixtures on the short and long-term performance of steam-cured concrete. *Energy Procedia*, 16, 836–841. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2012.01.134>
- Zhong, R., & Wille, K. (2015). Material design and characterization of high performance pervious concrete. *Construction and Building Materials*, 98(9), 51–60. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.08.027>
- Zornoza, E., Garces, P., Monzo, J., Borrachero, M. V., & Paya, J. (2009a). Accelerated carbonation of cement pastes partially substituted with fluid catalytic cracking catalyst residue (FC3R). *Cement and Concrete Composites*, 31, 134–138. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2008.12.008>
- Zornoza, E., Paya, J., Monzo, J., Borrachero, M. V., & Garces, P. (2009b). The carbonation of OPC mortars partially substituted with spent fluid catalytic catalyst (FC3R) and its influence on their mechanical properties. *Construction and Building Materials*, 23, 1323–1328. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2008.07.024>

Autorės mokslinių publikacijų disertacijos tema sąrašas

Straipsniai recenzuojamuose mokslo žurnaluose

Banevičienė, V., Malaiškienė, J., Boris, R., & Zach, J. (2022). The effect of active additives and coarse aggregate granulometric composition on the properties and durability of pervious concrete. *Materials*, 15(3), 1035. <https://doi.org/10.3390/ma15031035>

Banevičienė, V., Malaiškienė, J., Zach, J., & Dvorak, K. (2021). Composite binder containing industrial by-products (FCCCw and PSw) and nano SiO₂. *Materials*, 14(7), 1604, 1–15. <https://doi.org/10.3390/ma14071604>

Malaiskiene, J., Costa, C., Baneviciene, V., Antonovic, V., & Vaiciene, M. (2021). The effect of nano SiO₂ and spent fluid catalytic cracking catalyst on cement hydration and physical mechanical properties. *Construction and Building Materials*, 299, 124281. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.124281>

Malaiškienė, J., Banevičienė, V., Boris, R., & Antonovič, V. (2019a). The effect of dried paper-mill sludge on cement hydration. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 138, 4107–4118. <https://doi.org/10.1007/s10973-019-08587-w>

Straipsniai kituose leidiniuose

Banevičienė, V., & Malaiškienė, J. (2020). The synergistic effect of secondary raw materials and nano additive on the properties of cement matrix. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 960, 022038. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/960/2/022038>

Malaiskiene, J., Baneviciene, V., Boris, R., & Kizinievic, O. (2019b). Impact of differently prepared paper production sludge waste (PSw) on cement hydration and physical-mechanical properties. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 603, 022093. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/603/2/022093>

Malaiskiene, J., Baneviciene, V., & Vaiciene, M. (2019c). The impact of nano SiO₂ and superplasticizers on hydration and physical mechanical properties of cement. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 660, 012030. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/660/1/012030>

Banevičienė, V., Malaiškienė, J., Vaičienė, M., & Boris, R. (2019). The possibilities of paper sludge waste (psw) utilization in cement materials. *Proceedings*, 16(1), 34. <https://doi.org/10.3390/proceedings2019016034>

Banevičienė, V., Malaiškienė, J., Šarkauskas, A., & Kizinievič, O. (2018, December 6). The impact of polypropylene fibers on properties of water pervious concrete. In *MALTOVINY 2018. XVII. Odborná konference o vědě, výzkumu a aplikacích v oboru maltovin* (pp. 17–25). Brno University of Technology Faculty of Civil Engineering, Czech Republic.

Summary in English

Introduction

Problem formulation

The leaching of portlandite Ca(OH)_2 is known to be one of the leading causes of reduced durability and degradation of concrete structures exposed to water, particularly water-pervious concrete. Portlandite Ca(OH)_2 leaching from hardened cement paste reduces the strength of the aggregate-binder bond, increases the porosity of the matrix, and reduces the strength of the entire structure. A binder with a lower portlandite Ca(OH)_2 content is required to prolong the service life of such concrete. The binder should hydrate more rapidly to produce larger quantities of calcium hydrosilicates, which are more resistant to the effects of flowing water. Lowering clinker content and adding pozzolanic additives is one of the possibilities to reduce the portlandite Ca(OH)_2 content in hardened cement paste. This problem is solved by using somewhat high quantities (more than 3 %) of nanosilicon dioxide, but this approach is economically inefficient (Hou et al., 2013; Jo et al., 2007; Moslemi et al., 2013). Aiming to improve the quality and service life of water-pervious concrete, which is used for footpaths, sports fields, pool decks or “green” facade systems with no high compressive strength requirements, it is necessary to carry out research on a more economic strengthening of the water-pervious concrete binder using industrial waste and a minimum amount of nanosilicon dioxide without degrading the properties of the binder and increasing the durability of the concrete. Another issue is the reduction of CO_2 emissions (about 800 kg/t) in the cement industry. CO_2 emissions can be reduced by lowering the amount of clinker and expanding the production of composite cements (binders). Different types of industrial waste containing active SiO_2 could be used as pozzolanic

additives in the production of binders. Using a spent fluid catalytic cracking catalyst waste is one of the options, which, as an aluminosilicate zeolitic material, is a promising additive in the production of cementitious materials. Also, active CaO is important for composite binders. CaO could also be recovered from industrial waste, e.g., papermaking waste, thus abiding by the principles of the circular economy.

Relevance of the dissertation

The use of water-pervious concrete due to its ability to pass water extremely quickly is relevant in countries with a higher probability of floods, but its use is limited due to durability problems. Industrial waste that has pozzolanic properties, such as aluminosilicate spent fluid catalytic cracking catalyst waste (NK), and materials that supplement the active calcium content and, to a certain extent, act as microfiller, such as burned papermaking waste (PAb), were used in the research work to improve the quality and service life of pervious concrete in line with the principles of the circular economy. This industrial waste can accelerate the hydration of cement and increase the compressive strength of hardened cement paste. In addition, a minimal amount (0.02%) of nanosilicon dioxide (NS) was used to reinforce the cement matrix, as NS effectively accelerates the cement hydration and increases the amount of CSH. In addition, the use of industrial waste and the reduction of cement content address the current global concern regarding CO₂ emissions.

