VILNIAUS GEDIMINO TECHNIKOS UNIVERSITETAS

Violeta VOIŠNIENĖ

STATYBINĖS KERAMIKOS
SU LAKIAISIAIS IR DUGNO PELENAIS
STRUKTŪROS IR SAVYBIŲ TYRIMAI

DAKTARO DISERTACIJA

TECHNOLOGIJOS MOKSLAI,
MEDŽIAGŲ INŽINERIJA (T 008)

Vilnius, 2021

Disertacija rengta 2017–2021 metais Vilniaus Gedimino technikos universitete.

Vadovas

dr. Olga KIZINIEVIČ (Vilniaus Gedimino technikos universitetas, medžiagų inžinerija – T 008).

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

Pirmininkas

dr. Valentin ANTONOVIČ (Vilniaus Gedimino technikos universitetas, medžiagų inžinerija – T 008).

Nariai:

prof. habil. dr. Aivaras KAREIVA (Vilniaus universitetas, chemija – N 003),

doc. dr. Ritoldas ŠUKYS (Vilniaus Gedimino technikos universitetas, medžiagų inžinerija – T 008),

dr. Jaunius URBONAVIČIUS (Vilniaus Gedimino technikos universitetas, medžiagų inžinerija – T 008),

doc. dr. Jiri ZACH (Brno technologijos universitetas, Čekija, statybos inžinerija – T 002).

Disertacija bus ginama viešame Medžiagų inžinerijos mokslo krypties disertacijos gynimo tarybos posėdyje **2021 m. spalio 7 d. 10 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 2021 m. rugsėjo 6 d.

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

Vilniaus Gedimino technikos universiteto 2021-040-M mokslo literatūros knyga

doi: 10.20334/2021-040-M

© Vilniaus Gedimino technikos universitetas, 2021

© Violeta Voišnienė, 2021

violeta.voisniene@vilniustech.lt

VILNIUS GEDIMINAS TECHNICAL UNIVERSITY

Violeta VOIŠNIENĖ

INVESTIGATION OF STRUCTURE AND PROPERTIES OF BUILDING CERAMICS WITH FLY AND BOTTOM ASH

DOCTORAL DISSERTATION

TECHNOLOGICAL SCIENCES,
MATERIALS ENGINEERING (T 008)

Vilnius, 2021

Doctoral dissertation was prepared at Vilnius Gediminas Technical University in 2017–2021.

Supervisor

Dr Olga KIZINIEVIČ (Vilnius Gediminas Technical University, Materials Engineering – T 008).

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

Chairman

Dr Valentin ANTONOVIČ (Vilnius Gediminas Technical University, Materials Engineering – T 008).

Members:

Prof. Dr Habil. Aivaras KAREIVA (Vilnius University, Chemistry – N 003),

Assoc. Prof. Dr Ritoldas ŠUKYS (Vilnius Gediminas Technical University, Materials Engineering – T 008),

Dr Jaunius URBONAVIČIUS (Vilnius Gediminas Technical University, Materials Engineering – T 008),

Assoc. Prof. Dr Jiri ZACH (Brno University of Technology, Czech Republic, 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 **10 a. m. on 7 October 2021**.

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 intend defending of the dissertation was send on 6 September 2021.

A copy of the doctoral dissertation is available for review at 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 nagrinėjamos po komunalinių atliekų deginimo susidariusių lakiųjų ir dugno pelenų naudojimo, kaip priedų statybinėje keramikoje, galimybės. Norint įvertinti lakiųjų ir dugno pelenų poveikį keraminės šukės struktūrai ir savybėms, parinkti technologinius parametrus, atsižvelgiant į žaliavų ir minėtų priedų cheminę, mineraloginę sudėtį, savybes, tiriamos keraminių šukių fizikinės ir mechaninės savybės, ilgaamžiškumas, toksiškumas. Po komunalinių atliekų deginimo susidariusių lakiųjų ir dugno pelenų naudojimas statybinės keramikos gamyboje leistų sumažinti minėtų atliekų kiekį ir teigiamai veiktų ekologinį balansą.

Disertaciją sudaro įvadas, trys skyriai, bendrosios išvados, rekomendacijos, naudotos literatūros ir autorės publikacijų disertacijos tema sąrašai. Įvade aptariama tiriamoji problema, darbo aktualumas, aprašomas tyrimų objektas, formuluojamas darbo tikslas bei uždaviniai, aprašoma tyrimų metodika, iškeliamas darbo mokslinis naujumas, darbo rezultatų praktinė reikšmė bei ginamieji teiginiai. Įvado pabaigoje pateikiamos autorės publikacijos disertacijos tema, pranešimai konferencijose bei disertacijos struktūra. Pirmajame skyriuje pateikiama literatūros analizė apie po komunalinių atliekų deginimo susidariusių lakiųjų ir dugno pelenų sudėtį, savybes, apdorojimo technologijas bei naudojimo galimybes gaminant keraminius gaminius. Skyriaus pabaigoje suformuluotos išvados ir tikslinami disertacijos uždaviniai. Antrajame skyriuje aprašytos darbe naudojamos pagrindinės žaliavos ir priedai, pateikti keraminių šukių gamybos technologiniai parametrai bei tyrimams naudotos metodikos. Trečiajame skyriuje pateikti lakiųjų ir dugno pelenų cheminės, mineraloginės, granulometrinės sudėties, fizikinių savybių bei mikrostruktūros tyrimai. Nustatyta lakiųjų ir dugno pelenų įtaka keraminės šukės mineraloginei sudėčiai, struktūrai, fizikinėms ir mechaninėms savybėms, ilgaamžiškumui, nagrinėjamas toksiškumas. Remiantis gautais tyrimų rezultatais skyriaus pabaigoje suformuluotos išvados ir pateikiamos rekomendacijos.

Disertacijos tema paskelbti septyni straipsniai: du – mokslo žurnaluose, įtrauktuose į *Clarivate Analytics Web of Science* leidinių sąrašą, turinčiuose citavimo indeksą, du – *Clarivate Analytics Web of Science* duomenų bazės „Conference Proceedings“ leidiniuose, trys – kitų tarptautinių duomenų bazių leidiniuose. Disertacijos tema perskaityti septyni pranešimai nacionalinėse ir tarptautinėse mokslinėse konferencijose.

Abstract

The dissertation considers possibilities of using fly ash and bottom ash from municipal solid incineration waste in building ceramics. In order to evaluate the effect of the examined fly ash and bottom ash on the structure and properties of clay bricks, technological parameters were selected according to the chemical and mineralogical composition of raw materials and additives, their properties, physical-mechanical properties of clay bricks are investigated, durability, toxicity. Usage of fly ash and bottom ash from municipal incineration waste in the production of building ceramics would allow to reduce the amount of mentioned waste and positively affect ecological balance.

The dissertation consists of an introduction, three chapters, general conclusions, reference list and list of the author's publications on the topic of the thesis. The introductory chapter discusses about the research problem, relevance of the thesis, describes the object of research, formulates the aim and objectives of the thesis, describes the research methodology, raises the scientific novelty of the thesis, the practical value of the research findings and defended statements. At the end of the introductory chapter, the author's dissertation publications, conference reports and the structure of the dissertation are presented. The first chapter presents literature review on the composition, properties, treatment technologies and application possibilities of municipal solid incineration waste (fly ash and bottom ash) in the production of ceramic products. At the end of the chapter, conclusions are formulated and the tasks of the thesis are specified. The second chapter describes the main raw materials and additives used in the work, presents the technological parameters for the production of clay bricks, as well as the methods used for the research. The third chapter presents the research of chemical, mineralogical, granulometric composition, physical properties and microstructure of fly ash and bottom ash. The influence of fly ash and bottom ash on the mineralogical composition, structure, physical-mechanical properties, durability of the clay bricks was determined, and the toxicity is examined. Based on the obtained research results, conclusions were formulated at the end of the chapter and recommendations are provided.

7 articles have been published on the topic of the dissertation: two – in scientific journals included in the list of Clarivate Analytics Web of Science publications with citation index, two – in publications of Clarivate Analytics Web of Science database Conference Proceedings, three – in publications of other international databases. Seven reports on the topic of the dissertation have been presented at national and international scientific conferences.

Žymėjimai

Simboliai

ρ – tankis;
 D – sąlyginis porų ir kapiliarų sienelės storis;
 K_{fs} – porų ir kapiliarų įsotinimo koeficientas;
 R – koreliacijos koeficientas;
 R^2 – determinacijos koeficientas;
 s_e – standartinis nuokrypis;
 W – vandens įmirkis;
 W_a – atvirasis poringumas;
 W_b – bendrasis poringumas.

Santrumpos

BA – keraminės šukės su dugno pelenais žymuo;
C – keraminės šukės, pagamintos naudojant molį, žymuo;
CS – keraminės šukės, pagamintos naudojant molį ir smėlį, žymuo;
DP – dugno pelenai;
FA – keraminės šukės su lakiaisiais pelenais žymuo;

FAW – keraminės šukės su vandeniu apdorotais lakiaisiais pelenais žymuo;

KDA – komunalinės deginimo atliekos;

LP – lakieji pelenai;

VLP – vandeniu apdoroti lakieji pelenai.

Terminai ir apibrėžtys

Dugno pelenai – degimo kameroje degimo proceso pabaigoje iškrentančios deginimo proceso atliekos (LR AM įsakymas Nr. D1-805).

Eliuatas – tirpalas, turintis iš adsorbento išplautų medžiagų.

Formavimo masė – plastiškų (molis) ir neplastiškų (liesinantis ir kt. priedai) žaliavų komponentų vienalytis mišinys, naudojamas pusgaminiams formuoti.

Inertinė atlieka – tai atlieka, kurioje nevyksta jokie pastebimi fizikiniai, cheminiai ir biologiniai pokyčiai.

Keraminė šukė – bet kokios formos ir matmenų išdegta formavimo masė.

Lakieji pelenai – degimo kameroje degimo proceso pabaigoje filtruose surenkamos degimo proceso atliekos (Europos atliekų katalogas, kodas 19 01 13).

Liesinantys priedai – formavimo mišinių komponentai, mažinantys formavimo masių plastiškumą ir/ar susitraukimus.

Molis – polimineralinė nuosėdinė uoliena, su vandeniu sudaranti plastinę masę, kuri džiūdama įgauna tam tikrą stiprumą, o po degimo sudaro keraminę šukę.

Plastiškas formavimas – reikalingas formos ir matmenų suteikimas 15–30 % drėgnio formavimo masei.

Pusgaminis – iš paruoštos formavimo masės bet kokios formos ir matmenų suformuotas gaminys.

Šlakas – deginimo proceso nedeganti liekana, susikaupusi degimo kameros dugne (LR AM įsakymas Nr. D1-805).

Turinys

IVADAS	1
Problemos formulavimas.....	1
Darbo aktualumas.....	2
Tyrimų objektas	2
Darbo tikslas.....	3
Darbo uždaviniai	3
Tyrimų metodika	3
Darbo mokslinis naujumas	3
Darbo rezultatų praktinė reikšmė	4
Ginamieji teiginiai.....	4
Darbo rezultatų aprobavimas.....	4
Disertacijos struktūra.....	5
 1. KOMUNALINIŲ DEGINIMO ATLIEKŲ LAKIŲJŲ IR DUGNO PELENŲ NAUDOJIMO STATYBINĖS KERAMIKOS GAMYBOJE MOKSLINIŲ TYRIMŲ APŽVALGA.....	 7
1.1. Dugno ir lakiųjų pelenų įvertinimas prieš naudojimą statybos pramonėje.....	9
1.1.1. Dugno ir lakiųjų pelenų naudojimo aplinkosauginiai reikalavimai (toksiškumo įvertinimas).....	9
1.1.2. Dugno ir lakiųjų pelenų sudėtis ir struktūros įvertinimas.....	13
1.2. Lakiųjų ir dugno pelenų įtaka statybinės keramikos savybėms ir struktūrai	16
1.2.1. Dugno pelenų poveikis keraminių šukių mineraloginei sudėčiai, struktūrai ir savybėms	17

1.2.2. Lakiųjų pelenų poveikis degtų statybinių keraminių šukių struktūrai, savybėms ir toksiškumui	21
1.2.3. Dugno ir lakiųjų pelenų paruošimo technologijos	24
1.3. Pirmojo skyriaus išvados ir disertacijos uždavinių formulavimas.....	27
2. MEDŽIAGOS IR TYRIMO METODAI	29
2.1. Tyrimams naudotos medžiagos ir jų charakteristikos	29
2.2. Formavimo masių sudėtys ir technologiniai parametrai.....	33
2.3. Tyrimo metodai	36
2.4. Antrojo skyriaus išvados	39
3. KOMUNALINIŲ DEGINIMO ATLIEKŲ LAKIŲJŲ PELENŲ, DUGNO PELENŲ BEI KERAMINIŲ ŠUKIŲ STRUKTŪROS, SAVYBIŲ IR ILGAAMŽIŠKUMO TYRIMAI	41
3.1. Lakiųjų ir dugno pelenų tyrimai	42
3.1.1. Lakiųjų pelenų tyrimai	42
3.1.2. Dugno pelenų tyrimai	49
3.2. Keraminių šukių su lakiaisiais pelenais tyrimai	52
3.2.1. Lakiųjų pelenų įtaka keraminių šukių mineraloginei sudėčiai	52
3.2.2. Lakiųjų pelenų įtaka estetinei keraminių šukių kokybei.....	56
3.2.3. Keraminių šukių su lakiaisiais pelenais termografiniai tyrimai.....	57
3.2.4. Keraminių šukių su lakiaisiais pelenais toksiškumo įvertinimas.....	61
3.2.5. Lakiųjų pelenų įtaka keraminių šukių savybėms ir struktūrai	66
3.2.6. Lakiųjų pelenų įtaka keraminių šukių mikrostruktūrai.....	71
3.2.7. Keraminių šukių su lakiaisiais pelenais ilgaamžiškumo tyrimai	75
3.3. Keraminių šukių su dugno pelenais tyrimai	78
3.3.1. Keraminių šukių su dugno pelenais mineraloginės sudėties tyrimai	78
3.3.2. Keraminių šukių su dugno pelenais termografiniai tyrimai.....	80
3.3.3. Sunkiųjų metalų, chloridų ir sulfatų išsiplovimo iš keraminių šukių su dugno pelenais ir radioaktyvumo tyrimai.....	82
3.3.4. Keraminių šukių su dugno pelenais mikrostruktūros tyrimai	85
3.3.5. Dugno pelenų įtaka keraminių šukių fizikinėms ir mechaninėms savybėms	87
3.3.6. Keraminių šukių su dugno pelenais ilgaamžiškumas	90
3.4. Trečiojo skyriaus išvados	93
BENDROSIOS IŠVADOS	95
REKOMENDACIJOS	97
LITERATŪRA IR ŠALTINIAI.....	99
AUTORĖS MOKSLINIŲ PUBLIKACIJŲ DISERTACIJOS TEMA SĄRAŠAS.....	113
SUMMARY IN ENGLISH.....	115

PRIEDAI ¹	131
A priedas. Autorės sąžiningumo deklaracija	133
B priedas. Autorės mokslinių publikacijų disertacijos tema kopijos.....	134

¹ Priedai pateikiami pridėtoje kompaktinėje plokštelėje.

Contents

INTRODUCTION	1
Formulation of the problem.....	1
Relevance of the thesis	2
The object of research	2
The aim of the thesis	3
The tasks of the thesis	3
Research methodology	3
Scientific novelty of the thesis	3
Practical value of the research findings	4
Defended statements	4
Approval of the research findings	4
The structure of the thesis	5
1. LITERATURE REVIEW ON THE USAGE OF FLY ASH AND BOTTOM ASH FROM MUNICIPAL SOLID WASTE INCINERATION IN THE PRODUCTION OF BUILDING CERAMICS	7
1.1. Evaluation of municipal solid waste incineration fly ash and bottom ash before usage in the construction industry	9
1.1.1. Environmental requirements for the use of municipal solid waste incineration fly ash and bottom ash (toxicity assessment)	9
1.1.2. Composition and structure assessment of municipal solid waste incinerationbottom and fly ash	13

1.2. Influence of municipal solid waste incineration bottom and fly ash on the properties and structure of building ceramics.....	16
1.2.1. Effect of municipal solid waste incineration bottom ash on mineralogical composition, structure and properties of building ceramics	17
1.2.2. Effects of municipal solid waste incineration fly ash on the structure, properties and toxicity of fired building ceramics.....	21
1.2.3. Municipal solid waste incineration bottom ash and fly ash preparation technologies	24
1.3. Conclusions of the first chapter and formulation of the objectives of the thesis.....	27
2. MATERIALS AND RESEARCH METHODS	29
2.1. Materials used for the research and their characteristics	29
2.2. Compositions and technological parameters of formation masses	33
2.3. Research methods.....	36
2.4. Conclusions of the second chapter	39
3. RESEARCH OF MUNICIPAL SOLID WASTE INCINERATION FLY ASH, BOTTOM ASH AND OF STRUCTURE, PROPERTIES AND DURABILITY OF CLAY BRIKS	41
3.1. Research of municipal solid waste incineration fly ash and bottom ash	42
3.1.1. Research of fly ash	42
3.1.2. Research of bottom ash	49
3.2. Research of clay bricks with fly ash.....	52
3.2.1. The influence of fly ash on the mineralogical composition of clay bricks ..	52
3.2.2. The influence of fly ash on the aesthetic quality of clay bricks.....	56
3.2.3. Research of Differential thermal analysis of clay bricks	57
3.2.4. Toxicity assessment of clay bricks with fly ash	61
3.2.5. The influence of fly ash on the properties and structure of clay bricks	66
3.2.6. The influence fly ash on the microstructure of of clay bricks	71
3.2.7. Durability of clay bricks with fly ash	75
3.3. Research of clay bricks with bottom ash	78
3.3.1. Research of of clay bricks with bottom ash mineralogical composition	78
3.3.2. Research of Differential thermal analysis of clay bricks	80
3.3.3. Research of leaching of heavy metals, chlorides and sulphates from of clay bricks with bottom ash, radioactivity studies.....	82
3.3.4. Microstructure research of clay bricks with bottom ash.....	85
3.3.5. The influence of bottom ash on physical and mechanical properties of clay bricks	87
3.3.6. Durability research of clay bricks with bottom ash	90
3.4. Conclusions of the third chapter.....	93
GENERAL CONCLUSIONS	95
RECOMMENDATIONS	97

REFERENCES	99
THE LIST OF SCIENTIFIC PUBLICATIONS BY THE AUTHOR ON THE TOPIC OF THE THESIS	113
SUMMARY IN ENGLISH.....	115
ANNEXES ²	131
Annex A. Author's declaration of academic integrity... ..	133
Annex B. Copies of the scientific publications by the author on the topic of the thesis.....	134

² The annexes are supplied in the attached compact disc.

Ivadas

Problemos formulavimas

Augant ekonomikai komunalinių atliekų kiekiai nuolat didėja, o tokių atliekų deginimas šiuo metu laikomas pažangiausia komunalinių atliekų utilizavimo technologija, pasižyminčia mažiausiu poveikiu aplinkai. Todėl pasaulyje yra labai didelis po komunalinių atliekų deginimo susidariusių lakiųjų ir dugno pelenų antrinio naudojimo poreikis. Pastarąjį dešimtmetį daugelyje pasaulio šalių tokie lakieji ir dugno pelenai dažnai naudojami įvairių statybinių medžiagų pramonėje. Norint išspręsti lakiųjų ir dugno pelenų naudojimo statybinės keramikos gamyboje galimybes, būtina ištirti jų sudėtis bei savybes, tinkamai atsižvelgiant į naudojamas žaliavas, parinkti technologinius parametrus, įvertinti poveikį keraminių šukių savybėms ir struktūrai. Tačiau, pritaikius minėtus priedus, matomas neigiamas poveikis keraminių šukių savybėms, o sunkiųjų metalų, chloridų, sulfatų išsiplovimas iš keraminių šukių dažnai viršija normines ribas. Dėl to, gaminat keraminius gaminius su minėtais priedais, dažniausiai koreguojami technologiniai gamybos parametrai, t. y. keliama degimo temperatūra, išlaikymo aukščiausioje degimo temperatūroje laikas, tai yra energetiškai neefektyvu, brangu, o naudojant lengvai lydžius molius, kartais neįmanoma. Todėl keraminių gaminių kūrimo galimybių poreikis, naudojant lengvai lydžius molius ir lakiuosius ar dugno pelenus,

neaukštoje 1000 °C degimo temperatūroje, yra akivaizdus, norint prisidėti prie šalies ir regiono ekologinio balanso, efektyviai mažinant tokių atliekų kiekius ir taupant iškastines žaliavas.

Darbo aktualumas

Komunalinės atliekos pagal atsinaujinančių energijos šaltinių direktyvą 2009/28/EB yra pripažįstamos kaip atsinaujinantis energijos šaltinis. Atliekų deginimas išgaunant šilumos ir/ar elektros energiją Europoje laikomas tinkamu atliekų tvarkymu. Visoje Europoje veikia apie 500 kogeneracinių jėgainių, kuriose deginamos mišriosios komunalinės atliekos. Lietuvoje šiuo metu veikia trys komunalinių atliekų deginimo gamyklos (Vilniaus kogeneracinė jėgainė, Kauno kogeneracinė jėgainė ir UAB „Fortum Klaipėda“), kuriose galima sudeginti iki 550 000 t/metus komunalinių atliekų. Deginant 1 t komunalinių atliekų vidutiniškai susidaro apie 20–25% šlako (dugno pelenų) ir apie 2–5 % lakiųjų pelenų. Per metus Lietuvoje veikiančiose kogeneracinėse jėgainėse lakiųjų pelenų gali susidaryti apie 10 000–15 000 t, dugno pelenų (šlako) – apie 100 000–130 000 t/metus (VKJ, 2017; LR statistikos departamentas, 2020). Lakiųjų ir dugno pelenų išvežimas į sąvartynus yra brangus ir neigiamai veikia šalies ekologinį balansą, todėl tokių atliekų antrinio naudojimo poreikis yra akivaizdus.

Šiuo metu Lietuvoje komunalinių deginimo atliekų lakieji ir dugno pelenai nėra utilizuojami, nors tokių atliekų naudojimas sumažintų aplinkos taršą bei būtų tausojami gamtos ištekliai. Todėl šiame darbe sprendžiamos kogeneracinėse jėgainėse susidarančių lakiųjų pelenų, kuriuose yra didelis sunkiųjų metalų, chloridų, sulfatų kiekis, o jie pagal Europos atliekų katalogą priskiriami pavojingosioms atliekoms, bei dugno pelenų naudojimo statybinei keramikai gaminti su lengvai lydžiu moliu galimybės. Kuriami ir tiriami statybinės keramikos gaminiai, nagrinėjamas lakiųjų ar dugno pelenų poveikis keraminių šukių struktūrai ir savybėms, įvertinti aplinkosauginiai naudojimo aspektai.

Tyrimų objektas

Statybinė keramika su kogeneracinėse jėgainėse po komunalinių atliekų deginimo susidarančiais lakiaisiais ir dugno pelenais.

Darbo tikslas

Ištirti keraminių šukių, pagamintų naudojant lengvai lydų molį ir komunalinių atliekų deginimo įrenginiuose susidarančius lakiuosius bei dugno pelenus, struktūrą ir savybes.

Darbo uždaviniai

Darbo tikslui pasiekti darbe reikia spręsti šiuos uždavinius:

1. Ištirti komunalinių atliekų deginimo įrenginiuose susidarančių lakiųjų ir dugno pelenų sudėtį ir struktūrą, įvertinti jų toksiškumą.
2. Įvertinti lakiųjų ir dugno pelenų poveikį keraminių šukių mineraloginei sudėčiai ir nustatyti struktūros formavimosi ypatumus.
3. Nustatyti lakiųjų ir dugno pelenų poveikį degtų keraminių šukių fizikinėms ir mechaninėms charakteristikoms, struktūros rodikliams ir ilgaamžiškumui.
4. Pateikti rekomendacijas dėl lakiųjų ir dugno pelenų naudojimo statybinės keramikos dirbinių gamyboje.

Tyrimų metodika

Disertacijoje taikomi analitiniai ir eksperimentiniai tyrimo metodai. Pagrindinės statybinės keramikos savybės buvo nustatomos remiantis tokių gaminių standartiniais bandymo metodais (LST EN 771, LST EN 772) bei nestandartizuotomis tyrimo metodikomis. Struktūrai vertinti buvo taikomi skenuojančiosios elektroninės mikroskopijos, rentgenografinės, termografinės analizės metodai. Eksperimentiniams duomenims apdoroti ir jų patikimumui įvertinti buvo taikyti matematiniai ir statistiniai metodai.

Darbo mokslinis naujumas

Nustatyti keraminės šukės, naudojant kogeneracinėse jėgainėse po komunalinių atliekų deginimo susidarančius lakiuosius ir dugno pelenus, struktūros formavimosi ypatumai, kai porų susidarymą ir mineraloginės sudėties pokyčius lemia lakiųjų ir dugno pelenų dalelių struktūra ir sudėtis, fizikiniai ir cheminiai procesai, vykstantys molio ir lakiųjų pelenų bei molio ir dugno pelenų sistemose.

Tai leidžia statybinės keramikos gaminiuose stabilizuoti lakiuosiuose ir dugno pelenuose esančius sunkiųjų metalų, chloridų bei sulfatų jonus, kai naudojamas lengvai lydus molis.

Darbo rezultatų praktinė reikšmė

Tyrimų rezultatai gali būti naudojami statybinės keramikos dirbinių gamyboje, sprendžiant po komunalinių atliekų deginimo susidarančių lakiųjų ir dugno pelenų antrinio naudojimo aplinkosauginius klausimus. Tokių atliekinių priedų naudojimas statybinės keramikos gamyboje padeda utilizuoti pavojingas lakiųjų pelenų ir dugno pelenų atliekas, sutaupyti natūralias iškastines žaliavas bei sukurti statybinės keramikos gaminius, kurie net gyvavimo ciklo pabaigoje, įvertinant sunkiųjų metalų, chloridų bei sulfatų išsiplovimo vertes, būtų priskiriami inertinių atliekų kategorijai. Remiantis atliktais tyrimais pateiktos rekomendacijos dėl lakiųjų ir dugno pelenų, susidarančių po komunalinių atliekų deginimo, naudojimo statybinės keramikos dirbinių gamyboje.

Ginamieji teiginiai

1. Lakieji ir vandeniui apdoroti lakieji pelenai, lemia kalcio sulfato mineralo keraminėje šukėje susidarymą, keičia keraminės šukės struktūrą suformuodami papildomas poras, tai 3,7–8 % didina keraminių šukių bendrąjį poringumą ir neigiamai veikia ilgaamžiškumą, lyginant su keramine šuke be lakiųjų pelenų.
2. Dugno pelenai, savo sudėtyje turintys ne mažiau kaip 45 % SiO_2 , gali būti naudojami kaip lengvai lydų molį liesinantis priedas, kuris 2,2–3,0 % mažina keraminių šukių susitraukimą. 5 % dugno pelenų priedas leidžia pasiekti analogiškas gniuždymo stiprio bei 8 % mažesnes keraminių šukių tankio vertes, lyginant su keramine šuke be dugno pelenų.

Darbo rezultatų aprobavimas

Disertacijos tema paskelbti septyni straipsniai: du straipsniai – mokslo žurnaluose, įtrauktuose į *Clarivate Analytic Web of Science* duomenų bazes, turinčiuose citavimo rodiklį, sąrašą, du – *Clarivate Analytics Web of Science* duomenų bazės,

„Conference Proceedings“ leidiniuose, trys straipsniai – kitų tarptautinių duomenų bazių leidiniuose. Remiantis tyrimų rezultatais gautas Lietuvos Respublikos patentas.

Disertacijoje atliktų tyrimų rezultatai buvo paskelbti septyniose mokslinėse konferencijose Lietuvoje ir kitose šalyse:

- Tarptautinėje konferencijoje „MBMST 2019: the 13th international conference on modern building materials, structures and techniques“ 2019 m., Vilniuje;
- Tarptautinėje konferencijoje (tarptautiniame simpoziume) „WMCAUS 2019: the 4th world multidisciplinary civil engineering-architecture-urban planning symposium“ 2019 m., Prahoje, Čekijoje;
- Tarptautinėje konferencijoje „IMST 2019: the 4th international conference on innovative materials, structures and technologies“ 2019 m., Rygoje, Latvijoje;
- Tarptautiniame forume „Сотрудничество – катализатор инновационного роста: 3, 5 Белорусско-Прибалтийский форум“ 2017 m., 2019 m. Minske, Baltarusijoje;
- Tarptautinėje konferencijoje „MALTOVINY 2018“ 2018 m., Brno, Čekijoje;
- Tarptautinėje konferencijoje „Архитектурно-строительный комплекс: проблемы, перспективы, инновации: международной научной конференции, посвященной 50-летию Полоцкого государственного университета“ 2018 m. Novopolocke, Baltarusijoje;
- 21-ojoje Lietuvos jaunųjų mokslininkų konferencijoje „Mokslas – Lietuvos ateitis“ 2018 m., kovo 14 ir 20 d., Vilniuje.

Disertacijos struktūra

Disertaciją sudaro įvadas, trys skyriai, bendrosios išvados, rekomendacijos, literatūros ir šaltinių bei autorės publikacijų disertacijos tema sąrašai, santrauka anglų kalba ir du priedai.

Disertacijos apimtis 130 puslapių, neįskaitant priedų, tekste panaudotos 2 numeruotos formulės, 57 paveikslai ir 20 lentelių. Rašant disertaciją buvo panaudoti 146 literatūros šaltiniai.

Komunalinių deginimo atliekų lakiųjų ir dugno pelenų naudojimo statybinės keramikos gamyboje mokslinių tyrimų apžvalga

Skyriuje analizuojami literatūros šaltiniai apie komunalinių atliekų naudojimo ir utilizavimo civilinės ir/ar statybos inžinerijos reikmėms galimybes ir ypatumus. Nagrinėjama komunalinių deginimo atliekų (lakiųjų ir dugno pelenų) paruošimo technologija, cheminė, mineraloginė sudėtis, makro- ir mikrostruktūra, savybės. Apžvelgiamos galimybės naudoti lakiuosius ir dugno pelenus keraminių mūro dirbinių gamyboje, analizuojami ekologiniai naudojimo aspektai.

Skyriaus tematika kartu su bendraautoriais paskelbti trys straipsniai (Kizinievič et al., 2019a; Voišnienė & Kizinievič, 2018; Voišnienė et al., 2018), skaityti pranešimai respublikinėje 21-ojoje Lietuvos jaunųjų mokslininkų konferencijoje „Mokslas – Lietuvos ateitis“ 2018 m., kovo 14 ir 20 d.

Europos Sąjungos komunalinių atliekų tvarkymo politika siekiama sumažinti komunalinių atliekų kiekius bei jų neigiamą poveikį aplinkai. Tačiau kiekvienais metais (tai rodo duomenys, kuriuos pagal reglamentą (EB) Nr. 2150/2002 ES valstybės narės teikia atliekų susidarymo, naudojimo ir šalinimo kiekius) ES tokių atliekų kiekiai, priklausomai nuo šalies išsivystymo lygio bei ekonominių šalies

rodiklių, auga. Todėl 7-ojoje aplinkosaugos veiksmų programoje (*Environmental Action Programme to 2020*) nustatyti šie atliekų politikos ES prioritetiniai tikslai:

- mažinti susidarančių atliekų kieki;
- kuo labiau padidinti perdirbimo ir pakartotinio atliekų naudojimo mastą;
- deginti tik perdirbti netinkamas medžiagas;
- laipsniškai pereiti prie to, kad į sąvartynus būtų vežamos tik perdirbti ir naudoti netinkamos atliekos;
- užtikrinti visapusišką atliekų politikos tikslų įgyvendinimą visose ES valstybėse narėse.

Vienu iš prioritetų siekiama po rūšiavimo likusias, netinkamas perdirbti bei pakartotinai naudoti, bet turinčias energetinę vertę komunalines atliekas naudoti energijos gamybai.

1.1 pav. Atliekų perdirbimo į energiją gamyklos Europoje: Europos Sąjungoje veikiančių „Atliekų perdirbimo į energiją“ gamyklų skaičius ir gautos energijos kiekiai (išskyrus pavojingųjų atliekų deginimo įmones), milijonais tonų (Brouwers et al., 2017)

Fig. 1.1. Waste-to-Energy plants in Europe: Waste-to-Energy Plants operating in the European Union (not including hazardous waste incineration plants) and Waste thermally treated in Waste-to-Energy Plants, in million tonnes (Brouwers et al., 2017)

1.1 paveiksle pateiktas ES esančių komunalinių atliekų deginimo gamyklų įvairiose šalyse skaičius ir gautos energijos kiekis. Komunalinių atliekų deginimas jėgainėse, siekiant gauti energiją per pastarąjį dešimtmetį, gerokai padidėjo (Brouwers et al., 2017; Malinauskaitė et al., 2017).

Komunalinių atliekų apdorojimo procesas, siekiant jas naudoti energijos gamybai, apima atliekų terminį apdorojimą, kuriame komunalinės atliekos deginamos maždaug 1000 °C temperatūroje. Terminio apdorojimo metu komunalinių atliekų masė sumažėja 65–80 %, tūris – 85–90 % (Bertolini et al., 2004).

Norint įgyvendinti anksčiau išvardytus ES keliamus atliekų tvarkymo tikslus, Lietuvoje veikiančios trys komunalinių atliekų deginimo jėgainės (Klaipėdoje, Kaune ir Vilniuje) per metus galės sudeginti apie 550 tūkst. tonų atliekų, kad iki 2030 m. tokių atliekų į sąvartyną patektų ne daugiau kaip 10 %. Vilniuje planuojama apdoroti apie 160 tūkst. tonų atliekų per metus. Tokiu būdu neišvengiamai susidarys degimo proceso šalutiniai produktai, t. y. lakieji ir dugno pelenai, kurie pagal galimybes turi būti tinkamai naudojami ar/ir utilizuojami. Netinkamai sutvarkytos bei nepašalintos iš sąvartynų degimo metu susidariusios atliekos gali kelti riziką aplinkai ir žmonių sveikatai.

1.1. Dugno ir lakiųjų pelenų įvertinimas prieš naudojimą statybos pramonėje

1.1.1. Dugno ir lakiųjų pelenų naudojimo aplinkosauginiai reikalavimai (toksiškumo įvertinimas)

Komunalinių kietųjų atliekų deginimas yra gerai žinoma, gerai įvaldyta technologija ir priimtinas apdorojimo būdas, skirtas sumažinti komunalinių kietųjų atliekų kiekį ir kartu gauti energijos. Deginant komunalines atliekas daugiausia susidaro dugno pelenų – apie 95–97 %, likusi dalis (3–5 %) – lakieji pelenai (Van Herck et al., 2000; Wunsch et al., 1996). Europos atliekų kataloge lakieji pelenai klasifikuojami kaip pavojingosios atliekos (kodas 19 01 13), o šlakas ir pelenai priskiriamas nepavojingųjų atliekų grupei (kodas 19 01 12) (European Waste Catalogue (EWC), 2015).

Europoje, siekiant naudoti komunalinių atliekų deginimo šlaką ir nepavojingus pelenus, aplinkosauginiai reikalavimai remiasi standartinėmis bandymų procedūromis (ISWA, 2006), nustatant įvairių pavojingų cheminių elementų išsiplovimo ribines vertes. Įvairių šalių išsiplovimo verčių palyginimas pateiktas 1.1 lentelėje (An et al., 2014). Kaip matoma iš pateiktų duomenų, skirtingos šalys, siekdamos įgyvendinti savo šalies aplinkosauginius reikalavimus ir nustatydamos

išsiplovimo ribines vertes, naudoja skirtingus skysčio ir kietosios medžiagos santykius. Taip pat skirtingose šalyse skiriasi ir chloridų, sulfatų bei sunkiųjų metalų ribinės išsiplovimo vertės.

1.1 lentelė. Dugno pelenų išplovimo ribinės vertės įvairiose šalyse (An et al., 2014)

Table 1.1. Leaching limits for bottom ash from different countries (An et al., 2014)

Anijonai, metalai	Šalis			
	Olandija (L/S*=1–10), 2005	Danija (L/S*=2), 2000	Vokietija (L/S*=5), 2004	Prancūzija (L/S*=5), 1994
Cl ⁻	440	300	125	–
F ⁻	14,4	–	–	–
SO ₄ ²⁻	3,250	400	300	500
Na	–	150	–	–
As	0,35	0,005	–	0,1
Ba	7,75	0,4	–	–
Pb	0,41	0,01	0,025	0,5
Cd	0,00305	0,004	0,0025	0,05
Cr	0,06	0,05	0,1	0,05
Cu	0,165 ^a	0,2	0,15	–
Hg	0,00375	0,0001	0,00005	0,01
Mn	–	0,1	–	–
Ni	0,175	0,007	0,02	–
Zn	0,7	0,15	0,15	–
Co	0,115	–	–	–
Mo	0,13 ^a	–	–	–
Sb	0,06 ^a	–	–	–
Se	0,0135	–	–	–
Sn	0,115	–	–	–
V	4,8	–	–	–

*Skysčio ir kietosios medžiagos santykis; a – mažiau griežtos Cu, Mo ir Sb ribinės vertės.

Europos standartizacijos komiteto norminiai dokumentai (LST EN 12457-4:2003), remdamiesi išsiplovimo kriterijais, numato tris kategorijas: 1 ir 2 kategorijos turi griežtus išsiplovimo kriterijus, o 3 kategorija – švelnesnius kriterijus. Šlakas ir pelenai dažniausiai patenka į 3 kategoriją, o dėl didelių neorganinių likučių beveik niekada nepatenka į 1 kategoriją.

Verta paminėti, kad kiekviena šalis turi savo papildomus normatyvinius dokumentus, kurie nustato komunalinių deginimo atliekų naudojimo statybos ir kitų sričių pramonėje galimybes.

Vokietijoje (ISWA, 2006) dugno pelenai prieš naudojant įvairių medžiagų gamybos reikmėms, turi būti apdoroti: atskirti juodieji ir spalvotieji metalai; atliktas dugno pelenų sendinimas; bendras organinės anglies kiekis neturi viršyti 1,0 %. Norint naudoti šlaką kaip antrinę žaliavą statyboje, taip pat turi būti nustatytas žaliavos tankis, granulimetrinė sudėtis, stiprumas ir atlikti atsparumo šalčiui tyrimai.

