

KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS

ROKAS GENDVILAS

α -C₂SH SINTEZĖ, SAVYBĖS IR NAUDOJIMAS
HIDRAULINEI RIŠAMAJAI MEDŽIAGAI
GAUTI

Daktaro disertacija
Technologijos mokslai, chemijos inžinerija (05T)

2015, Kaunas

UDK 666.946 (043.3)

Disertacija rengta 2011–2015 metais Kauno technologijos universiteto Cheminės technologijos fakulteto Silikatų technologijos katedroje. Mokslinius tyrimus rėmė Lietuvos mokslo taryba.

Mokslinis vadovas:

prof. dr. Raimundas Šiaučiūnas (Kauno technologijos universitetas, technologijos mokslai, chemijos inžinerija – 05T).

Kalbos redaktorė:

Rita Malikėnienė

ISBN 978-609-02-1171-7

© R. Gendvilas, 2015

TURINYS

ĮVADAS.....	6
1. LITERATŪRINIŲ DUOMENŲ APŽVALGA IR ANALIZĖ.....	9
1.1. Portlandcemenčio gamybos problematika.....	9
1.2. Alternatyvūs cementai.....	11
1.2.1. Kalcio aluminatiniai cementai.....	11
1.2.2. Šarmais aktyvinti cementai.....	13
1.2.3. Supersulfatiniai cementai.....	16
1.2.4. Belitiniai cementai.....	18
1.3. Kalcio hidrosilikatai, jų sintezė ir naudojimas.....	21
1.3.1. Kalcio hidrosilikatų klasifikacija, sintezė ir pritaikymas.....	21
1.3.2. α -C ₂ SH sintezė, struktūra ir savybės.....	23
1.3.3. Rišamosios medžiagos iš α -C ₂ SH.....	28
2. NAUDOTOS MEDŽIAGOS IR TYRIMŲ METODIKA.....	31
2.1. Naudotos medžiagos.....	31
2.2. Tyrimų metodikos.....	32
3. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS.....	37
3.1. α -C ₂ SH sintezė iš reagentinio CaO ir amorfinio SiO ₂ ·nH ₂ O.....	37
3.1.1. Hidroterminės sintezės temperatūros įtaka α -C ₂ SH susidarymui ir jo kristalų orientacija.....	37
3.1.2. α -C ₂ SH sintezė 175 °C temperatūroje.....	42
3.1.3. α -C ₂ SH sintezė 200 °C temperatūroje.....	46
3.2. α -C ₂ SH sintezė iš klinties ir kvarcinio smėlio.....	52
3.2.1. Pradinių žaliavų analizė ir aktyvinimas.....	52
3.2.2. α -C ₂ SH susidarymo ypatybės iš degtosios klinties ir kvarcinio smėlio mišinio.....	54
3.3. Rišamosios medžiagos gamyba, hidratacija ir stiprumo savybės naudojant iš reagentų susintetintą produktą.....	59
3.4. Rišamosios medžiagos gamyba, hidratacija ir stiprumo savybės naudojant iš klinties ir kvarcinio smėlio susintetintą produktą.....	79
3.5. Rišamosios medžiagos gamyba, hidratacija ir stiprumo savybės naudojant iš opokos ir kreidos mergelio susintetintą produktą.....	85

3.6. Rišamosios medžiagos iš klinties ir kvarcinio smėlio gamybos operacijų seka	92
IŠVADOS	95
LITERATŪROS SĄRAŠAS	97
MOKSLINIŲ PUBLIKACIJŲ DISERTACIJOS TEMA SĄRAŠAS	111

SIMBOLIAI IR SANTRUMPOS

KHS – kalcio hidrosilikatai

C – CaO

S – SiO₂

S_{pav.} – savitojo paviršiaus plotas

V/K – vandens ir kietųjų medžiagų masės santykis

v/c – vandens ir cemento masės santykis

C₂S – dikalcio silikatas

C/S – CaO ir SiO₂ molinis santykis

RSDA – rentgeno spinduliuotės difrakcinė analizė

FT-IR – infraraudonojo spektro molekulinė absorbcinė spektrinė analizė

VTA – vienalaikė terminė analizė

DSK – diferencinė skenuojamoji kalorimetrija

TG – termogravimetrinė analizė

S_{BET} – savitojo paviršiaus plotas, nustatytas Brunauerio, Emmeto ir Tellerio (BET) metodu

SEM – skenuojamoji elektroninė mikroskopija

EDS – energijos dispersijos rentgeno spektrometrija

AAS – atominė absorbcinė spektrometrija

ĮVADAS

Temos aktualumas

Portlandcementis – pasaulyje plačiausiai naudojama rišamoji medžiaga. Jo universalumas, ilgaamžiškumas ir ekonomiškumas lemia labai dideles gamybos apimtis, kurios pasauliniu mastu jau viršijo 4 milijardus tonų per metus. Kita vertus, gaminant portlandcementį suvartojama net 12–15 % visos pramonės energijos. Du trečdaliai šios energijos suvartojami rišamosios medžiagos tarpinio produkto – klinkerio – degimo 1450 °C temperatūroje metu. Antroji svarbi problema, susijusi su šios rišamosios medžiagos gamyba, yra didelis žalingų, šiltnamio efektą sukeliančių dujų emisijos mastas. Apskaičiuota, kad gaminant vieną toną portlandcemenčio išskiriama net 0,9 t CO₂.

Šios problemos verčia mokslininkus aktyviai ieškoti sprendimų, kurie bent iš dalies sumažintų neigiamą jų poveikį. Paieškų kryptis galima suskirstyti į kelias svarbiausias grupes: inžineriniai sprendimai ir naujų technologijų taikymas, alternatyvaus kuro ir žaliavų naudojimas gamyboje. Tačiau pažymėtina, kad tokių priemonių taikymas minėtų problemų poveikį sumažina tik iš dalies. Dėl to visuotinai pripažįstama, kad gerokai sumažinti suvartojamos energijos mastą bei CO₂ emisiją gamybos metu galima tik sukūrus ir plačiai pradėjus naudoti alternatyvias rišamąsias medžiagas. Nors kai kurios tokios medžiagos žinomos jau keletą dešimtmečių, jų naudojimas yra ribotas dėl to, kad techninės jų savybės yra prastesnės, ne iki galo ištirtas jų hidratacijos mechanizmas ir susidarančių produktų mineralinė sudėtis, dar nenustatytas kai kurių produktų eksploatavimo ilgaamžiškumas.

Viena iš alternatyvių cementų grupių – belitiniai cementai. Pramoninė šios rišamosios medžiagos gamyba panaši į įprastinio portlandcemenčio, tačiau pradinės klinkerio įkrovos CaO/SiO₂ (C/S) molinis santykis yra mažesnis ir ji degama kiek žemesnėje temperatūroje, dėl ko pagrindinis susidarantis junginys yra ne C₃S (alitas), bet C₂S (belitas). Literatūroje yra duomenų, kad belitą galima gauti vykdant sintezę zolių ir gelių metodu ir paskui degant gautą produktą 700–1000 °C temperatūroje. Tačiau toks gamybos būdas pramonėje yra komplikuoatas dėl aukštų kokybės reikalavimų pradinėms medžiagoms ir didelės gamybos apimties.

Praktikoje lengviau pritaikomas gamybos būdas yra hidroterminė kalcio hidrosilikatų sintezė ir po to sekantis mechaninis ar terminis produkto apdorojimas. Žinoma, kad hidroterminiu būdu ne aukštesnėje kaip 200 °C temperatūroje iš C₂S stecheometriją atitinkančių pradinių mišinių galima susintetinti dvibazį kalcio hidrosilikatą – α-C₂SH. Manoma, kad, jį intensyviai malant kartu su abrazyvine medžiaga arba degant temperatūroje, ne aukštesnėje kaip 500 °C, susidarys amorfiniai kalcio hidrosilikatai, kurie hidratacijos metu aktyviai reaguos su vandeniu, o gauti produktai turės stiprumo savybių. Toks alternatyvios rišamosios medžiagos gamybos būdas leistų radikaliai sumažinti reikalingas energijos sąnaudas ir CO₂ emisiją. Tikimasi, kad gauta rišamoji medžiaga atitiks specialiams cementams keliamus kokybės reikalavimus, dėl mineralinės sudėties ypatybių bus ilgaamžė ir atspari cheminei aplinkai.

Darbo tikslas ir uždaviniai

Darbo tikslas – sukurti aplinkai mažai žalingą naujos hidraulinės rišamosios medžiagos gavimo būdą, pagrįstą hidroterminė kalcio hidrosilikatų sinteze ir jų mechaniniu bei terminiu aktyvinimu, ištirti jos hidratacijos procesą ir pagrindines savybes.

Siekiant užsibrėžto tikslo, reikėjo išspęsti šiuos uždavinius:

1. Ištirti žaliavų prigimties, pradinių mišinių sudėties, NaOH priedo ir hidroterminės sintezės parametų įtaką kontroliuojamos struktūros ir savybių dvibazių kalcio hidrosilikatų susidarymui, produktų grynumui, dispersiškumui bei stabilumui.
2. Ištirti tribocheminės ir terminės aktyvacijos parametų įtaką smulkiadispersių kalcio silikatų mineralinei sudėčiai, savybėms, struktūros patvarumui ir hidrauliniam aktyvumui.
3. Eksperimentiškai nustatyti ir termodinaminiais skaičiavimais pagrįsti α -C₂SH suardymo kinetiką tribocheminės aktyvacijos metu.
4. Identifikuoti silikatinės rišamosios medžiagos hidratacijos produktus, atlikti išsiskiriančios šilumos tyrimus.
5. Ištirti iš silikatinės rišamosios medžiagos pagaminto cemento akmens struktūrą bei savybes ir palyginti su įprastinių cementų savybėmis.
6. Pasiūlyti hidraulinės rišamosios medžiagos gamybos hidroterminės sintezės ir tribocheminės bei terminės aktyvacijos būdu, operacijų seką.