Research object

The research focused on a binder modified with aluminosilicate spent fluid catalytic cracking catalyst, calcite-based papermaking waste and nanosilicon dioxide additives, and water-pervious concrete made with this binder.

Aim of the dissertation

This work aimed to modify a cement-based binder to reduce portlandite Ca(OH)₂ leaching from water-pervious concrete and increase the durability of such concrete incorporating industrial waste (aluminosilicate spent fluid catalytic cracking catalyst and calcite-based papermaking waste) and a minimal amount of nanosilicon dioxide.

Tasks of the dissertation

1. To identify and evaluate industrial waste's activity index and pozzolanic activity (aluminosilicate spent fluid catalytic cracking catalyst and burned calcite-based waste from the paper industry).
2. To evaluate the effect of papermaking waste on cement hydration and the physical and mechanical properties of the binder and select this waste preparation method.
3. To determine the combined effect of spent fluid catalytic cracking catalyst and nanosilicon dioxide on the hydration of the cement-based binder and its physical and mechanical properties.

4. To test and analyse the combined effect of spent fluid catalytic cracking catalyst, papermaking waste and nanosilicon dioxide on the properties and hydration of the cement-based binder.
5. To develop a method for evaluating portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) leaching from water-pervious concrete.
6. To determine the composition of water-pervious concrete with a modified binder according to physical and mechanical properties and portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) leaching.

Research methodology

The leaching of portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) was evaluated by exposing concrete specimens to a cyclic water jet. After a certain number of cycles, the chemical and mineral composition of the binder was tested, the collected wash water was analysed, and the change in the compressive strength of the concrete was measured. Raw materials' chemical composition and physical properties were analysed using standard test methods. Physical and mechanical properties of the binder and the concrete, resistance to freeze–thaw cycles, and sound absorption properties were determined by standard test methods prescribed by LST EN 196, LST EN 12390, LST 1428-17, LST EN ISO 10534-1, LST EN 1793 etc. The statistical methods were used for calculating the average standard deviation in the Excel software. Scanning electron microscopy, thermography, porosimetry and ultrasonic analysis were used to assess the structure of the binder matrix. Water infiltration was determined according to the methodology presented in the scientific paper (Rangelov et al., 2016).

Scientific novelty of the work

Aiming to improve the quality and service life of water-pervious concrete, the composition of cement-based binder was modified according to the hypothesis that active additives used together could create a complex effect on the binder's physical and mechanical properties. The study focused on the effect of the additives derived from industrial waste (aluminosilicate spent fluid catalytic cracking catalyst and calcite-based papermaking waste) plus nanosilicon dioxide on the hydration, structure, and physical and mechanical properties of the binder and, subsequently, on the properties of water-pervious concrete. According to the developed test method, the leaching of portlandite $\text{Ca}(\text{OH})_2$ was determined by exposing concrete specimens and their cut and polished pieces to a cyclic water jet. The combined use of active additives (aluminosilicate spent fluid catalytic cracking catalyst and calcite-based papermaking waste) plus nanosilicon dioxide accelerates cement hydration due to the zeolitic structure of the spent catalyst and the large specific area and activity of all additives. As a result, higher quantities of formed CSH increase the compressive strength of the binder and, therefore, the physical and mechanical properties and the service life of water-pervious concrete.

Practical value of the research findings

The research results can be used by water-pervious concrete and composite cement manufacturers. To improve the quality and service life of water-pervious concrete, the cement-based binder was modified with industrial waste (aluminosilicate spent fluid catalytic

cracking catalyst and burned papermaking waste) with pozzolanic and micro-filler properties and nanosilicon dioxide. The modified binder improved the resistance to freeze–thaw cycles (after freeze–thaw cycles, the compressive strength increased 6.6 times), reduced the leaching of portlandite $\text{Ca}(\text{OH})_2$, increased porosity (6.6%) and compressive strength (6.3%) of water-pervious concrete. In addition, the use of industrial waste and the reduction of the amount of clinker in the production of the binder helps to solve ecological problems and promotes the circular economy.

Defended statements

1. After modifying cement-based binder with a three-component additive, consisting of aluminosilicate spent fluid catalytic cracking catalyst waste, of calcite-based papermaking waste burned at 700 °C in a ratio 4:1 and 0.02% of nanosilicon dioxide binder hydration accelerates 3–4 h and compressive strength increases about 40 %.
2. A modified cement-based binder (the cement amount of 87.5%) incorporating a three-component additive can increase the durability of water-pervious concrete.
3. Due to the chemical reactions in which portlandite $\text{Ca}(\text{OH})_2$ reacts with active SiO_2 and more calcium hydrosilicates are formed, as well as changes in the physical properties of the binder, the leaching of portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) is significantly reduced (about 40%) and the compressive strength of water-pervious concrete after freezing and thawing cycles increases about six times.

Approval of the research findings

Nine articles have been published on the topic of the dissertation: four in Clarivate Analytics Web of Science Core Collection with Science Citation Index (Malaiskiene et al., 2019a, 2021; Banevičienė et al., 2021, 2022), three in Clarivate Analytics Web of Science with Conference Proceedings Citation Index (Malaiskiene et al., 2019b, 2019c; Banevičienė & Malaiškienė, 2020), one in the publications of other international databases (Banevičienė et al., 2019), and one in other peer-reviewed scientific publications (Banevičienė et al., 2018). The results of the research work have been presented at twelve scientific conferences in Lithuania and abroad:

- Young scientists’ conferences “Science — the Future of Lithuania”, Vilnius, Lithuania, in 2019, 2020, 2021.
- International conferences “Binders and Materials”, Brno, Czech Republic, in 2018, 2019.
- International conference “Technological Innovation in Civil Engineering 2019”, Vilnius, Lithuania, in 2019.
- Local conference “Innovative Solutions for Vocational Training and Construction Sector”, Panevėžys, Lithuania, in 2019.
- International conference “Environmental Engineering: Through a Young Eye”, Białystok, Poland, in 2019.
- International conference “Innovative Materials, Structures and Technologies”, Riga, Latvia, in 2019.

- 5th World Multidisciplinary Civil Engineering – Architecture – Urban Planning Symposium, Prague, Czech Republic, in 2020.
- 1st international scientific conference “Advanced Construction and Architecture”, Kaunas, Lithuania, in 2020.
- International conference Modern Materials and Manufacturing, Tallinn, Estonia, in 2021, 2021.