Prancūzijoje komunalinių deginimo atliekų šlakas ir pelenai pagal išsiplovimo tyrimus (Mehu et al., 1991) klasifikuojami į V, M ir L kategorijas. V kategorijai priskiriami dugno pelenai, kurie turi nedidelį išsiplovimo potencialą ir tinkami naudoti automobilių kelių, automobilių aikštelių statyboje ir įvairiems pylimams įrengti. M kategorijai priskiriamas šlakas ir pelenai turi būti sendinami ne mažiau kaip 12 mėnesių, vėliau atliekami išsiplovimo tyrimai, siekiant patikrinti, ar žaliava gali būti naudojama įvairių medžiagų gamyboje. L kategorijai priskirtų dugno pelenų pakartotinai naudoti negalima.

Pagal Lietuvoje galiojantį normatyvinį dokumentą (LR AM įsakymas D1-805), civilinės ir statybų inžinerijos tikslams galima naudoti šlaką ir pelenus, kai metalų kiekis juose ne daugiau kaip 5 %, bendros organinės anglies kiekis ne didesnis kaip 3 % jo svorio, iškaitinimo nuostolis ne didesnis kaip 6 %, o išplovimo rodikliai neviršija 1.2 lentelėje nurodytų verčių. Toks šlakas ir pelenai gali būti naudojami kaip statybinė medžiaga ar jos pakaitalas, pvz., keliams tiesti, pastatų pamatams ir pan. Jei po apdorojimo šlako ir pelenų vertės viršija 1.2 lentelėje nurodytas vertes, jie turi būti tvarkomi kaip atlieka, pvz., atliekų sluoksniams perdengti sąvartynuose, kaip užpildas laikiniejiems keliams atliekų sąvartynuose tiesti ir pan.

Lietuvoje, kaip ir visoje Europoje, degimo metu susidarantys lakieji pelenai, kuriuose yra pavojingųjų cheminių medžiagų (sunkiųjų metalų, chloridų, sulfatų), dažniausiai perduodami utilizuoti licencijuotoms atliekų tvarkymo įmonėms, kurios jas išgabena į tam skirtas šalinimo vietas. Tokios specializuotos vietos įrengtos Lenkijoje, Norvegijoje, Vokietijoje, Švedijoje.

KDA lakiųjų pelenų toksiškumas, t. y. sunkiųjų metalų, chloridų ir sulfatų išsiplovimas vertinamas pagal Europos Parlamento ir Tarybos direktyvą 2003/33/EC, kurioje nustatomi atliekų priėmimo į sąvartynus kriterijai ir tvarka.

Pagal minėtą direktyvą atliekos klasifikuojamos į inertines, nepavojingąsias ir pavojingąsias atliekas.

1.2 lentelė. Išplovimo ribinės vertės, kai šlakas ir pelenai gali būti naudojami civilinėje ir statybos inžinerijoje (LR AM įsakymas D1-805)

Table 1.2. Leaching limit values, when slag and ash may be used in civil and construction engineering (LR AM order D1-805)

Parametrai	Matavimo vienetai	Vertės
Spalva	–	Įvertinama mėginiui apibūdinti
Drumstumas	–	Įvertinama mėginiui apibūdinti
Kvapas	–	Įvertinama mėginiui apibūdinti
pH	vnt.	7–13
Elektros laidumas	μS/cm	6000
Ištirpusi organinė anglis	μg/l	Įvertinama mėginiui apibūdinti
Arsenas	μg/l	Įvertinama mėginiui apibūdinti
Švinas	μg/l	50
Kadmis	μg/l	3
Chromas	μg/l	200
Varis	μg/l	150
Nikelis	μg/l	40
Gyvsidabris	μg/l	1
Cinkas	μg/l	300
Chloridai	mg/l	1000
Sulfatai	mg/l	2000
Cianidai	mg/l	0,020

1.1.2. Dugno ir lakiųjų pelenų sudėtis ir struktūros įvertinimas

Dugno pelenų cheminė sudėtis gali skirtis, tai priklauso nuo pradinių žaliavų sudėties, degimo režimo, aukščiausios degimo temperatūros, dugno pelenų apdorojimo technologijos. Atlikti moksliniai tyrimai (1.3 lentelė) parodė, kad deginant komunalines atliekas susidariusių dugno pelenų cheminė sudėtis, priklausomai nuo anksčiau išvardytų technologinių parametrų, gali skirtis labai plačiai.

Kaip matoma iš pateiktų duomenų, SiO_2 kiekis gali skirtis 5,44–49,38 %, CaO kiekis – 14,68–42,5 %, taip pat yra nemaži Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Na_2O oksidų svyravimai. Dugno pelenuose gali skirtis ir sunkiųjų metalų (Cu, Cd, Pb, Zn, As, Cr, Mo) bei jų oksidų kiekiai. Norint naudoti dugno pelenus kaip antrinę žaliavą, sunkiųjų metalų buvimas juose yra ypač nepageidaujamas, nes dėl jų apribojamos dugno pelenų naudojimo galimybės (Dou et al., 2017).

Atliekant dugno pelenų mineraloginius tyrimus dažniausiai nustatomi SiO_2 , CaCO_3 mineralai, taip pat randama Al_2O_3 , Fe_2O_3 , K_2O , MgO mineralų (Lin et al., 2006; Wei et al., 2011).

Įvertinant kitų šalių, kurios naudoja dugno pelenus kaip antrines žaliavas jau daug metų, patirtį, dugno pelenų cheminės sudėties nepastovumas ir sunkiųjų metalų juose buvimas akcentuojamas kaip didžiausia problema, su kuria susiduria mokslininkai, vertinantys dugno pelenų naudojimo statybinėse medžiagose galimybes.

Dugno pelenų dalelių mikrostruktūra parodo (1.2 pav.), kad dalelės būna labai skirtingos: apvalios, kampuotos, netaisyklingos formos, taip pat matomos dalelių nuolaužos (Wongsa et al., 2017; Zhu et al., 2016). Vidutinis dalelių dydis apie 5 μm (Wongsa et al., 2017). Kaip jau minėta, dalelių struktūra priklauso nuo degimo parametrų ir paruošimo technologijos.

Atlikta literatūros analizė parodė, kad deginant komunalines atliekas susidariusių lakiųjų pelenų cheminė sudėtis būna labai skirtinga (1.4 lentelė). Pagrindiniai lakiųjų pelenų komponentai yra CaO , SiO_2 ir Al_2O_3 , taip pat randamas nemažas chloridų kiekis. Kai kurie autoriai nustato gana didelius kaitinimo nuostolius (dažniausiai matuojami 1000–1200 °C temperatūroje). Dideli kaitinimo nuostoliai rodo, kad lakiuosiuose pelenuose yra dideli kiekiai neorganinių druskų, tokių kaip kalcitas, chloridai ir sulfatai (Li et al., 2014). Lakiuosiuose pelenuose randami gana dideli sunkiųjų metalų, tokių kaip Zn, Pb, Cu, Cd, Cr ir kt., kiekiai (Shi & Kan, 2009; Aubert et al., 2006; Tang et al., 2017).

1.3 lentelė. Degant komunalinėms atliekoms susidariusių dugno pelenų cheminė sudėtis
Table 1.3. Chemical composition of bottom ash from municipal waste incineration

Literatūros šaltiniai	Cheminė sudėtis, %									
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃	TiO ₂	Kiti*
Pan et al., 2008	30,66	12,25	24,85	3,60	2,29	1,50	1,69	5,18	–	17,98
Andreola et al., 2008	46,7	6,86	26,3	4,69	2,22	0,88	4,62	2,18	0,77	3,93
Gines et al., 2009	49,38	6,58	14,68	8,38	2,32	1,41	7,78	0,57	–	8,87
Shih et al., 2003	29,4	18	27,2	13,3	1,6	0,9	3,6	–	–	6
Saikia et al., 2007	12,01	8,1	13,86	1,21	2,62	7,41	17,19	–	–	37,61
Qian et al., 2006	5,44	3,1	42,55	1,69	1,83	4,31	4,82	12,73	0,92	20,9
Garcia- Lodeiro et al., 2016	6,77	7,27	30,1	11,97	3,78	–	3,37	2,95	–	31,33
Wongsa et al., 2017	15,8	0,9	38,1	4,2	3,5	7,3	0,2	1,5	0,3	26,5
Taurino et al., 2017	46,8	9,8	18,6	4,3	2,9	1,0	4,5	1,0	0,7	10,4
Colangelo et al., 2015	7,93	7,61	35,11	2,03	3,24	3,85	3,36	9,12	1,85	24,78

*Gali būti ZnO, PbO, MnO₂, Cl, Cr, Cd ir kiti.

1.2 pav. Dugno pelenų dalelės mikrostruktūra:

a) Wongs et al., 2017; b) Zhu et al., 2016

Fig. 1.2. Investigation of bottom ash particle microstructure:

a) Wongs et al., 2017; b) Zhu et al., 2016

Atliekant lakiųjų pelenų mineraloginius tyrimus, dažniausiai nustatomi SiO_2 , NaCl , KCl , CaSO_4 , CaCO_3 mineralai (Remond et al., 2002; Shi et al., 2009, Liu et al., 2018). Taip pat gali susidaryti ir $\text{K}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot 3,8\text{H}_2\text{O}$, $\text{AlCl}_3 \cdot 4\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$, $\text{Ca}_9\text{Si}_6\text{O}_{21} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}_2\text{SiO}_4 \cdot 0,35\text{H}_2\text{O}$, CaCl_2 (Haiying et al., 2011, 2007).

Mokslininkų atlikti lakiųjų pelenų mikrostruktūros tyrimai parodo, kad dalelės gali būti labai skirtingos formos, dydžio (Jin et al., 2016; Wongs et al., 2017) (1.3 pav.). Dalelių formos ir dydžio skirtumui įtakos turi komunalinių atliekų sudėtis, deginimo technologiniai parametrai, todėl lakiųjų pelenų dalelių poveikis keraminių šukių struktūrai ir savybėms taip pat gali būti skirtingas.

1.3 pav. Lakiųjų pelenų mikrostruktūra: a) Jin et al., 2016; b) Wongs et al., 2017

Fig. 1.3. Investigations of fly ash microstructure: a) Jin et al., 2016;

b) Wongs et al., 2017

1.4 lentelė. Degant komunalinėms atliekoms susidariusių lakiųjų pelenų cheminė sudėtis
Table 1.4. Chemical composition of municipal solid waste incineration fly ash

Literatūros šaltiniai	Cheminė sudėtis, %										
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃ (SO ₄ ²⁻)	Cl ⁻	K.n.*	Kiti*
Pan et al., 2008	30,66	22,25	24,85	3,60	4,29	1,50	1,69	5,18	–	–	4,82
Ye et al., 2016	20,48	10,16	27,44	4,25	–	2,17	3,15	4,45	5,77	12,91	9,22
Li et al., 2014	16,4	4,7	31,5	5,9	6,9	–	–	6,3	14,5	27,5	–
Wang et al., 2018	3,18	1,17	58,6	0,84	2,2	4,25	5,44	5,38	16,81	–	1,44
Shi et al., 2009	24,50	7,42	23,37	4,01	2,72	4,60	4,00	12,03	10,00	22,04	–
Liu et al., 2018	4,22	1,33	49,6	2,03	1,66	5,17	2,54	6,15	12,48	26,34	–

*Kaitinimo nuostoliai.

1.2. Lakiųjų ir dugno pelenų įtaka statybinės keramikos savybėms ir struktūrai

Dažniausiai statybinės keramikos dirbinių gamyboje naudojamos tradicinės žaliavos, t. y. molis, smėlis, sutrupintų plytų skaldelė, tačiau pastaruoju metu vis dažniau dėmesys atkreipiamas į įvairių technogeninių žaliavų ir atliekų antrinį naudojimą. Komunalinių deginimo atliekų (dugno ir lakiųjų pelenų) naudojimas keraminiams dirbiniams gaminti leistų sutaupyti energijos ir išsaugoti tradicines žaliavas, padidintų žaliavų išteklių naudojimo efektyvumą, gerokai prisidėtų ir padėtų sprendžiant ekologines atliekų šalinimo problemas.

Deginant komunalines atliekas kogeneracinėse jėgainėse vyksta ganėtinai sudėtingi cheminių junginių transformacijos procesai, jų metu suardomi organiniai ir stabilizuojasi neorganiniai junginiai. Kiekvienas elementas dėl savo cheminių

ir fizikinių savybių skirtingai pasiskirsto tarp dugno, lakiųjų ar dujų fazių. Dugno ir lakiųjų pelenų sudėtis bei savybės priklauso nuo krosnies tipo, degimo proceso efektyvumo ir pačios žaliavos. Lakieji pelenai dažniausiai susideda iš išsilydžiusių dalelių, o dugno pelenai iš išsilydžiusių arba tik iš dalies išsilydžiusių bei neišsilydžiusių dalelių (He et al., 2004; Chimenos et al., 1999).

Svarbu atkreipti dėmesį į sunkiųjų metalų pasiskirstymą tarp skirtingų pelenų. 1.5 lentelėje pateikti duomenys parodo, kurie sunkieji metalai daugiausia nusėda į dugno pelenus, o kurie yra lakesni, pereina į lakiuosius pelenus ar dujas (Belevi & Moench, 2000). Stabiliausi yra sunkieji metalai, kurie lieka dugno pelenuose, t. y. Cu, Cr, Ni, Fe, Co. Lakiausi sunkieji metalai pereina į lakiųjų pelenų fazę ir dujas: Cd, Hg, Sb. Kiti sunkieji metalai pasiskirsto panašiu santykiu tarp dugno pelenų ir lakiosios fazės.

1.5 lentelė. Sunkiųjų metalų pasiskirstymo koeficientas deginant komunalines atliekas (Belevi & Moench, 2000)

Table 1.5. Partition coefficient of heavy metals in municipal waste incineration (Belevi & Moench, 2000)

Meta- lai Atlie- kos	Zn	Pb	Cu	Cd	Hg	Cr	Ni	As	Fe	Co	Sb
Dugno pelenai	0,52	0,59	0,97	0,1	0,0095	0,92	0,981	0,69	0,992	0,9	0,25
Lakieji pelenai	0,471	0,4	0,025	0,89	0,7465	0,077	0,017	0,306	0,008	0,097	0,74
Dujos	0,009	0,01	0,005	0,01	0,244	0,003	0,002	0,004	0	0,003	0,01

1.2.1. Dugno pelenų poveikis keraminių šukių mineraloginei sudėčiai, struktūrai ir savybėms

Literatūroje (Taurino et al., 2017a; Shih et al., 2003; Giro-Paloma et al., 2017; Lin, 2006; Colangelo et al., 2015; Tang et al., 2015; Lin et al., 2006) nurodoma, kad pagrindiniai komunalinių atliekų dugno pelenų komponentai yra SiO_2 , CaO , Al_2O_3 , Fe_2O_3 ir kt., taip pat randamas nedidelis kiekis sunkiųjų metalų. Pagal mineraloginę sudėtį dugno pelenuose dažniausiai randami kvarco (SiO_2), kalcito (CaCO_3) mineralai, taip pat gali būti gelenito ($\text{Ca}_2\text{Al}(\text{SiAl})\text{O}_7$), hematito (Fe_2O_3) mineralų (Yanga et al., 2018; Cheeseman et al., 2005; Vegas et al., 2008; Wongsta et al., 2017). Minėti mineralai dažnai susidaro ir degtų keraminių šukių gamyboje, todėl manoma, kad dugno pelenai kaip priedas tinka jų gamybai. Techninė galimybė naudoti dugno pelenus įvairiuose keraminiuose gaminiuose

(įskaitant plytas, plyteles, stiklo keramiką) bei tokio priedo poveikis aplinkai aptarti Silva et al. (2017, 2019) darbuose.

Cheeseman et al. (2003) nustatė 1080–1115 °C temperatūroje apdorotų dugno pelenų naudojimo galimybes keraminių dirbinių gamyboje. Keraminiai gaminiai parodė kur kas mažesnę sunkiųjų metalų išsiplovimą dėl atsiradusios skystosios fazės kiekio.

Dugno pelenų naudojimas lengvųjų užpildų (keramzito) gamyboje plačiai išnagrinėtas autorių (Bethanis et al., 2002; Cheeseman et al., 2003; Schabbach et al., 2011; Vichaphund et al., 2012) darbuose. Optimalios užpildų savybės buvo pasiektos esant 1000–1200 °C temperatūrai. Degimo temperatūra gali keistis priklausomai nuo dugno pelenų cheminės sudėties. Nepriklausomai nuo aukščiausios degimo temperatūros, dugno pelenai paprastai turi didelį skystos fazės kiekį, todėl pagrindiniai gautų lengvųjų užpildų mineralai yra hematitas, kvarcas, gelenitas, kalcitas.

Iš dugno pelenų suformuotų granulių, naudojant greitą degimo 900–1080 °C temperatūroje režimą, galima gaminti lengvuosius užpildus (keramzitą) (Cheeseman et al., 2005). Išdegtų lengvųjų užpildų pagrindiniai mineralai yra diopsidas ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$), volostonitas (CaSiO_3) ir klinoenstatitas ($\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$), palyginti su žaliavų be dugno pelenų sudėtimi, sumažėja kvarco ir hematito mineralų kiekis. 1080 °C temperatūroje išdegtų lengvųjų užpildų Zn ir Pb išsiplovimas yra ypač mažas. Degant 1020–1080 °C degimo temperatūroje, užpildų struktūroje atsiranda didelis stiklo fazės kiekis, uždaros sferinės formos 5–10 μm poros, todėl autoriai mano, kad, norint užtikrinti dugno pelenų antrinį naudojimą, toks būdas yra efektyvus ir nereikalaujantis sudėtingų technologinių procesų.

85 % dugno pelenų maišant su 15 % ryžių lukštų ir išdegant 1200 °C temperatūroje, gaunami kitokie nei keramzitas, lengvieji ir poringieji užpildai, kurių išsiplovimo vertės neviršija 2003/33/ES reikalavimų, gniuždymo stipris siekia 0,9 MPa, tankis – 1,4 g/cm³, susitraukimas – 25 %. Užpildai susideda iš dviejų sluoksnių, išorinis sluoksnis yra tankesnis bei stipresnis, vidinis sluoksnis yra gana poringas (1.4 pav.) (Giro-Paloma et al., 2017).

Autorius (Lin, 2006) mano, kad 40 % dugno pelenų galima naudoti keraminių dirbinių gamyboje, kai degimo temperatūra siekia 800–1000 °C ir išlaikymas aukščiausioje temperatūroje trunka 6 val. Dugno pelenai mažina mūro gaminių susitraukimą, didina tankį, išdegant 800°C ir 900 °C temperatūroje padidina gniuždymo stiprį, tačiau išdegant 1000 °C temperatūroje gniuždymo stipris mažėja. Dugno pelenai keičia keraminės šukės mineraloginę sudėtį, be įprastinių mineralų (kvarco, hematito, albito-anortito) fiksuojamas diopsido $\text{Ca}(\text{MgAl})(\text{SiAl})_2\text{O}_6$ mineralo atsiradimas.

1.4 pav. Poringo užpildo, naudojant 85 % dugno pelenų, dalelės struktūra (Giro-Paloma et al., 2017): 1 – išorinis užpildo sluoksnis; 2 – vidinis užpildo sluoksnis

Fig. 1.4. Investigation of the particle structure of a porous filler using 85% bottom ash (Giro-Paloma et al., 2017): 1 – outer filler layer; 2 – inner filler layer

Mokslininkai įrodė (Lin et al., 2006), kad tokios sunkiai utilizuojamos atliekos, kaip vandens valymo dumblas ir KDA dugno pelenai, gali būti naudojamos kaip pagrindinės žaliavos keraminių mūro gaminių gamyboje. Į formavimo mases įdėjus 25 % dugno pelenų ir išdegant jas 1150 °C temperatūroje, gaminių įmirkis neviršija 2,78 %, gniuždymo stipris nemažesnis nei 20 MPa. Atlikus struktūros tyrimus pastebėtos atsitiktinės poringos ertmės, kurios, autorių nuomone, galėjo susidaryti dėl dugno pelenuose esančių organinių likučių bei kalcio junginių.

Andreola et al. (2005), gamindami degtus molio gaminius, naudojo 2,5–20 % dugno pelenų. Jie nustatė, kad 20 % dugno pelenų gaminių įmirkį padidino nuo 16 % iki 26 %. Vandens įmirkio didėjimas siejamas su papildomų porų susidarymu išdegant organiniams priedams, buvusiems dugno pelenuose. Įdėjus dugno pelenų pastebėtas sumažėjęs formavimo masės plastiškumas, todėl papildomai reikėjo 8 % vandens. Taip pat ant bandinių paviršių atsirado išsūdų, kurios, mokslininkų manymu, galėjo susidaryti dėl tirpių druskų, buvusių dugno pelenuose.

Schabbach et al. (2012) nustatė, kad dugno pelenų frakcijos dydis lemia keraminių gaminių savybes. Įdedant 0–2 mm frakcijos dugno pelenų, keraminių gaminių, išdegtų 1100 °C temperatūroje, vandens įmirkis vidutiniškai mažesnis 6 %, lyginant su keraminių gaminių, kuriuose naudoti 2–8 mm frakcijos dugno pelenai. Įrodyta, kad, įdedant stambesnės frakcijos dugno pelenų, gaminio poros siekia 24–60 μm, o įdedant smulkesnės frakcijos pelenų (0–2 mm) porų dydis siekia 7–20 μm.

Taurino et al. (2017b) nustatė, kad į molio (45 %) ir dugno pelenų (50 %), apdorotų 600 °C temperatūroje, išlaikant aukščiausioje temperatūroje 2 val., formavimo masę papildomai įdedant 5 % flusuojančio priedo Na₂CO₃, vyksta intensyvesnis kristalizacijos procesas, sumažėja sukepimo temperatūra, atsiranda didesnis skystosios fazės kiekis, dėl to mažėja atvirasis gaminių poringumas,

susitraukimas po degimo, o visų gautų gaminių gniuždymo stipris yra didesnis kaip 20 MPa.

Keraminių dirbinių gamyboje naudojant 20–40 % KDA dugno pelenų, gaminių tankis siekia 1669–2007 kg/m³, bendras atvirasis poringumas – 27,9–39,9 %, smarkiai sumažėja keraminių gaminių susitraukimas (Belmonte et al., 2018). 5–10 % KDA dugno pelenų galima naudoti ir porceliano gamyboje, kuris teigiamai veikia vykstančius kristalizacijos procesus, 20 °C sumažina aukščiausią degimo temperatūrą (iki 1120 °C temperatūros). Tokia gana aukšta degimo temperatūra sumažina sunkiųjų metalų išsiplovimo galimybes (Rambaldi et al., 2010).

Nustatyta, kad dviejų skirtingų frakcijų (0–2 mm ir 2–8 mm) 60 % dugno pelenų ir 40 % ugniai atsparaus molio mišinį galima naudoti keraminių plytelių gamyboje. Įdėjus smulkesnę dugno pelenų frakciją, padidėja keraminių plytelių lenkimo stipris (4,8 MPa ir 4,2 MPa), Jungo modulis (49 GPa ir 45 GPa), tankis (2,78 g/cm³ ir 2,49 g/cm³), taip pat buvo įvertintas sunkiųjų metalų išsiplovimas pagal EN-12457-2 standarto reikalavimus. Gauti rezultatai parodė, kad sunkiųjų metalų (Cu, Zn, Ni, As, Cd, Cr, Pb ir kt.) išsiplovimas ypač mažas (Schabbach et al., 2012).

Nors sunkiųjų metalų kiekis dugno pelenuose, palyginti su lakiaisiais pelenais, būna nedidelis, tačiau jų buvimas gali būti lemiamas kalbant apie dugno pelenų naudojimą. Mineraloginę dugno pelenų sudėtį, akcentuojant sunkiųjų metalų fazes, išnagrinėję mokslininkai (Wei et al., 2011) nustatė, kad šlaką sudaro silikato pagrindo stiklo fazė (48–54 %) ir mineralinė fazė, įskaitant špinelį, pseudovolostanitą ir metalinius junginius (Fe-P, Fe-S, Fe-Cu, Cu-Sn, Cu-Zn, Cu-S ir Cu-Pb), kurie susidarė išsilydant pradiniais produktams. Sunkiųjų metalų junginiai, įterpti į stiklo matricą, atlieka svarbų vaidmenį kalbant apie sunkiųjų metalų išsiplovimą.

Keraminių šukių gamyboje dugno pelenais galima visiškai pakeisti natūralias žaliavas, tokias kaip smėlis ar lauko špatai. Tokiuose gaminiuose identifikuojama SiO₂-Al₂O₃-CaO-Fe₂O₃ sistema, rentgenogramose paprastai identifikuojamos kvarco, anortito, gelenito ir hematito mineralų smailės (Schabbach et al., 2012). Bethanis et al. (2002), Keppert et al. (2012) nurodo, kad išdegtame gaminyje taip pat dažnai identifikuojami pageidaujami keraminėje šukėje albito (NaAlSi₃O₈) mineralai.

Cao et al. (2019) naudojo komunalinių atliekų dugno pelenus lengvųjų užpildų (keramzito) gamyboje. Nustatyta, kad pagrindiniai dugno pelenų oksidai SiO₂, Al₂O₃ ir CaO veikia gaminių kokybę ir daro įtaką struktūros formavimosi ypatumams. Nuo 25 % iki 40 % padidėjęs SiO₂ formavimo masėje kiekis daro įtaką struktūrai, o užpildų gniuždymo stipris padidėja nuo 0,5 iki 6,18 MPa, tankis – nuo 755 iki 1268 kg/m³, vandens įmirkis mažėja nuo 50 iki 14 %. Mažesnio stiprumo poringos struktūros užpildai (daugiau atvirų porų) buvo gauti įdėjus į formavimo mases 20 % dugno pelenų. Stiprumas mažesnis, nes sumažėjęs Al₂O₃

kiekis slopina kristalizacijos procesus. Formavimo masėse padidėjus CaO kiekiui nuo 21 % iki 22 %, gniuždymo stipris sumažėjo nuo 8,82 iki 2,02 MPa, tankis nuo 1300 iki 862 kg/m³. Reguluojant formavimo masėje komunalinių atliekų dugno pelenų kiekį, galima gauti aukštos kokybės užpildus ir tinkamai utilizuoti tokio tipo atliekas.

Atliekant keraminių šukių su komunalinių deginimo atliekų dugno pelenais DTA tyrimus, nustatyta, kad didesnis šių keraminių šukių svorio sumažėjimas gali būti susijęs su sulfatų skilimu. Nustatyti efektai patvirtina tiek organinių medžiagų, tiek karbonatų, esančių dugno pelenų sudėtyje, skilimą degant, o tai lemia struktūros pasikeitimus ir porų formavimąsi. Nustatyta, kad galima gauti keraminius gaminius, išdegtus 1000 °C temperatūroje, įdedant 20 % komunalinių atliekų dugno pelenų. Tokie gaminiai pasižymi tradicinės keraminės šukės (t. y. be priedo) mechaninėmis savybėmis. Didesnis dugno pelenų kiekis padidina keraminių bandinių vandens įmirkį. Autoriai rekomenduoja keraminių dirbinių gamyboje naudoti iki 20 % komunalinių atliekų dugno pelenų kiekį (Eliche-Quesada et al., 2017).

1.2.2. Lakiųjų pelenų poveikis degtų statybinių keraminių šukių struktūrai, savybėms ir toksiškumui

Po komunalinių atliekų deginimo susidariusių lakiųjų pelenų naudojimas statybinėje keramikoje yra ypač aktualus, norint aukštoje temperatūroje surišti arba imobilizuoti į netirpius junginius sunkiuosius metalus, kurių gausu lakiuosiuose pelenuose. Aukštoje temperatūroje Pb ir Zn metalai tarsi „kapsuliuojami“ keraminėse šukėse, dėl to labai mažėja jų išsiplovimo vertės (Arsenovic et al., 2012, 2015). Haiying et al. (2011), Yang et al. (2009), Lin et al. (2006) teigia, kad komunalinių deginimo atliekų lakiųjų pelenų pagrindinių sunkiųjų metalų (Cd, Pb, Zn, Hg) išsiplovimas smarkiai sumažėja, nes aukštose temperatūrose jie užblokuojami skystoje fazėje.

Prieš naudojimą statybinės keramikos gamyboje lakieji pelenai gali būti papildomai apdorojami vandeniu, dėl to juose sumažėja Pb, Zn, Cu elementų kiekiai (Wang et al., 2016), taip pat chloridų kiekis (Wu et al., 2015), kuris gali neigiamai veikti keraminių gaminių kokybę. Taip pat lakieji pelenai gali būti ne tik apdorojami vandeniu, bet papildomai atliekamas jų elektrodialitinis valymas (Belmonte et al., 2018).

Keraminiai bandiniai su vandeniu apdorotais lakiaisiais pelenais, palyginti su keraminiais mūro gaminiais, išdegtais 1000 °C temperatūroje, išlaikant aukščiausioje degimo temperatūroje 6 val., turi didesnę poringumą, didesnę tirpių druskų kiekį, mažesnę gniuždymo stiprį. Keraminių plytų su vandeniu apdorotais lakiaisiais pelenais, palyginus su vandeniu neapdorotais lakiaisiais pelenais, fizikinės ir

mechaninės savybės yra geresnės. Siūloma į formavimo mases įdėti iki 5 % vandeniui apdorotų lakiųjų pelenų. Tokių gaminių tankis siekia $1,63 \text{ g/cm}^3$, poringumas – 41 %, vandens įmirkis – 25,5 %, gniuždymo stipris – 8 MPa. Sunkiųjų metalų išsiplovimas neviršija leidžiamųjų ribų (Wan, 2017).

Jordan et al. (2015) siūlo gaminti keraminius gaminius įdėjus 1–10 % lakiųjų pelenų ir 15–35 % marmuro atliekų, išdegant gaminius $975\text{--}1050^\circ\text{C}$ temperatūroje. Nustatyta, kad didėjant lakiųjų pelenų kiekiui lenkimo stipris mažėja, vandens įmirkis didėja.

Keraminių dirbinių gamyboje naudojant 20–40 % lakiųjų pelenų kiekį, gaminių tankis siekia $1313\text{--}1578 \text{ kg/m}^3$, bendras atvirasis poringumas – 42,1–51 %. Tačiau sunkiųjų metalų išsiplovimo tyrimai parodė, kad išsiplovimas iš keraminių gaminių yra didelis ir neatitinka galiojančių normatyvinių dokumentų (Belmonte et al., 2018).

Teigiama (Deng et al., 2018), kad 0–25 % lakiųjų pelenų kiekis keraminių plytelių susitraukimą sumažina nuo 9 % (kontrolinis bandinys) iki 1,2 %. Mikrostruktūroje dažnai fiksuojamos didelės dalelės, kurias sudaro O, Si, Ca, Al ir C, o tai įrodo, kad šių dalelių cheminiai komponentai yra karbonatai ir aliumosilikatai. Smulkiosios dalelės daugiausia yra metaliniai elementai – Fe, Ti, Na ir kt.

Garsia-Ubague et al. (2007) teigia, kad į keraminius bandinius reikėtų įdėti 1–5 % lakiųjų pelenų, kad būtų užtikrintos geros fizikinės ir mechaninės gaminių savybės. Taip pat nurodoma, kad iš tokių keraminių šukių nustatytos mažiausios sunkiųjų metalų (arseno, nikelio, chromo, švino ir kadmio) išsiplovimo vertės.

Remiantis pateikta literatūros analize (1.4 lentelė) nustatyta, kad lakiuosiuose pelenuose yra gana dideli chloridų kiekiai. Chloridai gali reaguoti su keraminėje šukėje esančiais SiO_2 , Al_2O_3 ir sudaryti įvairius junginius ($\text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{CaSiO}_3 + 2\text{HCl}$, $\text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{CaAl}_2\text{O}_4 + 2\text{HCl}$) (Nowak et al., 2013; Fraissler et al., 2009).

Nowak et al. (2013) pateikia lakiųjų pelenų mikrostruktūros schemą (1.5 pav.), nurodydami, kad sunkieji metalai, esantys lakiuosiuose pelenuose, gali būti ant dalelių paviršiaus, taip pat dalelių viduje, o tarp dalelių pasiskirsto chloridų junginiai. Kadmis (Cd) dažniausiai randamas lakiųjų dalelių viršutiniame sluoksnyje, varis (Cu) – dalelių viduje ir/arba porose. Teigiama, kad vario reakcija su aliuminio oksidais gali sumažinti jo išsiplovimo mastą ($\text{CuO} + \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{CuAl}_2\text{O}_4$). Mažesnė švino (Pb) išsiplovimo iš degtų gaminių tikimybė yra tada, kai jis sureaguoja su silikatais. Cinkas (Zn), panašiai kaip ir kadmio, yra ant dalelių paviršiaus, todėl gali sureaguoti su aliuminio bei silicio oksidu ($\text{ZnO} + \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{ZnAl}_2\text{O}_4$, $\text{ZnO} + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{ZnSiO}_3$) (Nowak et al., 2013). Taip pat teigiama, kad chromas (Cr) gali reaguoti su kalcio oksidu ir sudaryti kalcio chromatą ($2\text{Cr}_2\text{O}_3 + 4\text{CaO} + 3\text{O}_2 \rightarrow 4\text{CaCrO}_4$) (Kirk et al., 2002).

1.5 pav. Lakiųjų pelenų– CaCl_2 –granulių mikrostruktūra (Nowak et al., 2013)

Fig. 1.5. Microstructure of ash– CaCl_2 –pellet (Nowak et al., 2013)

Lakiųjų pelenų rentgenografiniai tyrimai dažniausiai identifikuoja kalcio aluminato, halito ir silvinito mineralus. Lakiųjų pelenų mikrostruktūra yra gana sudėtinga, amorfinė ir heterogeninė. Rentgenografiniai tyrimai negali aptikti sunkiųjų metalų jonų, nes jie yra sujungti į junginius arba amorfiniai.

Mao et al. (2016), Tang et al. (2010, 2014), Lu & Shih (2012, 2015) nustatė, kad atliekos, turinčios didelį kiekį sunkiųjų metalų, gali būti imobilizuojamos į špinelio struktūrą (NiAl_2O_4 , ZnAl_2O_4 , CuAl_2O_4 ir t. t.). Špinelio struktūra yra gan atspari rūgštims ir neleidžia iš keraminės šukės išsiplauti sunkiesiems metalams. Kiti autoriai tvirtina, kad sunkieji metalai gali būti stabilizuojami keraminėse šukėse stiklo fazėje (Levitskii et al., 2013; Celary & Sobik-Szołtysek, 2014).

Nustatyta (Mao et al., 2019), kad atliekinis priedas, turintis sunkiųjų metalų, sumažina mineralo albito intensyvumą (kiekį) degtame gaminyje, o tai neigiamai veikia gaminių, išdegtų $950\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje, išlaikant aukščiausioje degimo temperatūroje 1–6 val., stiprumines savybes. 5 % priedas keraminių gaminių stiprumą gniuždant sumažina nuo 16 MPa (kontrolinis gaminys) iki 13 MPa, o vandens įmirkį padidina nuo 6,5 % iki 7,3 %.

Sunkieji metalai gali būti stabilizuojami silikatų kristalinėje struktūroje esant aukštai keraminių gaminių degimo temperatūrai. Tačiau keraminių dirbinių technologijoje ($900\text{--}1000\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje) atsiranda problema dėl sulfatų stabilizavimo, nes yra tikimybė, kad gaminio paviršiuje gali atsirasti išsūdų, kurios daro neigiamą įtaką estetinei gaminio kokybei. Dėl šios priežasties autoriai rekomenduoja į formavimo mases įdėti ne daugiau kaip 1 % pelenų (Dondi et al., 2002).

Keraminėse šukėse su lakiaisiais pelenais degimo metu gali susidaryti sulfatų, kurių stabilumas priklauso nuo maksimalios degimo temperatūros. Na^+ , K^+ ir Mg^{2+} sulfatai gali suirti deginant aukštesnėje nei $950\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje, tačiau Ca^{2+} sulfatai gali išlikti stabilūs net $1050\text{--}1200\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje. Tai gali

pabloginti estetinę gaminių kokybę (Brocken & Nijland, 2004) ir taip apriboti lakiųjų pelenų naudojimą.

Haiying et al. (2011) taip pat akcentuoja neigiamą poveikį gaminių kokybei, jei lakiuosiuose pelenuose yra 8–11 % įvairių druskų, labiausiai chloridų. Jei formavimo masėje yra 25 % lakiųjų pelenų, tai išdegus ją 900–1000 °C temperatūroje, gaminių paviršiuje gali susidaryti išsūdų, todėl autoriai rekomenduoja tokią formavimo mišinio sudėtį: 20 % lakiųjų pelenų, 60 % molio, 10 % lauko špatų ir 10 % smėlio. Tokių gaminių, išdegtų 950 °C temperatūroje, vandens įmirkis mažesnis nei 11 %, gniuždymo stipris – 16 MPa, susitraukimas – 0,19 %, o sunkiųjų metalų išsiplovimas atitinka normatyvinių dokumentų ribines vertes.

Na_2SO_4 ir MgSO_4 lengvai prijungia ir termiškai apdorojant (maždaug 200 °C temperatūroje) atiduoda kristalizacinį vandenį. Keraminių šukių porose kristalohidratų susidarymas destruktškai veikia porų sienelės dėl kristalohidratų tūrio didėjimo ir susidariusio spaudimo porų sienelėms. Šie sulfatai linkę formotis lokalizuotose vietose, o tai turi neigiamą įtaką gaminių paviršiaus kokybei ir mažina keraminių dirbinių ilgaamžiškumą. Halitas (NaCl) pasiskirsto tolygiai po visą keraminę šukę, užpildydamas mažiausias poras, todėl jo poveikis gaminių paviršiaus kokybei ir ilgaamžiškumui yra daug mažesnis. Literatūroje randama nemažai duomenų apie sulfatų bei chloridų neigiamą poveikį degtų keraminių dirbinių kokybei (Rodriguez-Navarro & Doehne, 1999), teigiama, kad natrio chloridas daro įtaką gipso tirpumui (Lubelli et al., 2004).

$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mažai tirpus, lėtai formuojasi gaminio paviršiuje, beveik nekeičia savo tūrio, todėl tokių išsūdų atsiradimas dažniausiai neigiamai veikia tik gaminio paviršiaus estetinę kokybę, bet nedaro įtakos gaminių struktūros suardymui, veikiant atmosferai (Baxpamoba et al., 2000).

Dondi et al. (1999) nurodo, kad pradinių kristalinių ir amorfinių fazių susidarymui įtakos turi CaO kiekis, kuris lemia kalcio-silikatų fazes (plagioklazų, piroksenų, volastanitų). Kalcio oksidas taip pat gali keisti mineralų polimorfinius virsmus ir turėti įtakos skystos fazės susidarymui (Baccour et al., 2008).

Taip pat manoma, kad, norint visapusiškai ištirti gaminius su atliekomis, turi būti atlikti radiaciniai bandinių tyrimai (Hewamanna et al., 2001).