Mokslinis naujumas

Nustatyta žaliavų prigimties, NaOH priedo, hidroterminės sintezės temperatūros ir trukmės bei maišymo intensyvumo įtaka kontroliuojamos struktūros ir savybių dvibazių kalcio hidrosilikatų sintezės procesui, produktų grynumui, dispersiškumui ir stabilumui. Įrodyta, kad, naudojant vieną po kitos einančias tribocheminę ir terminę aktyvaciją, ardomi α -C₂SH struktūrą stabilizuojantys vandeniliniai ryšiai ir susidaro amorfiniai bei kristaliniai su vandeniu aktyviai reaguojantys junginiai.

Nustatyta, kad iš α -C₂SH ir kvarcinio smėlio mišinio gautos naujos silikatinės rišamosios medžiagos hidratacijai būdingos penkios stadijos, kurios būdingos ir portlandcemenčiui bei belitiniams cementams: pradinė reakcija, indukcinis, greitėjimo, lėtėjimo ir lėtasis periodai. Pradinio drėkinimo metu susidariusių portlandito ir kalcio karbonato kiekis, ilginant hidratacijos trukmę, mažėja, o amorfinių kalcio hidrosilikatų, atvirkščiai – didėja.

Praktinė vertė

Sukurtas modernus ir perspektyvus, aplinkai mažai žalingas naujos hidraulinės rišamosios medžiagos gavimo būdas, susidedantis iš hidroterminės smulkiadispersių kalcio hidrosilikatų sintezės ir jų mišinio su kvarciniu smėliu tribocheminio bei terminio aktyvinimo gerokai žemesnėje temperatūroje, lyginant ją su įprasto cemento gamybos metu naudojama temperatūra. Įrodyta, kad šią rišamąją medžiagą sėkmingai galima gaminti iš Lietuvos pramoninių telkinių (Karpėnų klinties,

Juodžių kreidos mergelio, Žemaitkiemio-Stoniškių opokos ir Anykščių kvarcinio smėlio) žaliavų ir pasiūlyta jos gamybos linijos schema.

Darbo aprobavimas ir publikavimas

Disertacinio darbo tema paskelbtos šešios mokslinės publikacijos. Penkios publikacijos išspausdintos leidiniuose su citavimo indeksu, įtrauktuose į *Thomson Reuters Web of Knowledge* duomenų bazę: viena publikacija – *Material Science* (Medžiagotyra), keturios publikacijos – *Thermal analysis and Calorimetry*, viena publikacija – *Advances in Cement Research*, o likusi – kitame referuojamame leidinyje, įtrauktame į tarptautines duomenų bases.

Disertacijoje atliktų tyrimų rezultatai paskelbti dvylikoje pranešimų dalyvaujant dešimtyje šių tarptautinių konferencijų: „Chemija ir cheminė technologija“ (Lietuva, 2012); „14-oji pažangių medžiagų ir technologijų konferencija“ (Lietuva, 2012); „2-oji Centrinės ir Rytų Europos terminės analizės ir kalorimetrijos konferencija“ (Lietuva, 2013); „33-ioji metinė cemento ir betono tyrimų konferencija“ (Jungtinė Karalystė, 2013); „Neorganinių medžiagų chemijos ir cheminės technologijos konferencija“ (Lietuva, 2014); „6-oji Baltijos šalių silikatinų medžiagų konferencija“ (Lenkija, 2014); „11-asis Europos terminės analizės ir kalorimetrijos simpoziumas“ (Suomija, 2014); „34-oji metinė cemento ir betono tyrimų konferencija“ (Jungtinė Karalystė, 2014); „Chemija ir cheminė technologija“ (Lietuva, 2015); „3-ioji Centrinės ir Rytų Europos terminės analizės ir kalorimetrijos konferencija“ (Slovėnija, 2015).

Darbo apimtis

Disertaciją sudaro įvadas, literatūrinių duomenų analizė, metodinė dalis, tyrimų rezultatai ir jų aptarimas, išvados, 170 literatūros šaltinių sąrašas, 6 publikacijų disertacijos tema ir 12 pranešimų mokslinių konferencijų straipsnių rinkiniuose sąrašas. Pagrindinė medžiaga išdėstyta 114 puslapių, įskaitant 10 lentelių ir 78 paveikslus.

Ginamieji disertacijos teiginiai

1. α -C₂SH susidarymas ir stabilumas priklauso nuo sintezei naudojamų pradinių medžiagų prigimties, hidroterminio apdorojimo trukmės, temperatūros ir suspensijos maišymo intensyvumo.

2. Tribochemiškai ir paskui termiškai aktyvinant susintetinto α -C₂SH ir kvarcinio smėlio mišinį, gaunama hidraulinė rišamoji medžiaga.

1. LITERATŪRINIŲ DUOMENŲ APŽVALGA IR ANALIZĖ

1.1. Portlandcemenčio gamybos problematika

Prieš 191 metus britas Aspdin (1824) užpatentavo rišamąją medžiagą, kurią pavadino portlandcemenčiu. Išradimas pavadintas pagal vietovę, kurioje buvo kasamas statyboms naudotas natūralus akmuo (Portlando sala Anglijoje). Manoma, kad pirma šiuolaikinio portlandcemenčio partija buvo pagaminta 1860 m. Ščecine, Lenkijoje, naudojant sukamąją Hofmano krosnį. Ilgainiui portlandcementis tapo populiariausia rišamąja medžiaga betono, naudojamo įvairioms konstrukcijoms, gamyboje. Šiuo metu pasaulinė šio produkto gamyba viršija 4 mlrd.t/m. (U. S. Department of Interior, 2014). Portlandcementis yra universalus, ilgaamžis ir ekonomiškasis. Rišamosios medžiagos gamyba yra gana plačiai išvystyta, todėl jis gaminamas dažniausiai vietos vartojimui, o tai labai sumažina transportavimo išlaidas ir taršą.

Kita vertus, portlandcemenčio gamybos pramonė susiduria su nemažai problemų. Visų pirma dėl didžiulės gamybos apimties ji gaminančių įmonių energijos sąnaudos sudaro net 12–15 % bendro suvartojamos pramonės energijos kiekio (Madloul ir kt., 2011). Trijų portlandcemenčio gamybos stadijų metu (pradinių žaliavų malimo ir transportavimo, klinkerio degimo bei portlandcemenčio malimo ir transportavimo) suvartojama apie 111 kWh elektros energijos vienai tonai produkto pagaminti (Oda ir kt., 2012). Pažymėtina, kad du trečdaliai šios energijos suvartojami degant rišamosios medžiagos tarpiniai žaliavai – klinkeriui, nes jis degamas net 1450 C temperatūroje. Energijos sąnaudos šio proceso metu, priklausomai nuo to, ar taikomas sausas, ar šlapias gamybos būdas, svyruoja nuo 3,40 iki 5,29 GJ/t (Madloul ir kt., 2013). Pažymėtina, kad šios vertės nėra absoliučiosios ir galima rasti duomenų, kad minėtoji vertė atskirais atvejais gali būti žemesnė nei 2,95 GJ/t, priklausomai nuo žaliavų prigimties, gamybos technologijos ir klinkerio degimo krosnies konstrukcijos (Ahmed ir kt., 2012). Nepaisant to, akivaizdu, kad tradicinio portlandcemenčio gamyba yra viena daugiausia energijos suvartojančių pramonės šakų.

Antroji svarbi problema, susijusi su šios rišamosios medžiagos gamyba, yra dideli žalingų, šiltnamio efektą sukeliančių dujų emisijos mastai. Yra apskaičiuota, kad, gaminant vieną toną portlandcemenčio, išskiriama net 0,9 t CO₂ (Benhelal ir kt., 2013). Remdamiesi skaičiavimais, mokslininkai prognozuoja, kad metinė pasaulinė šios pramonės CO₂ emisija pasieks 3,7–4,4 mlrd. tonų 2050 m. Šios dujos portlandcemenčio gamybos metu išsiskiria dėl dviejų priežasčių – kuro deginimo bei dėl klinčių dekarbonizacijos, vykstančios degant klinkeriui (Ali, Saidura, Hossain, 2011).

Šios problemos verčia mokslininkus aktyviai ieškoti sprendimų, kurie bent iš dalies sumažintų jų neigiamą poveikį. Paieškų kryptis galima suskirstyti į kelias svarbiausias grupes: inžineriniai sprendimai ir naujų technologijų taikymas, alternatyvaus kuro ir žaliavų naudojimas gamyboje, naujų rišamųjų medžiagų kūrimas ir naudojimas.

Vienas iš portlandcemenčio gamybą labiausiai optimizuojančių technologinių sprendimų šiuo metu yra sausojo gamybos būdo taikymas. Yra duomenų, kad, prieš

tiekiant į sukamąją krosnį, pradinį žaliavų mišinį išdžiovinus ir iš dalies termiškai apdorojus, gamybos energijos sąnaudas galima sumažinti 50 %, o išskiriamo CO₂ kiekį – 20 %, lyginant su šlapiuoju gamybos būdu (Kabir, Abubakar, El-Nafaty, 2010). Taip yra todėl, kad nereikia papildomos energijos apie 40 % vandens išgarinti, kuris yra šlame taikant šlapiąjį būdą.