Structure of the dissertation

The dissertation consists of an introduction, three chapters, general conclusions, a list of references, a list of the author's publications on the topic of the dissertation, a summary in English.

The volume of the work is 146 pages. The paper includes twelve numbered formulas, 67 figures and 29 tables. The dissertation cites 223 literature sources.

1. Preconditions for the use of industrial waste and nanosilicon dioxide in the binder and water-pervious concrete

The literature review revealed that several types of waste are generated during paper production. The largest is the amount of secondary waste, usually stored on the paper mill premises. If properly treated, this waste could be used to produce cementitious materials. However, the paper waste contains approx. 30% of cellulose, which, according to the literature, significantly retards the hydration of cement. The chemical and mineral composition of such waste varies from one paper mill to another.

Researchers have investigated paper waste recycling in the temperature range between 500 °C and 900 °C. It was found that the temperature of 600 °C is too low, as the organic matter is not fully removed, so it is recommended to bake out the waste at 700 °C for 2–5 h to reach the highest activity of the material. Calcite decomposes, and gehlenite is produced in the specimens burned at 900 °C, and there are also traces of anorthite and anatase. These minerals have higher chemical and thermal stability than calcite or kaolinite, which may negatively impact pozzolanic activity.

The aluminosilicate spent fluid catalytic cracking catalyst (NK) was found to have high pozzolanic activity and, therefore, is a potential additive for the production of cementitious materials. The pozzolanic activity of NK depends on the diameter and, in particular, on the specific surface area of the particles. Spent catalyst waste from different oil refineries have a different chemical composition and pozzolanic activity. It has been found that 10–30 % of NK can increase the compressive strength, density and resistance to freeze–thaw cycles of the cement matrix.

Nanosilicon dioxide (NS) is a highly effective pozzolanic additive creating cement hydration centres. NS has several beneficial properties: it accelerates hydration, compacts the structure of the cementitious material, increases compressive strength, increases resistance to chemical attack, etc. The amounts of NS used by researchers vary widely (0.005–12%), as does the particle size, which is the major determinant of the effectiveness of NS. Due to the high cost of NS, its use in the building materials industry is limited. For efficient use of NS in the cement industry, it is important to determine the minimum

amount of NS that will have a cost-effective effect on the properties of cementitious materials.

Water-pervious concrete has many positive properties, such as reducing the formation of large pools of water, noise attenuation, groundwater recharge, etc. However, its use is limited due to the low compressive strength and durability, particularly due to the leaching of portlandite by the water flow. The factors that have the greatest effect on the properties of water-pervious concrete are the size of the aggregate, the binder/aggregate ratio, the water/cement ratio, the method of compaction, and the use of active additives. The strength of water-pervious concrete can be increased by reinforcing the cement matrix, i.e., using pozzolanic admixtures, adding micro aggregates, and using coarse aggregates of smaller sizes. However, the increase in strength reduces water infiltration of concrete.

The effect of papermaking waste, spent catalyst waste and nanosilicon dioxide additives on the properties of cementitious materials has been studied by researchers, but no scientific literature has been found that analyses the properties of cementitious materials when all three additives are used together. Their combined effect, which, according to the theoretical hypothesis, would lead to a significant improvement in the properties of the matrix, has not been researched. Also, the literature analysis has shown that it is important to develop a complex binder that would increase the service life of water-pervious concrete. The literature analysis revealed open issues in developing a complex binder from industrial waste for water-pervious concrete to improve its properties and durability.

2. Materials and methods used for the modification of a cement-based binder and for the study of water-pervious concrete

The raw materials used in the studies were Portland cement CEM I 42,5 R, papermaking waste (PA), aluminosilicate spent fluid catalytic cracking catalyst waste (NK), nanosilicon dioxide (NS), superplasticisers, water and gravel as the coarse aggregate.

First, the tests were carried out with each additive individually and then other additives were gradually added to analyse their combined effect on the properties of the binder and, finally, on the properties of water-pervious concrete. To determine the effect of dried PAd on the hydration, structure and properties of the binder, concrete mixes were prepared by changing the PAd amount in the cement from 0% to 5%, 10 % and 15%. To determine the properties and the effect of PAb burnt at 700 °C and 900 °C on the physical and mechanical properties of the cementitious matrix and to evaluate the potential for the use/utilisation of this waste in cementitious materials, the cement-based mixes were designed by replacing the cement with the PAb at 0%, 2.5%, 5%, 7.5% and 10% at a water/solids ratio of 0.35. To investigate the combined effect of NK and NS on the properties of the cementitious binder, ten compositions were prepared: a control composition (K), five binary blend compositions (cement with NS or NK (Fx)) and four ternary blend compositions (cement with NS and NK (NFx)). Table 2.1 shows the composition and labelling of the prepared mixtures. Previous studies carried out to evaluate the effect of NS added at 0.01% to 0.3% (by weight of cement) on the performance of cementitious mixtures have shown that 0.02% content of NS was the most effective.

The mixing procedure was as follows: (1) if NS particles were used, they were dispersed in 30% of water for 5 minutes in an ultrasonic disperser UZDN-2T at 400 W,

22 kHz; (2) the resulting suspension was mixed with the remaining water and cooled to a temperature of 20 ± 1 °C; (3) the superplasticiser was added to the prepared suspension; (4) the cement and the NK were mixed according to EN 196-1 in a Hobart mixer at speed 1 (rotation 140 ± 5 min⁻¹); (5) the prepared suspension was poured during the remaining 30 s; (6) the mixture was mixed for 3 minutes at speed 1 (rotation 140 ± 5 min⁻¹); (7) the mixer was stopped for 30 s; and (8) the mixture was mixed for one more minute at speed 2 (rotation 285 ± 10 min⁻¹). The mixtures without NS were prepared following the same mixing procedure except for steps 1 and 2 and mixing with water.

After the mixing by vibration, $160 \times 40 \times 40$ mm³ specimens were formed, and after 24 h, they were demoulded and kept in water at the temperature of 20 ± 2 °C until the date of testing. The specimens were tested after 7 and 28 days.