Eliche-Quesada et al. (2017) rekomenduoja keraminių dirbinių, išdegtų 1000 °C temperatūroje, gamyboje naudoti iki 10 % lakiųjų pelenų kiekį. Nustatyta, kad tokių gaminių šilumos laidumo koeficientas mažėja nuo 1,05 W/mK iki 1,00 W/mK, susiformuoja didesnis porų kiekis, padidėja vandens įmirkis.

1.2.3. Dugno ir lakiųjų pelenų paruošimo technologijos

Deginant komunalines atliekas susidariusių dugno ir lakiųjų pelenų sudėtis ir kiekiai priklauso nuo pradinės žaliavų sudėties, naudojamos degimo technologijos bei suprojektuotos oro taršos kontrolės sistemos.

Degant komunalinėms atliekoms susidaro gana didelis kiekis dugno pelenų, kurie prieš naudojimą statybos ar/ir kitų sričių pramonėje naudojamų medžiagų gamyboje turi būti tinkamai apdoroti. Neapdorotuose dugno pelenuose yra įvairių metalų, stiklo, porceliano, kitų nedegiuųjų ir organinių medžiagų likučių (Izquierdo et al., 2002; Chimenos et al., 1999; Del Valle-Zermeno et al., 2014). Todėl po degimo gauti dugno pelenai dažniausiai trupinami, sijojami, atliekamas metalų, kuriuose yra geležies, ir metalų, kuriuose nėra geležies, separavimas, vėliau tam tikrą laiką vykdomas jų sendinimo procesas.

Gamyklose dugno pelenai gali būti apdorojami šlapiuoju arba sausuoju būdu. Apdorojimo būdas daro įtaką dugno pelenuose esantiems metalams. Apdorojant juos šlapiuoju būdu, metalo dalelės būna padengtos silicio, kalcio oksidais, o naudojant sausąjį apdorojimo būdą ant metalo dalelių tokio mineralinių medžiagų sluoksnio nebūna (Lamers, 2015).

Morf et al. (2013) nustatė, kad, apdorojant dugno pelenus sausuoju būdu, iš jų atskiriamų metalų, kuriuose yra geležies, kiekis padidėja net iki 45 %, o kitų metalų, kuriuose nėra geležies, net iki 50 %. Kiti autoriai (Rem et al., 2004) įrodė, kad šlapiuoju būdu apdorojamiems dugno pelenams, suskirstytiems į skirtingas frakcijas, gali būti taikomos skirtingos metalų atskyrimo technologijos. Tokiu būdu iš dugno pelenų galima atskirti net iki 85 % metalų, kuriuose nėra geležies (Bakker et al., 2007). Metalai gali būti separuojami iš karto po dugno pelenų gavimo arba po sendinimo proceso.

Dėl dugno pelenų trupinimo, sijojimo, metalų separavimo ir sendinimo trukmės kiekviena šalis turi savo patvirtintus normatyvinius dokumentus (1.6 lentelė) (ISWA, 2006; LR įsakymas Nr.D1-805). Pagal galiojančius normatyvinius dokumentus Lietuvoje šlako ir pelenų sendinimo trukmė turi būti ne mažesnė kaip 3 mėnesiai. Kaip matoma iš pateiktų duomenų, skirtingų šalių paruošimo technologijos šiek tiek skiriasi. Skirtumai išryškėja analizuojant sendinimo ir metalų, kuriuose nėra geležies separavimo, paruošimo technologinius etapus.

Sendinimo metu šlakas ir pelenai supilti į krūvas laikomi atvirose aikštelėse. Jie nėra apsaugoti nuo tiesioginio atmosferos poveikio, dėl kurio, vykstant cheminėms reakcijoms, jie iš šarminės būsenos pereina į neutralią (Sabbas et al., 2001). Taip pat sendinimo metu dugno pelenuose vykstant fizikinėms ir cheminėms reakcijoms, vyksta ir tam tikrų savybių „stabilizavimas“ (Rendek et al., 2006). Organinės medžiagos, esančios dugno pelenuose, susiskaido dėl metalų oksidų ir hidratų reakcijų su atmosferiniais krituliais bei anglies dioksidu, susiformuoja karbonatai, todėl mažėja iš dugno pelenų išplaunamų metalų kiekis (Piantone et al., 2004; Lamers, 2015; Arickx et al., 2006).

Kitų mokslininkų tyrimai taip pat patvirtina, kad šviežių dugno pelenų išlaikymo natūraliomis sąlygomis procesas daro įtaką biologinio skilimo, karbonizavimosi ir hidratacijos reakcijoms vykstančioms juose (Arickx et al., 2006; Dijkstra et al., 2006). Natūralus išlaikymas skatina reakciją tarp šarminės medžiagos

ir atmosferinio CO₂, o tai lemia karbonatų susidarymą, dažniausiai kalcito (Freysinet et al., 2002; Wei et al., 2011). Papildomos hidratacijos reakcijos stabilizuoja dugno pelenų mineralines medžiagas, kurios turi toksinių savybių, o tai gali sumažinti toksinių medžiagų išsiplovimo vertes (Bacocchi et al., 2010; Cornelis et al., 2012; Wei et al., 2014).

Įvairių šalių dugno pelenų paruošimo technologiniai parametrai pateikti 1.6 lentelėje. Kaip matoma iš pateiktų duomenų, Lietuvoje prieš naudojant dugno pelenus statybos ar/ir medžiagų inžinerijos tikslams, jie privalo būti trupinami, sijojami, turi būti atliekamas metalų, kuriuose yra geležies, separavimas. Metalų, kuriuose nėra geležies, separavimas nėra privalomas. Dugno pelenai taip pat turi būti sendinami 3 mėnesius.

1.6 lentelė. Įvairių šalių dugno pelenų paruošimo technologiniai parametrai

Table 1.6. Technological parameters of bottom ash preparation in some countries

Dugno pelenų paruošimo technologiniai parametrai	Vokietija	Prancūzija	Danija	Olandija	Lietuva	Belgija	Italija	Didžioji Britanija	Austrija
Trupinimas	a	a	a	a	a	a	a	a	a
Sijojimas	a	a	a	a	a	a	a	a	a
Metalų, kuriuose yra geležies, separavimas	a	a	a	a	a	a	a	a	a
Metalų, kuriuose nėra geležies, separavimas	a/n	a/n	a/n	a	a/n	a/n	a/n	a/n	n
Sendinimas	a	a	a	a	a	n	n	n	n

a – atliekamas, a/n – atliekamas arba neatliekamas, n – neatliekamas.

KDA lakiųjų pelenų paruošimo naudoti statybų inžinerijos tikslams bendros technologijos nėra. Kaip buvo minėta, dažniausiai vertinamas lakiųjų pelenų toksiškumas, t. y. sunkiųjų metalų, chloridų ir sulfatų išsiplovimas, pagal Europos Parlamento ir Tarybos direktyvą 2003/33/EC, kurioje nustatomi atliekų priėmimo į sąvartynus kriterijai ir tvarka.

Kai kurių autorių atliktuose moksliniuose darbuose siūloma lakiuosius pelenus prieš naudojimą papildomai apdoroti vandeniu (Wang et al., 2016; Wu et al., 2015) arba/ir atlikti elektrodialitinį lakiųjų pelenų valymą (Belmonte et al., 2016). Vandeniu apdorotuose lakiuosiuose pelenuose sumažėja sunkiųjų metalų, tokių kaip Pb, Zn ir kt., ypač smulkiųjų frakcijų (Wang et al., 2016), chloridų bei sulfatų kiekis (Wu et al., 2015). Lakiųjų pelenų apdorojimas vandeniu mažina juose esančių tirpiųjų druskų ir padidina lakiųjų pelenų naudojimo potencialą. Daugelis

autorių nustatė, kad chloridų kiekį galima sumažinti net iki 0,5 % (Yang et al., 2014; Chimenos et al., 2005; Chen et al., 2016; Mulder, 1996).

Chen et al. (2012) teigia, kad LP esantys vandenyje tirpūs chloridai, tokie kaip kalio chloridas (KCl), natrio chloridas (NaCl), lengvai išplaunami apdorojant lakiuosius pelenus vandeniu, tačiau kalcio hidroksichloridas (Ca(OH)Cl) kambario temperatūroje išplaunamas sunkiau. Chloridai taip pat pašalinami kaitinant lakiuosius pelenus. Autoriai nustatė, kad, kaitinant lakiuosius pelenus 1050 °C temperatūroje, pelenai dėl įvairių chloridų garavimo netenka 23,4 % savo pradinio svorio, o chloridų pašalinimo efektyvumas siekia 83 %. Taip pat įrodyta, kad, kaitinant lakiuosius pelenus nuo 600 °C iki 1050 °C temperatūros, lakieji pelenai netenka nuo 1,75 % iki 23,40 % savo pradinio svorio, o chloridų koncentracija sumažėja atitinkamai nuo 3,61 % iki 1,47 %.

1.3. Pirmojo skyriaus išvados ir disertacijos uždavinių formulavimas

1. Analizuojant literatūroje paskelbtus tyrimų rezultatus, galima teigti, kad kogeneracinėse jėgainėse deginant komunalines atliekas vyksta sudėtingi įvairių junginių transformacijos procesai, todėl antrinių degimo produktų, t. y. dugno ir lakiųjų pelenų, sudėtis yra gana nepastovi. Dugno pelenuose, o ypač lakiuosiuose pelenuose yra pavojingųjų medžiagų (sunkiųjų metalų, chloridų, sulfatų), kurios gali apriboti atliekų naudojimo galimybes keraminių šukių gamyboje. Išanalizavus literatūroje pateiktus duomenis nustatyta, kad dugno ar lakieji pelenai lemia statybinės keramikos fizikines ir mechanines savybes, mineraloginę sudėtį bei toksiškumą. Todėl svarbu įvertinti minėtų priedų poveikį struktūrai, termodinamiškai stabilių junginių formavimosi ypatumams, ilgaamžiškumui bei estetinei gaminių kokybei.
2. Apibendrinus literatūros analizę, tikslinga atlikti dugno ir lakiųjų pelenų naudojimo keraminių gaminių, pagamintų iš vietinių lengvai lydžių molių galimybių tyrimus, patikslinti jų įtaką eksploatacinėms savybėms, mineralogijai, struktūrai, įvertinti įtaką ilgaamžiškumui, toksiškumui bei estetinei gaminių kokybei.

Užsibrėžtam darbo tikslui pasiekti buvo suformuluoti tokie uždaviniai:

1. Ištirti dugno ir lakiųjų pelenų poveikį keraminių šukių iš lengvai lydžių molių mineraloginei sudėčiai bei struktūros formavimosi ypatumams.
2. Nustatyti dugno ir lakiųjų pelenų įtaką keraminių šukių fizikinėms ir mechaninėms savybėms bei ilgaamžiškumui, vertinat atsparumą šalčiui.

3. Įvertinti dugno ir lakiųjų pelenų, turinčių gana didelį kiekį sunkiųjų metalų, chloridų bei sulfatų, aplinkosauginius naudojimo aspektus (sunkiųjų metalų, chloridų, sulfatų išsiplovimą).
4. Pateikti rekomendacijas ribiniams komunalinių deginimo atliekų dugno, lakiųjų ir vandeniui apdorotų lakiųjų pelenų naudojimo keraminių šukių iš lengvai lydžių molių gamybai kiekiams, atsižvelgiant į eksploatacines gaminių savybes, įvertinant jų estetinę kokybę ir toksiškumą.

Medžiagos ir tyrimo metodai

Šiame skyriuje aprašomos tyrimams naudotos žaliavos (molis, smėlis), jų savybės, formavimo masių paruošimo technologija, nagrinėjamų keraminių šukių technologiniai parametrai, apžvelgiami bandymo metodai, tyrimo metodikos ir bandymo įranga.

Skyriaus tematika kartu su bendraautoriais paskelbti šeši straipsniai (Voišnienė et al., 2018, 2019a, 2019b, 2020; Kizinievič et al., 2019; Voišnienė & Kizinievič, 2018), skaityti pranešimai šešiose tarptautinėse konferencijose.

2.1. Tyrimams naudotos medžiagos ir jų charakteristikos

Eksperimentiniams bandymams naudotas lengvai besilydantis hidrožėrutinis su kaolinito priemaiša Kuksos telkinio molis (Lietuva) bei liesinantis priedas. Komunalinių atliekų deginimo atliekos lakieji ir dugno pelenai buvo paimti iš termofikacinės jėgainės UAB „Fortum Klaipėda“.

Cheminė sudėtis gamtiniuose aliumosilikatuose tiesiogiai siejama su molio mineraline ir granuliometrine sudėtimi. Molio cheminė ir granuliometrinė sudėtis pateikta 2.1 ir 2.2 lentelėse.

Į tyrimams naudoto molio cheminę sudėtį įeina didelis (palyginti su kitais Lietuvos telkinių moliais) $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ ir Fe_2O_3 kiekis, nedidelis kiekis

CaO + MgO. Didelis Fe_2O_3 ir mažas CaO + MgO kiekis lemia galutinio gaminio spalvą, o didelis organinių priemaišų kiekis (9,54 %) gali sukelti keraminių šukių pūtimąsi (Sadūnas 1997). Paprastai molyje esantys kalcio ir magnio oksidai (CaO + MgO) labai aktyvūs, reaguoja su kitais molio mineralų dehidratuotais mineralais, sudarydami tarpines aluminatų, silikatų, gelenitų fazes, vėliau, keliant temperatūrą, termodinamiškai stabilias anortito, diopsido fazes. Didelio kiekio Fe^{3+} jonų buvimas Kuksos molyje svarbus dėl jo gebėjimo redukuotis iki Fe^{2+} , o tai sudaro galimybę skatinti termodinamiškai stabilių fazių susidarymą, intensyvinti sukepimo reakcijas. Šarminių metalų buvimas (Na^+ , K^+) yra pageidaujamas, nes skatina stiklingos fazės susidarymą žemesnėse temperatūrose. Nustatyta, kad karbonatinių priemaišų (dolomito, kalcito) kiekis molyje neviršija 0,14 %, o tai rodo pakankamą, palyginti su kitais moliais, randamais Lietuvoje, molio švarumą (Sadūnas, 1997). Kuksos molis turi 84,5 % molingosios frakcijos (2.2 lentelė), kuri tiesiogiai susijusi su Al^{3+} kiekiu molyje: kuo daugiau molyje yra molingųjų dalelių, tuo daugiau jame Al^{3+} . Molio plastiškumo skaičius siekia 18,5, o tai leidžia priskirti šį molį prie vidutinio plastiškumo molio.

2.1 lentelė. Molio cheminė sudėtis

Table 2.1. Chemical composition of the clay

Žaliava	Cheminė sudėtis, %							
	SiO_2	$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	Kaitinimo nuostoliai
Molis	51,43	20,54	7,44	4,26	3,07	0,42	3,3	9,54

2.2 lentelė. Molio granulimetrinė sudėtis

Table 2.2. The granulometric composition of the clay

Žaliava	>0,25 mm kiekis, %	0,25–0,05 mm kiekis, %	0,05–0,005 mm kiekis, %	0,005–0,001 mm kiekis, %	<0,001 mm kiekis, %
Molis	0,10	0,52	14,85	25,67	58,86

2.1 paveiksle pateikta molio mikrostruktūra. Nustatyta, kad molio dalelės yra plokštelių formos, pasiskirsčiusios tolygiai, su kitomis dalelėmis kontaktuoja per plonus molio dalelių tiltelius. Plokštelių dydis nuo 0,5 μm iki 1,5 μm , tarp plokštelių yra nuolaužų.

2.1 pav. Molio mikrostruktūra
Fig. 2.1. Microstructure of the clay

Atlikus molio mineraloginius tyrimus (2.2 pav.) nustatyta, kad molyje vyrauja šie mineralai: hidrožerutis ($\text{K-Mg-Fe-Al-Si-O-H}_2\text{O}$), kvarcas (SiO_2), lauko špatai ($\text{Na}_x\text{Ca}_{1-x}\text{Al}_{2-x}\text{Si}_{2+x}\text{O}_8$), kaolinitas ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$).

2.2 pav. Molio rentgenograma: H – hidrožerutis;
 Q – kvarcas; K – kaolinitas; Ls – lauko špatas

Fig. 2.2. The X-ray diffraction pattern of clay: H – hydromica clay;
 Q – quartz; K – kaolinite; Ls – feldspar

Hidrožėrutis sudarytas iš trijų sluoksnių: vieną aliuminio oktaedrinį sluoksnį supa du silicio tetraedro sluoksniai, todėl Al_2O_3 jame yra apie 20 % (2.1 lentelė). Išdegto 1000 °C temperatūroje molio rentgenografiniai tyrimai (2.3 pav.) parodė, kad pagrindiniai mineralai yra šie: anortitas ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$), kvarcas (SiO_2), hematitas (Fe_2O_3), špinelis (MgAl_2O_4), diopsidas ($\text{MgCaSi}_2\text{O}_6$).

2.3 pav. Molio, išdegto 1000 °C temperatūroje, rentgenograma: A – anortitas; Q – kvarcas; He – hematitas; Sp – špinelis; Di – diopsidas

Fig. 2.3. The X-ray diffraction pattern of clay burned at 1000 °C temperature: Q – quartz; A – anortite; He – hematite; Sp – spinel; Di – diopside

Molio diferencinės terminės analizės tyrimai (2.4 pav.) parodė, kad pirmasis endoterminis efektas vyksta 94 °C temperatūroje, masės nuostoliai siekia 1,7 %. Šis efektas susijęs su chemiškai nesurišto vandens pašalinimu, nes džiovinamas iki 105 °C temperatūros molis netenka drėgmės, bandinys traukiasi. Toliau vyksta staigus egzoterminis efektas, kurio maksimumas yra ~320 °C temperatūroje, masės nuostoliai siekia 3,2 %. Šis efektas įvyksta išdegant organinėms medžiagoms, esančioms molyje. 506 °C temperatūroje endoterminis efektas susijęs su tuo, kad atskykla chemiškai sujungtas vanduo, masės nuostoliai siekia 5,0 %. Trečiasis endoterminis efektas įvyksta 735 °C temperatūroje, masės nuostoliai – 10 %. Šio efekto metu skyla magnio ir kalcio karbonatai, susidaro molio kristalo gardelė. 880 °C temperatūroje vyksta antrasis egzoterminis efektas, vyksta naujų kristalinių fazių susidarymas.

Nustatyta, kad molio susitraukimas po džiovinimo siekia 9,8 %. Išdegto 1000 °C temperatūroje molio susitraukimas siekia 12,5 %, tankis – 2,0 g/cm³, vandens įmirkis – 8,5 %, gniuždymo stipris – 45 MPa.

2.4 pav. Molio termograma
Fig. 2.4. The thermogram of the clay

Norint mažinti molio džiūstamąjį ir degamąjį susitraukimą, formavimo masės plastiškumą ir jautrumą džiovinimui, buvo naudojamas liesinantis (smėlio) priedas. Smėlio cheminė sudėtis yra tokia: SiO₂ – 84,5 %, Fe₂O₃ – 0,98 %, Al₂O₃ – 4,56 %, CaO – 5,24 %, MgO – 0,31 %, kaitinimo nuostoliai – 4,41 %; granulometrinė smėlio sudėtis: 2500 μm – 0 %; 1250 μm – 0,20 %; 1000 μm – 0,30 %; 800 μm – 1,50 %; 630 μm – 2,70 %; 400 μm – 7,50 %; 315 μm – 9,40 %; 200 μm – 34,40 %; 160 μm – 17,20 %; 100 μm – 17,80 %; 63 μm – 8,30 %; 50 μm – 0,65 %; < 50 μm (dugnas) – 0,05 %. Pagrindinis smėlio mineralas yra kvarcas, taip pat identifikuota ir lauko špatų.

2.2. Formavimo masių sudėtys ir technologiniai parametrai

Darbe nagrinėjamas molis ir dugno pelenai buvo trupinami žiauniniu trupintuvu, džiovinami 24 val. 60 ± 5 °C temperatūroje, 24 val. 100 ± 5 °C temperatūroje, vėliau sijojami per 1,25 mm sieta. Smėlis buvo džiovinamas ir sijojamas per

1,25 mm sieta. Visos nagrinėjamos formavimo masės buvo ruošiamos vienodai, keičiant komunalinių deginimo atliekų – lakiųjų pelenų, vandeniu apdorotų lakiųjų pelenų ir dugno pelenų – formavimo masėse kiekį. Vandens kiekis, reikalingas formavimui, svyravo 22–25 %.

Lakiųjų pelenų ir vandeniu apdorotų lakiųjų pelenų formavimo masėse kiekis keičiamas nuo 2,5 % iki 7,5 %, dugno pelenų nuo 5,0 % iki 15 %.

Lakieji pelenai buvo apdorojami vandeniu, remiantis mokslininkų atliktais tyrimais (Wan, 2017), kuriuose nurodoma, kad šiuo būdu apdorotų lakiųjų pelenų naudojimas teigiamai veikia statybinės keramikos gaminių fizikines ir mechanines savybes, palyginus su vandeniu neapdorotais lakiaisiais pelenais, taip pat pelenuose sumažėja chloridų bei sunkiųjų metalų kiekiai (Wu et al., 2015; Wang et al., 2016), o tai teigiamai veikia gaminių kokybę.

Darbe nagrinėjamų formavimo masių sudėtys pateiktos 2.3 lentelėje. Iš pateiktų formavimo masių sudėčių buvo formuojami 70×70×70 mm, 50×50×50 mm ir 60×30×18 mm bandiniai.

2.3 lentelė. Formavimo masių sudėtys (% pagal masę)

Table 2.3. Compositions of the formation masses (% of mass)

Formavimo masės	Žaliavos			
	Molis	Smėlis	Lakieji pelenai, vandeniu apdoroti lakiųjų pelenai*	Dugno pelenai
C	100	0	0	0
CS	90	10	0	0
FA 2,5	87,5	10	2,5	0
FA 5	85	10	5,0	0
FA 7,5	82,5	10	7,5	0
FAW 2,5	87,5	10	2,5*	0
FAW 5,0	85	10	5,0*	0
FAW 7,5	82,5	10	7,5*	0
BA 5	95	0	0	5,0
BA 10	90	0	0	10,0
BA 15	85	0	0	15,0

Technologiniai formavimo masių parametrai pateikti 2.4 lentelėje (Atterbergo metodas (Atterberg, 1911; ASTM Standard D 4318:2005)). Nustatyta, kad

įdedant didesnę dugno pelenų, lakiųjų pelenų arba vandeniui apdorotų lakiųjų pelenų kiekį į formavimo mases, vandens kiekis, reikalingas formavimo masėms užmaišyti, didėja, todėl didėja formavimo masių skysčio ir plastiškumo riba bei atitinkamai mažėja formavimo masių plastiškumo skaičius. Atterbergo ribos parodo plastiškų molio dalelių, esančių vandenyje, paruošiant formavimo mases, santykį. Formavimo masių plastiškumo ir skysčio (takumo) ribos priklauso nuo molio ir naudojamų priedų mineraloginės sudėties bei molingųjų dalelių kiekio mišinyje (Benson & Trast, 1995).

2.4 lentelė. Technologiniai formavimo masių parametrai (Atterbergo metodas)

Table 2.4. Technological parameters of mass formation (Atterberg method)

Formavimo masės	Technologiniai parametrai		
	skysčio (takumo) riba, %	plastiškumo riba, %	plastiškumo skaičius
C	35 ±0,3	16,5 ±0,1	18,5 ±0,2
CS	36,2 ±0,1	18,2 ±0,2	18,0 ±0,3
FA 2,5	37,6 ±0,2	20,5 ±0,2	17,1 ±0,2
FA 5	38,6 ±0,3	22,6 ±0,3	16,0 ±0,2
FA 7,5	39,4 ±0,2	23,9 ±0,2	15,5 ±0,3
FAW 2,5*	36,8 ±0,2	19,3 ±0,2	17,5 ±0,1
FAW 5*	37,4 ±0,3	20,6 ±0,3	16,8 ±0,2
FAW 7,5*	38,1 ±0,1	21,8 ±0,2	16,3 ±0,1
BA 5	37,2 ±0,2	20,1 ±0,1	17,1 ±0,1
BA 10	37,8 ±0,3	21,5 ±0,2	16,3 ±0,2
BA 15	39,2 ±0,1	24,0 ±0,3	15,2 ±0,2

Formavimo masių, įdedant lakiųjų ar dugno pelenų, skysčio ir plastiškumo ribų padidėjimas rodo, kad formavimo masėse sumažėjo molingųjų dalelių kiekis, o vandens kiekis reikalingas tinkamam užmaišymui didėja. Komunalinių atliekų lakieji ir dugno pelenai priskiriami neplastiškoms žaliavoms, o tai įrodo plastiškumo skaičių mažėjimo tendencijas įdedant didesnę atliekų į formavimo mases kiekį. Literatūroje (Benson & Trast, 1995; Faria et al., 2012; Chao-Lung & Trong-Phuoc, 2015) taip pat teigiama, kad formavimo masių plastiškumo skaičius mažėja, didinant liesinančių, neplastiškų priedų kiekį.

Pagal normatyvinį dokumentą (GOST 9169-75) formavimo masės pagal plastiškumo skaičių, kai jis yra ne mažesnis nei 15, priskiriamos vidutinio plastiškumo formavimo masėms. Kaip teigia Panjaitan (2014), Andrade et al. (2011) ir remiantis ASTM D4318, formavimo masės su plastiškumo skaičiumi tarp 7 ir 17 taip pat priskiriamos prie vidutinio plastiškumo formavimo masių.

Pradinis suformuotų bandinių džiovinimo etapas buvo atliekamas natūraliomis laboratorinėmis sąlygomis 2 savaites (18 ± 5 °C temperatūroje). Vėliau bandiniai buvo džiovinami pagal parinktą režimą: pirmą parą 60 ± 5 °C temperatūroje, antrą parą 105 ± 5 °C temperatūroje.

Bandiniai buvo degami 1000 °C temperatūroje, išlaikant aukščiausioje degimo temperatūroje 1 val. Bendra bandinių degimo trukmė – 21 val. Iki 1000 °C – temperatūros pakilimo sparta sudarė 50 °C/val. Bandinių degimo režimas parinktas pagal lengvai lydžių molių degimo režimo literatūrinę analizę (Sadūnas, 1997).

2.3. Tyrimo metodai

Medžiagų kokybinė fazinė sudėties analizė buvo atlikta DRON-7 rentgeno difraktometru. Rentgeno spinduliuotės Cu K α spektrui ($\lambda = 0,1541837$) gauti naudotas grafito monochromatorius. Fazės identifikuotos šifruojant rentgenogramas su EVA („Bruker AXS“) programine įranga ir PDF-2, ICDD difrakcijos duomenų bazėmis. Kiekybiniai mineralų pokyčiai rentgenogramose buvo vertinami pagal mineralų difrakcinio maksimumo smailės aukštį.

Rentgeno struktūriniai tyrimai atlikti rentgeno spindulių difraktometru „SmatLab“ (gamintojas „Rigaku“) su 9 kW besisukančiu Cu (vario) anodu. Rentgenogramos užrašytos naudojant polikapiliarinę optiką teta/2teta (difrakcijos kampas) režimu.

Medžiagų cheminė sudėtis nustatyta naudojant rentgeno fluorescencijos (XRF-WD) metodą su „ZSX Primus IV“ spektrometru („Rigaku Corp.“, Japonija, Rh anodas, įtampa 4 kV). Tyrimui atlikti paruošti 37 mm skersmens ~4 mm aukščio bandiniai (suslėgti hidrauliniu presu 20 kN jėga).

Medžiagų diferencinė terminė analizė buvo atliekama „Linseis STA PT-1600“ prietaisu. Platinos tiglio su 60 mg svorio bandiniu buvo kaitinamas oro aplinkoje iki 1000 °C, temperatūros kėlimo greitis 10 °C/min. Visų nagrinėjamų medžiagų smulkumas buvo parinktas vienodas, kad galima būtų maksimaliai įvertinti kiekybinius smailių rodiklius.

Medžiagų mikrostruktūros tyrimams atlikti naudotas SEM JEOL JSM – 7600 F skenuojančiosios elektroninės mikroskopijos prietaisas (elektroninės mikroskopijos parametrai: įtampa – 10 kV ir 20 kV, atstumas iki bandinio paviršiaus 7–10 mm).

Analizuojant medžiagų granulimetrines sudėtis, didesnių už 0,05 mm dalelių kiekiai buvo nustatomi plaunant per sietus, o smulkesnių kaip 0,05 mm dalelių kiekis nustatytas sedimentacijos būdu pagal skirtingą dalelių nusėdimo vandenyje greitį. Medžiagų granulimetrinė sudėtis taip pat nustatyta lazeriniu granulioimetru „Cilas 1090 LD“, kaip dispersinė terpė naudotas vanduo, kietųjų medžiagų kiekis suspensijoje – 12–14 %.

Keraminės šukės gniuždymo stipris nustatytas pagal LST EN 772-1:2011+A1:2015, neto sausasis tankis nustatytas pagal LST EN 772-13:2003, vandens įmirkis (*W*) pagal EN 772-21:2011, pradinė vandens įmirkio sparta – pagal LST EN 772-11:2011.

Bandinių ilgaamžiškumas buvo vertinamas tūrinio ir vienpusio šaldymo ir atšildymo būdais pagal LST 1985:2006 ir LST EN 772-22:2019. Bandinių ilgaamžiškumas gali būti vertinamas dviem (vienpusiu ir tūriniu šaldymo-atšildymo būdu) metodais. Tyrimai tiek vienpusiu, tiek tūriniu šaldymo-atšildymo metodais buvo atlikti todėl, kad kartais statybinės keramikos, naudojamos stipriai ardančioje aplinkoje, gaminiai pagal įvairius konstrukcinius sprendimus negali būti apsaugoti nuo klimatinų sąlygų iš visų pusių. Vadinasi, realiomis eksploatacinėmis sąlygomis gaminius veikia tūrinis šaldymo-atšildymo metodas. Taip pat žinoma, kad vienpusiu šaldymo-atšildymo būdu išbandytų gaminių, priskiriamų F2 klasei (stipriai ardanti aplinka, 100 ciklų), ilgaamžiškumas, naudojant gaminius realiomis eksploatacinėmis sąlygomis, kartais būna labai prastas. Todėl daugelis autorių (de Almeida, 2014; Kizinievič, 2008; Smith et al., 2016) mano, kad normatyviniuose dokumentuose nurodytas atsparumo šalčiui ciklų skaičius – 100, yra nepakankamas ir turi būti padidintas.

Sunkiųjų metalų kiekis eliuatuose (iš keraminių šukių) nustatytas atominės adsorbcijos spektrinės analizės metodu, naudojant spektrometrą „Buck Scientific 2010 VGP“ su oro-acetilenų liepsna. Eliuatas paruoštas pagal LST EN 12457-2:2003 „Atliekų apibūdinimas. Išplovimas. Iš grūdėtų atliekų išplautų medžiagų ir dumblo sudėties atitikties tyrimas. 2 dalis. Vienpakopis partijos (tyrinio) tyrimas, kai skysčio ir kietosios medžiagos santykis 10 l/kg ir dalelių dydis mažesnis kaip 4 mm (dydį mažinant arba nemažinant)“ standarte nurodytą metodiką.

Medžiagų pH ir savitojo elektrinio laidumo tyrimams tirpalas buvo gaminamas naudojant 2 g tiriamosios medžiagos ir 100 g distiliuoto vandens. Tirpalas maišytas magnetine maišykle 45 min., vėliau nufiltruotas per popierinį filtrą ir atlikti matavimai. Savitasis laidumas matuotas savitojo elektrinio laidumo matuokliu „Cond 315i“, naudojant elektrodą „Tetra Con 325“. Tirpalų šarmingumo tyrimai atlikti pH matuokliu „HANA HI 9321“.

Lakiųjų pelenų apdorojimas vandeniu buvo atliekamas santykiu 1:10 (lakieji pelenai:H₂O dist.). Sumaišius 500 g lakiųjų pelenų su 5 l distiliuoto vandens, jie buvo mirkomi ir maišomi 2 valandas. Pagamintas lakiųjų pelenų tirpalas nufiltruotas per popierinį filtrą (Filtrai FILPAP, peleningumas – 0,5 % (KA 1M –

0,4 %). 80 g/m²), ant filtro likę drėgni lakieji pelenai nuimti ir džiovinti 48 valandas džiovinimo spintoje, kurioje palaikoma 105 °C temperatūra. Vėliau pagal anksčiau aprašytą metodiką matuotas išplautų lakiųjų pelenų pH ir savitasis elektrinis laidumas.

Dugno ir lakiųjų pelenų sausoji liekana nustatyta – pagal DIN 38414-2:1985-11, ištirpusios organinės anglies kiekis – pagal EN 1484:2019-04, bendros organinės anglies kiekis – pagal ISO 10694:1995, chloridų, sulfatų, fluoridų, sieros kiekiai – pagal EN ISO 10304-1:2009. Sunkiųjų metalų kiekis eliuatuose (iš dugno ir lakiųjų pelenų) nustatytas – pagal EN ISO 11885:2009-09 (E22).

Džiūstamasis ir degamasis susitraukimai nustatyti pagal ASTM C326-09 (2014). Technologiniai formavimo masių parametrai (2.4 lentelė) nustatyti pagal ASTM D 4318:2005.

Keraminių šukių struktūriniai rodikliai (atvirasis poringumas, bendrasis poringumas, sąlyginis porų ir kapiliarų sienelių storis, porų ir kapiliarų išotinio koeficientas) nustatyti pagal pateiktą (Sadūnas, 1997; Mačiulaitis, 1997; Hall & Hoff, 2002) metodiką.

Keraminių šukių radioaktyvumo koncentracijai įvertinti pagal standartą IEC 1452:1995 IEC „Radionuklidų gama spinduliuotės intensyvumo matavimas – germanio spektrometrų kalibravimas ir naudojimas, gama spektrometru su koaksialiniu švaraus germanio detektoriumi“ buvo atlikti radiaciniai matavimai. Radionuklidų koncentracijos lygis, kurį leidžia ES ir Lietuvos normos palygintas atsižvelgiant į HN 85:2011, Nr. V-890 normas. Po tyrimo keraminių šukių (po vienos keraminės šukės, trijų bandinių) radionuklidų savitųjų aktyvumų vidurkiai (Bq·kg⁻¹) pateikti su 95 % pasikliautinaisiais intervalais.

Fizikinėms savybėms nustatyti buvo parinkti ir išbandyti ne mažiau kaip penki skirtingų (nurodyta anksčiau) matmenų bandiniai (imties dydis 15 bandinių). Mechaninėms savybėms nustatyti buvo parinkti ir išbandyti ne mažiau kaip penki 70×70×70 mm bandiniai (imties dydis 5 bandiniai). Skirtingais metodais įvertinti keraminių šukių ilgaamžiškumą, kiekvienam jų buvo naudojami ne mažiau kaip penki 70×70×70 mm bandiniai (imties dydis 5 bandiniai). Sunkiųjų metalų išsiplovimui, pH ir elektrinio laidumo rezultatų įvertinimui iš degtų keraminių šukių buvo naudojami ne mažiau kaip trys bandiniai (imties dydis 3 bandiniai).

Ekspperimentiniais bandymais nustatant keraminių šukių charakteristikas, buvo stebimas gautų rezultatų išsibarstymas, kuris yra charakteristikų statistinės prigimties pasekmė. Skirtinguose vienos keraminės šukės atskiruose bandiniuose yra įvairūs mikro- skirtumų rinkiniai, dėl to kai kurių savybių reikšmės gali šiek tiek skirtis, t. y. atsirasti išskirtinių reikšmių. Todėl darbe buvo naudojamas statistinis eksperimentinių duomenų apdorojimas, leidžiantis pakankami tiksliai įvertinti keraminių šukių charakteristikas, įvertinant gautų verčių išsibarstymą.

2.4. Antrojo skyriaus išvados

1. Atlikus tyrimus nustatyta, kad disertacijoje tirtas molis yra lengvai lydus, jame yra didesnis $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ ir Fe_2O_3 kiekis (palyginus su kitais Lietuvos telkinių moliais), nedidelis $\text{CaO} + \text{MgO}$ kiekis. Molio susitraukimas po džiovavimo siekia 9,8 %, susitraukimas po degimo 1000 °C temperatūroje siekia 12,5 %, kaitinimo nuostoliai – 9,54 %, tankis – 2,0 g/cm³, vandens įmirkis – 8,5 %, gniuždymo stipris – 45 MPa.
2. Siekiant ištirti keramines šukes naudojant po komunalinių atliekų deginimo susidarančius atliekinius produktus bei atsižvelgiant į literatūroje pateiktus rezultatus, buvo parinkti 2,5 %, 5,0 %, 7,5 % lakiųjų pelenų ir vandeniui apdorotų lakiųjų pelenų ir 5,0 %, 10,0 %, 15,0 % dugno pelenų formavimo masėse kiekiai ir 1000 °C temperatūra, išlaikant aukščiausioje degimo temperatūroje 1 val., technologiniai parametrai.
3. Suformuluotiems disertacijos darbo uždaviniams spręsti suplanuotas eksperimentas suskirstytas į etapus: 1 etapas – lakiųjų pelenų ir vandeniui apdorotų lakiųjų pelenų įtaka keraminių šukių mineraloginei sudėčiai, struktūrai, savybėms, toksiškumo, ilgaamžiškumui įvertinimas; 2 etapas – dugno pelenų įtaka keraminių šukių struktūrai, savybėms ir ilgaamžiškumui.
4. Normatyvinių dokumentų bei literatūros analizė rodo, kad keraminių mūro gaminių savybėms nustatyti dažniausiai naudojami standartiniai tyrimo metodai, taip pat gali būti naudojamos nestandartinės metodikos. Parinkti tyrimo metodai leidžia nustatyti degtų keraminių šukių fizikines ir mechanines savybes, struktūrinius rodiklius, ištirti gautų medžiagų makro- ir mikrostruktūrą, įvertinti mineraloginius pokyčius bei ilgaamžiškumą, vertinant atsparumo šalčiui aspektu; įvertinti ekologinius tokių atliekinių priedų naudojimo aspektus – ištirti sunkiųjų metalų, chloridų ir sulfatų išsiplovimo iš keraminių šukių galimybes.