Yra pasiūlyta nemažai eksperimentinių CO₂ emisijos mažinimo būdų, vienas kurių – „Calera“ pasiūlytas procesas. Jis remiasi anglies dioksido nusodinimu vandeniniuose tirpaluose, kur ištirpinta kalcio ar magnio (Fry, 2013). Reakcijos metu gaunami karbonatai, kurie gali būti sėkmingai panaudoti betono gamyboje ir kai kuriais atvejais netgi bandinių stipriui padidinti (Monteiro ir kt., 2013). Pažymėtina tai, kad, autorių teigimu, pasiūlyta technologija leidžia adsorbuoti net 70–90 % CO₂. Tiesa, kol kas nėra tiksliai apibrėžta, koks maksimalus gautų karbonatų kiekis gali būti utilizuotas betono gaminiuose, nepakenkiant jų techninėms savybėms. Kitas, eksperimentiniu lygmeniu vykdomas procesas, remiasi papildomo reaktoriaus, kuriame auga dumbliai, įrengimu. Per jį leidžiant anglies dioksidą, dumbliai jį vartoja fotosintezei, tada šie džiovinami ir naudojami kaip priedas kuro krosniam, o tai sumažina ir kuro sąnaudas (Demirbas, 2011). Pagrindinės technologijos, kol kas dar tiriamos, pritaikymo gamyboje problemos yra: pirma, dėl didelio išskiriamo CO₂ kiekio reaktoriaus savitasis vidinis adsorbuojančių dumblių paviršius turėtų būti labai didelis; antra, toks reaktorius turėtų būti skaidrus, kad dumbliai gautų pakankamai saulės šviesos fotosintezei vykdyti.

Kita svarbi priemonių grupė, sprendžiant cemento gamybos energijos sąnaudų ir poveikio aplinkai mažinimo klausimus, yra alternatyvaus kuro ir žaliavų naudojimas. Kadangi medžiagos, naudojamos kaip iškastinio kuro pakaitalas, dažnai yra kitų pramonės šakų atliekos, jų naudojimas ne tik padeda sumažinti kuro sąnaudas, bet ir prisideda prie gamtos išsaugojimo. Tokio alternatyvaus kuro pavyzdžiais gali būti nusidėvėjusios padangos, nuotekų dumblas, biomasė, gyvulinės kilmės ar buitinės atliekos (Usón ir kt., 2013).

Viena iš alternatyvaus kuro rūšių cemento gamyboje yra susidėvėjusios padangos. Jos plačiai naudojamos, nes dideli šių atliekų kiekiai susikaupia praktiškai kiekviename regione, joms būdingas mažas drėgmės kiekis, pastovi cheminė sudėtis (supaprastinanti jų dozavimą) ir didelė savitosios energijos vertė, t.y. kaloringumas, kuris atskirais atvejais siekia net 44 MJ/kg (Martínez ir kt., 2013). Pažymėtina ir tai, kad, naudojant dėvėtų padangų priedą kurui, nedaug išauga išskiriamo CO ir angliavandenilių kiekiai, o SO₂, NO_x ar sunkiųjų metalų koncentracija ore nepakinta. Kita vertus, tais atvejais, kai susmulkintos padangos tiekiamos tiesiogiai į krosnį, degtame produkte padidėja cinko, kuris gali paveikti klinkerio, o kartu ir cemento, mechanines savybes, kiekis. Cementinio akmens savybės nepakinta, jei iki 6 % įprastinio kuro yra pakeista susidėvėjusiomis padangomis (Pipilikaki ir kt., 2005).

Aktuali problema maisto pramonėje yra gyvūnų liekanų utilizavimas, nes susidaro dideli jų kiekiai ir jose gali daugintis bakterijos. Šios problemos iš dalies gali būti sprendžiamos tokias liekanas maišant su įprastu kuru ir tiekiant į klinkerio degimo krosnis (Ariyaratne ir kt., 2015). Tačiau dėl didelio riebalų kiekio jose ilgainiui užsikemša kuro tiekimo į krosnį kanalai (Cascarosa ir kt., 2012). Dėl šios

priežasties dažniausiai tokios atliekos yra dujinamos, o gautos dujos naudojamos kaip kuras. Atlikti tyrimai rodo, kad, pavyzdžiui, sumaišius gyvūninės kilmės atliekas su anglimi tam tikrais santykiais, galima gauti kaloringą kurą, kuriam degant į aplinką išmetamų dujinių produktų cheminė sudėtis neviršija normų (Gulyurtlu ir kt., 2005), o sudegusio kuro pelenus netgi tam tikromis proporcijomis galima naudoti kaip smėlio pakaitalą gaminant betono gaminius (Cyr ir Ludmann, 2006).

Nuotekų dumblas taip pat naudojamas kaip viena iš kuro alternatyvų. Visgi pažymėtina, kad dėl didelio drėgmės kiekio dumblas, prieš naudojant, turi būti išdžiovinamas. Naujausi tyrimų rezultatai rodo, jog norint gauti kaloringą kurą, nuotekų dumblą, kaip ir gyvūnų liekanas, reikia dujinti ir gautas dujas tiekti į degimo krosnį (Nipattummakul ir kt., 2010). Autoriai pažymi, kad pakankamo kaloringumo dujos, tiriant dumblą, gaunamos tik procesą vykdant aukštesnėje negu 800 °C temperatūroje.

Viena plačiausiai naudojamų alternatyvaus kuro atmainų cemento gamyboje yra biomase. Šiai kategorijai priskiriamos medienos apdirbimo ar žemės ūkio atliekos, kurių sudėtyje nėra toksiškų ar žalingų priemaišų. Tokių žaliavų pavyzdžiais gali būti medžių pjuvenos (Chakritthakul, Kuprianov, 2011), įvairių augalų šiaudai (Nordgren ir kt., 2013).

Buitinės atliekos cemento pramonėje gali būti naudojamos dvejopai. Visų pirma deginamos atliekos išskiria šilumą, todėl, kontroliuojant atliekų sudėtį, jos gali būti naudojamos kaip dalinis įprastinio kuro pakaitalas (De Queiroz Lamas, Palau, De Camargo, 2013). Buitines atliekas, kaip ir prieš tai išvardytas, galima dujinti ir pagamintas dujas tiekti tiesiai į klinkerio degimo krosnį (Couto ir kt., 2015). Be to, šių atliekų pelenus galima naudoti kaip inertinį užpildą betono gaminiams (Müller, Rübner, 2006). Naudojant tokias atliekas, būtina griežta jų sudėties kontrolė.

Taigi įvairių pramonės šakų atliekos sėkmingai naudojamos cemento ir betono gamyboje. Deja, jų taikymas ribotas, o kartais net neigiamai paveikia gaminių savybes. Dėl to pastaraisiais metais mokslininkai aktyviai dirba, siekdami sukurti produktus, kurių gamybos energijos sąnaudos būtų mažesnės, o eksploatacinės savybės panašios į tradicinio portlandcemenčio. Toliau aptariamoms kelios pagrindinės alternatyvios rišamosios medžiagos.

1.2. Alternatyvūs cementai

1.2.1. Kalcio aluminatiniai cementai

Kalcio aluminatiniai cementai (CAC) – tai neorganinių rišamųjų medžiagų rūšis, kurios pagrindinis mineralas yra monokalcio aluminatas CA ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$). Tokio cemento sudėtyje Al_2O_3 kiekis kinta 40–80 %. Skirtingai nuo portlandcemenčio, CAC sudėtyje nėra trikalčio silikato, bet gali būti nedideli kiekiai dikalcio silikato. Palyginti su portlandcemenčiu, kasmetinė CAC gamybos apimtis yra gerokai mažesnė, jis yra brangesnis, tačiau kai kuriomis savybėmis lenkia portlandcementį: greičiau kietėja net žemoje temperatūroje, didesnis bandinių gniuždomasis ir lenkiamasis stipris, taip pat didesnis atsparumas agresyviajai

cheminei aplinkai (sulfatams, šarmams ir kt.) (Bensted, Barnes, 2002; Hewlet, 2004).

Žinoma, kad portlandcemenčio hidratacijos metu temperatūra daro įtaką vykstančių reakcijų greičiui. Kalcio aluminatinių cementų atveju šis veiksnys taip pat nulemia susidarančių mineralų prigimtį bei metastabilių ir stabilių hidratų tarpusavio santykį. Žemoje temperatūroje susidaro metastabilūs CAH_{10} ir C_2AH_8 . Priimta, kad temperatūroje, žemesnėje nei $15\text{ }^{\circ}C$, dominuojantis metastabilus hidratas yra CAH_{10} (Scrivener, 2001). Keliant temperatūrą iki $30\text{ }^{\circ}C$, taip pat susidaro C_2AH_8 . Tolesnis minėtų junginių virsmas į stabilų C_3AH_6 vyksta kartu su AH_3 gelio formavimusi ir vandens atpalaidavimu. Šis procesas termodinamiškai neišvengiamas. Dėl šio virsmo padidėja poringumas, taigi sumažėja ir pusgaminio stipris. Keliant apdorojimo temperatūrą ($>70\text{ }^{\circ}C$), dominuojantis junginys yra C_3AH_6 . Antonovič (2013) ištyrė kalcio aluminatinio cemento hidrataciją 5 , 20 ir $40\text{ }^{\circ}C$ temperatūroje. Nustatyta, kad po trijų parų hidratacijos $5\text{ }^{\circ}C$ temperatūroje bandiniuose susidarė vienintelis hidratacijos produktas – CAH_{10} , $20\text{ }^{\circ}C$ – C_2AH_8 ir CAH_{10} , $40\text{ }^{\circ}C$ – C_3AH_6 ir AH_3 .

Normaliomis sąlygomis metastabilių hidratų virsmas į stabilius trunka keletą metų. Laboratorinėmis sąlygomis šį virsmą galima skatinti suformuotą bandinį laikant $38\text{ }^{\circ}C$ temperatūroje (Concrete Society, 1997). Tokiu atveju pagreitinamas stabilių mineralų susidarymas ir labiausiai bandinio stipris sumažėja jau po penkių parų.