Table S2.1. Composition (% by mass) and labelling of the mixtures for analysing the effect of NK and NS

Material/ Labelling	Cement, %	NS, %	NK, %	Superplasticiser, %	W/S
K	100	0	0	0.2	0.32
NS	99.98	0.02	0	0.2	0.32
F5	95.0	0	5	0.2	0.32
F10	90.0	0	10	0.2	0.32
F15	85.0	0	15	0.2	0.32
F20	80.0	0	20	0.2	0.32
NF5	94.98	0.02	5	0.2	0.32
NF10	89.98	0.02	10	0.2	0.32
NF15	84.98	0.02	15	0.2	0.32
NF20	79.98	0.02	20	0.2	0.32

The specimens of additional compositions shown in Table S2.2 were tested to investigate the combined effect of all active additives (NS, NK, PA) on the binder properties. The most effective amounts were selected by testing these additives individually and then mixed together by replacing the cement with 2.5% of PAb, 10% of NK and 0.02% of NS. To investigate the effect of all active admixtures (NS, NK, PA) and coarse aggregate particle size distribution on the properties and durability of water-pervious concrete, seven mixes of water-pervious concrete (Table S2.3) were designed with a W/S of 0.35 and an A/B ratio of 5.6:1. Mixes PCO-C and PCO-1 were made with the coarse aggregate of the same particle size but with different composition of the binder. Only cement was used in PCO-C, while a previously developed complex binder with active additives (NS, NK and PA) was used in other concrete compositions. The first two compositions (PCO-C and PCO-1) were designed to investigate the changes in the properties and durability of the water-pervious concrete made with a complex binder. The other compositions were used to evaluate the effect of the coarse aggregate particle size on the properties of water-pervious concrete with active additives.

Concrete specimens of $100 \times 100 \times 100$ mm³ and $150 \times 150 \times 150$ mm³ dimensions were formed from the compositions shown in Table S2.3. The $150 \times 150 \times 150$ mm³ specimens

were used for sound absorption measurements, and the 100×100×100 mm³ specimens were used for the testing of all other properties of concrete considered in this research.

Table S2.2. Composition of the complex binder (% by mass) and labelling of the mixtures

Material/ Labelling	Cement, %	NS, %	PAb, %	NK, %	Superplasticiser, %	W/S
K	100	—	—	—	0.2	0.32
NS	99.98	0.02	—	—	0.2	0.32
PAb	97.5	—	2.5	—	0.2	0.32
NSPAb	97.48	0.02	2.5	—	0.2	0.32
NSPAbNK	87.48	0.02	2.5	10.0	0.2	0.32

Table S2.3. Compositions of water-pervious concrete, 1 m³

Mark	Cement, kg	Binder, kg	Gravel			NK, kg	PAb, kg	NS, g	SP, kg
			2/4	4/8	8/16				
PCO-C	270.0	270	500	500	500	0	0	0	0.5
PCO-1	236.2	270	500	500	500	27	6.75	54	0.5
PCO-2	236.2	270	0	750	750	27	6.75	54	0.5
PCO-3	236.2	270	0	1500	0	27	6.75	54	0.5
PCO-4	236.2	270	0	0	1500	27	6.75	54	0.5
PCO-5	236.2	270	0	1050	450	27	6.75	54	0.5
PCO-6	236.2	270	0	450	1050	27	6.75	54	0.5

With the aim to determine the effect of active additives on the dissolution of portlandite, cut and polished pieces of the specimens were tested by exposing them to a cyclic water jet for 8 h in 15 days, 120 h in total (10 l of circulating water was used). XRD analysis of the specimens and SEM and EDS analyses of the cut and polished pieces were carried out before and after the test. The water was also analysed for calcium content, pH and electric conductivity before and after the test. pH Electrode (InLab 410) with an accuracy of 0.01 was used in combination with the conductivity probe operated in the range of 0.01–1000 µS/cm (InLab 730) for pH and electrical conductivity measurements, respectively. The measurements were taken at 20±1° C temperature.

3. Experimental studies and analysis of cement-based binder with industrial waste and nanosilicon dioxide and water-pervious concrete

The effect of PA on cement hydration processes was determined by calorimetry tests (Fig. S3.1). During stage 1 of the hydration process, the effect of PA on the heat of hydration was negligible. However, dried PAd extends the dormancy period of hydration (stage 2) and causes a considerable delay in hydration acceleration (stage 3), particularly

when the maximum content of waste (10%) is used. Compared to the reference specimen, the beginning of hydration acceleration was delayed by 1.8 h when 5% of PAd was added and by 4.4 h when 10% of PAd was added. However, in the case of PAb, the beginning of stage 3 accelerated by 1.9 h with 5% of PAb added to the mix and by 2.4 h with 10% of PAb in the mix, in comparison to the reference specimen.

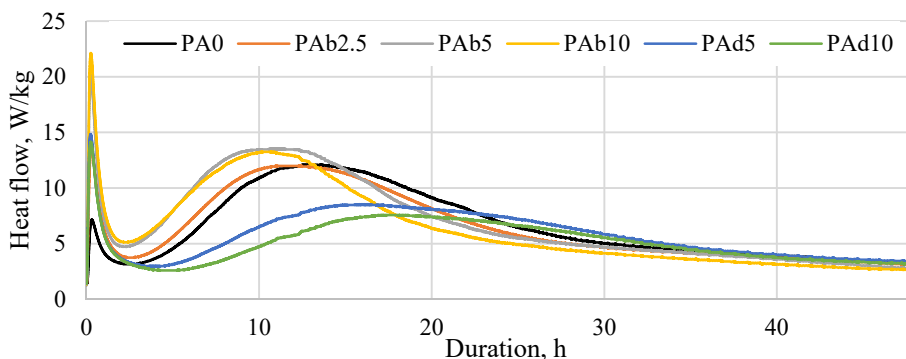


Fig. S3.1. Curves of hydration heat in cement pastes with PA: b — burnt, d — dried

The compressive strength of the specimens increased (Fig. S3.2) when up to 2.5–5% of cement was replaced with PAb. Specimens PAb5 had the highest compressive strength, which was 12.6% greater than the strength of reference specimens.