Komunalinių deginimo atliekų lakiųjų pelenų, dugno pelenų bei keraminių šukių struktūros, savybių ir ilgaamžiškumo tyrimai

Šiame skyriuje pateikti komunalinių deginimo atliekų lakiųjų ir dugno pelenų tyrimo rezultatai (3.1 poskyris). Pateikta keraminių šukių su lakiaisiais pelenais (3.2 poskyris) mineraloginė sudėtis bei estetinės kokybės, termografinės analizės, toksiškumo, fizikinių ir mechaninių savybių, mikrostruktūros, ilgaamžiškumo tyrimų rezultatai. Tai pat pateikti keraminių šukių su dugno pelenais (3.3 poskyris) mineraloginės sudėties, termografinės analizės, toksiškumo, fizikinių ir mechaninių savybių, mikrostruktūros, ilgaamžiškumo tyrimo rezultatai. Atsižvelgiant į gautus tyrimų rezultatus, pateiktos lakiųjų ir dugno pelenų naudojimo statybinėje keramikoje rekomendacijos.

Skyriaus tematika kartu su bendraautoriais paskelbti septyni straipsniai (Voišnienė et al., 2018, 2019a, 2019b, 2019c, 2020; Kizinievič et al., 2019; Voišnienė & Kizinievič, 2018), skaityti pranešimai septyniose konferencijose, paruoštas Lietuvos Respublikos patentas.

3.1. Lakiųjų ir dugno pelenų tyrimai

3.1.1. Lakiųjų pelenų tyrimai

Pradžioje tyrimams naudoti komunalinių atliekų deginimo termofikacinėje jėgainėje UAB „Fortum Klaipėda“ nuo 2017-01-09 iki 2017-07-05 susidarę lakieji pelenai. Lakiųjų pelenų eliuatas paruoštas pagal EN 13657, tyrimų rezultatai pateikti 3.1 lentelėje. Kaip matoma iš pateiktų duomenų, skirtingų partijų įvairių cheminių elementų vertės skiriasi. Literatūroje (žr. 1.4 lentelę), atlikus įvairių autorių mokslinių publikacijų analizę, taip pat nurodyta, kad komunalinių atliekų lakiųjų pelenų cheminė sudėtis nėra pastovi ir priklauso nuo daugelio parametrų, kurie analizuojami literatūros apžvalgoje.

Ištyrus skirtingų partijų lakiuosius pelenus, tolesniems tyrimams buvo atsiiktinai parinkti vienos partijos lakieji pelenai (žr. 3.1 lentelę, darbe naudojamų LP tyrimų rezultatai ir matavimo vnt.). Iš 3.1 lentelėje pateiktų duomenų matoma, kad lakiuosiuose pelenuose yra pakankamai didelis CaO kiekis, kuris siekia 45,17 %, chloridų (daugiausia tai KCl, NaCl, MgCl₂) – 19,01 %, sieros – 0,82–1,56–7,32 %, randama Na₂O, K₂O, MgO, Al₂O₃, Fe₂O₃, TiO₂, bei sunkiųjų metalų: švino, kadmio, chromo, vario, gyvsidabrio, molibdeno, alavo, volframo, stroncio ir kt. Nustatyta, kad KDA lakiųjų pelenų savitasis elektrinis laidumas siekia 15,26 mS/cm, o pH = 11,93.

Atsižvelgus į literatūroje (Wang et al., 2016; Wu et al., 2015) pateiktas rekomendacijas, lakieji pelenai prieš naudojant buvo apdoroti vandeniu (žiūrėti 2.3 poskyrį) ir tai sumažino lakiuosiuose pelenuose sunkiųjų metalų ir chloridų kiekį. Vandeniu apdorotų lakiųjų pelenų savitasis elektrinis laidumas sumažėja iki 11,89 mS/cm, o pH = 11,65. Nemenkas lakiųjų pelenų savitojo elektrinio laidumo sumažėjimas rodo, kad juose sumažėjo krūvį turinčių dalelių. Ruošiant tirpalus ir maišant juos magnetine maišykle, siekiant nustatyti pH ir savitąjį elektrinį laidumą, ant maišyti naudojamų magnetų buvo pastebėtas nedidelis kiekis prielipų, manoma, kad tai juodųjų metalų, (3.1 pav.) likusių lakiuosiuose pelenuose, dalelės.

3.1 pav. Juodųjų metalų dalelės lakiųjų pelenų sudėtyje
Fig. 3.1. Ferrous metals particles in fly ash

3.1 lentelė. Lakiųjų pelenų eliuato tyrimo rezultatai**Table 3.1.** Results of the fly ash eluate test

Cheminiai elementai, oksidai ir matavimo vnt.	Disertacijoje naudojamų LP tyrimų rezultatai	Visų partijų LP (2017.01.09–2017.07.05) tyrimo rezultatai
P ₂ O ₅ , %	0,55	0,30–0,55
Na ₂ O, %	2,65	2,65–3,68
K ₂ O, %	3,52	3,52–4,69
CaO, %	45,17	40,6–45,17
MgO, %	1,15	1,15–1,39
Mg, %	0,693	0,693–0,84
S, %	7,32	0,82–7,32
SiO ₂ , %	0,23	0,081–0,23
Al ₂ O ₃ , %	1,08	1,08–2,56
Al, %	0,573	0,573–1,35
TiO ₂ , mg/kg	1543	1543–3245
Ti, mg/kg	925	925–1945
Fe ₂ O ₃ , mg/kg	6938	6938–9883
Fe, mg/kg	4853	4853–6913
MnO ₂ , mg/kg	334	334–755
Mn, mg/kg	259	259–477
As, mg/kg	13,8	13,8–23,0
Pb, mg/kg	1987	1987–3611
Cd, mg/kg	83,4	83,4–143,0
Cr, mg/kg	50,5	50,5–82,8
Cu, mg/kg	625	625–1491
Ni, mg/kg	12,2	12,2–23,7
Hg, mg/kg	10,4	8,2–15,6
Zn, mg/kg	10209	8827–14540
Ba, mg/kg	237	154–448
Mo, mg/kg	<1	<1,0–1,90
Sn, mg/kg	367	301–412
Be, mg/kg	<1	<1–1,17
Co, mg/kg	5,99	5,99–14,4
V ₂ O ₅ , mg/kg	9,55	9,55–28,6
V, mg/kg	5,35	5,35–16,0
W, mg/kg	<1	<1–33,5
Sr, mg/kg	239	239–296

Lakiųjų pelenų mikrostruktūros tyrimai (3.2 pav.) atskleidžia amorfinį lakiųjų pelenų pobūdį, matomos įvairių formų dalelės. Šių dalelių forma yra apvali, puri struktūra bei nelygus paviršius: mažesnės dalelės prilimpa prie didesnių dalelių, taip sudarydamos heterogeninę, poringą struktūrą (aiškiai matomi atskiri

grūdeliai), dalelių dydis didesnis nei $10\ \mu\text{m}$ (3.2 pav., a ir b). Dalelės turi didelį vidinį poringumą, tai patvirtina ir kitų autorių darbai (Kersch et al., 2002), o literatūroje (An et al., 2014) teigiama, kad dėl tokio didelio lakiųjų pelenų vidinio poringumo išsiplauna sunkieji metalai. Dalelių spektroskopijos (elementinės sudėties) tyrimai parodė (3.2 pav. d), kad pagrindiniai elementai yra Ca (9,17 %), Cl (8,7 %), O (31,84 %), C (50,29 %), K (0,31 %), Pb (0,78 %), S (2,58 %), Na (3,65 %), Fe (0,11 %), Zn (0,68 %), Mg (0,19 %). Taip pat galima matyti kitas iš dalies karbonizavusias daleles, aiškiai matomi kristalizacijos reakcijos produktai, kaip poringa erdvė iš dalies užpildoma chaotiškai išsidėsčiusiomis pailgos adatinės formos dalelėmis, kurių storis siekia iki $0,1\ \mu\text{m}$ (3.2 pav., c). Tokių dalelių egzistavimą patvirtina ir kitų autorių atlikti tyrimai (Garcia-Lodeira et al., 2016).

3.2 pav. Lakiųjų pelenų mikrostruktūra: a) $\times 5000$, b) $\times 10000$, c) $\times 10000$, d) EDS tyrimo vieta

Fig. 3.2. The microstructure of the fly ash: a) $\times 5000$, b) $\times 10000$, c) $\times 10000$, d) EDS place of research

Palyginus lakiųjų pelenų (3.3 pav., a, b, e) ir vandeniu apdorotų lakiųjų pelenų (3.3 pav., c, d, f) dalelių mikrostruktūrą, matyti, kad vandeniu apdorotų VLP

dalelių morfologija keičiasi, dalelės tampa akivaizdžiai tankesnės. VLP struktūroje vyrauja mažesnis porų tūris. Atlikti LP ir VLP dalelių spektroskopijos lyginamieji tyrimai pateikti 3.2 lentelėje.

3.3 pav. Lakiųjų pelenų (a, b ir e) ir vandeniu apdorotų lakiųjų pelenų (c, d ir f) mikrostruktūra: a) $\times 20000$, b) LP EDS tyrimo vieta, c) $\times 20000$, d) VLP EDS tyrimo vieta, e) $\times 50000$, f) $\times 50000$

Fig. 3.3. The microstructure of fly ash (a, b ir e) and water-treated fly ash (c, d ir f): a) $\times 20000$, b) LP EDS place of research, c) $\times 20000$, d) VLP EDS place of research, e) $\times 50000$, f) $\times 50000$

Nustatyta, kad vandeniu apdorotuose lakiuosiuose pelenuose gerokai sumažėja Ca, Cl, taip pat sumažėja S, Cu, Zn, Pb kiekiai (3.2 lentelė). Atlikti LP ir VLP EDS lyginamieji tyrimai patvirtina anksčiau aptartus ir literatūros apžvalgoje pateiktus rezultatus, kad, apdorojant lakiuosius pelenus vandeniu, juose sumažėja chloridų, sulfatų ir sunkiųjų metalų kiekiai (Wang et al., 2016; Wu et al., 2015).

3.2 lentelė. Lakiųjų pelenų ir vandeniu apdorotų lakiųjų pelenų dalelių EDS tyrimų lyginamieji rezultatai

Table 3.2. Comparative EDS results of fly ash and water-treated fly ash particles

Lakiųjų pelenų (LP) elementinė sudėtis								
C	O	Na	Mg	Si	S	Cl	K	Ca
50,29	31,84	3,65	0,19	0,18	2,58	8,70	0,31	9,17
Fe	Ni	Cu	Zn	Pb				
0,11	0,08	0,46	0,68	0,78				
Vandeniu apdorotų lakiųjų pelenų (VLP) elementinė sudėtis								
C	O	Na	Mg	Si	S	Cl	K	Ca
60,18	28,18	1,93	0,08	0,24	1,62	1,59	0,14	4,79
Fe	Ni	Cu	Zn	Pb				
0,07	0,09	0,35	0,52	0,30				

Atlikti lakiųjų pelenų rentgenografiniai tyrimai (3.4 pav.) parodė, kad pelenuose vyrauja šie mineralai: kalcitas (CaCO_3), kalcio chloridas (CaCl_2), kalio kalcio chloridas (KCaCl_3), kalio chloridas (KCl), natrio chloridas (NaCl), anhidritas (CaSO_4). Chloridų ir sulfatų druskos yra dominuojanti dalis lakiuosiuose pelenuose. Rentgenografiniai tyrimai negali aptikti grynųjų sunkiųjų metalų, nes jie yra labai nešvarūs, sujungti į įvairius junginius arba amorfiniai.

Vandeniu apdorotuose lakiuosiuose pelenuose (3.5 pav.) vyrauja kalcito, kalcio chlorido, kalio kalcio chlorido, natrio chlorido, kalio chlorido ir aliuminio chlorido mineralai. Yra žinoma (Chen et al., 2012), kad kalcio chloridas, kalio kalcio chloridas, natrio chloridas, kalio chloridas yra lakiuosiuose pelenuose dominuojantys chloridai. Aliuminio chlorido kiekiai lakiuosiuose pelenuose paprastai nėra labai dideli. Plovimo metu nemaža dalis kalio chlorido (KCl), natrio chlorido (NaCl), kalcio chlorido hidrato ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) pašalinami plaunant kambario temperatūroje (3.2 lentelė). Chen et al. (2012) teigia, kad įprastai plaunant gali pasišalinti net iki 79 % tirpių chloridų. Todėl, išsiplovus minėtiems chloridams, rentgenogramoje išryškėja mažiau tirpaus aliuminio chlorido smailės.

3.4 pav. Lakiųjų pelenų rentgenograma: CCl – kalcio chloridas; C – kalcitas; K – kalio kalcio chloridas; H – natrio chloridas; S – kalio chloridas; SO – anhidritas

Fig. 3.4. The X-ray diffraction pattern of fly ash: CCl – calcium chloride; C – calcite; K – potassium calcium chloride; H – halite; S – sylvite; SO – anhydrite

3.5 pav. Vandeniui apdorotų lakiųjų pelenų rentgenograma: CCl – kalcio chloridas; C – kalcitas; K – kalio kalcio chloridas; H – natrio chloridas; S – kalio chloridas; A – aliuminio chloridas

Fig. 3.5. The X-ray diffraction pattern of water-treated of fly ash: CCl – calcium chloride; C – calcite; K – potassium calcium chloride; H – halite; S – sylvite; A – aluminum chloride

Atlikti lakiųjų pelenų dalelių granulimetriniai tyrimai (3.6 pav.) parodė, kad dalelių dydis yra nuo 1 μm iki 100 μm , apie 50 % lakiųjų pelenų sudarė 10,82 μm dydžio dalelės, vidutinis dalelių skersmuo – 17,21 μm . Apie 50 % vandeniui apdorotų lakiųjų pelenų (3.7 pav.) sudarė 17,33 μm dydžio dalelės, vidutinis dalelių skersmuo – 28,21 μm . VLP dalelių vidutinio skersmens padidėjimą, palyginus su LP dalelėmis, lemia dalelių apdorojimo vandeniui procesas, kai iš LP išsiplauna tam tikras sunkiųjų metalų ir chloridų kiekis, o likusios dalelės galimai sušoka į stambesnius junginius.

3.6 pav. Lakiųjų pelenų granulimetrinė sudėtis
Fig. 3.6. The granulometric composition of fly ash

3.7 pav. Vandeniui apdorotų lakiųjų pelenų granulimetrinė sudėtis
Fig. 3.7. The granulometric composition pattern of water-treated of fly ash

3.1.2. Dugno pelenų tyrimai

Sunkiųjų metalų kiekiai dugno pelenuose nustatyti (eliuato tyrimai pagal EN ISO 11885-E22) ir pateikti tiriant dugno pelenus nuo 2017-01-09 iki 2017-07-05 (3.3 lentelė). Tyrimų rezultatai rodo, kad skirtingų partijų dugno pelenų cheminių elementų vertės skiriasi labai plačiai. Toliau tyrimams atlikti buvo naudojami vienos partijos dugno pelenai (žr. 3.3 lentelę, darbe naudojamų DP tyrimų rezultatai ir matavimo vnt.).

Nustatyta, kad dugno pelenus sudaro: 47,6 % SiO_2 , 8,4 % Al_2O_3 , 9,7 % Fe_2O_3 , 20,8 % CaO , 2,7 % MgO , 2,9 % SO_3 , 1,3 % K_2O , 3,0 % Na_2O , 0,4 % Cl , kaitmenys – 3,2 %. Dugno pelenų granulimetrinę sudėtį sudarė: 2,5–1,25 mm dalelių – 13,7 %, 1,25–0,63 mm dalelių – 64,63 %, 0,63–0,315 mm dalelių – 16,97 %, < 0,315 mm dalelių – 4,7 %.

3.3 lentelė. Dugno pelenuose esančių sunkiųjų metalų (eliuato) tyrimo rezultatai

Table 3.3. Test results of heavy metals (eluate) in bottom ash

Cheminis elementas ir matavimo vnt.	Disertacijoje naudojamo dugno pelenų eliuato rezultatai	Visų partijų DP (2017.01.09–2017.07.05) tyrimo rezultatai
As, mg/kg	<0,01	<0,01–0,022
Pb, mg/kg	<24,63	8,7–24,63
Cd, mg/kg	<0,005	<0,005–0,022
Cr, mg/kg	0,158	0,13–0,31
Cu, mg/kg	3,65	0,91–3,65
Ni, mg/kg	<0,1	–
Hg, mg/kg	<0,002	–
Zn, mg/kg	11,89	7,9–25,67
Ba, mg/kg	1,88	1,5–2,39
Mo, mg/kg	0,269	0,269–0,38
Sb, mg/kg	0,0405	0,0405–0,25
Se, mg/kg	<0,03	–

Dugno pelenų drėgnumas siekia 14,4 %, savitasis elektrinis laidumas – 899,5 $\mu\text{S}/\text{cm}$, pH = 10,23. Sausoji liekana DP sudaro 85,6 %, bendros organinės anglies kiekis – 0,26 %, ištirpusi organinė anglis – 81,8 mg/kg. Chloridų kiekis dugno pelenuose siekia 2210 mg/kg, sulfatų kiekis – 5751 mg/kg,

fluoridų – <3 mg/kg. DP randami šie sunkieji metalai: chromas, varis, nikelis, švinas, cinkas, gyvsidabris, arsenas, kadmis, stibis, selenas. Kaip matoma iš pateiktų duomenų, sunkiųjų metalų kiekiai, taip pat chloridų ir sulfatų kiekiai nėra dideli ir neviršija LR AM įsakyme D1-805 pateiktų verčių. Todėl, pagal galiojančią normatyvinę dokumentą (LR AM įsakymas D1-805), komunalinių deginimo atliekų šlakas ir pelenai gali būti naudojami civilinėje ir statybos inžinerijoje (žr. 1.1 lentelę). Kaip jau buvo minėta, ruošiant tirpalus ir maišant juos magnetine maišykle, ant maišyti naudojamų magnetų buvo pastebėtos metalų prielipos. Dugno pelenuose jų kiekis vizualiai matomas didesnis nei lakiuosiuose pelenuose (3.8 pav.). Nors iš DP tiek spalvotieji, tiek juodieji metalai buvo atskiriami, tačiau galima teigti, kad technologiniai dugno pelenų apdorojimo procesai neužtikrina visiško juodųjų metalų atskyrimo, todėl nedideli jų kiekiai lieka dugno pelenuose.

3.8 pav. Juodųjų metalų dalelės dugno pelenų sudėtyje
Fig. 3.8. Ferrous metals particles in bottom ash

Dugno pelenų mikrostruktūroje vyrauja įvairių formų poringų, stambesnių, grublėtu paviršiumi dalelių, kurios susideda iš smulkesnių dalelių (3.9 pav., a ir b). Pagrindiniai šių dalelių elementai yra Ca (19,03 %), Al (6,65 %), O (57,60 %), Si (9,50 %), Mg (2,20 %), K (1,40 %), Zn (2,71 %), Cl (0,91 %) (3.9 pav. d). Atkivaizdu, kad vyrauja deguonies elementas, todėl dauguma cheminių elementų dugno pelenuose dažniausiai yra oksidai.

Taip pat matomos (3.9 pav., c) nuo $5\ \mu\text{m}$ iki $10\ \mu\text{m}$ pailgos lygiu paviršiumi, gana tankios struktūros dalelės, o kai kur ant jų paviršiaus pastebimos smulkesnės apvalių formų dalelių nuolaužos. Spektroskopijos tyrimas parodė, kad pagrindiniai pailgų dalelių elementai yra Ca (24,20 %), Al (5,73 %), O (65,41 %), Si (2,63 %), Mg (0,40 %), K (0,28 %), Zn (0,90 %), Cl (0,46 %) (3.9 pav., d).

Atliktas dugno pelenų rentgenografinis tyrimas (3.10 pav.) parodė, kad juose vyrauja kvarco (SiO_2) ir kalcito (CaCO_3) mineralai. Panašią dugno pelenų mineraloginę sudėtį nustatė savo darbuose ir kiti autoriai (Lin et al., 2006; Wei et al., 2011).

3.9 pav. Dugno pelenų mikrostruktūra: a) $\times 5000$, b) $\times 15000$, c) $\times 10000$, d) DP EDS tyrimo vieta (1 – SiO_2 ; 2 – CaCO_3)

Fig. 3.9. Microstructure of the bottom ash: a) $\times 5000$, b) $\times 15000$, c) $\times 10000$, d) DP EDS place of research (1 – SiO_2 ; 2 – CaCO_3)

3.10 pav. Dugno pelenų rentgenograma: Q – kvarcas; C – kalcitas

Fig. 3.10. The X-ray diffraction pattern of bottom ash: Q – quartz; C – calcite

3.2. Keraminių šukių su lakiaisiais pelenais tyrimai

3.2.1. Lakiųjų pelenų įtaka keraminių šukių mineraloginei sudėčiai

Kontrolinėje keraminėje šukėje (CS) identifikuojami kvarco (SiO_2), hematito (Fe_2O_3), albito-anortito $(\text{Ca}, \text{Na})(\text{SiAl})_4\text{O}_8$, špinelio (MgAl_2O_4), diopsido ($\text{MgCaSi}_2\text{O}_6$) mineralai (3.11 pav.).

3.11 pav. CS Keraminės šukės rentgenograma (Q – kvarcas, A – albitas-anortitas, Di – diopsidas, Sp – špinelis, He – hematitas)

Fig. 3.11. The X-ray diffraction pattern of CS clay bricks: (Q – quartz, A – albite-anorthite, Di – diopside, Sp – spinel, He – hematite)

Atlikti keraminių šukių mineraloginiai tyrimai parodė, kad bandiniuose su LP ir VLP identifikuoti izomorfiniai mineralai, plagioklazai – albitas-anortitas $(\text{Ca}, \text{Na})(\text{SiAl})_4\text{O}_8$, hematitas (Fe_2O_3), špinelis (MgAl_2O_4), diopsidas ($\text{MgCaSi}_2\text{O}_6$), taip pat kalcio sulfatas (CaSO_4) (3.12–3.15 pav.). Analizuojant keraminių šukių su LP (3.12, 3.13 pav.) rentgenografinius tyrimus, nustatyta, kad šiek tiek skiriasi nustatytų diopsido, anortito ir špinelio mineralų intensyvumai. Nustatyta, kad įdedant 2,5 % LP, keraminėje šukėje identifikuoto diopsido ir špinelio mineralų intensyvumas yra mažesnis nei keraminės šukės su 5 % LP. Reikėtų pabrėžti, kad kiekybinė nagrinėjamų smalių intensyvumo analizė yra gana ribota, tačiau literatūroje (Mao et al., 2016; Tang et al., 2010, 2014; Lu et al., 2012, 2015) teigiama, kad minėtų mineralų susiformavimui įtakos gali turėti lakiuosiuose pelenuose esantys sunkieji metalai.

3.12 pav. FA 2,5 keraminės šukės rentgenograma: (Q – kvarcas, A – albitas-anortitas, Di – diopsidas, Sp – špinelis, He – hematitas, C – kalcio sulfatas)

Fig. 3.12. The X-ray diffraction pattern of FA 2,5 clay bricks: (Q – quartz, A – albite-anortite, Di – diopside, Sp – spinel, He – hematite, C – calcium sulphate)

3.13 pav. FA 5,0 keraminės šukės rentgenograma: (Q – kvarcas, A – albitas-anortitas, Di – diopsidas, Sp – špinelis, He – hematitas, C – kalcio sulfatas)

Fig. 3.13. The X-ray diffraction pattern of FA 5,0 clay bricks: (Q – quartz, A – albite-anortite, Di – diopside, Sp – spinel, He – hematite, C – calcium sulphate)

Sunkieji metalai, tokie kaip Cu, Zn, Ni ir kt., gali įsiterpti į špinelio ar diopsido struktūrą ir taip daryti įtaką jų identifikavimui bei intensyvumui (Mao et al., 2016; Tang et al., 2010, 2014; Lu et al., 2012, 2015). Todėl, analizuojant gautus rezultatus, manoma, kad lakiųjų pelenų užterštumo sunkiaisiais metalais laipsnis daro įtaką diopsido, špinelio mineralų susidarymo keraminėje šukėje su LP ir VLP procesui. Galima iškelti hipotezę, kad lakiuosiuose pelenuose esantys sunkieji metalai įsiterpia į diopsido ($\text{CuCaSi}_2\text{O}_6$, $\text{ZnCaSi}_2\text{O}_6$), špinelio (ZnAl_2O_4) mineralų struktūrą, todėl rentgenogramose stebimas šiek tiek padidėjęs jų intensyvumas.

3.14 pav. FAW 2,5 keraminės šukės rentgenograma: (Q – kvarcas, A – albitas-anortitas, Di – diopsidas, Sp – špinelis, He – hematitas, C – kalcio sulfatas)

Fig. 3.14. The X-ray diffraction pattern of FAW 2,5 clay bricks: (Q – quartz, A – albite-anortite, Di – diopside, Sp – spinel, He – hematite, C – calcium sulphate)

Taip pat manoma, kad anortito mineralo intensyvumas galimai mažėja, nors, atsižvelgiant į anortito, diopsido mineralų smailių dalinį sutapimą, tai sunkiai nustatoma, tačiau toliau atlikti DTA ir mechaninių savybių tyrimai tai patvirtina. Įdedant į formavimo mases VLP ir išdegant jas 1000 °C temperatūroje, diopsido ir špinelio intensyvumas sumažėja, palyginus su keramine šuke su LP, nes, apdorojant lakiuosius pelenus vandeniu, iš jų pasišalina dalis sunkiųjų metalų, kurie galėtų įsiterpti į mineralų struktūrą. Taip pat reikia atkreipti dėmesį, kad keraminėje šukėje su LP ir VLP identifikuojamas kalcio sulfato mineralas (3.12–3.15 pav., jis uždengiamas kvarco smaile, žr. 3.16 pav.). Šio mineralo susiformavimui daro įtaką didelis kalcio ir sulfatų kiekis lakiuosiuose pelenuose. Kalcio sulfato mineralas nėra pageidaujamas mineralas keraminių gaminių pramonėje, nes jis dėl savo savybių – didelio tūrio ir formavimosi porose galimybių, gali nei-

giamai veikti keraminių šukių struktūrą, didindamas poringumą. Toliau disertacijoje atlikti tyrimai patvirtina, kad minėtas mineralas didina keraminių šukių poringumą.

3.15 pav. FAW 5,0 keraminės šukės rentgenograma: (Q – kvarcas, A – albitas-anortitas, Di – diopsidas, Sp – špinelis, He – hematitas, C – kalcio sulfatas)

Fig. 3.15. The X-ray diffraction pattern of FAW 5,0 clay bricks: (Q – quartz, A – albite-anorthite, Di – diopside, Sp – spinel, He – hematite, C – calcium sulphate)

3.16 pav. FAW 2,5 keraminės šukės rentgenograma

Fig. 3.16. The X-ray diffraction pattern of FAW 2.5 clay brick

3.2.2. Lakiųjų pelenų įtaka estetinei keraminių šukių kokybei

Atlikti keraminių šukių su LP apžiūros vizualiniai tyrimai parodė, kad bandinių paviršiuje su 5 % ir didesniu LP kiekiu matomos išsūdos (3.17 pav.). Literatūroje (Brocken & Nijland, 2004; Rodriguez-Navarro & Doehe, 1999; Lubelli et al., 2004; Baxpamova et al., 2000; Tsui et al., 2003) nurodoma, kad dažniausiai išsūdų atsiradimui įtaką daro žaliavoje ar įvairiuose prieduose esantys lengvai tirpūs sulfatai (Na_2SO_4 , K_2SO_4 ir MgSO_4), taip pat chloridai (NaCl). Kiti autoriai teigia (Dondi et al., 1997), kad jei medžiagoje kalcio kiekis yra 0,2 %, tai ant degtų gaminų gali atsirasti CaCO_3 išsūdų, o jei Ca kiekis 0,1 % – CaSO_4 išsūdų.

3.17 pav. Keraminės šukės su 5,0 % lakiųjų pelenų bandinio paviršius
(FA 5,0 keraminė šukė)

Fig. 3.17. Clay brick with 5.0 % fly ash efflorescence overview
(FA 5.0 clay brick)

Anksčiau atlikti lakiųjų pelenų tyrimai (žr. 3.2 pav., 3.1 lentelė) parodė, kad lakiuosiuose pelenuose yra nemažas sulfatų ir chloridų kiekis. Šiuo atveju identifiкуotas išsūdų mineralas – kalcio sulfatas (3.18 pav.). Kalcio sulfatas ne tik susidaro gaminių paviršiuje ir neigiamai veikia estetinį gaminių vaizdą, bet ir dėl savo formavimosi ypatumų šie sulfatai linkę formuotis labiau lokalizuotose vietose, porose bei daryti neigiamą įtaką keraminių šukių struktūrai, o tai mažina keraminių gaminių ilgaamžiškumą.

Reikia pabrėžti, kad, naudojant VLP, tokių išsūdų ant keraminių šukių paviršiaus nesusidarė. Atkreiptinas dėmesys, kad keraminių šukių paviršiuje atsiradusių išsūdų spalva nėra visiškai balta, o turi geltoną atspalvį (3.17 pav.). Atlikus papildomus, būtent išsūdų taškų rentgeno struktūros tyrimus, identifiкуotas tik kalcio sulfato mineralas (3.18 pav.). Tačiau literatūroje (Baxpamova et al., 2000) teigiama, kad geltoną atspalvį išsūdoms gali suteikti vanadžio druskos. Nagrinėjamų komunalinių deginimo atliekų lakiuosiuose pelenuose yra 9,55 mg/kg V_2O_5 (3.1 lentelė). Taip pat geltoną atspalvį gali suteikti ir chromo druskos, kurių lakiuosiuose pelenuose yra apie 50 mg/kg. Todėl manoma, kad atsiradęs geltonas išsūdų atspalvis – tai vanadžio arba chromo druskų junginiai, tačiau tiksliai juos identifiкуoti dėl mažo šių druskų kiekio išsūdose yra gana sudėtinga.

3.18 pav. Keraminės šukės išsūdų rentgenograma (CaSO_4 – raudona spalva)
Fig. 3.18. Clay brick efflorescence X-ray diffraction pattern (CaSO_4 – red colour)

3.2.3 Keraminių šukių su lakiaisiais pelenais termografiniai tyrimai

Kontrolinės CS keraminės šukės diferencinės terminės analizės tyrimai (3.19 pav.) parodė, kad pirmas endoterminis efektas vyksta $98\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūroje, masės nuostoliai sudaro 0,8 %. Šis endoterminis efektas susijęs su chemiškai nesusišto vandens pašalinimu, nes džiovinama CS formavimo masė netenka drėgmės. Toliau vyksta staigus egzoterminis efektas, kurio maksimumas pasiekiamas $\sim 323\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūroje, masės nuostoliai sudaro 2,5 %. Šis efektas įvyksta išdegant organinėms medžiagoms, esančioms molyje, kurio metu išsiskiria CO_2 , H_2 , vandens garai. $507\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūroje endoterminis efektas susijęs su tuo, kad atskykla chemiškai surištas vanduo, masės nuostoliai sudaro 3,7 %.

Po dehidratacijos prasideda ir vyksta molio mineralų struktūros pokyčiai. Fe^{2+} difuzija į dehidratuotą hidrožėručio kristalinę gardelę $700\text{--}800\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūroje amorfizuoja šį mineralą, suardo karbonatus. Endoterminis efektas vyksta $755\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūroje, jo masės nuostoliai – 9,8 %. Vyksta molio mineralų kristalinės struktūros suardymas. Šio efekto metu skyla magnio ir kalcio karbonatai, vyksta naujų fazių užuomazgų (kalio aliumosilikatų, anortito) susidarymas.

Paprastai karbonatų skilimas prasideda $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūroje, o baigiasi $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ (magnio), $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ (kalcio) – $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūroje (Sadūnas, 1999). $800\text{--}850\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūroje suyra hidrožėručio kristalo gardelė, vyksta naujų stikliškųjų ir kristalinių fazių susidarymas. Kalcio ir magnio mišiniams reaguojant su molio mineralais, susidaro diopsidas.

3.19 pav. CS keraminės šukės termograma

Fig. 3.19. Thermogram of CS clay bricks

900 °C temperatūroje vyksta egzoterminis efektas, susidarant naujoms kristalinėms fazėms (3.19 pav.): hematitui (turinčiam nedidelį aktyvumą), gelenitui, aukštesnėse temperatūrose – anortitui. Stiklo fazė kinta nedaug, nes stiklingos medžiagos greitai sureaguoja su kitomis fazėmis, ypač su Ca^{2+} . Kartu su anortito susidarymu vyksta špinelio kristalizacija, dėl to gali mažėti stikliškosios fazės ir diopsido kiekis.

Palyginus kontrolinių bandinių (CS keraminės šukės) ir bandinių su LP (FA 2,5) bei VLP (FAW 2,5 ir FAW 7,5) termografinės analizės rezultatus matoma, kad nagrinėjami priedai nedaro pastebimos įtakos chemiškai nesurišto vandens pašalinimui ir molio mineralų dehidratacijos procesams (3.19–3.22 pav.). Tačiau pastebėta, kad 2,5 % LP (3.20 pav.) ir 7,5 % VLP (3.22 pav.) daro įtaką molyje esančių organinių medžiagų išdegimui ir kalcio bei magnio dekarbonizacijos procesams, trukdo hidrožėručio kristalinės gardėlės amorfizacijos procesams (analizuojamas reakcijos plotas po smailėmis).

Išdegant organinėms medžiagoms ($\approx 323\text{--}329$ °C temperatūroje) FA 2,5, FAW 2,5–7,5 (3.20–3.22 pav.) šukėse, ne taip intensyviai išsiskiria CO_2 , H_2 , kitos dujos, vandens garai. Dujų difuzija į bandinio išorę mažėja, dėl to bandinio viduje gali formuotis stambesnės poros, kurios gali daryti neigiamą įtaką bandinių fizikinėms ir mechaninėms savybėms bei ilgaamžiškumui.

3.20 pav. FA 2,5 keraminės šukės termograma
Fig. 3.20. Thermogram of FA 2,5 clay bricks

FA 2,5 ir FAW 7,5 keraminių šukių endoterminių kreivių plotas 720–733 °C temperatūroje yra gerokai mažesnis, palyginti su CS keramine šuke, o tai rodo žymesnę keraminių gaminių dekarbonizacijos laipsnį ir daro įtaką naujų kristalinių fazių mažesniai susidarymui keraminėje šukėje. Susilpnėja molingųjų mineralų kristalinės struktūros ryšiai, kurie susiję su naujų junginių, tokių kaip anortitas-albitas, susidarymu. Ryškus temperatūros ir reakcijos ploto (3.20 pav. ir 3.22 pav.) sumažėjimas taip pat susijęs su sulfatų, esančių lakiuosiuose pelenuose, skilimu. Eliche-Quesada et al. (2017) mano, kad sulfatų skilimas daro įtaką ne tik temperatūros pokyčiams, bet įvyksta ir svorio sumažėjimo pokyčiai. Kaip matoma iš pateiktų paveikslų, įdedant į formavimo mases LP arba 7,5 % VLP kiekį, svorio sumažėja iki 11 %, palyginus su kontroline keramine šuke, kurios svoris sumažėja 10 %.

Mažesnis, palyginus su CS keramine šuke, minėtos endoterminės kreivės smailių plotas (720–755 °C temperatūroje) taip pat rodo, kad nagrinėjami priedai daro poveikį keraminių šukių mineralinės struktūros naujų ir pradinių fazių, tokių kaip gelenitas, o vėliau termodinamiškai stabilus anortito susidarymui. Kad termodinamiškai stabilios fazės – anortito, keraminėje šukėje gerokai sumažėja, patvirtina toliau atlikti mechaniniai keraminių šukių tyrimai. Taip pat literatūroje rasti ir paminėti rezultatai (Mao et al., 2016; Tang et al., 2010, 2014; Lu et al., 2012, 2015) rodo, kad tokių priedų kiekis ir jų užterštumas sunkiaisiais metalais daro neigiamą įtaką naujų termodinamiškai stabilų mineralų susidarymui.

3.21 pav. FAW 2,5 keraminės šukės termograma
Fig. 3.21. Thermogram of FAW 2,5 clay bricks

3.22 pav. FAW 7,5 keraminės šukės termograma
Fig. 3.22. Thermogram of FAW 7,5 clay bricks

Teigiama, kad pirminių junginių susidarymui (pvz., gelenitui, o vėliau, esant aukštesnėms temperatūroms, anortitui-albitui (Павлов et al., 1977) arba tiesiogiai anortitui, špineliui, diopsidui) daro įtaką ne tik molio ir priedų pradinė sudėtis, bet

ir jų komponentų aktyvumo laipsnis. Aktyvumą gali mažinti ir prieš tai įvykęs dehidratacijos procesas, nes su tuo susijęs fazių savitasis paviršius. Žinoma, kad naujų fazių susidarymui įtaką daro skirtingi kinetiniai aspektai, atsirandantys dėl pradinių komponentų sudėties skirtumų, taip pat dėl jų skirtingo užterštumo priemaišomis, kurios gali paveikti pradinių medžiagų aktyvumo laipsnį. Lakiųjų pelenų dalelės yra užterštos sunkiųjų metalų, chloridų, sulfatų priemaišų dalelėmis (1.6 pav.), o tai mažina jų aktyvumo bei pradinių molio mineralų aktyvumo laipsnį. Todėl mažesnis anortito mineralo kiekio keraminėje šukėje susidarymas gali daryti neigiamą įtaką keraminė šukės stipruminėms savybėms.

Vykstant egzoterminiams procesams, užfiksuotiems maždaug 900 °C temperatūroje, ryškėja visų nagrinėjamų keraminių šukių mineralų kristalizacijos laipsnio nedideli skirtumai. Taip pat šioje ir aukštesnėje temperatūroje silpnėja stabilios skystosios fazės kiekio didėjimas. Chen et al. (2012) teigia, kad aukštesnėje nei 950 °C temperatūroje kalio ir natrio chloridai, esantys lakiuosiuose pelenuose, garuoja ir LP gali netekti apie 10 % svorio. Šis pastebėjimas taip pat prisideda prie didesnio keraminių šukių su LP ir VLP svorio netekimo.

3.2.4. Keraminių šukių su lakiaisiais pelenais toksiškumo įvertinimas

Siekiant imobilizuoti/užrakinti sunkiuosius metalus, esančius komunalinių deginimo atliekų lakiuosiuose pelenuose, ir taip sumažinti sunkiųjų metalų išplovimo iš keraminių šukių galimybes, statybinės keramikos gaminiai paprastai deginami aukštose 950–1150°C temperatūrose. Dažnai kuo aukštesnė degimo temperatūra, tuo efektyvesnės yra termodinaminės reakcijos, dėl kurių susidaro netirpūs vandenyje junginiai (Dondi et al., 2002), taip pat pakankamas skystosios fazės kiekis.

Principinė lakiųjų pelenų formavimo masėse užrakinimo bei keraminėje šukėje imobilizavimo schema pateikta 3.23 paveiksle.