Pastaraisiais metais išspausdinta nemažai darbų apie kalcio aluminatinius cementus. Ankstyvuosius CAC mikrostruktūros pokyčius savo darbe ištyrė Pöllmann (2008). Naudodamas cryo-SEM, šilumos srauto kalorimetriją ir rentgeno spinduliuotės difrakcinę (RSDA) analizę, minėtas mokslininkas galėjo stebėti AH_3 gelio transformaciją į kristalinį AH_3 ankstyvoje kietėjimo fazėje (iki 8 val. po sumaišymo). 8–15 val. intervale cryo-SEM nuotraukose buvo matoma, kad CAH_{10} tankis didėja ir formuojasi sluoksniniai, heksagoniniai C_2AH_8 kristalai.

Ideker (2008a, 2008b) savo darbuose ištyrė temperatūros įtaką bandinių susitraukimui ankstyvuosiuose kietėjimo etapuose. Bandinių susitrauktis, ypač izoterminio apdorojimo metu, aiškinamas metastabilių hidratų (CAH_{10}) susidarymu. Bandinių plėtimasis, pasak darbo autorių, priskirtinas stabilių hidratų (ypač C_3AH_6) formavimuisi. Pažymėtina, kad matmenų pasikeitimą paaiškinantys mechanizmai nėra įvardyti. Mokslininkų pateikti skaičiavimai parodė, kad CAH_{10} perėjimas į C_2AH_8 atitinka 4,4 % bandinių tūrio padidėjimą, o CAH_{10} į C_3AH_6 – 2,4 %. Į skaičiavimus įtrauktas vandens pasišalinimas iš CAH_{10} . Darbe autoriai pateikė hipotezę, kad sistemos gebėjimas sulaikyti vandenį ir paskui vykstantis vandens judėjimas vidinėmis poromis gali taip pat būti bandinio plėtimosi priežastimi dėl didėjančio hidraulinio slėgio.

Kartu su kolegomis savo darbuose Lamberet ir kt. (2008) bei Alexander ir kt. (2008) įvardijo kalcio aluminatinio cemento pranašumą prieš portlandcementį šias medžiagas naudojant nutekamųjų tunelių statybai. Pasak jų, didesnis aluminio kiekis, kartu su nuotekose vyraujančiu mažu pH, stabdė bakterijų populiacijos augimą, dėl to buvo mažiau pažeidžiamas CAC bandinys.

Įprasto portlandcemenčio ir kalcio aliuminatinio cemento pagrindu paruoštų savaimė išsilyginančių grindų savybes palygino Kighelman (2008). Jie nustatė, kad skiediniui ruošti naudojant CAC, gautos stabilesnio tūrio sistemos, negu naudojant portlandcementį. Tai aiškinama didesniu ankstyvosios stadijos stipriu ir tankesne mikrostruktūra. Mokslininkai taip pat įrodė, kad kalcio aliuminatinio cemento pagrindu išlietos grindys buvo atsparesnės dilimui.

Gosselin (2009) ištyrė dviejų priedų – SiO_2 mikrodulkių ir granuliuotų šlakų įtaką kalcio aliuminatinio cemento savybėms. Nustatyta, kad šie priedai prailgina tokio cemento hidratacijos trukmę. Pažymėtina, kad priedai nereaguoja ankstyvojoje hidratacijos stadijoje (<1 diena), tačiau padidina bandinių stiprį vėliau. Darbe taip pat nustatyta, kad Li_2SO_4 priedas, naudojant gryną CAC, stabdo CA hidrataciją, dėl to sumažėja ankstyvasis bandinių stipris (jis didėja formuojantis tankesniems stabilėms hidratams – C_3AH_6 ir AH_3). Taigi autorius teigia, kad CAC bandinių stiprio mažėjimo problema gali būti sprendžiama naudojant prieš tai išvardytus priedus arba cheminius greitiklius.

Apibendrinant būtina paminėti, kad CAC gamybos apimtis, palyginti su tradiciniu portlandcemenčio, yra gerokai mažesnė, o jo gamyba – kur kas brangesnė. Ši rišamoji medžiaga greitai kietėja net žemoje temperatūroje, yra atspari agresyvioms cheminėms aplinkoms ir gali būti naudojama ugniai atsparių konstrukcijų gamyboje.

1.2.2. Šarmais aktyvinti cementai

Šarmais aktyvintus cementus sudaro du komponentai: rišiklis ir šarminis aktyviklis. Kaustiniai šarmai ar šarminės druskos naudojami kaip aktyvikliai. Kaip rišamoji medžiaga naudojama daug gamybinių atliekų ir aliumosilikatinių žaliavų, pvz., granuliuoti aukštakrosnių, granuliuoti fosforo, plieno šlakai, taip pat lakieji anglies pelenai, vulkaninis stiklas, ceolitai, metakaolinas, SiO_2 mikrodulkės ir kt. (Shi, Fernández-Jiménez ir Palomo, 2011).

Remiantis rišiklio prigimtimi, šarmais aktyvinti cementai skirstomi į penkias kategorijas (Shi ir kt., 2012):

1. Šarmais aktyvinti šlakiniai cementai.
2. Šarmais aktyvinti pucolaniniai cementai.
3. Šarmais aktyvinti klinčių – pucolanų/šlakų cementai.
4. Šarmais aktyvinti kalcio aliuminatiniai cementai.
5. Šarmais aktyvinti portlandcemenčiai (hibridiniai cementai).

Pirmoji grupė savo ruožtu dar skirstoma pagal tai, koks šlakas naudotas. Apibendrinant iš aukštakrosnių šlakų pagamintų šarmais aktyvintų cementų tyrimų rezultatus, padarytos šios išvados:

- Šarmais aktyvinto aukštakrosnių šlako cemento eksploatacinės savybės tiesiogiai priklauso nuo šlako sudėties bei aktyviklio pobūdžio ir kiekio. Tinkamai parinkus receptūrą, šarmais aktyvinti cementai ir iš jų pagaminti betonai pasižymi daug didesniu stiprumu, lyginant su portlandcemenčiu, taip pat kitomis naudingomis savybėmis.

- Priklausomai nuo aktyviklio prigimties, šarmais aktyvinto šlakinio cemento skiedinys ir tešla gali pasižymėti didesniu ar mažesniu poringumu už įprasto portlandcemenčio. Poringumo ir stiprio tarpusavio priklausomybė šarmais aktyvintuose cementuose yra kitokia negu portlandcemytyje.

- Drėgnomis sąlygomis šarmais aktyvintas šlakinis cementas yra mažiau, negu įprastas portlandcementis, laidus vandeniui ir chloridams, taip pat atsparesnis agresyviosioms cheminėms medžiagoms – rūgštims, chloridams ar sulfatams.

- Senesni karbonatais ar karbonatais/hidroksidais aktyvinti šlako betonai (iki 35 metų) pasižymi priimtinomis karbonatizacijos vertėmis (Xu ir kt., 2008).

- Pramoninės vandenį sulaikančios medžiagos ir plastikliai, sukurti portlandcemenčiui, turi labai mažą arba nulinį poveikį šarmais aktyvintų šlakinių cementų skiedinių ar tešlų savybėms. Kita vertus, susitrauktį mažinančios medžiagos, kurių pagrindinis komponentas yra polipropilenglikolis, gali sumažinti susitraukimą 85 ir 50 %, kai aplinkos santykinis drėgnis atitinkamai 99 ir 50 % (Palacios ir Puertas, 2007).

- Pagrindinis junginys, visais atvejais susidarantis šarmais aktyvintuose šlakiniuose cementuose, yra C–S–H gelis su aliuminiu, įsiterpusiu į kristalų gardele (Puertas ir kt., 2011). Ca/Si santykis ir Al dalis susidarantiame gelyje priklauso nuo aktyviklio prigimties, rišamosios medžiagos cheminės sudėties ir produkto apdorojimo sąlygų (trukmės ir temperatūros). Laisvo Ca(OH)₂ nepastebėta. Šarmais aktyvinti šlakiniai betonai pasižymi didesniu atsparumu ugniai negu portlandcemenčio betonai.

Antroji grupė skirtingų autorių buvo vadinama skirtingai: Glukhovsky (1967) pirmasis juos pavaidino šlamo cementais. Vėliau Krivenko (1997) juos vadino geocementais, norėdamas pabrėžti jų hidratacijos produktų analogiją su gamtiniais junginiais, taip pat jų susidarymo panašumus. Davidovits (2008) juos pavadino geopolimerais dėl jų polimerinės struktūros. Ši grupė taip pat skirstoma į pogrupius pagal rišiklį: šarmais aktyvinti lakiųjų pelenų cementai, natūralių pucolanų cementai, metakaolino cementai ir kt.

Trečioji grupė šarmais aktyvinti klinčių ir pucolanų/šlakų cementai skirstomi taip: klinčių ir natūralių pucolanų cementai, klinčių ir lakiųjų pelenų cementai, klinčių ir metakaolino cementai, klinčių ir aukštakrosnių šlako cementai. Pagrindinės šių cementų savybės (Kulasuriya ir kt., 2014):

- Aktyvikliais gali būti naudojami tik šarminių metalų hidroksidai ir sulfatai.
- Šarminių aktyviklių priedas gali du ar net tris kartus padidinti klinčių ir pucolanų cementų stiprį, ypač ankstyvose stadijose.

- Šarmais aktyvinti klinčių ir pucolanų/šlakų cementai dėl per mažo stiprumo nenaudotini didesnėms konstrukcijoms.