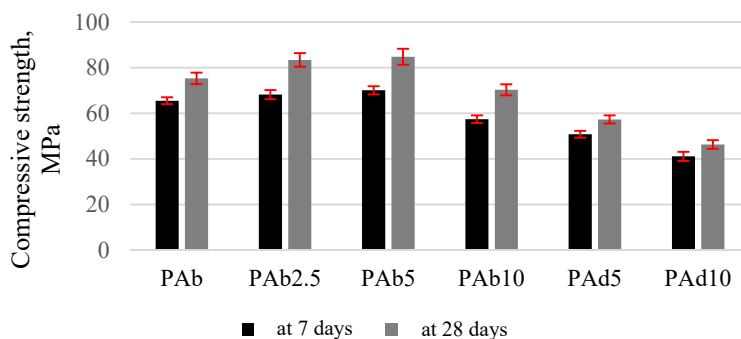


Fig. S3.2. Effect of PA amount and preparation method on compressive strength

The compressive strength decreased with a higher amount of PAb, either burned or dried, added to the mix. In comparison to reference specimens, the strength of the specimens containing 10% of PAd decreased by 38.5% after 28 days.

The temperature profiles of the paste mixtures are presented in Fig. S3.3.

The peak temperatures range from 59.6 °C to 88.3 °C, depending on the paste's composition. The maximum hydration temperature obtained for the specimen modified with NS was only approx. 10 °C higher than the temperature of the reference specimen.

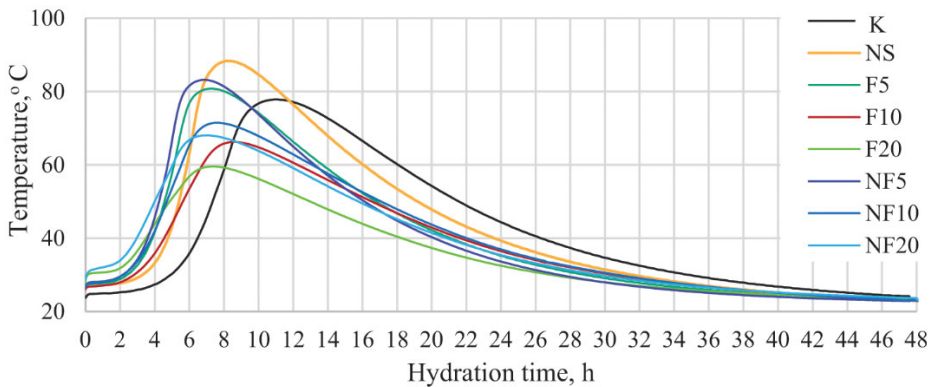


Fig. S3.3. Temperature profile as a function of hydration time of the pastes

This can be attributed to both the high pozzolanic activity of the NS and its role as a provider of nucleation sites that can promote the formation of more alite (C_3S) in the hydration process. C_3S hydration, leading to the formation of CSH and portlandite $Ca(OH)_2$, is the highest exothermic reaction in cement (Costa, 2015; Papatzani, 2016; Papatzani et al., 2015). The maximum hydration temperature reduces with increased NK content in the cement paste made with both binary and ternary blended binders. These results may be attributed to the dilution effect, i.e., due to the partial replacement of cement with NK, the lower cement content (and thus less C_3S produced) leads to the decrease in hydration temperature of the pastes in proportion to the replacement level. The paste NF5, incorporating 5% of NK with NS, showed a maximum hydration temperature of about 3 °C higher than the paste F5 made with a binary blended binder. These trends correlate with the typical drop of the first exothermal peak during the hydration of the blended pozzolan-cement binders in relation to the peak of the plain cement binder (Mostafa & Brown, 2005). Besides, they also correlate with the increase in the hydration temperature promoted by NS particles, as mentioned above, compared to the results of the reference specimen and the specimen containing NS only. Moreover, it has already been reported (Antonovič et al., 2019) that cement paste specimens with NK demonstrated a lower maximum heat of hydration and a lower total amount of heat released than the specimens without NK incorporation. The temperature profiles also show that the NS and NK pozzolans accelerate cement hydration as the maximum temperature is achieved within a shorter time. The biggest acceleration effect was observed in the paste with ternary blended binders, where the hydration started 4 h sooner than in the reference paste C. Thus, the use of NS and NK in combination leads to the acceleration of cement hydration that tends to be more noticeable as the NK content increases.

These results correlate with the faster cement hydration promoted by NS particles (Sanchez et al., 2009; Jennings et al., 2008; El-Gamal et al., 2018; Tobon et al., 2015; Quercia et al., 2014) with the reduced setting times obtained in the pastes with NK-cement blends (also mentioned in some research studies) (Costa & Marques, 2012; Antonovič et al., 2019) and with the significant pozzolanic activity of both additives revealed by

Chapelle test and activity index results (Section 2). Moreover, the combined use of NS and NK prevents the very high rise of hydration temperature.

The results in Fig. S3.4 show that NS particles have an effect on the compressive strength of the paste. Namely, the incorporation of NS in the reference paste promotes the strength gain only after 7 days, with a more obvious gain in strength observed after 28 days (73 MPa after 7 days and 89 MPa after 28 days in the NS specimen compared to 66 MPa after seven days and 75 MPa after 28 days in K specimen). The highest growth in compressive strength was obtained with the pastes containing ternary blended binders, with the increase from $\sim 10\%$ to 16% after seven days compared to the reference specimens. After 28 days of curing, the strength values of the pastes containing ternary blended binder NF5 (94 MPa) and NF10 (97 MPa) were $\sim 30\%$ higher than the strength of the paste with a plain cement binder. The growth in the compressive strength of the pastes with the additives beyond the expected value with the considered dilution effect (i.e., the cement replacement level) means that the pozzolanic activity of the additives promotes the improvement of mechanical properties due to the formation of additional strength-generating products, namely CSH and CAH (Pacewska et al., 2002; Paya et al., 2001, 2003; Antonovič et al., 2012; Costa & Marques, 2012, 2018; Matos et al., 2019; Costa et al., 2014a; Tonetto et al., 2004; Da Cunha et al., 2011; Da et al., 2020; Vaiciene et al., 2020). In addition, the NS particles might be acting as nucleation centres for the hydration of cement compounds (Papatzani, 2016; El-Gamal et al., 2017a; Senff et al., 2009; Gopalakrishnan et al., 2011).