Žinoma, kad molis turi didelę katijonų mainų gebą (sunkiųjų metalų sorbciją). Molio dalelės, turėdamos neigiamąjį krūvį, sulaiko teigiamai įkrautus metalų jonus (Cation Exchange Capacity, 2007). Pagrindinis darbe naudojamo molio mineralų sluoksniavimosi tipas – 2:1, t. y. du silicio tetraedro (Si_2O_5) sluoksnius apsupa vienas aliuminio oktaedro $\text{Al}_2\text{O}_4(\text{OH})_2$ sluoksnis. Silpnos van der Waalso jėgos egzistuoja tarp dviejų vienetų ir cheminės medžiagos, t. y. sunkiųjų metalų dalelės gali lengvai patekti į tarp sluoksnius, kuriuose yra imobilizuojamos.

Formuojant gaminius, tarp sausų susijungusių molingųjų dalelių įsiskverbia vandens molekulės ir adsorbuojasi ant dalelių paviršiaus, sudarydamos ploną vandens sluoksnį, dėl to molingųjų dalelių tūris didėja, o dauguma lakiųjų pelenų dalelių tarsi užrakinamos tarp molingųjų dalelių (3.23 pav., a).

Degant suformuotus gaminius aukštoje temperatūroje, dažniausiai pasireiškia skystafazis sukepimas (Sadūnas, 1999). Tarp dviejų arti išsidėsčiusių molingųjų

dalelių atsiranda tarp sluoksniinis drėkinantis lizės formos skystis (skystoji fazė), kuriame atsiranda viršslėgis. Slėgis veikia skysčio masės pernešimą iš tarpgrūdelinio kristalo zonos, dėl to grūdėliai suartėja, lakiųjų pelenų dalelės imobilizuotos/užrakintos tarp priartėjusių molingųjų dalelių, o keraminė šukė susitraukia (3.23 pav., b).

3.23 pav. Keraminių šukių su lakiisiais pelenais, lakiųjų pelenų dalelių užrakinimo formavimo masėje principinė schema (a); lakiųjų pelenų dalelių imobilizavimo keraminėje šukėje schema (b): 1 – susijungusios molingosios dalelės; 2 – dipolinė vandens molekulė; 3 – adsorbcinis vandens ant molio dalelės sluoksnis; 4 – lakiųjų pelenų dalelės; 5 – poros tarp molio dalelių ir tarp molio ir lakiųjų pelenų dalelių; 6 – lakiųjų pelenų poros; 7 – vandens ant lakiųjų pelenų dalelių sluoksnis; 8 – išdegta molio dalelė; 9 – poros (tarp molio dalelės ir lakiųjų pelenų) keraminėje šukėje; 10 – skystoji fazė; 11 – skystąja faze užpildytos poros

Fig. 3.23. Clay bricks with fly ash, schematic diagram of the locking of fly ash particles in the mass formation (a); scheme of immobilization of fly ash particles in a clay brick: 1 – combined clay particles; 2 – dipole water molecule; 3 – adsorption layer of water on clay particles; 4 – fly ash particles; 5 – pairs between clay particles and between clay and fly ash particles; 6 – pores of fly ash; 7 – layer of water on particles of fly ash; 8 – burnt clay particle; 9 – pores (between clay particles and fly ash) in a clay brick; 10 – liquid phase; 11 – pores filled with liquid phase

Tačiau keraminėje šukėje degimo metu gali atsirasti įvairių defektnių vietų ar skystosios fazės kiekis gali būti nepakankamas, kad visos lakiųjų pelenų dalelės būtų saugiai užrakinamos keraminėje matricoje (3.23 pav., b). Todėl turi būti atlikti pavojingųjų metalų išsiplovimo tyrimai, įvertinantys ekologinį minėto priedo naudojimo aspektą, t. y. kad sunkieji metalai išsiplautų į aplinką minimaliai bei neviršytų galiojančiame normatyviniame dokumente (2003/33/EC) nurodytų ribinių verčių.

Atlikti sunkiųjų metalų išsiplovimo iš keraminių šukių su LP tyrimai parodė (3.24 pav.), kad nustatytos Cu, Cd, Pb, Zn metalų išsiplovimo vertės neviršija galiojančių normatyvinių dokumentų inertinių atliekų išsiplovimo ribinių verčių pagal 2003/33/EC reikalavimą. Nustatyta, kad įdedant į formavimo mases VLP ir išdegant jas 1000 °C temperatūroje, iš keraminių šukių (FAW 2,5; FAW 5,0; FAW 7,5) minėtų išplautų metalų vertės yra gerokai mažesnės nei iš keraminių šukių, kuriose buvo naudoti LP (FA 2,5; FA 5,0; FA 7,5).

Atlikti sunkiųjų metalų išsiplovimo iš keraminių šukių su LP ir VLP tyrimai parodė, kad, keraminėje šukėje didėjant lakiųjų pelenų kiekiui, sunkiųjų metalų, chloridų bei sulfatų išsiplovimo iš nagrinėjamų keraminių šukių koncentracijos didėja. Pavyzdžiui, įdėjus į keraminę šukę 7,5 % VLP kiekį (FAW 7,5 keraminė šukė), Pb išsiplovimo iš keraminės šukės koncentracija padidėjo 2,2 karto, lyginant su kontroline keramine šuke, net 1,4 karto padidėjo Cu, 1,8 karto – Zn ir 4,3 karto – Cr išsiplovimo koncentracijos. Taip pat 10,3 karto padidėjo sulfatų ir 1,5 karto chloridų išsiplovimo koncentracijos. Įdedant į keraminę šukę 7,5 % LP kiekį (FA 7,5 keraminė šukė), Pb išsiplovimo iš keraminės šukės koncentracija padidėjo 3,3 karto, palyginti su kontroline keramine šuke, net 3,2 karto padidėjo Cu, 2,5 karto Zn ir 10,6 karto Cr išsiplovimo koncentracijos. Taip pat 20,4 karto padidėjo sulfatų ir 3,9 karto – chloridų išsiplovimo koncentracijos.

Nustatyta, kad įdėjus į keraminę šukę 5,0 % ir didesnę LP kiekį, iš jų išsiplaunamo chromo ir nikelio kiekis, taip pat išplaunamų chloridų bei sulfatų kiekiai viršija inertinių atliekų išsiplovimo ribines vertes. Nors išsiplaunamų Cr ir Ni bei chloridų ir sulfatų kiekiai nepavojingųjų atliekų ribinių verčių neviršija, tačiau, atsižvelgus į tai, kad 5,0 % ir didesnis LP kiekis neigiamai veikia keraminių bandinių vizualinę ir estetinę kokybę (3.2.2 poskyris), ant bandinių atsiranda išsūdų, nuspręsta, kad toliau bus tiriamos tik FA 2,5, FAW 2,5, FAW 5 ir FAW 7,5 keraminės šukės.

Nustatyta, kad nagrinėjamų keraminių šukių su LP ir VLP, pH ir savitojo elektrinio laidumo vertės didėja, įdedant didesnę LP ar VLP kiekį (3.4 lentelė). Padidėjusios pH ir Sel vertės rodo, kad padidėjo Ca^{2+} , K^+ , Na^+ kiekiai, sunkiųjų metalų, tokių kaip Cd^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} ir anijonų Cl^- ir SO_4^{2-} koncentracijos išplovimo tirpale. Tai reiškia, kad minėtų metalų jonų ir anijonų kiekis keraminėje šukėje didėja, ką patvirtina sunkiųjų metalų išsiplovimo tyrimai ir keraminių šukių struktūros analizė (3.24 pav.).

3.24 pav. Keraminės šukės su lakiaisiais ir vandeniu apdorotais lakiaisiais pelenais sunkiųjų metalų, chloridų bei sulfatų išsiplovimo rezultatai: a) Zn, Ni, Cr išsiplovimo koncentracijos; b) Cu, Cd, Pb išsiplovimo koncentracijos; c) chloridų ir sulfatų išsiplovimo koncentracijos (*pažymėtos ribinės koncentracijos pagal 2003/33/EC)

Fig. 3.24. Leaching results of clay bricks with LP and VLP heavy metals, chlorides and sulfates: a) Zn, Ni, Cr leaching concentrations; b) Cu, Cd, Pb leaching concentrations; c) chlorides and sulfates leaching concentrations (*marked concentration limits according to 2003/33/EC)

Reikia pabrėžti, kad išplovimo bandymų rezultatai, pateikti 3.24 paveiksle, yra nagrinėjamų sutrupintų bandinių gauti rezultatai. Todėl galima prognozuoti, kad iš nesutrupintų bandinių išsiplovimo rezultatų vertės bus kur kas mažesnės, ką patvirtina ir kitų autorių atlikti darbai (Aubert et al., 2007). Nesutrupintų bandinių tyrimas leidžia įvertinti gautų degtų bandinių su atliekiniais priedais poveikį aplinkai tik gaminių naudojimo laikotarpiui. Sutrupintų bandinių tyrimo rezultatai parodo, kas atsitiks su nagrinėjama medžiaga jos gyvavimo ciklo pabaigoje, t. y. kai statybinė medžiaga pati taps atlieka ir, pavyzdžiui, bus šalinama į sąvartynus arba pakartotinai naudojama kitų statybinių produktų gamyboje.

3.4 lentelė. Keraminių šukių su lakiaisiais ir vandeniu apdorotais lakiaisiais pelenais pH ir Sel rezultatai

Table 3.4. pH and Sel results of clay bricks with fly ash and water-treated fly ash

pH ir Sel	Keraminės šukės (pH ir Sel reikšmės)						
	CS	FA 2,5	FA 5,0	FA 7,5	FAW 2,5	FAW 5,0	FAW 7,5
pH	7,53	8,12	8,53	8,9	8,0	8,14	8,34
Sel, $\mu\text{S}/\text{cm}$	355	1160	1488	1887	986	1254	1506

Kaip matoma iš pateiktų tyrimų rezultatų, iš keraminių šukių FA 2,5, FAW 2,5–7,5 išplautų sunkiųjų metalų, chloridų ir sulfatų kiekiai neviršija inertinių atliekų ribinių verčių, todėl gyvavimo ciklo pabaigoje saugiai gali būti šalinami sąvartynuose arba naudojami kitų statybinių medžiagų gamyboje.

Siekiant įvertinti keraminių šukių radioaktyvumo koncentraciją, buvo atlikti bandinių radiaciniai matavimai. Nustatyta (3.5 lentelė), kad degtuose bandiniuose su LP ir VLP randama gamtinių radioaktyvių nuklidų, tokių kaip radioaktyviojo kalio cheminio elemento izotopas bei radioaktyviojo radžio ir torio cheminių elementų nuklidų. Nustatytų gamtinių radionuklidų turinis aktyvumas nekelia pavojaus žmonių sveikatai ir aplinkai. Tai natūralus radiacinis fonas, kurį spinduliuoja radioaktyviosios uolienos.

Paprastai molyje yra gana dideli gamtinės kilmės radionuklidų savitieji aktyvumai. Tai susiję su tuo, kad gamtinės kilmės radionuklidai yra absorbuojami molio dalelių. Taip pat bandiniuose su LP ir VLP aptiktas radioaktyvusis nuklidas Cs-137. Aišku, kad dirbtinės kilmės radionuklido atsiradimą degtame bandinyje lemia lakiųjų pelenų kiekis. Gauti duomenys rodo, kad radionuklidų kiekis skirtinguose molio gaminiuose gali skirtis. Visų tirtų bandinių nustatytos aktyvumo indekso vertės yra mažesnės už radionuklidų koncentracijos lygį, kurį leidžia ES ir Lietuvos normos (HN 85:2011, Nr. V-890).

3.5 lentelė. Keraminių šukių su lakiaisiais ir vandeniu apdorotais lakiaisiais pelenais radioaktyvumo koncentracijos matavimai

Table 3.5. Radioactivity concentration measurements of clay bricks with fly ash and water-treated fly ash

Gamtiniai radionuklidai ir radioaktyvus nuklidas	Keraminės šukės (savitasis aktyvumas, Bq·kg ⁻¹)						
	CS	FA 2,5	FA 5,0	FA 7,5	FAW 2,5	FAW 5,0	FAW 7,5
K-40	710 ±12	722±17	721±15	796±19	716±10	712±13	720±14
Ra-226	40±2	46±4	41±3	49±2	45±3	42±2	47±2
Th-232	38±2	37±2	41±3	44±4	37±3	38±2	40±2
Cs-137	–	2,1	2,2	2,4	2,1	2,1	2,2

3.2.5. Lakiųjų pelenų įtaka keraminių šukių savybėms ir struktūrai

Įvertinus komunalinių deginimo atliekų LP ir VLP poveikį keraminių šukių mineraloginei sudėčiai, estetinei gaminių kokybei ir atsižvelgiant į sunkiųjų metalų iš keraminių šukių išsiplovimo tyrimus, siekiant užtikrinti saugų lakiųjų pelenų naudojimą statybinės keramikos dirbiniuose, toliau buvo tiriamos FA 2,5; FAW 2,5; FAW 5,0; FAW 7,5 keraminės šukės.

Nustatyta, kad LP ir VLP teigiamai veikia keraminių šukių susitraukimą po džiovinimo ir degimo (3.25 pav.). CS keraminės šukės susitraukimas po džiovinimo siekia 9,1 %, po degimo 1000 °C temperatūroje, išlaikant aukščiausioje degimo temperatūroje 1 val., – 11,2 %. Įdedant į formavimo mases 2,5 % LP ar VLP kiekį, susitraukimas po džiovinimo sumažėja iki 8,3 %. Didinant VLP formavimo masėse kiekį nuo 5,0 % iki 7,5 %, susitraukimas po džiovinimo sumažėja atitinkamai iki 7,0 % ir 6,4 %. Susitraukimas po džiovinimo mažėja todėl, kad lakiųjų pelenų dalelės suformuotame bandinyje sudaro dalelių karkasą, dėl kurio plastiškosios džiovinamo molio dalelės negali intensyviau artėti viena prie kitos. Lakiųjų pelenų neplastiškosios dalelės stabilizuoja džiovinimo procesą, nepaisant didėjančio vandens poreikio formavimo metu (2.4 lentelė). Išdegant formavimo mases 1000 °C temperatūroje su skirtingais LP ar VLP kiekiais bandinių defektų, pavyzdžiui išsipūtimo ar įtrūkimų, pastebėta nebuvo. Degimo metu lakiųjų pelenų dalelių tarp formavimo masėje esančių plastiškųjų molio dalelių buvimas skatina atsirasti papildomų porų keraminėje šukėje. Molyje degimo metu atsiradęs skysiosios fazės kiekis nėra pakankamas, kad ta porų struktūra būtų pilnai užpildyta,

o molio dalelės galėtų labiau per skystosios fazės terpę priartėti viena prie kitos, nes tarp plastiškųjų molio dalelių ir skystosios fazės yra dar neplastiškųjų lakiųjų pelenų dalelių. Dėl to mažėja bandinių su LP ar VLP susitraukimas po degimo ir didėja bandinių atvirasis poringumas (3.25 pav., 3.26 pav.).

3.25 pav. Lakiųjų ir vandeniui apdorotų lakiųjų pelenų įtaka keraminių šukių susitraukimui, (→ pokytis (%) lyginant su CS kontroline šuke)

Fig. 3.25. Influence of fly ash and water-treated fly ash on clay bricks shrinkage, (→ change (%) compared to CS clay body)

Kontrolinės keraminės šukės be nagrinėjamo priedo (CS degta keraminė šukė) atvirasis poringumas siekia 18,0 %. 2,5 % LP keraminės šukės atvirąjį poringumą padidina iki 27,7 %, o 2,5 % VLP – tik iki 20,6 %. Įdėjus didžiausią 7,5 % VLP kiekį, keraminės šukės atvirasis poringumas padidėja iki 25,8 %. Atvirasis poringumas apibūdina degtų bandinių struktūrą, charakterizuoja tą porų ir kapiliarų potencialą, kuris lengvai užsipildo vandeniu, todėl tarp atvirojo poringumo ir vandens įmirkio yra stipri koreliacija.

Atlikus degtų bandinių vandens įmirkio tyrimus, buvo nustatyta, kad 2,5 % LP keraminės šukės vandens įmirkį padidina iki 15,3 %, o 2,5 % VLP – tik iki 11,7 %. Net įdėjus didžiausią 7,5 % VLP kiekį, keraminės šukės vandens įmirkis yra mažesnis, nei įdėjus 2,5 % LP kiekį, ir siekia 14,5 %.

Nagrinėjamų keraminių šukių atvirojo poringumo ir vandens įmirkio priklausomybė pateikta 3.27 paveiksle. Akivaizdu, kad regresijos tiesė tinka, nes nustatytų reikšmių priklausomybė yra tiesinė, nors duomenyse yra išskirtinių reikšmių.

Tačiau jie praktiškai nekeičia regresijos tiesės lygties koeficientų įverčių. Todėl matoma, kad nagrinėjamų bandinių atvirasis poringumas (W_a) priklauso nuo jų įmirksio (W) pagal pateiktą tiesinę regresijos lygtį:

$$W_a = 3,37 + 1,54 W, \% \quad (3.1)$$

Gautos lygties koreliacijos koeficientas $R = 0,985$, determinacijos koeficientas $R^2 = 0,971$, standartinis nuokrypis $s_e = 0,579$ %.

3.26 pav. Lakiųjų ir vandeniui apdorotų lakiųjų pelenų įtaka keraminių šukių atvirajam poringumui (W_a) ir vandens įmirksiui (W), (→ pokytis (%)) lyginant su CS kontroline šuke)

Fig. 3.26. Influence of fly ash and water-treated fly ash on open porosity (W_a) and water absorption (W) of clay bricks, (→ change (%)) compared to CS clay body)

LP ir VLP mažina keraminių šukių tankį ir didina bendrąjį poringumą (3.28 pav.). LP keraminės šukės tankį sumažina 6,25 % iki $1,8 \text{ g/cm}^3$, o bendrąjį poringumą padidina iki 31,2 %, palyginus su CS keramine šuke. Geriausi rezultatai gauti įdėjus į sistemas 2,5 % VLP kiekį. FAW 2,5 keraminės šukės tankis sumažėjo 4,1 % ir siekia $1,84 \text{ g/cm}^3$, o bendrasis poringumas padidėjo iki 27,3 %. Toliau didinant formavimo masėse VLP kiekį, tankis mažėja, o bendrojo poringumo vertės didėja. FA 2,5 ir FAW 2,5, FAW 5 ir FAW 7,5 poringumų (atvirojo ir bendrojo) verčių padidėjimui daro įtaką struktūroje susiformavusios papildomos atsistiekinės poringos ertmės, kurių atsiradimą lemia lakiųjų pelenų dalelių struktūra ir sudėtis, daugiausia kalcio sulfato junginiai (3.16 pav.).

3.27 pav. Keraminių šukių su lakiaisiais ir vandenių apdorotais lakiaisiais pelenais atvirojo poringumo (W_a) ir vandens įmirkio (W) priklausomybė
Fig. 3.27. Dependence of open porosity (W_a) and water absorption (W) of clay bricks with fly ash and water-treated fly ash

3.28 pav. Lakiųjų ir vandenių apdorotų lakiųjų pelenų įtaka keraminių šukių tankiui (ρ) ir bendrajam poringumui (W_b), ($\rightarrow$ pokytis (%)) lyginant su CS kontroline šuke)
Fig. 3.28. Influence of fly ash and water-treated fly ash on clay bricks density (ρ) and total porosity (W_b), ($\rightarrow$ change (%) compared to CS clay body)

Sąlyginis porų ir kapiliarų sienelės storis nusako svarbią nagrinėjamo kūno struktūros ypatybę, kuri priklauso nuo degtų bandinių tankio ir poringumo. Nustatyta, kad įdedant į statybinės keramikos gaminius LP ir VLP ir mažėjant keraminės šukės tankiui bei didėjant bendrajam poringumui, sąlyginis porų ir kapiliarų sienelės storis mažėja (3.29 pav.). Nagrinėjamų bandinių sąlyginis porų ir kapiliarų sienelių storis (D) priklauso nuo jų bendrojo poringumo (W_b) pagal pateiktą tiesinę regresijos lygtį:

$$D = 6,354 - 0,134 W_b. \quad (3.2)$$

Gautos lygties koreliacijos koeficientas $R = 0,989$, determinacijos koeficientas $R^2 = 0,978$, standartinis nuokrypis $s_e = 0,065 \%$.

3.29 pav. Keraminių šukių su lakiaisiais ir vandeniu apdorotais lakiaisiais pelenais sąlyginių porų ir kapiliarų sienelių storio (D) ir bendrojo poringumo (W_b) priklausomybė

Fig. 3.29. Clay bricks with fly ash and water-treated fly ash relative thickness of pore and capillary walls (D) and total porosity (W_b)

3.30 pav. Lakiųjų ir vandeniu apdorotų lakiųjų pelenų įtaka keraminių šukių gniuždymo stipriui (R_{gn}), ($\rightarrow$ pokytis (%) lyginant su CS kontroline šuke)

Fig. 3.30. Effect of fly ash and water-treated fly ash on compressive strength (R_{gn}) of clay bricks, ($\rightarrow$ change compared (%) to CS clay body)

CS keraminės šukės gniuždymo stipris siekia 35 MPa. LP ir VLP mažina degtų bandinių gniuždymo stiprį (3.30 pav.). 2,5 % LP keraminės šukės gniuždymo stiprį sumažina iki 27 MPa, o 2,5 % VLP – iki 30 MPa. Didžiausias 7,5 % VLP kiekis keraminės šukės gniuždymo stiprį sumažina iki 24 MPa.

3.2.6. Lakiųjų pelenų įtaka keraminių šukių mikrostruktūrai

Keraminių šukių su LP ir VLP tankio, gniuždymo stiprio, susitraukimo mažėjimą, vandens įmirkio ir poringumų padidėjimą lemia pasikeitusi bandinių struktūra, kuriai įtaką daro pokytis mikrostruktūros lygmeniu. Naudojami priedai daro įtaką mineralų formavimosi procesams degimo metu, keičia mineraloginę sudėtį (3.12–3.15 pav.), o tai lemia bandinio mikrostruktūrą. Toliau atlikti tyrimai tai patvirtina.

CS mikrostruktūros tyrimai pateikti 3.31 pav., a. Kaip matoma, CS degtos keraminės šukės struktūra yra gana tanki, joje vyrauja nedidelis kiekis porų. Poros yra ovalios, jos tolygiai išsidėsčiusios po visą keraminę šukę ir yra didesnės nei 1,5–2 μm . Koroch et al. (1998) nurodo, kad tik mažesnės nei 1,0–1,5 μm poros neigiamai veikia keraminių gaminių atsparumą šalčiui, nes jos negali atlaikyti užšalusio vandens slėgio, dėl to keraminėje šukėje greičiau vyksta destrukcijos procesai.

Defektnių vietų arba įtrūkių degtų bandinių mikrostruktūroje nepastebėta, o tai reiškia, jog technologiniai degimo parametrai parinkti tinkamai, degimo metu susiformavęs skystosios fazės kiekis yra pakankamas, kad visa keraminės šukės matrica būtų užpildyta tolygiai.

Įdedant į formavimo mases LP, VLP ir išdegant 1000 °C temperatūroje, bandinių mikrostruktūra keičiasi (3.31 pav., b–e). FA 2,5 degtų keraminių bandinių mikrostruktūroje vyrauja pailgos, mažesnės nei 1 μm formos poros, pasiskirsčiusios po visą matricą. Porų kraštai labai nelygūs. Taip pat pastebimos labai smulkios ($\leq 0,5 \mu\text{m}$) poros (3.31 pav., b). FAW 2,5 bandinių struktūroje porų akivaizdžiai yra mažiau nei FA 2,5 struktūroje, o skystosios fazės kiekis didesnis. Poros nedidelės, apvalesnės, didesnės nei 1 μm , matricos paviršius tankesnis (3.31 pav., c). Tačiau akivaizdu, jog susidariusios skystosios fazės kiekio nepakanka tam, kad būtų užpildyta dauguma porų. Matoma šiek tiek netolygi bandinių paviršiaus morfologija. Atlikus FAW 5 sistemos mikrostruktūros tyrimus, matoma gana tanki matrica, tačiau joje vyrauja pailgos tolygiai išsidėsčiusios poros, taip pat atsiranda ir pakankamai didelių 1,0–1,5 μm apvalių porų (3.31 pav., d). FAW 7,5 mikrostruktūroje matoma, kad matrica tampa mažiau tanki, vyrauja didelės netaisyklingos formos poros, kurios yra atvirosios ir pereina į pailgos formos (1,0–2,0 μm) poras (3.31 pav., e). Žinoma (Sveda, 2001; Koroch et al., 1998; Cimmers et al., 2005), kad 1,0–1,5 μm poros neigiamai veikia keraminių gaminių ilgaamžiškumą.

3.31 pav. Keraminių šukių mikrostruktūra: a) CS; b) FA 2,5; c) FAW 2,5; d) FAW 5,0; e) FAW 7,5

Fig. 3.31. The microstructure of clay bricks: a) CS; b) FA 2.5; c) FAW 2.5; d) FAW 5.0; e) FAW 7.5

Įvairių sulfatų, chloridų ir didelis CaO kiekis, esantis nagrinėjamuose prieduose, veikė keraminių šukių mikrostruktūrą, įdedant didesnę LP ar VLP kiekį. Keraminės šukės (susidarant sulfatams, garuojant chloridams, skylančioms CaCO_3 ~750 °C) struktūra pasidaro porėtesnė. Tą patvirtina ir Cao et al. (2017) atlikti moksliniai darbai, kai lengvųjų užpildų gamyboje buvo naudojami pelenai, turintys didelį CaO kiekį. Įrodyta, kad didesnis pelenų kiekis lemia poringesnę gaminių struktūrą. Kiti autoriai (Eliche-Quesada et al., 2017) taip pat patvirtina, kad lakieji pelenai veikia keraminę šukę kaip papildomų porų formavimosi priedas. Chen et al. (2012) pabrėžia, kad 950 °C temperatūroje chloridų pašalinimo (garavimo) metu lakieji pelenai netenka apie 10 % savo svorio, o pakeliant temperatūrą iki 1050 °C, pelenai netenka net 23 % savo svorio.

Pabrėžtina, kad, esant didesniai degtame bandinyje susiformavusios skystosios fazės kiekiui, difuziniai procesai jame vyksta lengviau. Gauti mikrostruktūros tyrimai koreliuoja su šių keraminių šukių gautais fizikinių ir mechaninių savybių rezultatais bei poringumo rodikliais.

CS sistemoje galima lengvai identifikuoti (EDS tyrimai) kvarco (1), hematito (2), diopsido (3) mineralus (3.32 pav.). Tai yra tie mineralai, kurie dažniausiai susidaro deginant tradicinę keraminę šukę. Diopsidas susidaro kalcio ir magnio mišiniams reaguojant su SiO_2 ir Al_2O_3 . Atlikti diopsido dalelės EDS tyrimai (3.32 pav., b) patvirtino, kad dalelę sudaro O – 52,51 %; Mg – 18,46 %; Si – 11,41 %; Ca – 9,13 %, kt. – 8,49 %. Hematito dalelę (3.32 pav., a ir c) sudaro Fe – 62,33 %; O – 30,61 %, kt. – 7,06 %.

Verta atkreipti dėmesį, kad tarp kvarco grūdelių ir amorfinės/skystosios fazės nėra įtrūkių (3.32 pav., a). Tai parodo, kad technologiniai degimo parametrai buvo parinkti tinkamai, o kvarco intervalo perėjimas $\beta \rightarrow \alpha$ laiko atžvilgiu yra pakankamas.

Įdedant LP ir VLP, mikrostruktūroje papildomai identifikuojami kalcio sulfato mineralai. Atlikti mikrostruktūros EDS tyrimai patvirtino atliktus keraminių šukių su LP ir VLP mineraloginius tyrimus ir parodė, kad struktūroje randama CaSO_4 mineralų (3.32 pav., d (4)).

Kalcio sulfato mineralai dažniausiai identifikuojami porose, tarp jų ir matricos nėra geros sąlyčio zonos, todėl šių mineralų atsiradimas didina bandinių poringumą (3.32 pav. d, e). Be to, kalcio sulfatai yra sunkiai suardomi net degant aukštų temperatūrų intervale. Kalcio sulfatas degant oksidacinėje aplinkoje gali skilti tik esant maždaug 1230 °C temperatūrai. Atlikti EDS kalcio sulfato dalelės tyrimai parodė, kad dalelę sudaro O – 54,68 %, Ca – 24,86 %, S – 12,13 % ir kt. 8,33 % (3.32 pav., e). Taip pat CaSO_4 mineralas turi gana didelį tūrį, kuris destruktškai veikia keraminės šukės porų (jis dažniausiai formuojasi užpildydamas poras) sienelės, o tai lemia išdegto bandinio poringumą bei stiprumines savybes.

3.32 pav. Keraminių šukių mikrostruktūra ir mineralų identifikavimas: a) ir b) – CS; c) ir d) – FA 2,5; e) FAW 2,5. Identifikuoti mineralai: 1 – kvarcas (SiO_2); 2 – hematitas (Fe_2O_3); 3 – diopsidas ($\text{MgCaSi}_2\text{O}_6$); 4 – kalcio sulfatas (CaSO_4)

Fig. 3.32. The microstructure of clay bricks and identification of minerals: a) and b) – CS; c) and d) – FA 2.5; e) FAW 2.5. Identified minerals: 1 – quartz (SiO_2); 2 – hematite (Fe_2O_3); 3 – diopside ($\text{MgCaSi}_2\text{O}_6$); 4 – calcium sulfate (CaSO_4)

3.2.7. Keraminių šukių su lakiaisiais pelenais ilgaamžiškumo tyrimai

Degti molio gaminiai, eksploatacijos metu Lietuvos ar kitų šiaurinių šalių sąlygomis cikliška šaldomi bei atšildomi, yra veikiami užšaldymo ir atitirpinimo metu susidarančių apkrovų. Apkrovos dydis priklauso nuo formavimo, džiovavimo ir degimo metu susiformavusios struktūros, o medžiagos suirimą nulemia porų struktūra bei užpildymo vandeniu laipsnis. Prieš tai atlikti nagrinėjamų keraminių šukių tyrimai parodė, kad LP ar VLP keičia bandinių struktūrą (3.31 ir 3.32 pav.), didina atvirąjį ir bendrąjį poringumą bei vandens įmirkį (3.26 ir 3.28 pav.).

Atliekant tyrimus visų pirma buvo įvertintas degtų bandinių porų ir kapiliarų įsotinimo koeficientas (K_{is}), kuris netiesioginiu būdu įvertina bandinių atsparumą šalčiui. Nustatyta, kad CS keraminių šukių K_{is} siekia 0,73. 2,5 % LP kiekis keraminių šukių K_{is} padidina iki 0,82, 2,5 % VLP iki – 0,76, o 7,5 % VLP iki – 0,81. Kaip matoma iš pateiktų duomenų, įdedant LP ar VLP, bandinių K_{is} didėja, todėl jau dabar pagal atliktus preliminarinius skaičiavimus galima būtų prognozuoti, kad statybinės keramikos dirbinių gamyboje naudojant komunalinių deginimo atliekų LP ir VLP, jų atsparumas šalčiui mažės. Kuo K_{is} vertės didesnės, tuo turėtų būti mažiau rezervinių porų, t. y. porų, neužpildytų vandeniu, kurios leidžia įvertinti išsiplėtimo rezervą vandeniui virstant ledu.

Keraminė šukė su LP ir VLP yra sudėtinga heterogeninė medžiaga, kurią sudaro kvarcas, hematitas, anortitas, kalcio sulfatas, Ca ir Mg/Fe/Al – silikatai, amorfinės/stiklinės fazės ir gana daug porų. Keraminių šukių mineraloginės sudėties ir mikrostruktūros pasikeitimai (3.12–3.15, 3.16, 3.31 ir 3.32 pav.) daro įtaką keraminių šukių elgesiui šaldymo ir atšildymo sąlygomis.

Keraminių šukių ilgaamžiškumo bandymai, vertinant tūriniu ir vienpusiu šaldymo-atšildymo būdais, pateikti 3.6 ir 3.7 lentelėse. CS keraminė šukė tūrinio šaldymo-atšildymo būdu be pastebimų suirimo požymių atlaikė 350 ciklą, o vienpusiu šaldymo-atšildymo būdu – 550 ciklą, verta pabrėžti, kad toliau bandiniai bandomi nebuvo.

FA 2,5 ir FAW 5 keraminės šukės tūriniu šaldymo-atšildymo metodu atlaikė 75 ciklus, o FAW 2,5 – 100 ciklą (pažaidos tipas pagal standartą 0). Po 90 ciklo skilo (suirčių tipas pagal standartą 2, 3, 4, 7) FA 2,5 bandinys (3.33 pav., b), o FAW 2,5 bandinys skilo po 120 ciklą (3.33 pav., c).

Vienpusiu šaldymo-atšildymo būdu FA 2,5 ir FAW 5,0 bandiniai be pastebimų suirimo požymių atlaikė 100 ciklą, FAW 2,5 – 150 ciklą. Suirimo požymiai (suirčių tipas pagal standartą 6, 8) ant FA 2,5 bandinių pastebėti po 115 ciklą, o FAW 2,5 po 165 ciklą. FA 2,5 bandiniai skilo po 125 ciklą (3.34 pav., b), o FAW 2,5 po 190 ciklą (3.34 pav., c).

3.6 lentelė. Keraminių šukių su lakiaisiais ir vandenių apdorotais lakiaisiais pelenais atsparumo šalčiui (tūrinio) tyrimo rezultatai

Table 3.6. Clay bricks with fly ash and water-treated fly ash frost resistance (all-side) test results

Keraminė šukė	Ciklai										
	25	35	50	75	80	90	100	105	110	120	350
CS	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
FA 2,5	a	a	a	a	ap	s					
FAW 2,5	a	a	a	a	a	a	a	a	ap	s	
FAW 5,0	a	a	a	a	a	ap	ap	s			
FAW 7,5	a	a	a	a	s						

Pastaba: a – atlaikė n ciklų be pastebimų suirimo požymių (suirčių tipas 0), ap – atsirado pažaidos (įtrūkis $\leq 0,2$ mm; įtrūkis $> 0,2$ mm; sluoksninis, žvyninis lupimasis; lūžis; duobutė) (suirčių tipas 1, 2, 3, 4, 5, 6); s – sluoksniavimasis, lūžis (suirčių tipas 7, 8).

3.7 lentelė. Keraminių šukių su lakiaisiais ir vandenių apdorotais lakiaisiais pelenais atsparumo šalčiui (vienpusio) tyrimo rezultatai

Table 3.7. Clay bricks with fly ash and water-treated fly ash frost resistance (one-side) test results

Keraminė šukė	Ciklai							
	50	100	115	125	150	165	190	550
CS	a	a	a	a	a	a	a	a
FA 2,5	a	a	ap	s				
FAW 2,5	a	a	a	a	a	ap	s	
FAW 5,0	a	a	a	ap	s			
FAW 7,5	a	ap	s					

Pastaba: a – atlaikė n ciklų be pastebimų suirimo požymių (suirčių tipas 0), ap – atsirado pažaidos (įtrūkis $\leq 0,2$ mm; įtrūkis $> 0,2$ mm; sluoksninis, žvyninis lupimasis; lūžis; duobutė) (suirčių tipas 1, 2, 3, 4, 5, 6); s – sluoksniavimasis, lūžis (suirčių tipas 7, 8)

Įvertinus gautus tyrimų rezultatus nustatyta, kad įdėjus LP ar didėjant VLP kiekiui, keraminių šukių ilgaamžiškumas, vertinant pagal atsparumą šalčiui, mažėja. Didėjant LP ir VLP kiekiui, keraminėje šukėje didėja ir kalcio junginių kiekis joje. Tokių junginių atsiradimas, kaip minėta, padidina gaminių poringumą bei vandens įmirkį (3.26, 3.28 pav.). Didėjantis poringumas ir vandens įmirkis daro

neigiamą įtaką gaminių atsparumui šalčiui, nustatytam tiek vienpusio, tiek tūrinio šaldymo ir atšildymo būdais. Kalcio junginių neigiamą įtaką šalčio atsparumui patvirtina ir kitų autorių atlikti moksliniai darbai (Sanchez de Rojas et al., 2011).

Atlikus ilgaamžiškumo tyrimus galima konstatuoti, kad nagrinėjami keraminiai bandiniai CS, FA 2,5, FAW 2,5 ir FAW 5, kurių atsparumas šalčiui buvo nustatytas vienpusio šaldymo-atšildymo būdu, atliekant 100 ciklų bandymą, atsparumo šalčiui klasė – F2 (vienpusis – 100 ciklų). Remiantis gautais rezultatais galima teigti, kad tokie bandiniai gali būti naudojami stipriai ardančioje aplinkoje. FAW 7,5 bandinių atsparumo šalčiui klasė – F1 (vienpusis – 75 ciklų). FAW 7,5 gali būti naudojami vidutiniškai ardančioje aplinkoje.

3.33 pav. Keraminiai bandiniai po atsparumo šalčiui tūrinio šaldymo-atšildymo būdu:

a) CS bandinys po 350 ciklų; b) FA 2,5 bandinys po 90 ciklų;

c) FAW 2,5 bandinys po 120 ciklų

Fig. 3.33. Clay samples test subjects after frost resistance (all-side) test done by freezing and unfreezing: a) CS after 350 cycles; b) FA 2.5 after 90 cycles;

c) FAW 2.5 after 120 cycles

Apibendrinant galima teigti, kad keraminių bandinių CS, FA 2,5, FAW 2,5, FAW 5, ištirtų vienpusio šaldymo-atšildymo būdu, pagal gautus rezultatus ir dabar galiojančius normatyvinius dokumentus atsparumo šalčiui klasė yra F2 (100 ciklų) ir tokie gaminiai gali būti naudojami stipriai ardančioje aplinkoje. Tačiau, palyginus šių bandinių fizikinius ir mechaninius parametrus (3.25, 3.26, 3.28 ir 3.30 pav.) bei mikrostruktūrą (3.31 pav.), matoma, kad tarp parametrų bei mikrostruktūros yra gana didelių skirtumų. Todėl, atsižvelgiant į ištirtą bandinių mikrostruktūrą ir gautas savybes (poringumą, tankį, gniuždymo stiprį ir pan.), labai abejotina, kad FA 2,5, FAW 2,5, FAW 5 gali būti naudojami stipriai ardančioje aplinkoje.