Tiriant ketvirtosios grupės cementus, buvo išskirti tokie jos pogrupiai: šarmais aktyvintas metakaolinas/CAC, pucolanas/CAC ir lakieji pelenai/CAC. Padarytos šios išvados (Arbi, Palomo ir Fernández-Jiménez, 2013):

- CAC iki 30 % gali būti naudojamas kaip reaktingo Al šaltinis medžiagų, kurios turi mažą kiekį Al, bet didelį kiekį SiO_2 , šarminiai aktyvacijai.

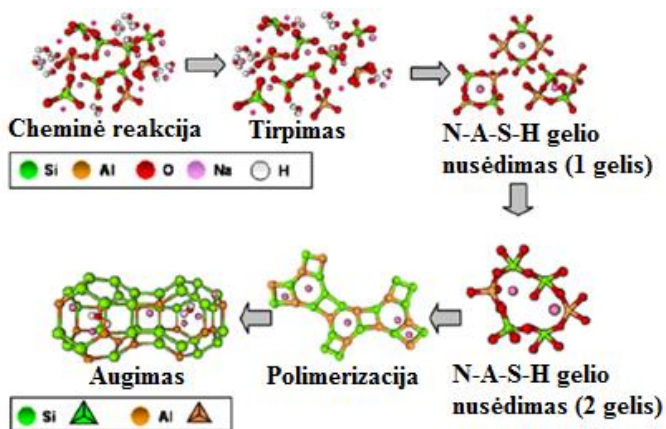
- Esant minėtam priedo kiekiui, CAC nesihidratuoja įprastai. Nors hidratacijos metu susidaro metastabilus tarpinis junginys, tačiau nepastebėta kubinių ir heksagoninių stabilų hidratų, taip pat $\text{Al}(\text{OH})_3$.

- Sintezės sąlygomis, CAC esantys Al ir Ca, pereina į natrio aliumosilikatinio gelio (N–A–S–H), susidarančio kaip pirminis produktas aliumosilikatų aktyvavimo šarmais metu, struktūrą. Priklausomai nuo bandinių sudėties ir reakcijos sąlygų, formuojasi du daug aliuminio turintys geliai – tai N–A–S–H (didesnioji dalis) ir C–A–S–H (mažesnioji dalis).

Aliuminis atlieka svarbiausią vaidmenį susidarant hidratuoto natrio aliumosilikatinio geliui: jis veikia kaip jungtis tarp SiO_2 tetraedrų, t. y. inicijuoja kondensacijos reakcijas. Yra nustatyta, kad galutinis betono bandinių, pagamintų iš šios grupės cementų, stipris tiesiogiai priklauso nuo pradiniam mišinyje esančio reaktyvaus Al (Palomo, Grutzeck, Blanco, 1999; Fernández-Jiménez ir kt., 2007).

Penktojoje, arba hibridinių cementų, grupėje išskiriamos tokios šarmais aktyvinto cemento rūšys: portlandcementis su akštakrosnių šlako priedu, su fosforo šlako priedu, lakiųjų pelenų priedu, taip pat portlandcemenčio mišiniai su keletu minėtųjų priedų. Iš esmės priedai prailgina portlandcemenčio rišimąsi ir sumažina pradinį jo stiprį.

Šarminė aktyvacija šiuose cementuose – tai skystosios fazės (didelė šarmo koncentracija) ir kietosios fazės (turinčios reikiamą aluminatų ir silikatų kiekį) tarpusavio reakcija (Palomo ir Glasser, 1992). Kietosios medžiagos maišomos su skysčiu tam tikromis proporcijomis (skysčio/kietosios medžiagos santykis kinta nuo 0,2 iki 1,0), priklausomai nuo kietosios medžiagos savitojo paviršiaus – kuo šis didesnis, tuo daugiau skystosios fazės reikia. Vykstančios reakcijos mechanizmas gali būti apibūdinamas remiantis ceolitų susidarymo reakcija: pradžioje ištirpę Al ir Si reaguodami sudaro polihidroksialiumosilikatinius kompleksus (Weng ir kt., 2005). Galutinis reakcijos produktas yra šarminis aliumosilikatinis hidratas ($\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ tipo gelis, sutrumpintai žymimas kaip N–A–S–H, literatūroje įvardijamas kaip geopolimeras), kuris yra trimatės struktūros, panašios į ceolitų (1.1 pav.).



1.1 pav. Aliumosilikatų aktyvavimo šarmais schema (pagal Shi ir kt., 2011)

Apibendrinant duomenis apie šarmais aktyvintus cementus, pažymėtina, kad mechaninėmis savybėmis šios rišamosios medžiagos yra pranašesnės už tradicinį portlandcementį. Kita vertus, be didelės gamybos kainos, jiems būdingos šios neigiamos savybės: didelė bandinių džiūstamoji susitrauktis, galimos nepageidautinos reakcijos šarminiuose agregatuose ir būtina itin griežta pradinių medžiagų cheminės sudėties kontrolė.

1.2.3. Supersulfatiniai cementai

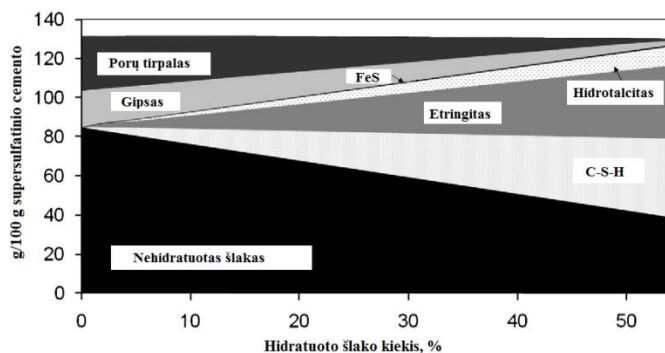
Supersulfatiniai cementai – tai rišamosios medžiagos, neturinčios arba beveik neturinčios klinkerio. Šie produktai sudaryti iš šlakų, kalcio sulfato ir šarminio aktyviklio, kuriuo mažais kiekiais dažniausiai naudojamas portlandcementis ar jo klinkeris. Apie aukštakrosnių šlako galimą aktyvaciją sulfatais pirmas paskelbė Kühl dar 1909 m. (Kurdowski, 2014).

Pastaruosiu metu susidomėjimas šiais cementais vėl auga. Pagrindinės to priežastys yra mažas šilumos išsiskyrimas hidratacijos metu, taip pat didesnis atsparumas chemiškai agresyviai aplinkai, palyginti su portlandcemenčiu (Novak ir Novak, 2014).

Apibendrinta supersulfatinių cementų sudėtis yra ši: 70–90 % granulioto aukštakrosnių šlako, 10–20 % kalcio sulfato ir maži šarminio aktyviklio kiekiai, dažniausiai portlandcemenčio ar klinkerio (dažniausiai iki 5 %) (Singh, Garg, 2002). Tinkami šlakai tokių cementų gamybai turi turėti didesnius CaO, MgO ir, svarbiausia, Al₂O₃ kiekius. Tiesa, šlakai su didesniu aliuminio kiekiu reikalauja daugiau sulfato priedo (Dutta, Borthakurm, 1990). Pastarojo šaltiniais naudojami daugiausia gipsas ir anhidritas, tačiau galimas ir fosfogipso, fluoranhidrito ar rišklių, turinčių pushidračio gipso, panaudojimas. Kaip aktyviklis, išskyrus jau minėtus portlandcementį ir jo klinkerį, galima naudoti kalcio, kalio hidroksidus ar natrio karbonatą. Paskutiniai du yra pageidautini naudojant mažesnio aktyvumo

šlakus, nes tokiu atveju padidinamas porų tirpalo pH, dėl ko palengvinamas šlako tirpimas. Pažymėtina, kad tokių aktyviklių perteklius sumažina gaminių stiprį (Matschei, Bellman, Stark, 2005). Per dideli portlandcemenčio klinkerio ar kalcio hidroksido kiekiai taip pat neigiamai veikia tūrinį gaminių stabilumą – jie gali sukelti gaminių plėtimąsi dėl etringito susidarymo.

Kaip minėta, šarminė tirpalo, esančio porose, terpė pagreitina šlako tirpimą. Ištirpęs aluminis, kalcis ir SiO_2 reaguoja su kalcio sulfato priedu, susidaro etringitas ir C–S–H tipo junginiai. Lyginant su portlandcemenčiu, hidratacijos metu susidaro didesnis kiekis etringito, o tai daro įtaką didesniai pradiniams bandinių stipriui. Nors įvardyti produktai sudaro didžiausią dalį, hidratacijos metu susidaro ir AFm fazės bei hidrotalcitas (1.2 pav.).



1.2 pav. Mineralinė supersulfatinio cemento sudėtis, priklausomai nuo ištirpusio šlako kiekio, apskaičiuota termodinamiškai modeliuojant (pagal Gruskovnjak ir kt., 2008)

Reakcijų kinetika bandinių hidratacijos metu tiesiogiai priklauso nuo šlako cheminės sudėties ir smulkumo, taip pat nuo aktyvliklio kiekio ir rūšies. Lyginant su portlandcemenčiu, šlakų hidratacija bandiniuose yra mažesnio laipsnio. Jų hidratacijos laipsnis įvairiuose supersulfatiniuose cementuose 28–90 dienų periodu kinta 15–25 % (Gruskovnjak ir kt., 2008).

Tirpalų, esančių porose, pH vertės šiuose cementuose, lyginant su portlandcemenčiu, yra daug žemesnės: pirmomis hidratacijos valandomis ši vertė siekia 12,5, o vėliau sumažėja iki 11,5–12. Aktyvikliu naudojant KOH, pH vertės pradžioje siekia 13 (po 8 valandų), o vėliau taip pat krinta iki 12 (po 28 dienų).