Fig. S3.5 presents the relative content of portlandite in the pastes after semi-quantification, described in detail in Section 2.

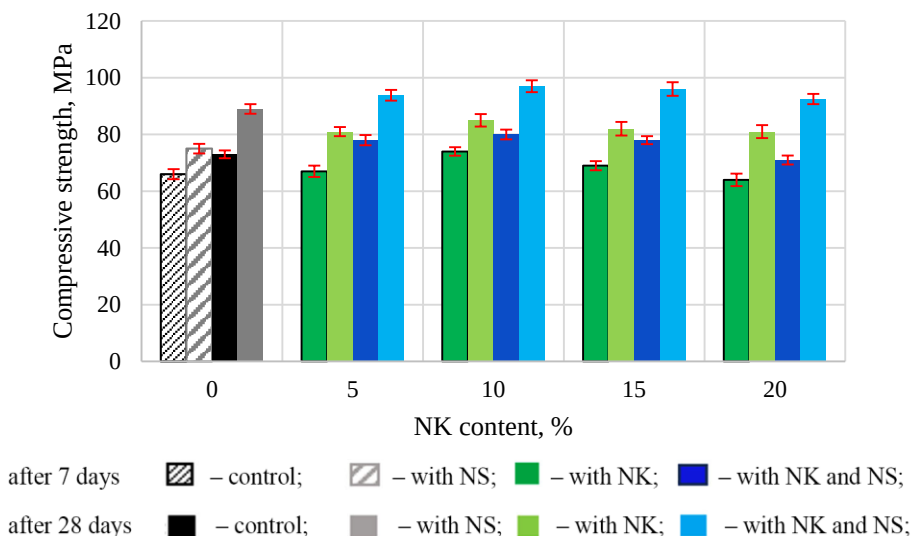


Fig. S3.4. Results of compressive strength of hardened cement pastes

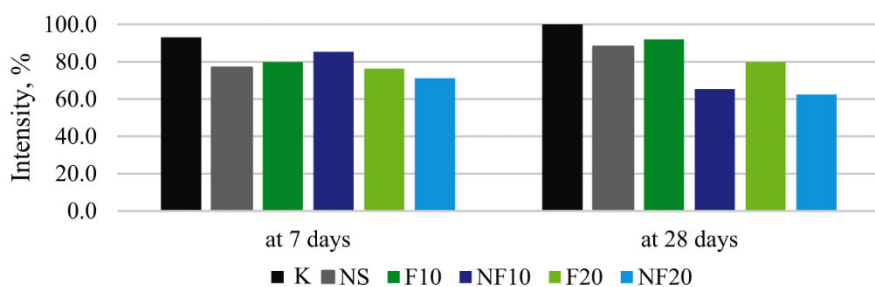


Fig. S3.5. Semi-quantification of portlandite present in the specimens assumed as a reference for 100% of the content of the K paste after 28 days

The portlandite values were normalised for the cement content (considering the dilution effect). It was assumed as a reference that 100% was the content of the plain cement (K) paste after 28 days. Regardless of the curing age, the pastes with ternary blended binders exhibited a lower normalised portlandite content than the corresponding pastes with binary blended binders with the same NK content. Portlandite is produced in cement pastes during the hydration reaction of calcium silicates present in the cement and after their consumption in the pozzolanic reaction. Thus, the results correlate with the previous findings that NS has a synergetic effect on pozzolanicity. After 28 days, there was still a significant amount of portlandite in the specimens available for the pozzolanic reaction to proceed. This evidence reinforces the expectation of the possibility of preparing the pastes with a higher percentage of NK used to replace part of the cement.

Fig. S3.6 shows the thermogravimetry (TG) and differential thermogravimetry (DTG) curves for different pastes. A higher weight loss was identified in the 180 °C–350 °C temperature range in specimens with NK because of a higher amount of water released from CSH and CASH.

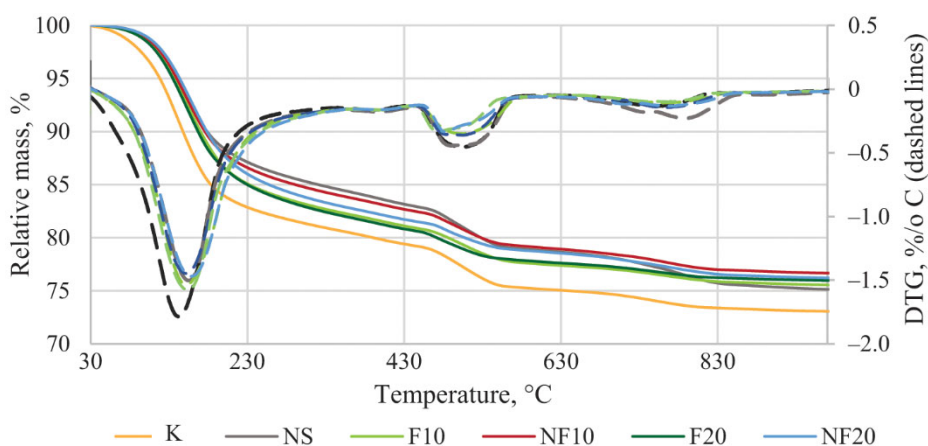


Fig. S3.6. Results of mass loss and of derivative mass loss rate after 28 days of curing

The results of the thermogravimetric analysis showed that after 28 days of curing, the pastes with the ternary blended binder had a lower amount of portlandite: in NF10 paste, the amount of dry-based portlandite decreased by ~20%, and the amount of cement-based portlandite decreased ~11% compared with the reference specimen; in NF20 paste, the decrease was ~33% and 16%, respectively. These results reveal a more significant effect of portlandite consumption because of NS and NK pozzolanicity at an early age and the weakening of this effect at a later age. It could be explained by the covering of NK particles and cement minerals with CSH gel and delayed ion transportation. In addition, it was also determined (Tashima et al., 2013) that NK acts as a highly reactive pozzolanic material, which reacts with calcium hydroxide released during Portland cement hydration.