Taip pat verta paminėti, kad daugelio mokslininkų nuomone (de Almeida, 2014; Kizinievič, 2008; Smith et al., 2016), toks ciklų skaičius, atliekant vienpusio atsparumo šalčiui tyrimus, yra gerokai per mažas, kad gaminius galima būtų

priskirti F2 klasei. Atlikti šių mokslininkų lyginamieji tyrimai parodė, kad vienusio šaldymo-atšildymo metodu ištirti gaminiai turėtų atlaikyti be pastebimų suirimo požymių daug didesnę ciklų skaičių (pvz., 300 ciklų), kad juos būtų galima naudoti stipriai ardančioje aplinkoje.

a)

b)

c)

3.34 pav. Keraminiai bandiniai po atsparumo šalčiui vienusio šaldymo-atšildymo būdu:

a) CS bandinys po 550 ciklų; b) FA 2,5 bandinys po 125 ciklų;

c) FAW 2,5 bandinys po 190 ciklų

Fig. 3.34. Clay samples test subjects after frost resistance (one-sided) test done by freezing and unfreezing: a) CS after 550 cycles; b) FA 2.5 after 125 cycles; c) FAW 2.5 after 190 cycles

3.3. Keraminių šukių su dugno pelenais tyrimai

3.3.1. Keraminių šukių su dugno pelenais mineraloginės sudėties tyrimai

Atlikti mineraloginės sudėties C, BA 5, BA 10, BA 15 keraminių šukių tyrimai parodė, kad visuose bandiniuose identifikuoti anortito ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$), kvarco (SiO_2), špinelio (MgAl_2O_4), hematito (Fe_2O_3), diopsido ($\text{MgCaSi}_2\text{O}_6$) mineralai. Minėti mineralai, t. y. standartiniai mineralai, susidarantys gamtinių aliumosilikatinių žaliavų degimo metu. C, BA 5 ir BA 15 keraminių šukių mineraloginės sudėties tyrimų rezultatai pateikti 3.35–3.37 pav.

Nustatytų mineralų intensyvumas skiriasi nedaug. Didesnis skirtumas pastebimas lyginant diopsido ir anortito (smailes persidengia) mineralų intensyvumą. Dugno pelenai, kaip ir lakieji pelenai, nors ir daug mažiau, bet vis dėlto užteršti sunkiųjų metalų jonais, kaip ir buvo minėta, galimai sunkiųjų metalų jonai įsiterpia į diopsidų mineralų gardelę.

3.35 pav. C keraminės šukės rentgenograma: Q – kvarcas; He – hematitas; Sp – špinelis; A – anortitas; Di – diopsidas)

Fig. 3.35. The X-ray diffraction pattern of C clay bricks: Q – quartz; He – hematite; Sp – spinel; A – anortite; Di – diopside

3.36 pav. BA5 keraminės šukės rentgenograma: Q – kvarcas; He – hematitas; Sp – špinelis; A – anortitas; Di – diopsidas)

Fig. 3.36. The X-ray diffraction pattern of BA5 clay bricks: Q – quartz; He – hematite; Sp – spinel; A – anortite; Di – diopside

3.37 pav. BA15 keraminės šukės rentgenograma: Q – kvarcas; He – hematitas; Sp – špinelis; A – anortitas; Di – diopsidas)

Fig. 3.37. The X-ray diffraction pattern of BA15 clay bricks: Q – quartz; He – hematite; Sp – spinel; A – anortite; Di – diopside

3.3.2. Keraminių šukių su dugno pelenais termografiniai tyrimai

Molio diferencinės terminės analizės tyrimai pateikti 2.4 paveiksle (žr. 2.1 poskyrį).

Palyginus C keraminės šukės ir keraminių šukių su DP termografinius tyrimus, didelių skirtumų nepastebėta. Pirmas endoterminis efektas bandinių su DP vyksta 92–102 °C temperatūrose, masės nuostoliai siekia 1,7–1,8 %. Nagrinėjamos C keraminės šukės šio endoterminio efekto maksimumas pastebimas 94 °C temperatūroje, masės nuostoliai siekia 1,7 % (2.4 pav.). Šio efekto metu tiriami bandiniai netenka drėgmės, bandiniai susitraukia. Toliau stebimas BA 5, BA 10 ir BA 15 keraminių šukių egzoterminis efektas, kurio maksimumas pasiekiamas 328–331 °C temperatūroje, masės nuostoliai siekia 2,6–2,7 %. C keraminės šukės šis efektas yra žemesnėje ~320 °C temperatūroje, masės nuostoliai didesni ir siekia 3,2 %. Chemiškai sujungto vandens keraminių šukių su DP atskilimo maksimumas fiksuojamas 506–509 °C temperatūroje, masės nuostoliai sudaro 5,0 %. Kitas keraminių šukių su DP endoterminio efekto maksimumas fiksuojamas 744–764 °C temperatūroje, masės nuostoliai siekia 9,8–10,7 % (3.38–3.40 pav.). C bandinio endoterminis efektas įvyksta 735 °C temperatūroje, masės nuostoliai – 10 % (2.4 pav.).

Įvertinus gautus rezultatus, manoma, kad DP daro įtaką molyje esantiems magnio ir kalcio karbonatų skilimams (748–764 °C temperatūra), jis vyksta aukštesnėje temperatūroje, taip pat sumažėja reakcijos po smailėmis plotas. Tai lemia keraminės šukės kristalinės gardelės aukštesnėje temperatūroje susidarymą bei neigiamai veikia naujų termodinamiškai stabilių fazių (pvz., anortito) formavimąsi.

3.38 pav. BA5 keraminės šukės termograma

Fig. 3.38. Thermogram of BA5 clay bricks

Bandinių su DP egzoterminiai efektai, kai suyra hidrožėručio kristalo gardelė ir susidaro naujos išsikristalizavusios (špinelio, dioksido) fazės, vyksta 875–878 °C temperatūrose (3.38–3.40 pav.), panašiai kaip ir kontrolinės keraminės šukės (2.4 pav.).

3.39 pav. BA10 keraminės šukės termograma

Fig. 3.39. Thermogram of BA10 clay bricks

3.40 pav. BA15 keraminės šukiės termograma

Fig. 3.40. Thermogram of BA15 clay bricks

3.3.3. Sunkiųjų metalų, chloridų ir sulfatų išsiplovimo iš keraminių šukių su dugno pelenais ir radioaktyvumo tyrimai

Atlikti tyrimai parodė, kad DP randamų sunkiųjų metalų, chloridų ir sulfatų kiekiai nėra dideli ir neviršija LR AM įsakyme D1-805 pateiktų verčių, todėl pagal galiojantį normatyvinį dokumentą (LR AM įsakymas D1-805) komunalinių deginimo atliekų šlakas ir pelenai gali būti naudojamas civilinėje ir statybos inžinerijoje (žr. 1.1 lentelę). Atkreiptinas dėmesys, nors ir nustatyta, kad DP gali būti naudojami įvairių statybinių medžiagų gamyboje (LR AM įsakymas D1-805, 1.2 lentelė), tačiau buvo atlikti ir nagrinėjamų keraminių šukių su DP sunkiųjų metalų, sulfatų, chloridų išsiplovimo tyrimai.

Atlikti sunkiųjų metalų išsiplovimo iš keraminių šukių su DP tyrimai (3.41–3.42 pav.) parodė, kad didėjant keraminėje šukėje DP kiekiui, sunkiųjų metalų, chloridų bei sulfatų išsiplovimo iš nagrinėjamų keraminių šukių koncentracijos didėja. Pavyzdžiui, įdedant 15 % DP į keraminę šukę ir išdegant ją 1000 °C temperatūroje, Zn išsiplovimo iš keraminės šukės koncentracija padidėjo 2,3 karto lyginant su kontroline keramine šuke, net 160 kartų padidėjo Cu, 10 kartų – Pb ir 2,6 karto – Cr išsiplovimo koncentracijos. Taip pat 2 kartus padidėjo sulfatų ir 3,3 karto chloridų išsiplovimo koncentracijos. Tačiau verta pabrėžti, kad Cu, Cd, Cr, Pb, Zn, Ni, chloridų bei sulfatų išsiplovimo vertės neviršija galiojančių normatyvinių dokumentų inertinių atliekų išsiplovimo ribinių verčių pagal 2003/33/EC reikalavimą (3.41–3.42 pav.). Įrodyta ir patvirtinta, kad komunalinių atliekų dugno pelenai gali būti saugiai naudojami keraminių dirbinių gamyboje nesukeliant pavojaus aplinkai ar žmogaus sveikatai.

a)

b)

3.41 pav. Keraminių šukių su dugno pelenais Zn, Cu, Cd, Pb sunkiųjų metalų išsiplovimo rezultatai: a) Zn, Cu išsiplovimo koncentracijos; b) Cd, Pb išsiplovimo koncentracijos (*pažymėtos ribinės koncentracijos pagal 2003/33/EC)

Fig. 3.41. Results leaching of Zn, Cu, Cd, Pb heavy metals from clay bricks with bottom ash: a) Zn, Cu leaching concentrations; b) Cd, Pb leaching concentrations (*marked concentration limits according to 2003/33/EC)

Keraminių šukių su dugno pelenais pH ir savitasis elektrinis laidumas yra didesni nei keraminių šukių be dugno pelenų. Dugno pelenuose esantys chloridų ir sulfatų kiekiai daro įtaką nagrinėjamų parametru padidėjimui (3.8 lentelė). Keraminių šukių pH ir Sel pokytį lemia dugno pelenų keraminėje šukėje kiekis. Kuo didesnė DP procentinė dalis yra keraminėje šukėje, tuo didesnis įvairių sunkiųjų

metalų bei kalcio karbonatų kiekis patenka į keraminę šukę, todėl pH ir Sel vertės didėja. Nogales et al. (2011) teigia, kad dugno pelenų šarmingumą daugiausia lemia jo karbonatų, bikarbonatų ir hidroksidų, taip pat sunkiųjų metalų kiekis.

a)

b)

3.42 pav. Keraminių šukių su dugno pelenais Ni, Cr sunkiųjų metalų, chloridų bei sulfatų išsiplovimo rezultatai: a) Ni, Cr išsiplovimo koncentracijos; b) chloridų ir sulfatų išsiplovimo koncentracijos (*pažymėtos ribinės koncentracijos pagal 2003/33/EC)

Fig. 3.42. Results leaching of heavy metals, chlorides and sulphates from clay bricks with bottom ash: a) Zn, Cu leaching concentrations; b) Cd, Pb leaching concentrations; c) Ni, Cr leaching concentrations; d) chlorides and sulfates leaching concentrations (*marked concentration limits according to 2003/33/EC)

Vertinant nagrinėjamų priedų tinkamumą naudoti keraminių dirbinių gamyboje, taip pat buvo atlikti tyrimai radioaktyviųjų nuklidų keraminėse šukėse kiekiams nustatyti. Nustatyta, kad visuose bandiniuose randamų gamtinių radionuklidų K-40, Ra-226, Th-232 aktyvumas nekelia pavojaus žmonių sveikatai bei aplinkai (HN 85:2003, Nr.V–749), tai yra natūralus radiacinis fonas, kurį spinduliuoja radioaktyviosios uolienos.

3.8 lentelė. Keraminių šukių su dugno pelenais pH ir savitojo elektrinio laidumo parametrai

Table 3.8. pH and Sel parameters of clay bricks with bottom ash

pH ir Sel	Keraminės šukės (pH ir Sel reikšmės)			
	C	BA 5	BA 10	BA 15
pH	6,93	8,33	8,50	8,62
Sel, $\mu\text{S}/\text{cm}$	120	150	233	288

3.3.4. Keraminių šukių su dugno pelenais mikrostruktūros tyrimai

Išdegta C keraminė šukė sudaryta iš tvirto fazių karkaso, kuriame tolygiai išsidėčiusios įvairaus dydžio poros (3.43 pav., a). Porų struktūra susidaro technologinio proceso (formavimo, džiovinimo bei degimo) metu, o ypač svarbų vaidmenį atlieka galutinio technologinio proceso – degimo stadija. Keraminio gaminio C struktūra, eksploatacinės savybės priklauso nuo porų dydžio bei formos ir tarpusavio išsidėstymo.

Atlikti nagrinėjamų bandinių mikrostruktūros tyrimai parodė, kad įdedant į formavimo masę 5 % DP ir išdegant ją, bandinių morfologija beveik nesikeičia lyginant su C bandiniais. Matoma tanki matrica, kurioje vyrauja nedidelis porų kiekis, skystosios fazės kiekis yra pakankamas bei tolygiai pasiskirsto po visą paviršių, defektinių vietų nepastebėta. Yra pailgų ir apvalių porų, kurių dydis svyruoja nuo 1 μm iki 3 μm (3.43 pav., a ir b). Nedidelis pasikeitimas struktūroje įvyksta įdedant 10 % DP. Struktūroje vyrauja šiek tiek didesnis porų kiekis, atsiranda paviršiaus nelygumų, matomas mažesnis skystosios fazės kiekis (3.43 pav., c). Ryškesnis skirtumas pastebimas įdėjus 15 % DP kiekį, atsiranda didelių, apvalių porų, skystosios fazės kiekio nepakanka, kad būtų užpildytos stambios 2–8 μm apvalios poros (3.43 pav., d). Bandinių struktūroje (3.43 pav., d, e) susiformavusių stambesnių porų, atsitiktinių poringų ertmių atsiradimą lemia DP esantys organiniai likučiai (3,2 %) bei kalcio junginiai ($\text{CaO} = 20,8\%$; 3.9 ir 3.10 pav.).

3.43 pav. Keraminių šukių su dugno pelenais mikrostruktūra: a) C; b) BA 5; c) BA 10; d) BA 15, e) BA 15 EDS tyrimo vieta

Fig. 3.43. Clay bricks with bottom ash microstructure: a) C; b) BA 5; c) BA 10; d) BA 15, e) BA 15 EDS place of research

Taip pat nustatyta, kad kai kuriose vietose tarp molio matricos ir DP dalelės sąlyčio zonoje gali būti silpnesnis ryšys (3.43 pav., e). Atlikti DP dalelės (3.43 pav., e) EDS tyrimai parodė, kad dalelę sudaro O – 45,78 %, Si – 21,45 %, Ca – 15,35 %, Al – 5,94 %, Fe – 4,74 %, Mg – 6,16 %, Ti – 0,58 %. Didelis kalcio

kiekis dalelėje leidžia daryti prielaidą, kad tai yra DP dalelė. Apibendrinant nagrinėjamų keraminių šukių mikrostruktūros tyrimų rezultatus galima teigti, kad mažusias 5 % DP kiekis neturi didelės įtakos keraminės šukės mikrostruktūrai, todėl galima prognozuoti, jog degtų C ir BA 5 bandinių savybės bus artimos. Įdėjus į formavimo masę 15 % DP kiekį ir išdegant ją, savybės gali prastėti dėl mažesnio amorfinės-stiklo fazės kiekio keraminiame kūne, atsiradusių didelių apvalių porų bei silpnescio ryšio sąlyčio zonoje tarp molio matricos ir DP dalelių. Po komunalinių atliekų deginimo susidarę dugno pelenai dėl turimų silicio junginių (47,6 %), organinių junginių (3,2 %) ir kalcio junginių (19,03 %) veikia keraminę šukę kaip liesinantis priedas ir lemia didesnių, stambesnių porų keraminėje šukėje susiformavimą.

3.3.5. Dugno pelenų įtaka keraminių šukių fizikinėms ir mechaninėms savybėms

Nustatyta, kad DP mažina keraminių šukių susitraukimą po džiovinimo ir degimo (3.44 pav.). C keraminės šukės susitraukimas po džiovinimo siekia 9,8 %, po degimo 1000 °C temperatūroje, išlaikant aukščiausioje degimo temperatūroje 1 val. – 12,7 %.

3.44 pav. Dugno pelenų įtaka keraminių šukių susitraukimams, (→ pokytis (%) lyginant su C kontroline šuke)

Fig. 3.44. Bottom ash influence on clay bricks shrinkage, (→ change (%) compared to C clay body)

Įdėjus į formavimo mases 5,0 % DP kiekį, susitraukimas po džiovinimo sumažėja iki 8,3 %. Didinant DP formavimo masėse kiekį nuo 5,0 % iki 15 %, susitraukimas po džiovinimo sumažėja atitinkamai iki 8,0 % ir 7,7 %. Mažiausias susitraukimas po degimo nustatytas įdėjus į formavimo mases 10–15 % DP kiekio, jis siekia apie 10 %. Susitraukimo mažėjimas po džiovinimo ir degimo įdėjus DP vyksta, nes dugno pelenai turi didelį SiO_2 kiekį ir veikia keraminę šukę kaip liesinantis priedas.

Nustatyta, kad 5 % DP nežymiai 8 % mažina keraminių bandinių tankį, tačiau šios keraminės šukės gniuždymo stipris išlieka aukštas, labai artimas kontrolinės keraminės šukės (C keraminė šukė) gniuždymo stiprio nustatytam rezultatui ir siekia 44 MPa. Įdėjus didesnę DP kiekį keraminių šukių tankis ir gniuždymo stipris mažėja. Keraminės šukės su 10 % DP kiekiu tankis siekia $1,77 \text{ g/cm}^3$, o gniuždymo stipris – 35 MPa. Reikia pabrėžti, kad įdėjus į formavimo masę 10 % smėlio ir išdegus ją 1000°C temperatūroje, gautos keraminės šukės tankis siekia $1,92 \text{ g/cm}^3$, o gniuždymo stipris – 35 MPa (3.45 pav.).

Tyrimais įrodyta, kad DP, turintys didelį SiO_2 kiekį, veikia keraminę šukę kaip liesinantis priedas, todėl gali būti naudojami vietoje smėlio keraminių dirbinių gamyboje.

3.45 pav. Dugno pelenų įtaka keraminių šukių tankiui (ρ) ir gniuždymo stipriui (R_{gn}), (→ pokytis (%) lyginant su C kontroline šuke)

Fig. 3.45. Effect of bottom ash on clay bricks density (ρ) and compressive strength (R_{gn}), (→ change (%) compared to C clay body)

Atlikti tyrimai parodė, kad DP didina keraminių šukių vandens įmirkį ir atvirąjį poringumą (3.46 pav.). Šios dvi savybės stipriai koreliuoja su keraminių dirbinių susiformavusios struktūros ypatumais (3.43 pav.). Mažiausias 5 % DP kiekis keraminių šukių vandens įmirkį, palyginus su C keramine šuke, padidina 4 %, o atvirąjį poringumą – 7 %.

Nagrinėjamos savybės įtakos turi porų dydis, forma ir tarpusavio pasiskirstymas, taip pat skystosios fazės kiekis, susiformavęs degimo metu. Skystosios fazės kiekis, kaip minėta, nėra pakankamas, kad būtų užpildyta didesnė dalis keraminės šukės, nes neplastiškos DP dalelės molio dalelėms neleido maksimaliai priartėti vienai arčiau kitos, dėl to tarp molio matricos ir DP dalelių sąlyčio zonoje susiformavo papildomos poros (3.43 pav., e). Visi šie reiškiniai didina degtų bandinių vandens įmirkį ir atvirąjį poringumą, bendrąjį poringumą, taip pat mažina sąlyginių porų ir kapiliarų sienelių storį (3.47 pav.). Sąlyginis porų ir kapiliarų sienelių storis, įdėjus į formavimo mases 5 % DP ir išdegant 1000 °C temperatūroje, sumažėjo 23 %, lyginant su kontroline C keramine šuke. Didžiausias 15 % DP kiekis keraminės šukės sąlyginį porų ir kapiliarų sienelių storį sumažina net 51 %, o bendrąjį poringumą padidina 15,4 %.

3.46 pav. Dugno pelenų įtaka keraminių šukių įmirkiui (W) ir atvirajam poringumui (W_a), (→ pokytis (%)) lyginant su C kontroline šuke)
Fig. 3.46. Effect of bottom ash on open porosity (W_a) and water absorption (W), (→ change (%) compared to C clay body)

3.47 pav. Dugno pelenų įtaka keraminių šukių bendrajam poringumui (W_b) bei sąlyginių porų ir kapiliarų sienelių storiui (D), ($\rightarrow$ pokytis (%)) lyginant su C kontroline šuke)

Fig. 3.47. Effect of bottom ash on total porosity (W_b) and relative thickness of pore and capillary walls (D), ($\rightarrow$ change (%)) compared to C clay body)

3.3.6. Keraminių šukių su dugno pelenais ilgaamžiškumas

Nagrinėjamų keraminių šukių su DP bendrasis poringumas siekia 27–35 %. Bendrojo poringumo didėjimas, sąlyginis porų ir kapiliarų sienelių storio mažėjimas (3.47 pav.), įdėjus didesnę DP kiekį, lemia didesnio kiekio stambesnių porų atsiradimą degtų bandinių struktūroje (3.43 pav.). Vanduo prisotinimo metu lengvai difunduoja į technologiniame procese bandiniuose susiformavusias poras ir kapiliarus. Užšaldant bandinį, vandens įsotintose porose dėl tūrio padidėjimo vandeniui virstant ledu, atsiranda slėgis (apkrovos). Didelio skersmens porose vanduo lengviau užšąla nei mažo skersmens porose. Ilgalaikės kintamosios apkrovos nėra vienodos. Jų dydis priklauso nuo bandinių struktūros, porų dydžio ir išsidėstymo. Daugkartines apkrovas gali atlaikyti tankios struktūros bandiniai, neturintys defektinių vietų ir koncentruotų didelių atvirųjų porų.

Keraminės šukės su 5–10 % DP kiekiu išbandytos vienpusio šaldymo ir atšildymo metodu atlaikė 140 šaldymo ir atšildymo ciklą be pastebimų pažaidų (3.10 lentelė). Tęsiant bandymus nustatyta, kad charakteringos vienpusio šaldymo ir atšildymo metodo pažaidos BA 5 keraminėje šukėje atsirado po 200 šaldymo ir atšildymo ciklų, keraminėje šukėje BA 10 atsirado po 150 ciklų (3.48 pav., d).

3.9 lentelė. Keraminių šukių su dugno pelenais atsparumo šalčiui (tūrinio) tyrimo rezultatai

Table 3.9. Clay bricks with bottom ash frost resistance (all-side) test results

Keraminė šukė	Ciklai											
	25	35	50	75	90	100	110–125	150	160–170	180	200	350
C	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
BA 5	a	a	a	a	a	a	ap	ap	s			
BA 10	a	a	a	a	a	ap	ap	s				
BA 15	a	a	a	ap	ap	s						

Pastaba: a – atlaikė n ciklų be pastebimų suirimo požymių (suirčių tipas 0), ap – atsirado pažaidos (įtrūkis $\leq 0,2$ mm; įtrūkis $> 0,2$ mm; sluoksninis, žvyninis lupimasis; lūžis; duobutė) (suirčių tipas 1, 2, 3, 4, 5, 6); s – sluoksniavimasis, lūžis (suirčių tipas 7, 8).

3.10 lentelė. Keraminių šukių su dugno pelenais atsparumo šalčiui (vienpusio) tyrimo rezultatai

Table 3.10. Clay bricks with bottom ash frost resistance (one-sided) test results

Keraminė šukė	Ciklai							
	50	100	140	150–180	200	210–230	230–250	550
C	a	a	a	a	a	a	a	a
BA 5	a	a	a	a	ap	ap	s	
BA 10	a	a	a	ap	s			
BA 15	a	a	ap	s	s			

Pastaba: a – atlaikė n ciklų be pastebimų suirimo požymių (suirčių tipas 0), ap – atsirado pažaidos (įtrūkis $\leq 0,2$ mm; įtrūkis $> 0,2$ mm; sluoksninis, žvyninis lupimasis; lūžis; duobutė) (suirčių tipas 1, 2, 3, 4, 5, 6); s – sluoksniavimasis, lūžis (suirčių tipas 7, 8).

BA 5 ir BA 10 bandiniai, išbandyti tūrinio šaldymo ir atšildymo metodu, be pastebimų charakteringų pažaidų atlaikė 100 ir atitinkamai 90 šaldymo ir atšildymo ciklų (3.9 lentelė). Po 125 šaldymo ir atšildymo ciklų BA 5 keraminėje šukėje prasideda bandinių destrukcijos procesai, bandiniuose atsirado vizualiai matomų įtrūkių, po 160 ciklų bandinys suiro. BA 10 pirmi destrukcijos požymiai pastebimi jau po 100 ciklų, toliau bandinius šaldant-atšildant įtrūkiai didėja, o po 150 ciklų bandinys skilo. BA 15 suskyla į gabalus jau po 100 šaldymo ir atšildymo

ciklų. Šaldant tūriniu būdu, vanduo migruoja į mažiau išotintus gilesnius bandinio sluoksnius, tačiau migruoja visomis bandinio šaldomomis plokštumomis, o paviršiniuose ploto sluoksniuose vanduo šąla daug greičiau nei vienpusio užšalimo atveju. Todėl porose judantis, užšalantis ir atšildomas vanduo dėl susidariusių daugkartinių apkrovų į porų sienelės daug greičiau ardo bandinius.

Gauti keraminių šukių su DP ilgaamžiškumo (atsparumo šalčiui) tyrimo rezultatai rodo, kad 15 % DP kiekis gerokai mažina bandinių atsparumą šalčiui, nustatius tiek tūriniu, tiek vienpusiu šaldymo-atšildymo metodais. BA 15 bandinių atsparumas šalčiui gerokai mažėja, nes struktūroje atsiranda didelių susisiekančių porų, kurios lengvai užsipildo vandeniu (3.43 pav.). Didesnėse porose vanduo greičiau užšąla, o atitirpinant ledą dėl padidėjusio vandens kiekio lengvai ir greitai išotina kitas gilesniuose sluoksniuose esančias poras ir kapiliarus. Todėl bandinio vandens įgertis po kiekvieno ciklo vis didėja. Mažėjant bandinių sąlyginiam porų ir kapiliarų sienelių storiui užšaldymo-atšildymo proceso metu susidarantis viršlėgis porose daug greičiau suardo porų sienelės, todėl keraminėje šukėje greičiau vyksta destrukcijos procesai.

Atlikus ilgaamžiškumo tyrimus nustatyta, kad visų bandinių, kurių atsparumas šalčiui buvo įvertintas vienpusio šaldymo-atšildymo būdu, atliekant 100 ciklų bandymą, atsparumo šalčiui klasė yra F2 (vienpusis – 100 ciklų). Tokie bandiniai gali būti naudojami stipriai ardančioje aplinkoje.

3.48 pav. C, BA 5, BA 10 keraminiai bandiniai po atsparumo šalčiui tyrimo tūriniu ir vienpusiu šaldymo-atšildymo būdu: a) C bandinys po 550 ciklų vienpusiu šaldymo-atšildymo būdu; b) BA 10 bandinys po 150 ciklų tūriniu šaldymo-atšildymo būdu; c) BA 5 bandinys po 170 ciklų tūriniu šaldymo-atšildymo būdu; d) BA 10 bandinys po 200 ciklų vienpusiu šaldymo-atšildymo būdu

Fig. 3.48. C, BA 5, BA 10 clay samples after frost resistance all-side and one-side methods: a) C test subjects after the 550 cycles one-sided freeze-thaw method; b) BA 10 sample after 150 cycles of volume freeze-thaw; c) BA 5 sample after 170 cycles of volume freeze-thaw; d) BA 10 sample after 200 cycles of one-sided freeze-thaw

3.4. Trečiojo skyriaus išvados

1. Atlikus eksperimentinius tyrimus nustatytas komunalinių deginimo atliekų lakiųjų ir vandenių apdorotų lakiųjų pelenų poveikis keraminių šukių mineraloginei sudėčiai. Įdedant į formavimo mases 2,5–7,5 % lakiųjų ir vandenių apdorotų lakiųjų pelenų kiekį ir išdegant jas 1000 °C temperatūroje, keraminėse šukėse, be standartinių mineralų (anortito, kvarco, hematito, diopsido, špinelio), papildomai susidaro kalcio sulfato mineralas; CaSO_4 mineralas, įdėjus didesnę nei 2,5 % lakiųjų pelenų kiekį, difunduoja į paviršių, sudarydami degtų bandinių paviršiuje purvinos geltonai baltos spalvos apnašas bei išsūdas, kurioms geltoną atspalvį suteikia lakiuosiuose pelenuose esančios vanadžio ir chromo druskos.
2. Lakieji ir vandenių apdoroti lakieji pelenai neigiamai veikia molyje esančių mineralų amorfizacijos ir karbonatų skilimo procesus, mažindami termodinamiškai stabilios anortito fazės susidarymą, o tai daro neigiamą įtaką keraminių šukių stipruminėms savybėms. Lakiuosiuose ir vandenių apdorotuose lakiuosiuose pelenuose esantys sunkieji metalai įsiterpia į špinelio ir diopsido mineralų struktūrą, taip sunkieji metalai imobilizuojami termodinamiškai stabiliose fazėse.
3. Įdedant į formavimo mases lakiuosius ir vandenių apdorotus lakiuosius pelenus ir išdegant jas 1000 °C temperatūroje, nustatyta, kad nagrinėjamų lakiųjų ir vandenių apdorotų lakiųjų pelenų cheminė sudėtis (chloridai, sulfatai, CaO) lemia kitokios keraminių šukių struktūros formavimąsi; susiformuojant kalcio sulfatui, garuojant chloridams, skylant CaCO_3 , struktūroje susiformuoja daugiau atvirų porų, taip pat tarp identifikuoto CaSO_4 mineralo ir molio matricos susiformuoja papildomų porų, o tai mažina keraminių šukių susitraukimą, tankį, gniuždymo stiprį, didina vandens įmirkį, poringumą, neigiamai veikia bandinių atsparumą šalčiui.
4. Nustatyta, kad 2,5 % lakiųjų pelenų ir 2,5–7,5 % vandenių apdorotų lakiųjų pelenų kiekis daro įtaką degtų 1000 °C temperatūroje, išlaikant aukščiausioje degimo temperatūroje 1 val., keraminių šukių fizikinėms ir mechaninėms savybėms bei ilgaamžiškumui:
 - 2,5 % lakiųjų pelenų kiekis 1,8 % sumažina keraminių šukių susitraukimą po degimo, 6,3 % sumažina tankį bei 22 % – gniuždymo stiprį, 5,9 % padidina vandens įmirkį ir 7,9 % – bendrąjį poringumą; bandiniai tūrinio šaldymo-atšildymo metodu atlaiko 75 ciklus, vienus šaldymo-atšildymo metodu atlaiko 100 ciklų;
 - 2,5–7,5 % vandenių apdorotų lakiųjų pelenų kiekiai 1,8–3,2 % sumažina keraminių gaminių susitraukimą po degimo, 4,1–7,8 % –

tankį, 14–31 % – gniuždymo stiprį, 2,3–5,1 % padidina vandens įmirkį ir 3,7–8,0 % – bendrąjį poringumą; bandiniai tūrinio šaldymo-atšildymo metodu atlaiko 75–100 ciklų, vienpusiu šaldymo-atšildymo metodu atlaiko 50–150 ciklų;

5. Atlikus sunkiųjų metalų, chloridų bei sulfatų iš keraminių šukių išsiplovimo tyrimus nustatyta, kad 2,5 % lakiųjų pelenų arba 2,5–7,5 % vandeniui apdorotų lakiųjų pelenų priedai gali būti saugiai naudojami keraminių dirbinių gamyboje, kadangi išsiplovimo vertės pagal 2003/33/EC, neviršija inertinių atliekų išsiplovimo ribinių verčių.
6. Remiantis atliktais keraminių šukių su 5,0–15 % komunalinių deginimo atliekų dugno pelenų kiekiais tyrimų rezultatais nustatyta, kad įdedant dugno pelenus keraminėje šukėje susidariusių anortito, kvarco, špinelio, hematito, diopsido mineralų intensyvumai skiriasi nedaug. Didinat >10 % dugno pelenų keraminėje šukėje kiekį, degtų bandinių mikrostruktūroje atsiranda stambesnių 2–8 μm porų, tarp keraminės šukės ir dugno pelenų dalelių sąlyčio zonoje pastebimas silpnesnis ryšys.
7. Eksperimentiniais tyrimais įrodyta, kad 5,0–15 % dugno pelenų kiekis daro įtaką keraminių šukių fizikinėms ir mechaninėms savybėms: 2,2–3,0 % sumažina susitraukimą po degimo, 7,5–15 % – tankį, 1,0–27 % – gniuždymo stiprį, 4,4–10,8 % padidina vandens įmirkį, 7–16 % – atvirąjį poringumą; bandiniai su 5–10 % dugno pelenų kiekiu tūrinio šaldymo-atšildymo metodu atlaiko 50–100 ciklų, vienpusiu šaldymo-atšildymo metodu atlaiko 100–150 ciklų.

Bendrosios išvados

1. Atlikti tyrimai parodė, kad po komunalinių atliekų deginimo susidarę lakieji pelenai ar vandeniu apdoroti lakieji pelenai daro įtaką keraminės šukės, pagamintos naudojant lengvai lydų molį, mineraloginei sudėčiai, struktūrai ir savybėms:
 - 1.1. Įdėjus į formavimo mases 2,5–7,5 % lakiųjų ar vandeniu apdorotų lakiųjų pelenų keraminėse šukėse susidaro kalcio sulfato mineralas. 5,0–7,5 % įdėtas į keraminę šukę lakiųjų pelenų kiekis lemia tai, kad minėtas mineralas difunduoja į bandinio paviršių, sudarydamas apnašas bei išsūdas, o tai blogina estetinę keraminių šukių kokybę.
 - 1.2. Lakiųjų ir vandeniu apdorotų lakiųjų pelenų cheminė sudėtis daro įtaką kitokios struktūros formavimuisi keraminėje šukėje. Susidarant kalcio sulfato mineralui, garuojant chloridams, sklyant CaCO_3 , struktūroje susiformuoja daugiau pailgų, stambesnių, atvirų porų, o tai 3,7–8,0 % padidina keraminių šukių bendrąjį poringumą, 14–31 % mažina stiprumines savybes, kas neigiamai veikia keraminių šukių ilgaamžiškumą.
 - 1.3. Nustatyta, kad 2,5 % lakiųjų pelenų 1,8 % sumažina keraminių šukių susitraukimą po degimo, 6,3 % sumažina tankį bei 22 % – gniuždymo stiprį, 5,9 % padidina vandens įmirkį ir 7,9 % – bendrąjį poringumą, lyginant su keramine šuke be lakiųjų pelenų. Bandiniai tūrinio šaldymo-

atšildymo metodu atlaiko 75 ciklus, vienpusiu šaldymo-atšildymo metodu – 100 ciklų.

- 1.4. Nustatyta, kad 2,5–7,5 % vandeniu apdorotų lakiųjų pelenų 1,8–3,2 % sumažina degtų keraminių gaminių susitraukimą po degimo, 4,1–7,8 % – tankį, 14–31 % – gniuždymo stiprį, 2,3–5,1 % padidina vandens įmirkį ir 3,7–8,0 % – bendrąjį poringumą, lyginant su keramine šuke be vandeniu apdorotų lakiųjų pelenų. Bandiniai tūrinio šaldymo-atšildymo metodu atlaiko 75–80 ciklų, vienpusiu šaldymo-atšildymo metodu – 50–150 ciklų.
2. Remiantis atliktais keraminių šukių su 5,0–15 % po komunalinių atliekų deginimo susidarančių dugno pelenų kiekiais tyrimų rezultatais nustatyta:
 - 2.1. Didinant dugno pelenų kiekį vyksta keraminių šukių struktūros pasikeitimai – didėja porų tūris, tarp keraminės matricos ir dugno pelenų dalelės sąlyčio zonoje nustatytas silpnesnis ryšys, skystosios fazės kiekis tampa nepakankamas poroms užpildyti, o tai lemia stambesnių porų atsiradimą bei 5,6–15,4 % bendrojo poringumo padidėjimą.
 - 2.2. Nustatyta, kad 5,0–15 % dugno pelenų priedas daro įtaką keraminių šukių fizikinėms ir mechaninėms savybėms: 2,2–3,0 % sumažina susitraukimą po degimo, 7,5–15 % – tankį, 1,0–27 % – gniuždymo stiprį, 4,4–10,8 % padidina vandens įmirkį, 7–16 % – atvirąjį poringumą, lyginant su keramine šuke be dugno pelenų priedo. Bandiniai tūrinio šaldymo-atšildymo metodu atlaiko 50–100 ciklų, vienpusiu šaldymo-atšildymo metodu – 100–150 ciklų.
3. Tyrimais įrodytas, ekologiniu požiūriu veiksmingas, pavojingųjų komunalinių deginimo atliekų lakiuosiuose ar vandeniu apdorotuose lakiuosiuose pelenuose bei dugno pelenuose esančių sunkiųjų metalų, chloridų ir sulfatų keraminėse šukėse imobilizavimas. Įdėjus į keramines šukes 2,5 % lakiųjų pelenų, 2,5–7,5 % vandeniu apdorotų lakiųjų pelenų ar 5–15 % dugno pelenų, Cu, Cd, Cr, Pb, Zn, Ni, sulfatų ir chloridų ribinės išsiplovimo vertės, pagal 2003/33/EC normatyvinį dokumentą, neviršija inertinių atliekų išsiplovimo ribinių verčių.

Rekomendacijos

1. Apibendrinant gautus tyrimo rezultatus, atsižvelgiant į galimai nepastovią lakiųjų pelenų cheminę sudėtį, siekiant visiškai minimizuoti pavojingųjų medžiagų (sunkiųjų metalų, chloridų bei sulfatų) išsiplovimo galimybes iš degtų gaminių, užtikrinant gaminių estetinę kokybę bei siekiant, kad keraminių šukių eksploatacinės savybės būtų artimos keraminėms šukėms, kuriose nebuvo naudojami lakieji pelenai, keraminių dirbinių gamyboje rekomenduojama utilizuoti iki 2,5 % lakiųjų pelenų arba iki 5,0 % vandeniui apdorotų lakiųjų pelenų. Gautos keraminės šukės pasižymėtų tokiomis eksploatacinėmis savybėmis: susitraukimas po degimo – iki 9,5 %, tankis ne mažesnis kaip $1,7 \text{ g/cm}^3$, gniuždymo stipris ne mažesnis kaip 25 MPa, vandens įmirkis ne didesnis kaip 15 %, bendrasis poringumas ne didesnis kaip 31 %, atsparumas šalčiui tūrinio šaldymo-atšildymo metodu – 75–80 ciklų, vienpusiu šaldymo-atšildymo metodu – 100–115 ciklų; verta pabrėžti, kad toks pavojingų lakiųjų pelenų arba vandeniui apdorotų lakiųjų pelenų kiekis gali būti saugiai utilizuojamas statybinėje keramikoje nekeliant pavojaus gamtai bei žmonių sveikatai net gaminio gyvavimo ciklo pabaigoje.
2. Remiantis tyrimo rezultatais nustatyta, kad dugno pelenai keraminių dirbinių pramonėje gali pakeisti natūralų liesinantį priedą (smėlį), todėl ke-

raminių dirbinių gamyboje rekomenduojama naudoti iki 10 % dugno pelenų. Gautos keraminės šukės pasižymėtų tokiomis eksploatacinėmis savybėmis: susitraukimas po degimo – iki 10,5 %, tankis ne mažesnis kaip $1,7 \text{ g/cm}^3$, gniuždymo stipris ne mažesnis kaip 35 MPa, vandens įmirkis ne didesnis kaip 14,5 %, bendrasis poringumas ne didesnis kaip 35 %, atsparumas šalčiui tūrinio šaldymo-atšildymo metodu – 90 ciklų, vienpusiu šaldymo-atšildymo metodu – 140 ciklų.