Pirmąją parą tirpaluose vyrauja sulfatai, kalcio ir šarminių metalų jonai. Vėlesniuose hidratacijos etapuose sulfato ir kalcio jonų kiekiai mažai tepakinta, tačiau šarminių metalų jonų koncentracija išauga, nes šie atpalaiduojami iš naudojamų žaliavų, taip pat dėl porų tūrio sumažėjimo. Didėjant šlako hidratacijos laipsniui, į tirpalą pereina sulfido jonai – pagal jų kiekį tirpale galima iš dalies nustatyti šlakų tirpimo laipsnį. Si ir Al koncentracijos porose esančiuose tirpaluose

yra palyginti mažos, ir didėja didėjant pH vertėms. Iš šių tirpalų analizių duomenų galima spręsti apie bandinyje susidariusius mineralus.

Pagal reikalavimus (BS EN 15743: 2010), supersulfatinio cemento rišimosi pradžios trukmė 32,5 N, 42,5 N ir 52,5 N stiprumo klasėms turėtų būti atitinkamai ilgesnė nei 75, 60 ir 45 min. Lėčiau auga ir bandinių stipris, nors po 28 parų hidratacijos bandinių stipris jau yra artimas portlandcemenčiui. Dėl šių priežasčių praktikoje naudojant supersulfatinius cementus, juos reikia drėgoje aplinkoje išlaikyti ilgiau. Nepakankama drėgmė, be stiprio sumažinimo, bandiniuose gali sukelti paviršiaus sluoksnių trūkinėjimą.

Supersulfatiniai cementai pasižymi mažomis hidratacijos šilumos vertėmis: po keturių parų hidratacijos šios vertės siekia 60–90 J/g priklausomai nuo supersulfatinio cemento smulkumo (Liu ir kt., 2015).

Bandinių, paruoštų naudojant šiuos cementus, susitraukimas yra panašus į portlandcemenčio. Tokie bandiniai pasižymi mažesniu poringumu, didesniu atsparumu sulfatams, išskyrus $MgSO_4$. Atsparumas chloridams taip pat didesnis dėl jau minėto mažo poringumo ir didesnio aliuminatingų junginių kiekio, nes jie gali surišti chloridus (Erdem, Ölme, 1993). Bandiniai, suformuoti naudojant supersulfatinius cementus, pasižymi didesniu atsparumu šalčiui.

Viena problemų, naudojant šiuos cementus, yra karbonizacija. Karbonizacija sukelia etringito irimą ir poringumo padidėjimą. Dėl to bandinių paviršiuje susidaro sluoksnis, kuris ima trupėti. To galima išvengti blokuojant žalingą oro patekimą į tešlą ankstyvosios hidratacijos etape, arba naudojant specialius polimerinius rišiklius.

1.2.4. Belitiniai cementai

Belitinis cementas pramoniniu būdu gaminamas analogiškai kaip ir įprastas portlandcementis. Pagrindinis skirtumas yra tas, kad belitinio cemento pradinio mišinio CaO/SiO_2 (C/S) santykis yra mažesnis negu portlandcemenčio, dėl ko, degant jo klinkerį, pagrindinis susidarantis junginys yra ne C_3S (alitas), bet C_2S (belitas). Pažymėtina, kad CaO komponento kiekio sumažinimas klinkerio mišinyje lemia 100–150 °C žemesnę jo degimo temperatūrą ir mažesnę CO_2 emisiją (Popescu, Muntean, Sharp, 2003). Žemesnė degimo temperatūra gamybos metu aiškinama tuo, kad belito susidarymo šiluma yra 1350 kJ/kg, o alito – 1810 kJ/kg, todėl belitinio cemento gamybos atveju sutaupoma 15–20 % energijos (Barin, Knacke, Kubaschewski, 1977). Yra žinoma, kad dėl savo struktūros ypatybių hidrauliškai aktyvios yra α ir β atmainos, o γ – inertinė (Cuberos ir kt., 2009). Norint gauti reaktyvias C_2S formas, išdegtas produktas turi būti greitai aušinamas (Iacobescu ir kt., 2013) arba degimo metu reikia naudoti mineralinius priedus, kurie terpiasi į belito struktūrą ir taip ją stabilizuoja (Cuesta ir kt., 2012).

β - C_2S arba belitas yra dvibazis kalcio silikatas, susidarantis degant portlandcemenčio klinkeriui (Li ir kt., 2014). Jis sudaro 15–25 % klinkerio, pasižymi mažu hidrauliniu aktyvumu pradiniuose hidratacijos etapuose, tačiau daro įtaką bandinių stipriui vėlesniuose (Gartner, 2004). Iš jo pagamintos rišamosios medžiagos kietėja vandens ar biologinių skysčių aplinkoje, todėl gali būti

naudojamos bioaktyvių dantų cementų gamyboje (Taddei ir kt., 2014). Pažymėtina, kad mažiau aktyvi dvibazio kalcio silikato atmaina γ -C₂S gali būti taikoma medicinoje kaip dirbtinio kaulo pagrindas (Gou, Chang, Zhai, 2005). Dar viena svarbi belitinių cementų savybė – atsparumas agresyviai cheminei aplinkai (Guerrero, Goñi, Allegro, 2009). Literatūroje galima rasti duomenų, kad tokia rišamoji medžiaga dėl savo struktūros ypatybių gali būti naudojama kaip sunkiųjų metalų utilizavimo matrica (Goñi, Guerrero ir Lorenzo, 2006).

Pagrindinis belito ir kitų C₂S atmainų gavimo būdas – kietafazio sukepimo reakcija reikalauja daug energijos, nes degimas vykdomas taip pat 1450 °C temperatūroje (Wesselsky, Jensen, 2009). Laboratoriniams tyrimams smulkus kvarcas ir grynas CaO (gautas degant CaCO₃ 1000 °C temperatūroje 1 val.) sumaišomi taip, kad mišinys atitiktų β -C₂S stecheometriją (C/S = 2), presuojami ir degami 1450 °C temperatūroje 4 val. į mišinį pridėjus mineralinio H₃BO₃ stabilizatoriaus, kuris stabilizuoja β atmainą ir neleidžia jai persikristalizuoti į nereaktyvią γ atmainą. Tiesa, literatūroje esama duomenų, kad belitas gali būti gautas ir 1300 °C ar net žemesnėje temperatūroje, kai pradiniame mišinyje yra nedideli kiekiai Fe, Mg, Na, K ir P priemaišų, kurie taip pat veikia kaip cheminiai stabilizatoriai (Kurokawa, Yoshida, Fukuda, 2014). β -C₂S po kietafazio sukepimo reakcijos gali būti stabilizuojamas, kaip minėta pradžioje, ir labai greitai aušinant išdegtą produktą. Mokslininkai pažymi, kad, norint sėkmingai stabilizuoti minėtą reaktyvią atmainą, minimalus aušinimo greitis po degimo 850–1000 °C temperatūroje turi būti ne mažesnis negu 1000 °C per minutę (Chatterje, 1996). Kietafazio sukepimo reakcijos taip pat gali sėkmingai būti taikomos belito sintezei, naudojant tokias pramonės atliekas, kaip austrių kiautų pelenai, vandens valymo įrenginių dumblas ar aukštakrosnių šlakas (Chen ir kt., 2011). Tokios žaliavos sumaišomos stecheometrinio santykiu, sumalamos, tabletuojamos ir degamos 1250 °C temperatūroje 3 val. Tačiau pažymėtina, kad gaunamas produktas rišamojoje medžiagoje gali sudaryti tik iki 40 %, kad jis atitiktų stiprio reikalavimus, todėl privalo būti maišomas su tradiciniu portlandcemenčiu.

Kietafazio sukepimo būdas yra plačiausiai taikomas pramonėje, tačiau jis reikalauja didžiulių energijos sąnaudų, nes proceso vykdymo temperatūra mažai tesiskiria nuo portlandcemenčio klinkerio degimo. Be kietafazio sukepimo reakcijų, β -C₂S gali būti gautas tarpinę medžiagą sintetinant zolių ir gelių metodu, o paskui susintetintą produktą apdorojant termiškai. Šį metodą belito sintezei, naudojant silicio zolį, pirmąkart pritaikė Roy ir Oyefesobi (1977). Jie stecheometrinio santykiu sumaišė Ca(NO₃)₂ ir 1 M koncentracijos SiO₂ zolį. Gautas tarpinis produktas vėliau buvo purškiamas į vertikalią krosnį ir kaitinamas 940 °C temperatūroje. Proceso pabaigoje gautas grynas β -C₂S. Detalai belito sintezę, taikydami zolių ir gelių metodą, savo darbe aprašė Chrysafi, Perraki ir Kakali (2007). Jie panaudojo Ca(NO₃)₂·4H₂O ir tetraetil ortosilikatą (TEOS). Visų pirma, TEOS buvo sumaišytas su etilo alkoholiu, kalcio nitratas ištirpintas minimaliame kiekyje etanolio ir abu tirpalai buvo sumaišyti pridant dešimt lašų acto rūgšties ir tiek pat distiliuoto vandens. Paruoštas mišinys kambario temperatūroje išlaikytas per naktį norint gauti gelį. Antruoju būdu kalcio nitratas buvo ištirpintas vandenyje ir maišytas su silicio geliu 70 °C temperatūroje. Šiuo atveju gelis gautas per 4 val. Autoriai

instrumentinės analizės metodais patvirtino, kad išdegus tokius gelius 1000 °C temperatūroje gaunamas β -C₂S. Naujausi tyrimų rezultatai rodo, kad terminio apdorojimo temperatūra gali būti sumažinta net iki 700 °C, kai paruoštas gelis, prieš termiškai apdorojamas, išdžiovinamas mikrobangomis (Gajbhiye, Singh, 2010). Autoriai nurodo, kad, naudojant prieš tai aprašytas medžiagas gelio sintezei, pakanka jį 10 min įdėti į mikrobangų reaktorių ir degti minėtoje temperatūroje. Darbe taip pat teigiama, kad 5 % geležies oksalato priedas gelio sintetinimo etape labai padidina gauto β -C₂S hidraulinių aktyvumą, nes išsiskyres šilumos kiekis po 4 dienų hidratacijos padidėja nuo 18 iki 65 J/g. Mokslininkai tai aiškina tuo, kad Fe³⁺ terpiasi į belito struktūrą, susidaro mažesnės dalelės ir suardoma kristalo simetrija.