The same minerals in all compositions were identified in XRD diffractograms (Fig. S3.7) of the specimens containing NS, PAb and NK additives after 28 days of curing: portlandite P, ettringite E, calcite C, alite A, belite B and brownmillerite Br. The amount of portlandite was found to decrease with the reduction of the cement content by replacing it with NS, PAb and NK. The amount of portlandite decreased because of the cement dilution effect and intensive pozzolanic reactions of the additives. The lowest amount of portlandite was found in the specimens containing all three additives. Compared to the reference specimens, the amount of portlandite decreased by ~27% after 28 days. Pozzolanic additives reduced the amount of the initial cement mineral alite and also led to the formation of more amorphous phases, namely calcium silicate hydrate (CSH) and calcium alumina silicate hydrate (CASH). The amount of amorphous phase of NSPAbNK compared to reference specimens increased by 15–20%.

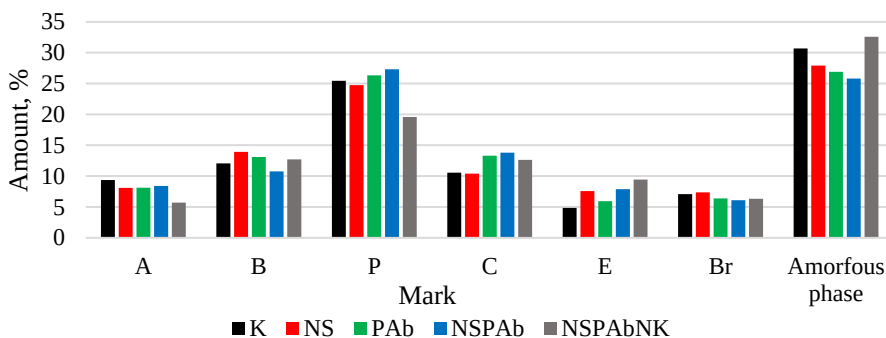


Fig. S3.7. Comparison of the amount of minerals and the amorphous phase after 28 days

The results of compressive strength tests (Fig. S3.8) showed the most significant changes when the compound binder was used. The compressive strength of the specimen modified with NS increased by ~13.5% compared to the reference specimen. An increase of ~25% was observed when the mix was additionally modified with PAb. The replacement of cement with 10% of NK gave a ~40% increase in compressive strength after 28 days. The increase in compressive strength was caused by the following physical processes: the decrease in porosity and pore size, higher density and UPV values, as well as

chemical processes, namely the pozzolanic reaction, which activated the hydration (XRD, DTG analysis results) and presumably resulted in higher amounts of CSH.

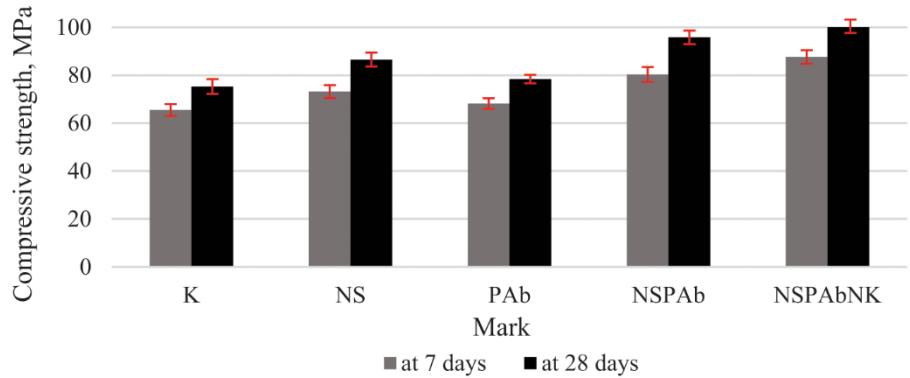


Fig. S3.8. Compressive strength of hardened cement pastes after 28 days

The results of compressive strength and water infiltration measurement (Fig. S3.9) showed that water infiltration was higher (12 860–16 180 cm/h) and compressive strength was lower (11.2–13.9 MPa) in the specimens with bigger voids and a higher number of voids (PCO-3, PCO-4, and PCO-6). The highest compressive strength (15.1 MPa) was found in the specimens where gravel of all fractions was added equally; however, water infiltration of those specimens was the lowest, although it was still somewhat high (8500 cm/h) and sufficient. The active additives used had a positive effect on the compressive strength and water infiltration values. With the reduced cement content and active additives, the compressive strength of the pervious concrete increased by 6.3%, and water infiltration increased by 3.5%.

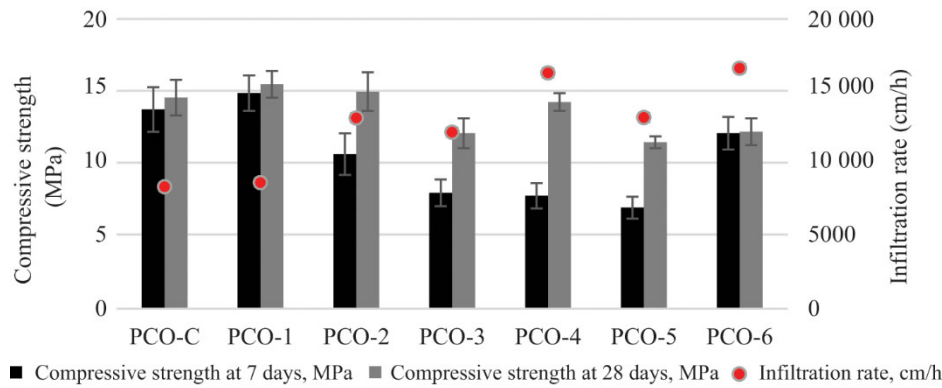


Fig. S3.9. Results of compressive strength and infiltration rate of pervious concrete

SEM and EDS analyses were carried out to evaluate the dissolution of portlandite before and after the exposure of the specimens to water flow (Fig. S3.10; Table S3.1). EDS analysis of areas S₁ and S₃ in PCO-C specimens showed that after the exposure to the water jet, the Ca content decreased by 37%. These results suggest that some portlandite leached out, and CASH from a deeper layer was seen in area S₃. EDS analysis of areas S₂ and S₄ in PCO-1 specimens showed that Ca content decreased by 17%, and the appearance of the area remained the same. These results suggest that less portlandite leached out compared to the specimen PCO-C. The active additives not only reduced the amount of portlandite in the cement matrix, as found in reference sources but also created a protective layer of calcite, which buffered the negative effect of the water flow.