Literatūra ir šaltiniai

- An, J., Kim, J., Golestani, B., Tasneem, K. M., Muhit, B. A., & Nam, B. H. (2014). Evaluating the Use of Waste-to-Energy Bottom Ash as Road Construction Materials, Final Report, Contract No.: BDK78-977-20, 97 p. <https://rosap.nntl.bts.gov/view/dot/27252>
- Andrade, F. A., Al-Qurechi, H. A., & Hotza, D. (2011). Measuring the plasticity of clays: A review, *Applied Clay Science* 51(1-2): 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2010.10.028>
- Andreola, F., Barbieri, L., Hreglich, S., Lancellotti, I., Morselli, L., Passarini, F., & Vassura, I. (2008). Reuse of incinerator bottom and fly ashes to obtain glassy materials, *Journal of Hazardous Materials* 153: 1270–1274. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.09.103>
- Andreola, F., Barbieri, L., Lancellotti, I., & Pozzi, P. (2005). Recycling industrial waste in brick manufacture. Part 1, *Materiales de Construcción* 55: 5–16. <https://iris.unimore.it/handle/11380/310614#.XkaRIhS-Ul>
- Arickx, S., Van Gerven, T., & Vandecasteele, C. (2006). Accelerated carbonation for treatment of MSWI bottom ash, *Journal of Hazardous Materials* 137(1): 235–243. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.01.059>
- Arsenovic, M., Radojevic, Z., & Stankovic, S. (2012). Removal of toxic metals from industrial sludge by fixing in brick structure, *Construction and Building Materials* 37: 7–14. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.07.002>

Arsenovic, M., Radojevic, Z., Jakšić, Ž., & Pezo, L. (2015). Mathematical approach to application of industrial wastes in clay brick production. Part 1: Testing and analysis, *Ceramic International* 41(3): 4890–4898. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.12.051>

ASTM C326 - 09(2014). Standard Test Method for Drying and Firing Shrinkages of Ceramic Whiteware Clays, ASTM International

ASTM Standard D 4318:2005 Standard Test Methods for Liquid Limit Plastic Limit, and Plasticity Index of Soils, ASTM International.

Atterberg, A. (1911). Die Plastizität der Böden, *Internationale Mitteilungen der Bodenkunde* 1: 4–37.

Aubert, J. E., Husson, B., & Sarramone, A. (2007). Utilization of municipal solid waste incineration (MSWI) fly ash in blended cement: Part 2. Mechanical strength of mortars and environmental impact, *Journal of Hazardous Materials* 146(1-2): 12–19. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.11.044>

Aubert, J. E., Husson, B., & Sarramone, N. (2006). Utilization of municipal solid waste incineration (MSWI) fly ash in blended cement: Part 1: Processing and characterization of MSWI fly ash, *Journal of Hazardous Materials* 136(3): 624–631. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.12.041>

Baccoura, H., Medhioub, M., Jamoussi, F., Mhiri, T., & Daoud, A. (2008). Mineralogical evaluation and industrial applications of the Triassic clay deposits, Southern Tunisia. *Materials Characterization* 59(11): 1613–1622. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2008.02.008>

Baciocchi, R., Costa, G., Lategano, E., Marini, C., Poletini, A., Pomi, R., Postorino, P., & Rocca, S. (2010). Accelerated carbonation of different size fractions of bottom ash from RDF incineration, *Waste Management* 30(7): 1310–1317. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2009.11.027>

Bakker, E. J., Muchova, L., & Rem, P. C. (2007). Economic recovery of precious metals from MSWI bottom ash, in *1st International Conference on Environmental Management, Engineering, Planning and Economics (CEMEPE 2007)*: 1–5.

Belevi, H., & Moench, H. (2000). Factors determining the element behavior in municipal solid waste incinerators. 1. Field studies, *Environmental Science and Technology* 34(12): 2501–2506. <https://doi.org/10.1021/es991078m>

Belmonte, L. J., Ottosen, L. M., Kirkelund, G. M., Jensen, P. E., & Vestbo, A. P. (2018). Screening of heavy metal containing waste types for use as raw material in Arctic clay-based bricks, *Environmental Science and Pollution Research* 25(33): 32831–32843. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-8040-z>

Benson, C. H. & Trast, J. M. (1995). Hydraulic conductivity of thirteen compacted clays, *Clays Clay Minerals*, 43(6):669–681. <https://link.springer.com/article/10.1346/CCMN.1995.0430603>

- Bertolini, L., Carsana, M., Cassago, D., Quadrio Curzio, A., & Collepardi, M. (2004). MSWI Ashes as Mineral Additions in Concrete, *Cement and Concrete Research* 34(10): 1899–1906. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.02.001>
- Bethanis, S., Cheeseman, C. R., & Sollars, C. J. (2002). Properties and microstructure of sintered incinerator bottom ash, *Ceramic International* 28: 881–886. [https://doi.org/10.1016/S0272-8842\(02\)00068-8](https://doi.org/10.1016/S0272-8842(02)00068-8)
- Brocken, H. & Nijland, T. G. (2004). White efflorescence on brick masonry and concrete masonry blocks, with special emphasis on sulfate efflorescence on concrete blocks, *Construction and Building Materials* 18(5): 315–323. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2004.02.004>
- Cao, Y., Liu, R., Xu, Y., Ye, F., Xu, R., & Han, Y. (2019). Effect of SiO₂, Al₂O₃ and CaO on characteristics of lightweight aggregates produced from MSWI bottom ash sludge (MSWI-BAS). *Construction and Building Materials*: 205 (30): 368–376. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.01.104>
- Cation Exchange Capacity (CEC). (2007). Cornell University Cooperative Extension. Prieiga per internetą: <<http://nmsp.cals.cornell.edu/publications/factsheets/factsheet22.pdf>>
- Celary, P. & Sobik-Szołtysek, J. (2014). Vitrification as an alternative to landfilling of tannery sewage sludge, *Waste Management* 34: 2520–2527. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2014.08.022>
- Chao-Lung, H. & Trong-Phuoc, H. (2015). Investigation into the use of unground rice husk ash to produce eco-friendly construction bricks, *Construction and Building Materials* 93: 335–341. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.04.061>
- Cheeseman, C. R., Makinde, A., & Bethanis, S. (2005). Properties of lightweight aggregate produced by rapid sintering of incinerator bottom ash, *Resources, Conservation and Recycling* 43(2): 147–162. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2004.05.004>
- Cheeseman, C. R., Monteiro da Rocha, S., Sollars, C., Bethanis, S., & Boccaccini, A. R. (2003). Ceramic processing of incinerator bottom ash, *Waste Management* 23: 907–916. [https://doi.org/10.1016/S0956-053X\(03\)00039-4](https://doi.org/10.1016/S0956-053X(03)00039-4)
- Chen, W-Sh., Chang, F-Ch., Shen, Y-H., Tsai, M-Sh., & Ko, Ch-H. (2012). Removal of chloride from MSWI fly ash. *Journal of Hazardous Materials* 237–238, 116–120. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.08.010>
- Chen, X., Bi, Y., Zhang, H., & Wang, J. (2016). Chlorides Removal and Control through Water-washing Process on MSWI Fly Ash, *Procedia Environmental Sciences* 31, 560–566. <https://doi.org/10.1016/j.proenv.2016.02.086>
- Chimenos, J. M., Fernandez, A. I., Cervantes, A., Miralles, L., Fernandez, M. A., & Espiell, F. (2005). Optimizing the APC residue washing process to minimize the release of chloride and heavy metals, *Waste Management* 25, 686–693. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2004.12.014>

- Chimenos, J. M., Segarra, M., Fernández, M. A., & Espiell, F. (1999). Characterization of the bottom ash in municipal solid waste incinerator, *Journal of Hazardous Materials* 64(3): 211–222. [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(98\)00246-5](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(98)00246-5)
- Cimmers, A., Svinka, R., Svinka V., & Moertel, H. (2005). Pore structure of porous building ceramic materials from illite containing raw materials, *Ce. Ca.* 35: 9–13.
- Colangelo, F., Messina, F., & Cioffi, R. (2015). Recycling of MSWI fly ash by means of cementitious double step cold bonding palletisation: Technological assessment for the production of lightweight artificial aggregates, *Journal of Hazardous Materials* 299: 181–191. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.06.018>
- Cornelis, G., Van Gerven, T., & Vandecasteele, C. (2012). Antimony leaching from MSWI bottom ash: modelling of the effect of pH and carbonation, *Waste Management* 32(2): 278–286. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2011.09.018>
- Council decision of 19 December 2002 establishing criteria and procedures for the acceptance of waste at landfills pursuant to Article 16 of and Annex II to Directive 1999/31/EC (2003/33/EC)
- de Almeida J. V. (2015). Ceramics. In: Gonçalves M., Margarido F. (eds) *Materials for Construction and Civil Engineering*. Springer, Cham. 303–334. https://doi.org/10.1007/978-3-319-08236-3_7
- Del Valle-Zermenio, R., Formosa, J., Prieto, M., Nadal, R., Niubo, M., & Chimenos, J. M. (2014). Pilot-scale road subbase made with granular material formulated with MSWI bottom ash and stabilized APC fly ash: Environmental impact assessment, *Journal of Hazardous Materials* 266(15): 132–140. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.12.020>
- Deng, Y., Gong, B., Chao, Y., Dong, T., Yang, W., Hong, M., Shi, X., Wang, G., Jin, Y., & Chen, Z-G. (2018). Sustainable utilization of municipal solid waste incineration fly ash for ceramic bricks with eco-friendly biosafety, *Materials Today Sustainability* 1–2: 32–38. <https://doi.org/10.1016/j.mtsust.2018.11.002>
- Dijkstra, J. J., Van Zomeren, A., Meeussen, J. C. L., & Comans, R. N. (2006). Effect of accelerated aging of MSWI bottom ash on the leaching mechanisms of copper and molybdenum, *Environmental Science Technology* 40: 4481–4487. <https://doi.org/10.1021/es052214s>
- DIN 38414-2:1985-11 “German standard methods for the examination of water, waste water and sludge; sludge and sediments (group S); determination of water content, of dry residue and of solids content (S 2)”.
- Dondi, M., Fabbri, B., Guarini, G., Marsigli, M., & Mingazzini, C. (1997). Soluble salts and efflorescence in structural clay products; A scheme to predict the risk of efflorescence, *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio artículo* 36(6): 619–629. <https://pdfs.semanticscholar.org/cd11/f680c8dbb87c3a16781d97f4a696ffd74e35.pdf>

Dondi, M., Guarini G., Raimondo M., & Ruffini, A. (2002). Orimulsion fly ash in clay bricks – part 3: chemical stability of ash-bearing products, *Journal of the European Ceramic Society* 22(11): 1749–1758. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(01\)00495-2](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(01)00495-2)

Dondi, M., Guarini, G., & Raimondo, M. (1999). Trends in the Formation of Crystalline and Amorphous Phase during the Firing of Clay bricks, *Tail and Brick Industry* 15: 176–183. Prieiga per internetą:

<https://www.researchgate.net/profile/Michele_Dondi/publication/268506397_Trends_in_the_Formation_of_Crystalline_and_Amorphous_Phases_During_Firing_of_Clay_Bricks/links/546d03db0cf2a7492c55b040.pdf>

Dou, X., Ren, F., Nguyen, M. Q., Ahamed, A., Yin, K., Chan, W. P., & Wei-Chung Chang, V. (2017). Review of MSWI bottom ash utilization from perspectives of collective characterization, treatment and existing application, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 79: 24–38. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.044>

Eliche-Quesada, D., Felipe-Seséa, M. A., Moreno-Molina, A. J., Franco, F., & Infantes-Molina A. (2017). Investigation of using bottom or fly pine-olive pruning ash to produce environmental friendly ceramic materials. *Applied Clay Science* 135: 333–346. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.10.015>

EN 1484:2019-04 “Water analysis – Guidelines for the determination of total organic carbon (TOC) and dissolved organic carbon (DOC)”.

EN ISO 10304-1:2009 “Water quality – Determination of dissolved anions by liquid chromatography of ions – Part 1: Determination of bromide, chloride, fluoride, nitrate, nitrite, phosphate and sulfate”.

EN ISO 11885:2009-09 “Water quality – Determination of selected elements by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) (ISO 11885:2007)”.

Europe Waste Catalog. Guidance on using the European Waste Catalogue (EWC) to code waste November 2015.

Faria, K., Gurgel, R., & Holanda, J. (2012). Recycling of sugarcane bagasse ash waste in the production of clay bricks, *Journal Environmental Management* 101: 7–12. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2012.01.032>

Fraissler, G., Jöller, M., Mattenberger, H., Brunner, T., & Obernberger, T. (2009). Thermodynamic equilibrium calculations concerning the removal of heavy metals from sewage sludge ash by chlorination, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 48 (1): 152–164. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2008.03.009>

Freyssinet, P., Piantone, P., Azaroual, M., Itard, Y., Clozel-Leloup, B., Guyonnet, D., & Baubron, J. C. (2002). Chemical changes and leachate mass balance of municipal solid waste bottom ash submitted to weathering, *Waste Management* 22(2): 159–172. [https://doi.org/10.1016/S0956-053X\(01\)00065-4](https://doi.org/10.1016/S0956-053X(01)00065-4)

Garcia-Lodeiro, I., Carcelen-Taboada, V., Fernández-Jiménez, A., & Palomo, A. (2016). Manufacture of hybrid cements with fly ash and bottom ash from a municipal

solid waste incinerator, *Construction and Building Materials* 105(15): 218–226. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.12.079>

Garcia-Ubaque, C. A., Moreno-Pirajan, J. C., & Giraldo-Gutierrez, L. (2007). Stabilization/solidification of ashes in clay used in the manufacturing of ceramic bricks, *Waste Management and Research* 25(4): 352–362. <https://doi.org/10.1177/0734242X07077820>

Gines, O., Chimenos, J. M., Vizcarro, A., Formosa, J., & Rosell, J. R. (2009). Combined use of MSWI bottom ash and fly ash as aggregate in concrete formulation: Environmental and mechanical considerations, *Journal of Hazardous Materials* 169: 643–650. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.03.141>

Giro-Paloma, J., Ribas-Manero, V., Maldonado-Alameda, A., Formosa, J., & Chimenos, J. M. (2017). Use of municipal solid waste incineration bottom ash and crop by-product for producing lightweight aggregate, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* 251(1): 121–126. <https://doi.org/10.88/1757-899X/251/1/012126>

Guidance on using the European Waste Catalogue (EWC) to code waste. 2015. 55 p. Haiying, Z., Youcai, Z., & Jingyu, Q. (2007). Study on use of MSWI fly ash in ceramic tile, *Journal of Hazardous Materials* 141: 106–114. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.06.100>

Haiying, Z., Youcai, Z., & Jingyu, Q. (2011). Utilization of municipal solid waste incineration (MSWI) fly ash in ceramic brick: Product characterization and environmental toxicity, *Waste Management* 31(2): 331–341. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2010.10.017>

Hall, C. & Hoff, W. (2002). Water transport in Brick, Stone and Concrete. Taylor and Francis Group. London and New York. 336 p.

He, P-J., Zhang, H., Zhang, C-G., & Lee, D-J. (2004). Characteristics of air pollution control residues of MSW incineration plant in Shanghai, *Journal of Hazardous Materials* 2004, 116, 229–237. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2004.09.009>

Hewamanna, R., Sumithrarachchi, C. S., Mahawatte, P., Nanayakkara, H. L. C., & Ratnayake, H. C. (2001). Natural radioactivity and gamma dose from Sri Lankan clay bricks used in building construction, *Applied Radiation and Isotopes* 54: 365–369. [https://doi.org/10.1016/S0969-8043\(00\)00107-X](https://doi.org/10.1016/S0969-8043(00)00107-X)

Yang, J., Xiao, B., & Boccaccini, A. R. (2009). Preparation of low melting temperature glass–ceramics from municipal waste incineration fly ash, *Fuel* 88: 1275–1280. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2009.01.019>

Yang, S., Saffarzadeh, A., Shimaoka, T., & Kawano, T. (2014). Existence of Cl in municipal solid waste incineration bottom ash and dechlorination effect of thermal treatment, *Journal of Hazardous Materials* 267: 214–220. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.12.045>

- Yanga, Z., Tianbc, S., Liua, L., Wanga, X., & Zhangbd, Z. (2018). Recycling ground MSWI bottom ash in cement composites: Long-term environmental impacts, *Waste Management* 78: 841–848. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.07.002>
- Ye, N., Chen, Y., Yang, Y., Liang, S., Hu, Y., Xiao, B., Huang, Q., Shi, Y., Hu, J., & Wu, X. (2016). Co-disposal of MSWI fly ash and Bayer red mud using an one-part geopolymeric system, *Journal of Hazardous Materials* 318: 70–78. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.06.042>
- ISO 10694:1995 „Soil quality – Determination of organic and total carbon after dry combustion (elementary analysis)“
- ISWA, 2006. *Management of Bottom Ash from WTE Plants*, Working Group on Thermal Treatment of Waste. An overview of management options and treatment methods. https://www.iswa.org/uploads/tx_iswaknowledge-base/Bottom_ash_from_WTE_2006_01.pdf
- Izquierdo, M., López-Soler, A., Ramonich, E. V., Barra, M., & Querol, X. (2002). Characterisation of bottom ash from municipal solid waste incineration in Catalonia, *J. Chem. Technol. Biotechnology* 77:576–583. <https://doi.org/10.1002/jctb.605>
- Jin, M., Zheng, Z., Sun, J., Chen, L., & Jin, Z. (2016). Resistance of metakaolin-MSWI fly ash based geopolymer to acid and alkaline environments, *Journal of Non-Crystalline Solids* 450: 116–122. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2016.07.036>
- Jordan, M. M., Montero, M. A., Rincon-Mora, B., Rincon, J. M., & Sanfeliu, T. (2015). Rustic ceramic covering tiles obtained by recycling of marble residues and msw fly ash, *Fresenius Environmental Bulletin* 24(2): 533–538. <http://repositori.uji.es/xmlui/handle/10234/166955>
- Keppert, M., Pavlík, Z., Tydlitát, V., Volfová, P., Švarcová, S., Šyc, M., & Černý, R. (2012). Properties of municipal solid waste incineration ashes with respect to their separation temperature. *Waste Management* 30, 1041–1048. <https://doi.org/10.1177/0734242X12448513>
- Kersch, C., van der Kraan, M., Woerlee, G. F., & Witkamp, G. J. (2002). Municipal waste incinerator fly ash: supercritical fluid extraction of metals, *Juornal of Chemical Technology and Biotechnology* 77: 256–259. <https://doi.org/10.1002/jctb.589>
- Kirk, D. W., Chris, C., Chan, Y., & Marsh, H. (2002). Chromium behaviour during thermal treatment of msw fly ash, *Journal of Hazardous Materials* 90 (1): 39–49. [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(01\)00328-4](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(01)00328-4)
- Kizinievič, V. 2008. Technologinių veiksmų poveikis keraminių mūro gaminių atsparumui šalčiui. *Daktaro disertacija*. Vilnius.
- Koroth, S. R., Feldman, D., & Fazio, P. (1998). Development of new durability index for clay bricks, *J. Archit. Eng.* 4: 87–93.
- Lamers, F. 2015. Treatment of bottom ashes of waste to energy installations: State of the art, *Waste management: Waste-to-energy* 5: 271–290.

Leaching Characteristics of Building and Solid Waste Material, Leaching Tests, Determination of the Leaching of Inorganic Components from the Granular Materials with the Column Test," Nederland's Norm NEN 7343, (1995).

Levitskii, I. A., Pavlyukevich, Yu. G., Bogdan, E. O., & Kichkailo, O. V. (2013). Use of electroplating sludge for ceramic manufacture, *Glass Ceramics* 70: 83–88. <https://doi.org/10.1007/s10717-013-9514-9>

Li, X., Chen, Q., Zhou, Y., Tyrer, M., & Yu, Y. (2014). Stabilization of heavy metals in MSWI fly ash using silica fume, *Waste Management* 34 (12): 2494–2504. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2014.08.027>

Lietuvos Respublikos Aplinkos ministras. Įsakymas dėl atliekų deginimo įrenginiuose ir bendro atliekų deginimo įrenginiuose susidariusių pelenų ir dugno pelenų tvarkymo reikalavimų patvirtinimo. 2016 m. lapkričio 25 d. Nr. D1-805. Vilnius, 2016. p. 10.

Lietuvos Respublikos sveikatos apsaugos ministerija. Įsakymas dėl Lietuvos higienos normos HN 85:2011 "Gamtinė apšvita. radiacinės saugos normos" patvirtinimo, Nr. V-890, 2011-10-07, Žin., 2011, Nr. 124-5917 (2011-10-15).

Lietuvos statistikos departamentas (2020). Oficialios statistikos portalas. <https://osp.stat.gov.lt/lietuvas-aplinka-zemes-ukis-ir-energetika-2020/energetika/energijos-balansas>

Lin, C-F., Wu, C-H., & Ho, H-M. (2006). Recovery of municipal waste incineration bottom ash and water treatment sludge to water permeable pavement materials, *Waste Management* 26(9): 970–978. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2005.09.014>

Lin, K. L. 2006. Feasibility study of using brick made from municipal solid waste incinerator fly ash slag, *Journal of Hazardous Materials* 137: 1810–1816. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.05.027>

Liu, H., Zhao, X., Yin, H., Chen, J., & Zhang, N. (2018). Intermediate-calcium based cementitious materials prepared by MSWI fly ash and other solid wastes: hydration characteristics and heavy metals solidification behaviour, *Journal of Hazardous Materials* 349: 262–271. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.12.072>

LST 1985:2006 Keraminių mūro gaminių atsparumo šalčiui nustatymas.

LST EN 12457-4:2003. Atliekų apibūdinimas. Išplovimas. Iš grūdėtų atliekų išplautų medžiagų ir dumblo sudėties atitikties tyrimas. 4 dalis. Vienpakopis partijos (tyrinio) tyrimas, kai skysčio ir kietosios medžiagos santykis 10 l/kg ir dalelių dydis mažesnis kaip 10 mm (dydį mažinant arba nemažinant). Vilnius, 2003.

LST EN 772-1:2011+A1:2015 Mūro gaminių bandymo metodai. 1 dalis. Gniuždymo stiprio nustatymas.

LST EN 772-11:2011 Mūro gaminių bandymo metodai. 11 dalis. Užpildų betono, autoklavinio akytojo betono, dirbtinio ir gamtinio akmens mūro gaminių kapiliarinio vandens įgerties ir keraminių mūro gaminių pradinės vandens įgerties spartos nustatymas.

LST EN 772-13:2003 Mūro gaminių bandymo metodai. 13 dalis. Mūro gaminių (išskyrus gamtinio akmens) neto ir tariamojo (bruto) sausojo tankio nustatymas.

LST EN 772-21:2011 Mūro gaminių bandymo metodai. 21 dalis. Keraminių ir silikatinų mūro gaminių vandens įmirkio nustatymas panardinant juos į šaltą vandenį.

LST EN 772-22:2019 Mūro gaminių bandymo metodai. 22 dalis. Keraminių mūro gaminių atsparumo šaldymui ir atšildymui nustatymas.

LST EN 772-5:2016 Mūro gaminių bandymo metodai. 5 dalis. Keraminių mūro gaminių aktyviųjų tirpiųjų druskų kiekio nustatymas Methods of test for masonry units - Part 5: Determination of the active soluble salts content of clay masonry units EN 772-5:2016

Lu, X., & Shih, K. (2012). Metal stabilization mechanism of incorporating lead-bearing sludge in kaolinite-based ceramics, *Chemosphere* 86: 817–821. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.11.043>

Lu, X., & Shih, K. (2015). Formation of lead-aluminate ceramics: Reaction mechanisms in immobilizing the simulated lead sludge, *Chemosphere* 138: 156–163. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.05.090>

Lubelli, B., van Hees, R. P. J., & Groot, C. J. W. P. (2004). The role of sea salts in the occurrence of different damage mechanisms and decay patterns on brick masonry, *Construction and Building Materials* 18: 119–124. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2003.08.017>

Malinauskaitė, J., Jouhara, H., Czajczynska, D., Stanchev, P., Katsou, E., Rostowski, P., Thorne, R. J., Colon, J., Ponsal, S., Al-Mansour, F., Anguilano, L., Krzyzyska, R., Lopez, C. I., Vlasopoulos, A., Spencer, N. (2017). Municipal solid waste management and waste-to-energy in the context of a circular economy and energy recycling in Europe, *Energy* 141:2013–2044. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.11.128>

Mao, L., Cui, H., An, H., Wang, B., Zhai, J., Zhao, Y., & Li, Q. (2016). Stabilization of simulated lead sludge with iron sludge via formation of PbFe₁₂O₁₉ by thermal treatment, *Chemosphere* 117:745–752. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.08.027>

Mao, L., Cui, H., An, H., Wang, B., Zhai, J., Zhao, Y., & Li, Q. (2019). Effects of electroplating sludge introduction on the morphology, mineral phase and porosity evolution of fired clay bricks, *Construction and Building Materials* 211:130–138. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.03.251>

Mehu, J., Perrodin, Y., Sarrazin, B., & Veron, J. (1991). French Approach Towards the Evaluation of Monolithic and Solidified Waste: Development of a New Leaching Procedure, *Studies in Environmental Science* 48: 293–300. [https://doi.org/10.1016/S0166-1116\(08\)70413-8](https://doi.org/10.1016/S0166-1116(08)70413-8)

Morf, L. S., Gloor, R., Haag, F., Haupt, M., Skutan, S., Di Lorenzo, F., & Bön, D. (2013). Precious metals and rare earth elements in municipal solid waste – Sources

and fate in a Swiss incineration plant, *Waste Management* 33(3): 634–644. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2012.09.010>

Mulder, E. (1996). Pre-treatment of MSWI fly ash for useful application, *Waste Management* 16, 181–184. [https://doi.org/10.1016/S0956-053X\(96\)00040-2](https://doi.org/10.1016/S0956-053X(96)00040-2)

Nogales, R., Delgado, G., Quirantes, M., Romero, M., Romero, E., & Molina-Alcaide, E. (2011). Characterization of olive waste ashes as fertilizer, *Recycling of Biomass Ashes*. In: Insam H., Knapp B. (eds) Springer, Berlin, Heidelberg. 57–68. https://doi.org/10.1007/978-3-642-19354-5_5

Nowak, B., Aschenbrenner, P. & Winter, F. (2013). Heavy metal removal from sewage sludge ash and municipal solid waste fly ash — A comparison, *Fuel Processing Technology* 105: 195–201. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2011.06.027>

Pan, J. R., Huang, C., Kuo, J.-J., & Lin, S.-H. (2008). Recycling MSWI bottom and fly ash as raw materials for Portland cement, *Waste Management* 28: 1113–1118. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2007.04.009>

Panjaitan, S. R. N. (2014). The effect of lime content on the bearing capacity and swelling potential of expansive soil, *Journal of Civil Engineering Research* 4: 89–95.

Piantone, P., Bodéan, F., & Chatelet-Snidaro, L. (2004). Mineralogical study of secondary mineral phases from weathered MSWI bottom ash: implications for the modelling and trapping of heavy metals, *Applied Geochemistry* 19(2): 1891–1904. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2004.05.006>

Qian, G., Cao Y., Chui, P., & Tay, J. (2006). Utilization of MSWI fly ash for stabilization/solidification of industrial waste sludge, *Journal of Hazardous Materials* 129: 274–281. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.09.003>

Rambaldi, E., Esposito, L., Andreola, F., Barbieri, L., Lancellotti, I., & Vassura, I. (2010). The recycling of MSWI bottom ash in silicate based ceramic, *Ceramics International* 36(8): 2469–2476. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2010.08.005>

Rem, P. C., De Vries, C., van Kooy, L. A., Bevilacqua, P., & Reuter, M. A. (2004). The Amsterdam pilot on bottom ash, *Minerals Engineering* 17(2): 363–365. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2003.11.009>

Remond, S., Bentz, D. P., & Pimienta, P. (2002). Effects of the incorporation of municipal solid waste incineration n fly ash in cement pastes and mortars, *Cement Concrete Research* 32: 565–576. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(01\)00722-0](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(01)00722-0)

Rendek, E., Ducom, G., & Germain, P. (2006). Carbon dioxide sequestration in municipal solid waste incinerator (MSWI) bottom ash, *Journal of Hazardous Materials* 128(1): 73–79. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.07.033>

Rodriguez-Navarro, C. & Doehne, E. (1999). Salt weathering: influence of evaporation rate, supersaturation and crystallization pattern, *Earth Surface Processes and Landforms Earth Surface Processes and Landforms* 24: 191–209. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1096-9837\(199903\)24:3<191::AID-ESP942>3.0.CO;2-G](https://doi.org/10.1002/(SICI)1096-9837(199903)24:3<191::AID-ESP942>3.0.CO;2-G)

- Sabbas, T., Mostbauer, P., Rautner, T., & Lechner, P. (2001). A prediction model for the assessment of the middle and long-term emission flux of inorganic wastes, *Proc. ISWA World Congress 2001*, Stavanger, Norway, 2001a.
- Sadūnas, A. (1997). Aliumosilikatų dirbinių ilgaamžiškumas Vilnius, VPU leidykla, UDK 539.3/6, ISBN 9986-869-09-9; 252 psl.
- Sadūnas, A. (1999). Aliumosilikatų degimas redukuojančių-oksiduojančių dujų terpėje. Vilnius, Vilniaus Pedagoginis universitetas, ISBN 9986-869-51-X; 188 psl.
- Saikia, N., Kato, S., & Kojima, T. (2007). Production of cement clinkers from municipal solid waste incineration (MSWI) fly ash, *Waste Management* 27: 1178–1189. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2006.06.004>
- Sánchez de Rojas, M. I., Marín, F. P., Frías, M., Valenzuela, E., & Rodríguez, O. (2011). Influence of freezing test methods, composition and microstructure on frost durability assessment of clay roofing tiles, *Construction and Building Materials* 25(6): 2888–2897. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2010.12.041>
- Schabbach, L. M., Andreola, F., Barbieri, L., Lancellotti, I., Karamanova, E., Rangelov, B., & Karamanov, A. (2012). Post-treated incinerator bottom ash as alternative raw material for ceramic manufacturing, *Journal of Europe Ceramic Society* 32: 2843–2852. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2012.01.020>
- Schabbach, L. M., Andreola, F., Lancellotti, I., & Barbieri, L. (2011). Minimization of Pb content in a ceramic glaze by reformulation the composition with secondary raw materials, *Ceramic International* 37: 1367–1375. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2010.12.009>
- Shi, H-S., & Kan, L-L. (2009). Leaching behavior of heavy metals from municipal solid wastes incineration (MSWI) fly ash used in concrete, *Journal of Hazardous Materials* 164(2-3): 750–754. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.08.077>
- Shih, P-H., Chang, J-E., & Chiang, L-C. (2003). Replacement of raw mix in cement production by municipal solid waste incineration ash, *Cement and Concrete Research* 33: 1831–1836. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(03\)00206-0](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(03)00206-0)
- Silva, R. V., de Brito, J., Lynn, C. J., & Dhir, R. K. (2017). Use of municipal solid waste incineration bottom ashes in alkali-activated materials, ceramics and granular applications: a review, *Waste Management* 68: 207–220. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.06.043>
- Silva, R. V., de Brito, J., Lynn, C. J., & Dhir, R. K. (2019). Environmental impacts of the use of bottom ashes from municipal solid waste incineration: A review, *Resources, Conservation and Recycling* 140: 23–35. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2018.09.011>
- Smith, A. S., Bingel, P., & Bown, A. (2016). 11 – Sustainability of masonry in construction, *Sustainability of Construction Materials (Second Edition)*, *Woodhead Publishing Series in Civil and Structural Engineering*, 245–282. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100370-1.00011-1>

Sveda, M. (2001). Frost resistance of brick knowledge about the relationship between pore structure and frost resistance is the first step to the production of high frost-resistance brick products, *Am. Ceram. Soc. Bull.* 80: 46–48.

Tang, Y., Shih, K., & Chan, K. (2010). Copper aluminate spinel in the stabilization and detoxification of simulated copper-laden sludge, *Chemosphere* 80: 375–380. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.04.048>

Tang, Y., Shih, K., & Chan, K. (2014). Alumina polymorphs affect the metals immobilization effect when beneficially using copper-bearing industrial sludge for ceramics, *Chemosphere* 117: 575–581. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.08.065>

Tang, J., Petranikova, M., Ekberg, C., & Steenari, B. M. (2017). Mixer-settler system for the recovery of copper and zinc from MSWI fly ash leachates: An evaluation of a hydrometallurgical process, *Journal of Cleaner Production* 148: 595–605. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.02.015>

Tang, P., Florea, M. V. A., Spiesz, P., & Brouwers, H. J. H. (2015). Characteristics and application potential of municipal solid waste incineration (MSWI) bottom ashes from two waste-to-energy plants, *Construction and Building Materials* 83: 77–94. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.02.033>Get rights and content

Taurino, R., Karamanov, A., Rosa, R., Karamanova, E., Barbieri, L., Atanasova-Vladimirova, S., Avdeev, G., & Leonelli, C. (2017a). New ceramic materials from MSWI bottom ash obtained by an innovative microwave-assisted sintering process, *Journal of the European Ceramic Society* 37(1): 323–331. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2016.08.011>

Taurino, R., Karamanova, E., Barbieri, L., Atanasova-Vladimirova, S., Andreola, F., & Karamanov, A. (2017b). New fired bricks based on municipal solid waste incinerator bottom ash, *Waste Management & Research* 35(10): 1055–1063. <https://doi.org/10.1177/0734242X17721343>

The 7th Environmental Action Programme to 2020 (AEP, 2020).

Tsui, N., Flatt, R. J., & Scherer, G. W. (2003). Crystallization damage by sodium sulphate, *Journal of Cultural Heritage* 4:109–15. [https://doi.org/10.1016/S1296-2074\(03\)00022-0](https://doi.org/10.1016/S1296-2074(03)00022-0)

Van Herck, P., Van der Bruggen, B., Vogels, G., & Vandecasteele, C. (2000). Application of computer modelling to predict the leaching behaviour of heavy metals from MSWI fly ash and comparison with a sequential extraction method, *Waste Management* 20: 203–210. [https://doi.org/10.1016/S0956-053X\(99\)00321-9](https://doi.org/10.1016/S0956-053X(99)00321-9)

Vegas, I., Ibañez, J. A., San José, J. T., & Urzelai, A. (2008). Construction demolition wastes, Waelz slag and MSWI bottom ash: A comparative technical analysis as material for road construction, *Waste Management* 28(3): 565–574. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2007.01.016>

Vichaphund, S., Jiemsirilers, S., & Thavorniti, P. (2012). Sintering of municipal solid waste incineration bottom ash, *Journal of Engineering Science* 8: 51–59. Prieiga per internetą: http://web.usm.my/jes/8_2012/JES-ART5-51-59.pdf

Vilniaus kogeneracinės jėgainės pristatymas bei pelenų susidarymas (2017).

Wan, C. (2017). Electrochemical upgrading of different ashes for use in production of bricks. Thesis PhD. Technical University of Denmark, Department of Civil Engineering, 2017. ID: 2394007636.

Wang, H., Fan, X., Wang, Y., Li, W., Sun, Y., Zhan, M., & Wu, G. (2018). Comparative leaching of six toxic metals from raw and chemically stabilized MSWI fly ash using citric acid, *Journal of Environmental Management* 208: 15–23. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.11.071>

Wang, L., Chen, Q., Jamro, I. A., Li, R. D., & Baloch, H. A. (2016). Accelerated coprecipitation of lead, zinc and copper by carbon dioxide bubbling in alkaline municipal solid waste incinerator (MSWI) fly ash wash water, *RSC Advances* 6: 20173–20186. <https://doi.org/10.1039/C5RA23889G>

Wei, Y., Saffarzadeh, A., Shimaoka, T., Zhao, C., Peng, X., & Gao, J. (2014). Geoenvironmental weathering/deterioration of landfilled MSWI-BA glass, *Journal of Hazardous Materials* 278: 610–619. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.05.093>

Wei, Y., Shimaoka, T., Saffarzadeh, A., & Takahashi, F. (2011). Mineralogical characterization of municipal solid waste incineration bottom ash with an emphasis on heavy metal-bearing phase, *Journal of Hazardous Material* 187: 534–543. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.01.070>

Wongsa, A., Boonserm, K., Waisurasingha, C., Sata, V., & Chindaprasirt, P. (2017). Use of municipal solid waste incinerator (MSWI) bottom ash in high calcium fly ash geopolymer matrix, *Journal of Cleaner Production* 148: 49–59. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.01.147>

Wu, S., Xu, Y., Sun, J., Cao, Z., Zhou, J., Pan, Y., & Qian, G. (2015). Inhibiting evaporation of heavy metal by controlling its chemical speciation in MSWI fly ash, *Fuel* 158: 764–769. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.06.003>

Wunsch, P., Greilinger, C., Bieniek, D., & Kettrup, A. (1996). Investigation of the binding of heavy metals in thermally treated residues from waste incineration, *Chemosphere* 32: 2211–2218. [https://doi.org/10.1016/0045-6535\(96\)00123-3](https://doi.org/10.1016/0045-6535(96)00123-3)

Zhu, X., Yuan, Y., Li, L., Liu, D., & Ling, J. (2016). Utilize nano-scale metrology techniques to investigate mechanical, structural, and chemical heterogeneity of mixtures contained incineration bottom ash aggregate, *Construction and Building Materials* 127: 627–642. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.10.033>

ГОСТ 9169-75. Сырье глинистое для керамической промышленности. Классификация. Clayish materials for ceramic industry. Classification.

Мачюлайтис, Р. (1997). *Морозостойкость и долговечность изделий фасадной керамики*. Вильнюс: Техника. 307.

Вахрамова, Г. П., Зимнухова Т. Б., Винокуров, В. Н. (2000). Научные труды Астраханского ГТУ: 2(1): 81–84.

Павлов, В. Ф. (1977). *Физико-химические основы обжига изделий строительной керамики*. Москва: Стройиздат. 224.