Nors aprašytas zolių ir gelių metodas leidžia susintetinti itin gryną β -C₂S žemesnėje temperatūroje, negu taikant kietafazio sukepimo būdą, akivaizdu, kad šis metodas taikomas tik laboratoriniams tyrimams. Taip yra, nes reikalingas pradinių medžiagų grynumas. Kitas alternatyvus β -C₂S gamybos būdas – hidroterminė kalcio hidrosilikatų sintezė, kurie po to, kaip ir zolių bei gelių atveju, degami palyginti žemoje temperatūroje. Tokią sintezės galimybę savo darbe aprašė Georgescu (2000). Jis naudojo stecheometrinį reagentinių CaO ir SiO₂ mišinį, kurį hidrotermiškai apdorojo 10 val. 95 °C temperatūroje naudodamas normalų slėgį ir tą pačią trukmę 195 °C temperatūroje didesniame (16 atm) slėgyje. Gauti sintezės produktai buvo termiškai apdorjami 700–900 °C temperatūroje. Eksperimentu buvo įrodyta, kad didesniame slėgyje sintetintas tarpinis produktas, išdegtas 700 °C temperatūroje (belitas), pasižymi kur kas didesniu hidrauliniu aktyvumu negu tas, kuris gautas sintetinant atmosferiniame slėgyje ir išdegus jį 800 °C temperatūroje. Naujausi tyrimai rodo, kad, skirtingai negu zolių ir gelių metodui, tokiam sintezės būdai tinka ir tokios pramoninės atliekos, kaip vandens užtvankų dumblas, ir klinties dulkės (Mazouzi ir kt., 2014). Homogenizavus mišinius taip, kad jų pradinis C/S santykis atitiktų belito stecheometriją, mišiniai hidrotermiškai apdoroti 4 val. 100 °C temperatūroje ir išdegti 1000 °C temperatūroje. Tiesa, šiuo atveju naudotas 0,6 M KOH priedas, norint suaktyvinti dumblo reaktyvumą hidroterminėmis sąlygomis. Nustatyta, kad pagaminto belitinio cemento stipris atitinka CEM I 42,5 klasės cemento stiprį. Pimraksa (2009) su kolegomis savo darbe ištyrė kietafazio sukepimo ir hidroterminio–terminio β -C₂S gavimo būdų skirtumus bei jų įtaką gauto produkto hidrauliniui aktyvumui. Sukepimo atveju naudotas CaCO₃ ir lakiųjų pelenų mišinys, kurio pradinis molinis santykis C/S = 2. Pridėjus BaCl₂ priedo, mišinys išdegtas 950–1180 °C temperatūroje. Toks pat mišinys, tik su NaOH priedu, buvo panaudotas 4 val. hidroterminėi sintezei 135 °C temperatūroje, gautas produktas 24 val. džiovintas 60 °C temperatūroje ir išdegtas 750–950 °C temperatūroje. Darbo išvadose teigiama, kad hidroterminiu–terminiu būdu pagaminti bandiniai pasižymi beveik 4 kartus didesnėmis gniuždomojo stiprio vertėmis nepaisant to, kad yra termiškai apdoroti žemesnėje temperatūroje. Taip pat teigiama, kad NaOH priedo naudojimas hidroterminėi sintezei sumažina suformuotų bandinių stiprį.

Apibendrinant galima teigi, kad belitiniai cementai yra perspektyvi alternatyvi rišamoji medžiaga dėl to, kad ją gaminant energijos sąnaudos ir CO₂ emisija yra kur kas mažesnė negu portlandcemenčio atveju. To priežastis – žemesnė belito susidarymo temperatūra, lyginant su alitu, ir mažesnis pradinio mišinio molinis C/S

santykis. Ši rišamoji medžiaga taip pat gali būti sėkmingai pritaikoma agresyviajai cheminei aplinkai atsparių konstrukcinių elementų statyboje ar sunkiesiems metalams imobilizuoti. Tačiau pagrindinis belitinių cementų trūkumas – mažas bandinių stipris, ypač ankstyvojoje hidratacijos stadijoje. Todėl šiuo metu aktyviai ieškoma būdų, kaip padidinti belitinių cementų aktyvumą.

1.3. Kalcio hidrosilikatai, jų sintezė ir naudojimas

1.3.1. Kalcio hidrosilikatų klasifikacija, sintezė ir pritaikymas

Kalcio hidrosilikatai – svarbus cemento chemijos objektas, nes jie ne tik naudojami kaip tarpiniai produktai belitinių cementų sintezei, kaip parašyta ankstesniame poskyryje, bet ir susidaro hidratuojantis įprastiniam portlandcementui (Tennis, Jennings, 2000). Labiau kristaliniai kalcio hidrosilikatai susidaro hidroterminėmis sąlygomis gaminant akytąjį betoną (Narayanan, Ramamurthy, 2000) ar kietinant silikatines plytas (Zhao ir kt., 2012). Susintetinti kalcio hidrosilikatai dėl savo struktūros ypatybių gali būti pritaikyti įvairių adsorbentų (Bankauskaitė ir kt. 2014), ar termoizoliacinių medžiagų (He, Xie, 2015) gamyboje.

Kalcio hidrosilikatai (KHS) – tai silicio rūgšties druska, o jų bendra formulė išreiškiama juos sudarančių komponentų tarpusavio santykiu (Martusevičius, Kaminskas, Mituzas, 2002): $x\text{CaO} \cdot y\text{SiO}_2 \cdot p\text{H}_2\text{O}$ (čia x , y , p – molių skaičius). Daugelis šių junginių randami tik gamtoje, o kiti susidaro kietinant gaminius arba hidrotermiškai apdorojant CaO ir SiO₂ mišinius laboratorijoje. Kalcio hidrosilikatų struktūra kinta nuo amorfinių iki visiškai kristalinių (Meller, Kyritsis, Hall, 2009). Jie yra suskirstyti į grupes pagal jiems būdingas struktūros savybes. Šiame skyriuje trumpai aptariami svarbiausi grupių junginiai, jų susidarymas ir pritaikymas. Junginių suskirstymas remiasi Roy (1962) ir Taylor (1964) pasiūlyta klasifikacija, kurią papildė Kraus ir Nolze (1996), o paskui Richardson (2008). Remiantis šia klasifikacija išskiriamos volastonito, tobermorito, dženito, girolito, $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ ir kitų hidroterminėmis sąlygomis susidarančių KHS grupės.

Volastonito grupei priklauso hilebranditas, nekoitas, okenitas, pektolitas, volastonitas ir ksonotlitas. Svarbiausias ir didžiausią praktinę vertę turintis junginys šioje grupėje yra ksonotlitas ($\text{Ca}_6(\text{Si}_6\text{O}_{17})(\text{OH})_2$). Jis susidaro natūraliomis sąlygomis gamtoje, taip pat hidroterminėmis sąlygomis kietinamuose silikatiniuose dirbiniuose ir daro įtaką jų stiprumo savybėms (Zhou ir kt., 2014). Jis taip pat susidaro kietėjant specializuoto giluminių gręžinių API G klasės cemento betonui padidinto slėgio sąlygomis (Krakowiak ir kt., 2015). Dėl savo unikalios porėtos struktūros ir mažo tankio ksonotlitas naudojamas šilumą izoliuojančių plokščių gamyboje (Frost ir kt., 2012) ar sorbciniuose procesuose (Mandaliev ir kt., 2011; Mandaliev ir kt., 2010). Ksonotlitas gali būti nesunkiai susintetinamas hidroterminėmis sąlygomis 200 °C temperatūroje apdorojant amorfinio SiO₂ ir Ca(OH)₂ mišinį, kai pradinis komponentų santykis atitinka molinį santykį $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1$ (Li, Liang, 2014). Šiuo atveju junginys gaunamas per 6–8 val. Tokiomis pat sąlygomis minėtas junginys gali būti susintetinamas ir naudojant karbido šlamą, kuris prieš sintezę termiškai apdorojamas 800–1000 °C temperatūroje (Cao ir kt., 2008). Yra duomenų, kad šio junginio sintezei reikalingą hidroterminio apdorojimo temperatūrą ir trukmę galima

labai sumažinti, kai sintezei naudojami $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ir $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, o įprastas autoklavinis apdorojimas pakeičiamas mikrobanginiu. Tokiu atveju švarus ksonotlitas gaunamas po 90 min. sintezės 180 °C temperatūroje (Wu ir kt., 2010).

Tobermorito grupei priklauso 1,4 nm tobermoritas, 1,13 nm tobermoritas, 0,93 nm tobermoritas, klinotobermoritas, 0,9 nm klinotobermoritas, oelitas, C-S-H(I). Pusiaus kristaliniai ir kristaliniai tobermoritai formuojasi kietėjant portlandcemenčio gaminiams (Deschner ir kt., 2013; Richardson, 2004). 1,13 nm tobermoritas yra pagrindinis kalcio hidrosilikatas, susidarantis kietinant aktyvo betono gaminius (Kunchariyakun, Asavapisit, Sombatsompomp, 2015; Matsui ir kt., 2011). Šis junginys dėl savo struktūros ypatybių, kaip ir ksonotlitas, taip pat būti naudojamas sunkiųjų metalų sorbcijai (Coleman ir kt., 2006; Coleman, 2006). Šis junginys lengvai susintetinamas hidroterminėmis sąlygomis naudojant $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ir amorfinio SiO_2 mišinį ($\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1$) 180 °C temperatūroje per 9 val. (Grangeon ir kt., 2013). Literatūroje galima rasti nemažai duomenų apie sėkmingą šio junginio hidroterminę sintezę naudojant natūralias žaliavas: nuosėdinę uolieną trachitą (Youssef ir kt., 2010), molio mineralus kaolinitą ar metakaolinitą (Ríos, Williams, Fullen, 2009). Šį junginį taip pat galima susintetinti naudojant mechanocheminę sintezę (Mi, Saito, Hanada, 1997).