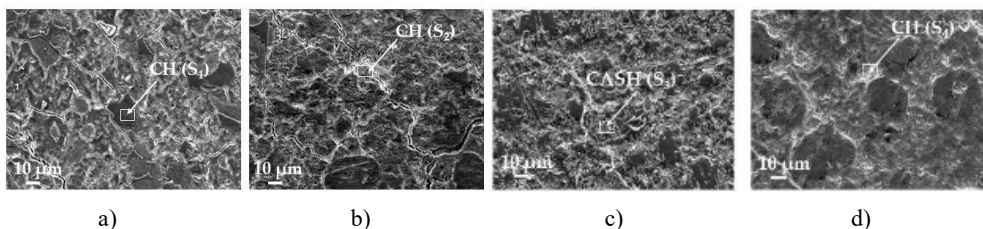


Fig. S3.10. SEM images of cut and polished specimens before (a, b) and after (c, d) exposure to the stream of water. (a, c) PCO-C, (b, d) PCO-1 (magnification $\times 400$)

Table S3.1. EDS results of S1-S4 areas (%)

Specimen	O	Na	Al	Si	K	Ca	C
PCO-C before S ₁	49.4	0.18	0.05	0.72	0.17	49.16	0.32
PCO-1 before S ₂	45.9	0.13	0.23	0.88	0.09	51.78	0.99
PCO-C after S ₃	54.98	0.36	1.58	11.21	0.25	30.65	1.01
PCO-1 after S ₄	46.08	0.21	0.34	1.02	0.05	42.93	1.53

The data in Table S3.2 show that active additives had the most significant effect on the freeze–thaw resistance, as they significantly increased the durability of concrete subjected to freezing and thawing cycles. The compressive strength of the specimens with active additives decreased by 4.7% and actually withstood 50 cycles, while the compressive strength of reference specimens made of cement only decreased by 31% (6.6 times difference) compared to the limit value of 5% prescribed by the standard (LST 1428-17).

Table S3.2. Freeze–thaw resistance results for pervious concrete

Indicator / Labelling	PCO-C	PCO-1	PCO-4	PCO-6
Mass change (%)	0	+0.5	+1.5	+1.8
Decrease in compressive strength (%)	31	3.3	4.7	4.2

General conclusions

1. 2.5 wt % of calcite-based papermaking waste, burned at 700 °C and conditioned at this temperature for 2 h, accelerates cement hydration. High particle surface area of approx. 950 m²/kg and high CaO content of 88% in the dried waste can accelerate cement hydration, the binder structure becomes denser and, subsequently, the compressive strength of the specimens increases approx. 10% with a strength activity index of 1.07.
2. Aluminosilicate spent fluid catalytic cracking catalyst waste used for cement replacement and nanosilicon dioxide can accelerate the cement binder hydration by 3–4 h, as both additives have a high specific surface area of 100–200 m²/g and pozzolanic activity of 1017 mg/g and 1695 mg/g, respectively. Both additives, when used together, have a particularly strong effect on the hydration of cement-based binder (the post-induction phase ended 4 h earlier, compared with control sample). Cement hydration was slower in the specimens containing only the spent catalyst or only nanosilicon dioxide. Nanosilicon dioxide increases the exothermic reaction temperature by 14%; however, when nanosilicon dioxide is used with the spent catalyst, the reaction temperature decreases depending on the amount of aluminosilicate spent fluid catalytic cracking catalyst used due to the cement “dilution” effect.
3. Due to the denser structure of the binder made with the binary additive (0.02% of nanosilicon dioxide and 10% of aluminosilicate spent fluid catalytic cracking catalyst waste) than the specimens made with unmodified binder, high pozzolanic activity of the additives and big particle surface area the physical and mechanical properties of binder were improved: the compressive strength increased 30% and 10% compared to the specimen modified only with nanosilicon dioxide.
4. The compressive strength after 28 days of the binder with the ternary additive containing 0.02% nanosilicon dioxide, 2.5% of burned calcite-based papermaking waste and 10% of aluminosilicate spent fluid catalytic cracking catalyst was 40% higher than the strength of unmodified binder. This binder had the lowest amount of portlandite (Ca(OH)₂) and the highest amount of the amorphous CSH and CASH phase, due to which the porosity of the specimens reduced and the compressive strength increased.
5. Compared to concrete without additives, the leaching of CaO in water-pervious concrete made with the modified binder decreased by approx. 40%, the compressive strength after exposure to a water jet increased by approx. 17%, and the compressive strength after freezing–thawing cycles was 6.6 times higher. The particle size distribution of the used aggregate also significantly impacts the physical and mechanical properties of water-pervious concrete, especially on water infiltration rate. With the increase of porosity from 21% to 28%, the water infiltration rate increased from 8500 cm/h to 16 000 cm/h.
6. A method for evaluating portlandite leaching from water-pervious concrete was developed. Concrete specimens and their cut and polished samples were exposed to a cyclic water jet and scanning electron microscopy, energy dispersion spectroscopy tests were done, the chemical analysis of leached water was established, and additionally, the change in the compressive strength of water-pervious concrete was determined.

Vilma Banevičienė

CEMENTINIO RIŠIKLIO SU PRAMONĖS ATLIEKOMIS IR
NANOSILICIO DIOKSIDU, SKIRTO VANDENIUI LAIDŽIAM BETONUI,
MODIFIKAVIMAS IR TYRIMAI

Daktaro disertacija

Technologijos mokslai,
medžiagų inžinerija (T 008)

MODIFICATION AND RESEARCH OF A CEMENT-BASED BINDER
WITH INDUSTRIAL WASTE AND NANOSILICON DIOXIDE
FOR WATER-PERVIOUS CONCRETE

Doctoral Dissertation

Technological Sciences,
Materials Engineering (T 008)

Lietuvių kalbos redaktorė Rita Malikėnienė
Anglų kalbos redaktorė Jūratė Griškėnaitė

2023 01 27. 11,0 sp. l. Tiražas 20 egz.
Leidinio el. versija <https://doi.org/10.20334/2023-002-M>
Vilniaus Gedimino technikos universitetas,
Saulėtekio al. 11, 10223 Vilnius
Spausdino UAB „Ciklonas“,
Žirmūnų g. 68, 09124 Vilnius