Autorės mokslinių publikacijų disertacijos tema sąrašas

Straipsniai recenzuojamuose mokslo žurnaluose

Voišnienė, V., Kizinievič, O., & Kizinievič, V. (2020). Effect of municipal solid waste incineration fly ash on the properties, microstructure and durability of clay bricks, *Ceramics-Silikáty* 64 (4). 423–433. Prague: University of Chemistry and Technology. ISSN 0862-5468. <https://doi.org/10.13168/cs.2020.0030>

Kizinievič, O., Voišnienė, V., Kizinievič, V. & Škamat, J. (2019). Effect of municipal solid waste incineration fly ash on the properties, durability, and environmental toxicity of fired aluminosilicates, *Glass and ceramics* 76 (7–8): 307–310. ISSN 0361-7610. <https://doi.org/10.1007/s10717-019-00189-0>

Straipsniai kituose leidiniuose

Voišnienė, V., Kizinievič, O., & Kizinievič, V. (2019a). Recycling municipal solid waste incineration (MSWI) fly ash as addition for clay brick. IOP conference series: *Materials science and engineering*. Bristol: IOP Publishing. 660 (2019), 1–7. ISSN 1757-8981. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/660/1/012065>

Voišnienė, V., Kizinievič, O., & Kizinievič, V. (2019b). Feasibility study of using clay bricks made from municipal solid waste incinerator (MSWI) fly ash, in *4th World Multi-disciplinary Civil Engineering-Architecture-Urban Planning Symposium (WMCAUS*

2019), June 17–21, 2019, Prague, Czech Republic. Bristol: IOP Publishing Ltd. 603 (2019), 1–7. ISSN 1757-8981. <https://doi:10.1088/1757-899X/603/2/022058>

Voišnienė, V., Kizinievič, O., Kizinievič, V., & Malaiškienė, J. (2019c). Production of fired clay brick from municipal solid waste incinerator fly ash. *The 13th international conference “Modern building materials, structures and techniques”*, 16–17 May, 2019, Vilnius, Lithuania. Vilnius: VGTU Press, 2019, p. 188–193. <https://doi:10.3846/mbmst.2019.149>

Voišnienė, V., Kizinievič, O., Kizinievič, V., & Malaiškienė, J. (2018). Utilization of municipal solid waste incineration (MSWI) fly ash in clay brick. MALTOVINY 2018. XVII. Odborná konference o vědě, výzkumu a aplikacích v oboru maltovin, Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, 6. 12. 2018: sborník konference = Binders 2018. Brno University of Technology Faculty of Civil Engineering, December 6, 2018: proceedings. Brno: Brno University of Technology, 32–38. ISBN-978-8021-45-567-2.

Voišnienė, V., & Kizinievič, O. (2018). Research of fly ash and slag (Bottom Ash) from municipal waste incineration. The possibilities of secondary use. Архитектурно-строительный комплекс: проблемы, перспективы, инновации: электронный сборник статей международной научной конференции, посвященной 50-летию Полоцкого государственного университета (Новополоцк, 5–6 апреля 2018 г.). Новополоцк: Полоцкий государственный университет, 163–166. ISBN-978-9855-31-608-5.

Patentas

Kizinievič, O., Voišnienė, V., & Kizinievič, V. (2020). *Keraminių gaminių su dugno pelenų priedu gavimo būdas*. Lietuvos patentas Nr. 6689. Lietuvos Respublikos valstybinis patentų biuras.

Summary in English

Introduction

Formulation of the problem

Since the amount of municipal waste is constantly increasing as the economy grows, incineration of such waste is now considered to be the most advanced municipal waste recovery technology with the least impact on the environment. As a result, there is a huge demand in the world for the reuse of fly ash and bottom ash from municipal incineration waste. In the last decade, fly ash and bottom ash from municipal solid waste incineration (MSWI) have been frequently used in the various building materials industries. In order to solve the problem of the use of fly ash and bottom ash in the production of building ceramics, it is necessary to study their composition and properties, to choose technological parameters properly depending on the used raw materials, to evaluate the effect on the properties and structure of clay bricks. However, the usage of these additives has a negative effect on the properties of clay bricks, and the leaching of heavy metals, chlorides, sulphates from clay bricks often exceeds the regulatory limits.

As a result, in the production of ceramic products, the technological parameters of production are usually adjusted: the burning temperature is rising, holding time at maximum burning temperature, what is energy inefficient, expensive, and using easily fusible hydromica clays is sometimes not possible. Therefore, the need for the development of ceramic products using easily fusible hydromica clays and fly or bottom ash at a low burn-

ing temperature of 1000 °C is obvious for making a significant contribution to the ecological balance of the country and the region by effectively reducing such waste and saving fossil raw materials.

By using fly ash or bottom ash from MSWI and taking into account the composition and properties of the clay, it is possible to create a clay bricks without significantly compromising the performance of the products and such products would not pose a risk to human health or the environment during usage and at the end of their life cycle.

Relevance of the thesis

MSWI are recognized as a renewable energy source under the Renewable Energy Directive 2009/28/EC. Incineration of waste with heat and/or electricity is considered as a proper waste management in Europe. There are around 500 cogeneration plants which are burning mixed municipal waste across the Europe. There are currently 3 municipal waste incineration plants operating in Lithuania (Vilnius Cogeneration Power Plant, Kaunas Cogeneration Power Plant and UAB “Fortum Klaipėda”), where municipal waste up to 550 000 tons/year can be incinerated. Incineration of 1 ton of municipal waste generates on average about 20–25% of slag (bottom ash) and about 2–5% of fly ash. Incineration of municipal waste generates significant amounts of bottom and fly ash. Around 10 000–15 000 t of fly ash and about 100 000–130 000 tons of bottom ash can be generated in cogeneration power plants operating in Lithuania per year. (VCP, 2017; LR Statistics Department, 2020). Landfilling of fly ash and bottom ash is expensive and has a negative impact on the country's ecological balance, therefore the need for reuse/recovery of such waste is obvious.

At present, fly ash and bottom ash from municipal incineration waste are practically not utilized in Lithuania, although the usage of such waste would reduce environmental pollution and help to save and conserve natural resources. Therefore, this work addresses the potential to use fly ash which are received from cogeneration plants and contain high levels of heavy metals, chlorides, sulphates and are classified as hazardous waste according to the European Waste Catalog, as well as bottom ash for the production of building ceramics using hydromica clay. Building ceramic products are developed and researched, the effect of fly ash or bottom ash on the structure and properties of clay bricks is examined, and environmental aspects of its usage were assessed (toxicity).

Object of research

The object of the research is building ceramics with fly ash and bottom ash generated in cogeneration power plants after municipal waste incineration.

Aim of the thesis

To investigate the structure and properties of clay body made using easily fusible hydromica clay and fly and bottom ash generated in municipal waste solid incinerator.

Objectives of the thesis

In the order to achieve the aim of the thesis, it is necessary to solve the following objectives:

1. To study the composition and structure of fly ash and bottom ash generated in municipal waste incineration plants, to evaluate their toxicity to the environment.
2. To evaluate the effect of fly ash and bottom ash on the mineral composition of clay bricks and to determine the peculiarities of structure formation.
3. To determine the effect of fly ash and bottom ash on the physical-mechanical characteristics, structural parameters and durability of fired clay bricks.
4. To provide recommendations on the usage of fly ash and bottom ash in the production of building ceramics.

Research methodology

Analytical and experimental research methods are applied in the work. The main properties of building ceramics were determined on the basis of standard test methods for such products (LST EN 771, LST EN 772) and non-standardized test methods. Scanning electron microscopy, X-ray and thermographic analysis methods were used to evaluate the structure. Mathematical and statistical methods were used to process the experimental data and to evaluate their reliability.

Scientific novelty of the thesis

Peculiarities of clay bricks structure formation were determined using fly ash and bottom ash from cogeneration plants after municipal waste incineration, when the formation of pores and changes in mineral composition are determined by the structure and composition of fly and bottom ash particles, and physical-chemical processes taking place in clay-fly ash and clay-bottom ash systems. This makes it possible to stabilize the ions of heavy metals, chlorides and sulphates in building ceramic products when easily fusible hydromica clay is used.

Practical value of the research findings

The results of the research can be used in the production of building ceramics, solving the environmental issues of the reuse of fly and bottom ash generated after the incineration of municipal waste. The use of such waste additives in the production of building ceramics helps to utilize hazardous fly ash and bottom ash, save natural raw materials and to create building ceramic products, which even at the "end of the life cycle" would be classified as inert waste, considering the leaching values of heavy metals, chlorides and sulphates. Based on the performed research, recommendations have been provided due to usage of fly ash and bottom ash generated after municipal waste incineration for the production of building ceramics.

Defended statements

1. Fly ash and water treated fly ash determine the formation of a calcium sulphate mineral in the clay body, change the structure of the clay body by forming additional pores, which increase the total porosity by 3.7–8% and negatively affect its durability, compared to clay body without fly ash.
2. Bottom ash containing at least 45% of SiO_2 can be used as a non-plastic additive in easily fusible hydromica clay, which decrease the shrinkage by 2.2–3.0%. The

addition of 5% bottom ash allows to obtain analogical values of compressive strength and 8% lower density of clay body, compared to clay body without bottom ash.

Approval of the research findings

7 articles were published on the topic of the dissertation: two articles in scientific journals listed in the Clarivate Analytic Web of Science database with a citation index, two articles in Conference Proceedings publications of the Clarivate Analytics Web of Science database, three articles in publications of other international databases. Based on the research results, a Lithuanian patent was prepared.

The results of the research conducted in the dissertation were published in seven scientific conferences in Lithuania and other countries:

- International conference “MBMST 2019: the 13th international conference on modern building materials, structures and techniques” in 2019, Vilnius;
- International Conference (International Symposium) “WMCAUS 2019: the 4th world multidisciplinary civil engineering-architecture-urban planning symposium” 2019, Prague, Czech Republic;
- International conference “IMST 2019: the 4th international conference on innovative materials, structures and technologies” in 2019, Riga, Latvia;
- In the International Forum “Cooperation is a catalyst for innovative growth: 3, 5 Belarusian-Baltic Forum” 2017, 2019 m. Minsk, Belarus;
- International Conference “MALTOVINY 2018” in 2018, Brno, Czech Republic;
- International Conference “Architectural and construction complex: problems, prospects, innovations: an international scientific conference dedicated to the 50th anniversary of Polotsk State University” 2018. In Novopolock, Belarus;
- At the 21st Lithuanian Young Scientists Conference “Science – the Future of Lithuania” on March 14 and 20, 2018, in Vilnius.

Structure of the thesis

The dissertation is comprised of an introduction, three chapters, general conclusions, recommendations, lists of references, sources, and author’s publications on the subject of the dissertation, summary in English and two annexes.

The volume of the dissertation is 130 pages, excluding annexes, 2 numbered formulas, 57 figures and 20 tables are used in the text. 146 literature sources were used in writing the dissertation.

1. Literature review on the usage of fly ash and bottom ash from municipal solid waste incineration in the production of building ceramics

The municipal waste treatment process for energy production involves the thermal treatment of waste, where municipal waste is incinerated at a temperature of approximately 1000 °C. During heat treatment, the mass and volume of municipal waste decrease by 65–80% (Bertolini et al., 2004). Municipal waste incineration produces mainly bottom ash – about 95–97%, the rest of it (from 3% to 5%) is fly ash (Van Herck et al., 2000; Wunsch

et al., 1996). The European Waste Catalog classifies fly ash as hazardous waste (code 19 01 13), but slag and ash are classified as non-hazardous waste (code 19 01 12) (European Waste Catalogue (EWC), 2015). The literature (Taurino et al., 2017a; Shih et al., 2003; Giro-Paloma et al., 2017; Lin, 2006; Colangelo et al., 2015; Tang et al., 2015; Lin et al., 2006) indicates that the main ash components of the waste bottom are SiO_2 , CaO , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , etc., small amounts of heavy metals are also found as well. According to the mineral composition, quartz (SiO_2) and calcite (CaCO_3) are most commonly found minerals in the bottom ash, and may also contain gellenite ($\text{Ca}_2\text{Al}(\text{SiAl})\text{O}_7$) and hematite (Fe_2O_3) minerals (Yanga et al., 2018; Cheeseman et al., 2005; Vegas et al., 2008; Wongsta et al., 2017). These minerals are often formed in the production of fired clay bricks, so bottom ash is considered to be a suitable additive for their production. The use of fly ash from municipal incineration waste in building ceramics is particularly relevant for the binding or immobilization of heavy metals, which are abundant in fly ash, into insoluble compounds at high temperatures. At high temperature, Pb and Zn metals seem to be “encapsulated” in clay bricks, what significantly reduces their leaching values (Arsenovic et al., 2012, 2015). The authors (Haiying et al., 2011; Yang et al., 2009; Lin et al., 2006) state that the leaching of the main heavy metals (Cd, Pb, Zn, Hg) from the fly ash of municipal incineration waste is significantly reduced since they are blocked in the liquid phase at high temperatures. Before usage in the production of building ceramics, fly ash can be additionally treated with water, thus reducing the content of Pb, Zn, Cu elements (Wang et al., 2016), as well as the content of chlorides (Wu et al., 2015), which can adversely affect the quality of ceramic products.

2. Materials and research methods

For the experimental tests, hydromica with kaolinite additive of Kuksa reservoir clay (Lithuania) and a non-plastic additive were used. Municipal waste incineration waste, fly ash and bottom ash were taken from the cogeneration power plant UAB Fortum Klaipėda. The chemical composition of the clay used for the research is characterized by a high content of $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ (20.54%) and Fe_2O_3 (7.44%), a small amount of $\text{CaO} + \text{MgO}$ (4.26 + 3.07%), the amount of organic impurities, which reach 9.54% (Table 2.1). Mineralogical research of clay (Fig. 2.2) revealed that the following minerals predominate in clay: hydromica, quartz, feldspar, kaolinite. X-ray examinations of clay fired at 1000 °C (Fig. 2.3) showed that the main minerals are: anorthite, quartz, hematite, spinel, diopside. The clay and bottom ash examined in the work were crushed with a gill crusher and dried for 24 hours at 60 ± 5 °C, for 24 hours at a temperature of 100 ± 5 °C, then passed through a 1.25 mm sieve. The sand was dried and sieved through a 1.25 mm sieve. All the formed formation masses were prepared in the same way by changing the amount of municipal incineration waste – fly ash (LP), water-treated fly ash (VLP) and bottom ash (DP) in the formation masses. The amount of water required for the formation ranged from 22% to 25%. The compositions of the forming masses considered in the work are presented in Table S.2.1. $70 \times 70 \times 70$ mm, $50 \times 50 \times 50$ mm and $60 \times 30 \times 18$ mm samples were formed from the given formation masses compositions. The initial drying step of the formed samples was performed under natural laboratory conditions for 2 weeks (at a temperature of 18 ± 5 °C). Then the samples were dried according to the selected mode: on the first day at 60 ± 5 °C, on the second day at 105 ± 5 °C. Burning of the samples was

performed at 1000 °C, maintaining the highest burning temperature for 1 h. Composition analysis of the materials was performed with a DRON-7 and SmatLab X-ray diffractometer. The chemical composition of the materials was determined using the X-ray fluorescence (XRF-WD) method with a ZSX Primus IV spectrometer. DTA of the materials was performed with a Linseis STA PT-1600 instrument. The SEM JEOL JSM - 7600 F scanning electron microscopy instrument was used to study the microstructure of the materials.

The compressive strength of the clay bricks was determined according to LST EN 772-1:2011 + A1:2015, the bulk density was determined according to LST EN 772-13:2003, the water absorption was determined according to EN 772-21:2011, the initial water absorption rate according to LST EN 772-11:2011. The durability of the samples was evaluated by all-side and one-side freeze–thaw methods, according to LST 1985:2006 and LST EN 772-22:2019. Drying and burning shrinkages were determined in accordance with ASTM C326-09 (2014). The technological parameters of the forming masses were determined in accordance with ASTM D 4318:2005.

Table S2.1. Compositions of the formation masses wt.% (by weight)

Compositions	Raw materials			
	Clay	Sand	Fly ash and water-treated fly ash*	Bottom ash
C	100	0	0	0
CS	90	10	0	0
FA 2.5	87.5	10	2.5	0
FA 5	85	10	5.0	0
FA 7.5	82.5	10	7.5	0
FAW 2.5	87.5	10	2.5*	0
FAW 5.0	85	10	5.0*	0
FAW 7.5	82.5	10	7.5*	0
BA 5	95	0	0	5.0
BA 10	90	0	0	10.0
BA 15	85	0	0	15.0

The content of heavy metals in the eluates (from clay bricks) was determined by atomic adsorption spectral analysis using a Buck Scientific 2010 VGP spectrometer with an air-acetylene flame. The eluate was prepared according to LST EN 12457-2:2003. Dry matter of bottom and fly ash was determined according to DIN 38414-2:1985-11, dissolved organic carbon content according to EN 1484:2019-04, total organic carbon content according to ISO 10694:1995, chloride, sulphate, fluoride, sulphur content according to EN ISO 10304-1: 2009. The content of heavy metals in the eluates (from bottom and fly ash) was determined according to EN ISO 11885:2009-09 (E22). Radiation measurements were performed with a gamma spectrometer with a coaxial pure germanium detector to evaluate the radioactivity concentration of clay bricks according to the standard IEC 142:1995 IEC.

3. Research of municipal solid waste incineration fly ash, bottom ash and of structure, properties and durability of clay bricks

It was found that fly ash contained a high content of CaO, which was 45.17%, chlorides (mainly KCl, NaCl, MgCl₂) – 19.01%, sulphate – 0.82–1.56–7.32%, Na₂O, K₂O, MgO, Al₂O₃, Fe₂O₃, TiO₂, and heavy metals: lead, cadmium, chromium, copper, mercury, molybdenum, tin, wolfram, strontium, etc. (Table 3.1). MSWI fly ash was found to have a specific electrical conductivity of 15.26 mS/cm and a pH of 11.93. The specific electrical conductivity of water-treated fly ash decreases to 11.89 mS/cm and the pH = 11.65. Signs of fly ash decrease in specific electrical conductivity indicate a decrease in charged particles. X-ray analysis of fly ash (Fig. 3.4) showed that the following minerals predominate in the ash: calcite, calcium chloride, potassium calcium chloride, potassium chloride, sodium chloride, and anhydrite. Water-treated fly ash (Fig. 3.5) is dominated by minerals of calcite, calcium chloride, potassium calcium chloride, sodium chloride, potassium chloride and aluminum chloride. The bottom ash was found to consist of: 47.6% SiO₂, 8.4% Al₂O₃, 9.7% Fe₂O₃, 20.8% CaO, 2.7% MgO, 2.9% SO₃, 1.3% K₂O, 3.0% Na₂O, 0.4% Cl, L.o.i – 3.2% (see Table 3.3). An X-ray of the bottom ash (Fig. 3.10) showed that it is dominated by quartz and calcite minerals.

Minerals of quartz, hematite, albite-anorthite, spinel, diopside are identified in the CS (control clay brick) clay brick. Isomorphic minerals, plagioclases – albite-anorthite, hematite, spinel, diopside, as well as calcium sulphate were identified in clay bricks with LP and VLP. Analysis of X-ray examinations of clay samples with LP revealed a slight difference in the intensities of the detected diopside, anorthites and spinel minerals. It was found that with the introduction of 2.5% LP, the minerals intensity of diopside and spinel identified in the clay brick was lower than that of the clay brick with 5% LP. It should be emphasized that the quantitative analysis of the intensity of the peaks is rather limited, but it is stated in the literature (Mao et al., 2016; Tang et al., 2010, 2014; Lu & Shih, 2012, 2015) that the formation of minerals may be affected by the presence of heavy metals in the fly ash. Heavy metals such as Cu, Zn, Ni, etc. can interfere with the structure of the spinel or/and diopside and thus affect their identification and intensity. It should also be noted that calcium sulphate mineral is identified in clay bricks with LP and VLP. The formation of this mineral is influenced by a sufficiently high content of calcium and sulphates in fly ash. Calcium sulphate mineral is not a preferred mineral in the building ceramics industry, as it can negatively affect the structure of clay bricks by increasing porosity due to its properties – sufficiently large volume and the possibility of formation in pores. Further conducted research confirms this.

The area of endothermic curves of FA 2.5 clay brick at 720–733 °C is significantly smaller compared to CS clay brick, which indicates a higher degree of decarbonization of fired clay bricks and influences the lower formation of new crystalline phases in the clay bricks (Fig. S3.1.). The bonds in the crystalline structure of clay minerals, which are associated with the formation of new compounds such as anorthite-albite, are weakened. A significant decrease in temperature and reaction area is also associated with the decomposition of sulphate found in fly ash. The authors (Eliche-Quesada et al., 2017) believe that the decomposition of sulphates affects not only changes in temperature, but also changes

in weight loss occur. As can be seen from the presented figures, the weight loss increases to 11% compared to the control clay brick when introducing 2.5% of LP content into the forming masses. The fact that the thermodynamically stable phase – anorthite in the clay sample is significantly reduced is confirmed by the further mechanical research of the clay bricks. Besides, the results found and mentioned in the literature (Mao et al., 2016; Tang et al., 2010, 2014; Lu & Shih, 2012, 2015) show that the amount of such additives and their contamination with heavy metals make negative impact on the formation of new thermodynamically stable minerals. During the exothermic processes recorded at a temperature of about 900 °C, small differences in the degree of crystallization of all examined minerals of the clay bricks are observed. The authors (Chen et al., 2012) state that at temperatures above 950 °C, potassium and sodium chlorides, which are found in the composition of LP, evaporate. The above-mentioned observation also contributes to a slightly higher weight loss of clay bricks with LP and VLP (Fig. S3.1. b).

Fig. S3.1. Thermograms of clay bricks: a) CS, b) FA 2.5

It was found that the amounts of heavy metals, chlorides and sulphates leached from clay bricks FA 2.5, FAW 2.5–7.5% do not exceed the limit values for inert waste according to 2003/33/EC. It has also been found that the content of radionuclides in different

clay products can vary. The activity index values determined for all tested samples are lower than the level of radionuclide concentration which is allowed by the European Union and Lithuanian norms (HN 85: 2011, No. V-890). After evaluating the impact of municipal combustion waste LP and VLP on the mineralogical composition of clay bricks, aesthetic product quality and taking into account leaching studies of heavy metals from clay bricks, ensuring safe use of fly ash in building ceramic products, clay bricks FA 2.5; FAW 2.5; FAW 5.0; FAW 7.5 were further investigated.

The open porosity of the control clay brick without the analyzed additive (CS fired clay brick) is 18.0%. The 2.5% LP clay brick increases the open porosity to 27.7%, and the 2.5% VLP only to 20.6%. With the introduction of the maximum 7.5% VLP, the open porosity of the clay brick increases to 25.8% (Fig. S3.2.). Water absorption studies of the fired samples showed that the 2.5% LP of clay brick increases the water absorption to 15.3%, while the 2.5% VLP only to 11.7%. Even with the introduction of a maximum amount of 7.5% VLP, the water absorption of clay brick is lower than with the introduction of 2.5% LP and reaches 14.5%.

Fig. S3.2. Influence of fly ash and water-treated fly ash on open porosity (W_a) and water absorption (W) of clay brick ($\rightarrow$ change (%) compared to CS clay body)

LP and VLP reduce the density of clay bricks and increase the total porosity (Fig. S3.3.). The LP clay bricks reduce the density from 6.25% to 1.80 g/cm³ and increase the total porosity to 31.2% compared to the CS clay brick. The best results were obtained by introducing 2.5% VLP into the systems. The density of the FAW 2.5 clay brick decreased by 4.1% and reaches 1.84 g/cm³, and the total porosity increased to 27.3%. As the amount of VLP in the forming masses further increases, the density decreases and the values of total porosity increase. The increase in the porosity (open and total porosity) values of FA 2.5 and FAW 2.5, FAW 5 and FAW 7.5 is influenced by additional random porous cavities formed in the structure, which formation is determined by the structure

and composition of fly ash particles, mainly calcium sulphate compounds. The compressive strength of the CS clay brick reaches 35 MPa. LP and VLP reduce the compressive strength of fired samples. The 2.5% LP clay brick reduces the compressive strength to 27 MPa and the 2.5% VLP to 30 MPa. The maximum amount of 7.5% VLP reduces the compressive strength of the clay brick to 24 MPa.

Microstructure analysis of clay samples are presented in Fig. S3.4. As can be seen; the structure of the CS fired clay brick is sufficiently dense, with a small number of pores predominating. The pores have an oval shape, they are evenly distributed throughout the clay brick and are larger than 1.5–2 μm . No defects or cracks were observed in the microstructure of the fired samples, which means that the technological combustion parameters were chosen correctly, the amount of liquid phase formed during combustion was sufficient to fill the entire clay brick matrix evenly.

Fig. S3.3. Influence of fly ash and water-treated fly ash on clay brick density (ρ) and total porosity (W_b) ($\rightarrow$ change (%) compared to CS clay body)

The microstructure of the sample's changes when LP, VLP are introduced into the forming masses and fired at 1000°C. The microstructure of FA 2.5 clay brick is dominated by elongated pores less than 1 μm , which are distributed throughout the matrix. The edges of the pores are very uneven. Very fine ≤ 0.5 μm pores are also observed. The FAW 2.5 sample structure clearly has fewer pores than the FA 2.5 structure and liquid phase content is higher. The pores are small, more round, larger than 1 μm , and the matrix surface is denser. The microstructure of FAW 7.5 shows that the matrix becomes less dense, dominated by large irregularly shaped pores which are open and progress to elongated (1.0–2.0 μm) pores. It is known (Sveda, 2001; Korothe et al., 1998; Cimmers et al., 2005) that 1.0–1.5 μm pores negatively affect the durability of building ceramics. The high content of various sulphates, chlorides, and CaO in the additives affected the microstructure of the clay bricks by introducing higher levels of LP or VLP. The structure of the clay brick

(forming of sulphates, evaporating of chlorides, decomposing of $\text{CaCO}_3 \sim 750^\circ\text{C}$) becomes more porous. This is confirmed by the scientific work performed by the authors (Cao et al., 2017, Eliche-Quesada et al., 2017, Chen et al., 2012).

The performed microstructural EDS studies confirmed the mineralogical studies of clay bricks with LP and VLP and showed that CaSO_4 minerals are found in the structure. Calcium sulphate minerals are most commonly identified in the pores, and there is not a good contact zone between matrix and them, so the appearance of these minerals affects the increase in porosity of the samples. Also, the CaSO_4 mineral has a sufficiently large volume which has a destructive effect on the pore walls of the clay brick (it is usually formed by filling the pores) and it affects the porosity and strength properties of the fired sample. The obtained microstructural studies correlate with the results of physical-mechanical properties and porosity indicators obtained by these clay bricks. After evaluating the obtained research results, it was found that with the introduction of LP or the increase of VLP content, the durability of clay bricks, in terms of frost resistance, decreases. As the amount of LP and VLP in a clay brick increases, so does the amount of calcium compounds in it. The appearance of such compounds, as it was mentioned earlier, increases the porosity of the products and the impregnation of water. Increasing porosity and water absorption have a negative impact on the frost resistance of fired samples which were determined by both one-side and all-side freeze-thaw methods.

Fig. S3.4. The microstructure of clay brick: a) CS; b) FA 2.5; c) FAW 2.5; d) FAW 7.5; e) identified (4) CaSO_4 mineral

Investigations of clay bricks mineral composition of C, BA 5, BA 10, BA 15 showed that anorthite, quartz, spinel, hematite, diopside minerals were identified in all samples. The aforementioned minerals is standard minerals formed during the combustion of natural aluminosilicate raw materials. Comparing the thermographic studies of C clay brick and clay bricks with bottom ash, no significant differences were observed. However, it has been found that DP affects the decomposition of magnesium and calcium carbonates

in clay (temperature 748–764 °C), it occurs at higher temperatures, and reaction area under the peaks decreases. This influences the formation of the clay bricks crystalline grid at higher temperatures, and negatively affects the formation of new thermodynamically stable phases (e.g., anorthite). Studies of heavy metals' leaching from clay bricks with DP have shown that with the increase of the amount of DP in the clay brick, the concentrations of leaching heavy metals, chlorides and sulphates from the examined clay bricks increase. For example, when 15% of DP was introduced into clay brick and fired at 1000 °C, the concentration of leaching Zn from the clay brick increased 2.3-fold compared to the control clay brick, even 160-fold increase of Cu, 10-fold of Pb, and 2.6-fold of Cr leaching concentrations. There was also a 2-fold increase in leaching concentrations of sulphates and 3.3-fold increase in chlorides. However, it is worthy to note that the leaching values of Cu, Cd, Cr, Pb, Zn, Ni, chlorides and sulphates do not exceed the leaching limit values of inert waste in the applicable normative documents according to the requirement of 2003/33/EC. The performed microstructural studies of the examined samples showed (Fig. S3.5.), that by introducing 5% of DP into the forming mass and firing it, the morphology of the samples almost does not change compared to the C samples.

Fig. S3.5. Clay bricks with bottom ash: a) C; b) BA 5; c) BA 10; d) BA 15; e) BA 15 EDS place of research

A sufficiently dense matrix with a small number of pores is visible, the amount of liquid phase is sufficient and evenly distributed over the entire surface, no defect sites are observed. There are elongated and round pores ranging in size from 1 µm to 3 µm. A slight change in structure occurs with the introduction of 10% of DP. The structure is dominated by a slightly larger number of pores, surface roughness occurs, and a smaller amount of liquid phase is visible. A more pronounced difference is observed with the introduction of 15% DP, large, round pores appear, the amount of liquid phase is not sufficient to fill large

2–8 μm round pores (Fig. 3.5. d). The formation of larger pores and random porous cavities in the structure (Fig. 3.5. d, e) is determined by the organic residues and calcium compounds in DP. It has also been found that in some places there may be a weaker bond between the clay matrix and the DP particle in the contact zone. EDS studies of DP particles showed that the particle consists of: O – 45.78%, Si – 21.45%, Ca – 15.35%, Al – 5.94%, Fe – 4.74%, Mg – 6, 16%, Ti – 0.58%. Sufficient amount of calcium in the particle suggests that it is a DP particle.

It was found that DP reduce the shrinkage of clay bricks after drying and firing (Fig. S3.6.). The shrinkage of clay brick C after drying is 9.8%, after firing at 1000 °C, maintaining the highest firing temperature for 1 h – 12.7%. When 5.0% of DP is added to the forming mass, the shrinkage after drying is reduced to 8.3%. By increasing the amount of DP in the forming masses from 5.0% to 15%, the shrinkage after drying decreases to 8.0% and 7.7%, respectively. The minimum shrinkage after firing was determined by introducing 10–15% of DP into the forming masses, which reached around 10%.

Fig. S3.6. Bottom ash influence on clay brick shrinkage
(→ change (%) compared to C clay body)

It was found that was found that 5% of DP slightly reduce the density of the clay bricks by 8%, but the compressive strength of this clay brick remains high, very close to the determined result of the control clay brick and reaches 44 MPa (Fig. S3.7.). With the introduction of a higher amount of DP, the bulk density and compressive strength of clay bricks decrease. Clay bricks with a content of 10% DP have a density of 1.77 g/cm³ and a compressive strength of 35 MPa. It should be noted that by introducing 10% sand into the forming mass and firing it at 1000 °C, the resulting clay brick has a bulk density of 1.92 g/cm³ and a compressive strength of 35 MPa. Studies have shown that DP, which contain a large amount of SiO₂, act on a clay brick as a non-plastic additive and can therefore be used instead of sand during the production ceramic products.

Studies have shown that DP increases water absorption and open porosity of clay bricks (Fig. S3.8.). These two properties strongly correlate with the peculiarities of the formed structure of clay body. The minimum amount of 5% DP increases the water absorption of clay bricks by 4% and the open porosity by 7% compared to C clay brick.

Fig. S3.7. Effect of bottom ash on clay brick density (ρ) and compressive strength (R_{gn}) ($\rightarrow$ change (%) compared to C clay body)

Fig. S3.8. Effect of bottom ash on clay brick open porosity (W_a) and water absorption (W) ($\rightarrow$ change (%) compared to C clay body)

The analyzed properties are influenced by the size, shape and mutual distribution of the pores, as well as the amount of liquid phase formed during combustion. The amount of liquid phase, as was mentioned earlier, is not sufficient to fill most of the clay brick

because the non-plastic DP particles prevented the clay particles from approaching closely to each other, resulting in formed additional pores between the clay matrix and the DP particles in the contact zone. All these phenomena increase water absorption and open porosity, the overall porosity, as well reduce the thickness of the qualified pores and capillary walls. The relative wall thickness of the pores and capillaries decreased by 23% compared to the control C clay brick when introducing 5% of DP into the forming masses and combusting at 1000 °C. The maximum amount of 15% DP reduces the relative thickness of the pores and capillaries of the clay brick by as much as 51%, and increases the total porosity by 15.4% (Fig. 3.47).

The obtained results of durability (frost resistance) study of clay bricks with DP show that the amount of 15% DP significantly reduces the frost resistance of samples. The frost resistance of BA 15 specimens decreases significantly due to the formation of large, connecting pores in the structure that are easily filled with water. Therefore, the water uptake of the sample increases after each cycle. As the relative thickness of the pores and capillary walls of the samples decreases, the overpressure generated during the freezing-thawing process breaks down the pore walls much faster, therefore the destruction processes take place faster in the clay brick. Durability studies have shown that all samples that have been evaluated for frost resistance by a one-side freeze-thaw test in a 100-cycle test have a frost resistance class of F2 (one-side for 100 cycles).

General conclusions

1. Research results showed that fly ash or water-treated fly ash formed after municipal solid waste incineration affect mineral composition, structure and properties of clay brick, made using easily fusible hydromica clay:
 - 1.1. Calcium sulphate mineral is formed in clay body with 2.5–7.5% fly ash or water-treated fly ash. 5.0–7.5% amount of fly ash introduced into the clay body causes diffusion of calcium sulphate mineral into the surface of the sample forming plaque and efflorescence, which impairs the aesthetic quality of the clay body.
 - 1.2. The chemical composition of fly ash or water-treated fly ash influences the formation of a different structure in the clay body. With the formation of calcium sulphate mineral, evaporation of chlorides, decomposition of CaCO_3 , more long, large and open pores are formed in the structure, which increases the total porosity of the clay body by 3.7–8.0%, decreases the compressive strength by 14–31%, which negatively affects durability of the clay body.
 - 1.3. Compared to clay body without fly ash, the clay body with 2.5% fly ash have reduced shrinkage after firing by 1.8%, reduced bulk density by 6.3% and compressive strength by 22%, increased water absorption by 5.9% and total porosity by 7.9%; the samples withstand 75 cycles by all-side freeze-thaw method, the samples withstand 100 cycles by a one-side freeze-thaw method.
 - 1.4. Compared to clay body without water-treated fly ash, the clay body with 2.5–7.5% water-treated fly ash have reduced shrinkage after firing by 1.8–3.2 %, bulk density by 4.1–7.8%, compressive strength by 14–31%, increased water absorption by 2.3–5.1% and total porosity by 3.7–8.0%; the samples withstand

- 75–80 cycles by all-side freeze-thaw method, the samples withstand 50–150 cycles by a one-side freeze-thaw method.
2. Based on the research results of clay body with 5.0–15% bottom ash generated after municipal solid waste incineration it was determined:
 - 2.1. As the amount of bottom ash increases, the structure of the clay bricks changes – the pore volume increases, a weaker bond is established between the clay matrix and the bottom ash particle in the contact zone, liquid phase becomes insufficient to fill these pores, which governs formation of larger pores and increase of total porosity by 5.6–15.4%.
 - 2.2. Compared to clay body without bottom ash, the clay body with 5.0–15.0% bottom ash additive have reduced shrinkage by 2.2–3.0%, bulk density by 7.5–15%, compressive strength by 1.0–27%, increased water absorption by 4.4–10% and open porosity by 7–16%; the samples withstand 50–100 cycles by all-side freeze-thaw method, the samples withstand 100–150 cycles by a one-side freeze-thaw method.
 3. The studies proved ecologically efficient immobilization of hazardous metals, chlorides and sulphates in clay body. By adding 2.5% fly ash or 2.5–7.5% water-treated fly ash or 5.0–15.0% bottom ash to clay body, Cu, Cd, Cr, Pb, Zn, Ni, sulphate and chloride leaching limit values do not exceed leaching limit values for inert waste, according to the regulatory document 2003/33/EC.

Recommendations

1. Summarizing the obtained results of the study, taking into account the unstable chemical composition of fly ash, in order to fully minimize the leaching potential of hazardous substances (heavy metals, chlorides and sulphates) from fired clay products, it is recommended to utilize up to 2.5% fly ash or up to 5.0% water-treated fly ash in the production of fired clay bricks. The obtained clay bricks would have the following characteristics: shrinkage after combustion – up to 9.5%, bulk density is not less than 1.7 g/cm³, compressive strength is not less than 25 MPa, water absorption is not higher than 15%, total porosity is not higher than 31%, frost resistance by all-side freeze-thaw method is 75–80 cycles, 100–115 cycles by one-side freeze-thaw method; it is worthy to note that such hazardous quantities of fly ash or water-treated fly ash can be safely disposed in building ceramics without endangering nature and human health, even at the end of the product's life cycle.
2. Based on the study results, it has been established that bottom ash in the ceramic products' industry can replace the natural non-plastic sand additive; therefore, it is recommended to use up to 10% of bottom ash in the production of ceramic products. The obtained clay bricks would have the following characteristics: shrinkage after combustion – up to 10.5%, bulk density is not less than 1.7 g/cm³, compressive strength is not less than 35 MPa, water absorption is not higher than 14.5%, total porosity is not greater than 35%, frost resistance by all-side freeze-thaw method is 90 cycles, 140 cycles by one-side freeze-thaw method.

Priedai³

A priedas. Autorės sąžiningumo deklaracija

B priedas. Autorės mokslinių publikacijų disertacijos tema kopijos

³ Priedai pateikiami pridėtoje kompaktinėje plokštelėje.

Violeta VOIŠNIENĖ

STATYBINĖS KERAMIKOS SU LAKIAISIAIS IR
DUGNO PELENAIS STRUKTŪROS IR SAVYBIŲ TYRIMAI

Daktaro disertacija

Technologijos mokslai,
medžiagų inžinerija (T 008)

INVESTIGATION OF STRUCTURE AND PROPERTIES
OF BUILDING CERAMICS WITH FLY AND BOTTOM ASH

Doctoral dissertation

Technological Sciences,
Materials Engineering (T 008)

2021 09 06. 12,0 sp. I. Tiražas 20 egz.
Leidinio el. versija <https://doi.org/10.20334/2021-040-M>
Vilniaus Gedimino technikos universitetas,
Saulėtekio al. 11, 10223 Vilnius
Spausdino BĮ UAB „Baltijos kopija“
Kareivių g. 13B, 009109 Vilnius