Dženito grupei priklauso dženitas, metadženitas ir C-S-H(II). Dženitas randamas gamtoje (Kusachi, Henmi, Henmi, 1989), susidaro kietėjant cemento akmeniui (Love, Richardson, Brough, 2007; Skibsted ir Hall, 2008) ar gali būti susintetinamas hidroterminėmis sąlygomis 80 °C temperatūroje apdorojant reagentinių medžiagų mišinį, kurio pradinis C/S santykis kinta nuo 1,2 iki 1,5 (Haran, Inoue, 1980). Hong ir Glasser (2004) teigia, kad šis junginys, naudojant reagentines medžiagas, susidaro 85 °C temperatūroje hidroterminėmis sąlygomis ir yra stabilus žemesnėje negu 150 °C temperatūroje. Pasak autorių, 150 °C temperatūroje šis junginys persikristalizuoja į ksonotlitą ir avfilitą, o aukštesnėse negu 160 °C – į fošagitą ir avfilitą. Kitas tai pačiai grupei priskiriamas junginys – C-S-H(II), vadinamas C-S-H geliu, kuris susidaro trikalčio silikato hidratacijos metu cemento akmenyje, pasižymi nanostruktūra, kuri būdinga dženitui (Sáez Del Bosque, Martínez-Ramírez, Blanco-Varela, 2014).

Girolito grupei priklauso girolitas, truskotitas, reiritas, Z-fazė, fedoritas, K-fazė. Šios grupės kalcio hidrosilikatams būdingas mažesnis CaO/SiO_2 molinis santykis, negu prieš tai aprašytiems. Geriausiai ištirtas junginys šioje grupėje yra girolitas. Šis junginys dėl savo struktūros ypatybių plačiausiai pritaikomas sunkiųjų metalų sorbcijai (Iljina, Baltakys, Eisinas, 2014). Taip pat esama duomenų, kad sintetinis girolitas pagreitina pradinį portlandcemenčio hidratacijos etapą, nes jo kristalai procese veikia kaip hidratacijos produktų kristalizacijos centrai (Eisinas, Baltakys, Šiaučiūnas, 2012). Grynas girolitas gaunamas hidroterminėmis sąlygomis apdorojant CaO ir amorfinio SiO_2 mišinius ($\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 0,66$) 175 °C temperatūroje per 72 val., 200 °C – per 32 val. nemaišomoje suspensijoje (Šiaučiūnas, Baltakys, 2004). Tie patys autoriai pažymėjo, kad šio junginio susintetinti nepavyko net per 72 val. 150–200 °C temperatūroje naudojant kvarcą. Naujesni tyrimai rodo, kad girolitą galima susintetinti minėtomis sąlygomis naudojant Na_2O priedą, kuris labai padidina kvarco tirpumą. Autoriai nurodo, kad grynas girolitas gaunamas po 24 val.

hidroterminio apdorojimo 200 °C temperatūroje naudojant 0,75–1 % Na₂O priedą (Różycka, Kotwica, Małolepszy, 2014).

γ -Ca₂SiO₄ grupėi priklauso kilchoanitas, kalcio chondrotitas. γ -Ca₂SiO₄ yra viena iš penkių dikalcio silikato atmainų. Šis junginys yra nepageidaujamas portlandcemenčio klinkeryje dėl to, kad yra beveik hidrauliškai nereaktyvus (Kriskova ir kt., 2014). Kita vertus, tie patys autoriai teigia, kad Na₂O priedas ir labai intensyvus malimas (2000 aps./min) gali gerokia padidinti γ -Ca₂SiO₄ hidraulinį aktyvumą. Esama duomenų, kad γ -Ca₂SiO₄ gali būti susintetintas hidroterminėmis sąlygomis naudojant intensyvią kaitinimą (Mitsuda ir kt., 1985). Tokiu atveju reakcijos kapsulės yra izoliuotos nuo vandens garų temperatūros kėlimo periodu, o reikiamas produktas gaunamas pradinius mišinius, kurių CaO/SiO₂ santykis kinta 1,5–3 ribose, hidrotermiškai apdorojant 220 °C temperatūroje. Pasak kitų autorių, γ -Ca₂SiO₄ gali būti gautas stecheometrinį reagentų mišinį (C/S = 2) hidrotermiškai apdorojus 100 °C temperatūroje 8 val. ir gautą produktą išdegus 1450 °C 2 val. (Gou, Chang, 2004).

Kitiems kalcio hidrosilikatams priskiriami suolunitas, rozengagnitas, kilalaitas, afvilaitas, α -C₂SH, delaitas, Y-fazė, C₃S hidratas, kuspidas, džafaitas, poldervartitas, tileitas, skoititas, fukalitas, rustamitas, bišulitas, kotoito hidrogranatas, stratlingitas. Yra mažai duomenų apie praktinį šių junginių pritaikomumą, išskyrus α -C₂SH, kuris susidaro kietinant silikatinės plytas. Pastaruoju metu susidomėjimas šiuo junginiu gerokai išaugo, nes kuriama nauja hidraulinių rišamųjų medžiagų grupė, kurioje α -C₂SH yra pagrindinis pusfabrikatis.

1.3.2. α -C₂SH sintezė, struktūra ir savybės

α -C₂SH gali būti gautas iš C-S-H(II) arba hidratuojant cemento mineralus (Ca₂SO₄ ir Ca₃SiO₅). Pastarojo būdo pavyzdžiu gali būti β -C₂S hidratacija 130–220 °C temperatūroje sočiųjų vandens garų aplinkoje (Yanagisawa ir kt., 2006). Iš reagentinio CaCO₃ ir amorfinio SiO₂ paruoštą mišinį išdegus 1000 °C temperatūroje, kietafazio sukepimo reakcijos metu susidaro grynas β -C₂S. Šį junginį sumaišius su distiliuotu vandeniu santykiu V/K = 20 ir įdėjus į autoklavą, α -C₂SH pradeda susidaryti 130 °C, o vieninteliu junginiu reakcijos mišinyje tampa po vienos paros hidroterminio apdorojimo 150 °C temperatūroje. Autoriai pabrėžia, kad žemesnėje negu 100 °C temperatūroje junginių susidarymo reakcijos vyksta labai ilgai ir po vienos apdorojimo paros mišiniuose identifikuoti tik portlanditas ir C-S-H gelis. Darbe teigiama, jog α -C₂SH gali būti susintetintas per 4 val. reakcijos mišinį hidrotermiškai apdorojant 180 °C temperatūroje. Suspensijose ir silikatiniuose dirbiniuose jis susidaro per tarpinį junginį – C-S-H (II) 175–200 °C temperatūroje ir yra stabilus tol, kol yra laisvo Ca(OH)₂. Esant SiO₂ pertekliui, α -C₂SH persikristalizuoja į mažesnio bazingumo kalcio hidrosilikatus. Tie patys autoriai tęstiniame darbe detaliai išnagrino α -C₂SH, susintetinto iš β -C₂S, persikristalizavimą į kitus junginius 180–400 °C temperatūros intervale sočiųjų vandens garų aplinkoje (Hu ir kt., 2006). Jie nustatė, jog šis junginys hidroterminėmis sąlygomis yra stabilus 180–200 °C temperatūroje net po 7 parų apdorojimo, o 230 °C jau po 2 dienų pradeda persikristalizuoti į džafejitą

(Ca₆(Si₂O₇)(OH)₆). Po 4 val. hidroterminio apdorojimo 300 °C produktuose identifiukuotas tik α-C₂SH, kuris po 12 val. visiškai persikristalizuoja į delaitą (Ca₆(SiO₄)(Si₂O₇). Autoriai pažymi, kad šis junginys yra vienintelis kristalinis produktas, identifiukuotas α-C₂SH hidrotermiškai apdorojant 400 °C temperatūroje tik 10 min.

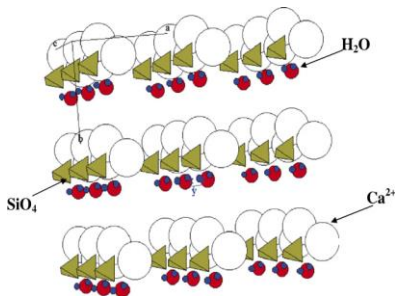
α-C₂SH kelių skirtingų autorių buvo įvardytas kaip pagrindinis C₃S hidratacijos produktas, reakciją vykdant 130–200 °C temperatūroje (Luke, 2004). Įdomūs rezultatai gauti naudojant lakiųjų pelenų, kurie tarpusavyje skyrėsi C/S santykiu, priedą cementui. Minėtam santykiui kintant nuo 0,3 iki 0,7, po 1 paros hidroterminio apdorojimo 180 °C temperatūroje α-C₂SH buvo vyraujantis produktas visuose bandiniuose. Pažymėtina ir tai, kad į cementą pridėjus 35 % smulkiadispersio SiO₂ šis junginys pradeda vyrėti tik po 25 parų hidroterminio apdorojimo 180 °C temperatūroje. Kiti autoriai įrodė, kad α-C₂SH susidaro po 2 val. cemento tešlos hidratacijos 130 °C temperatūroje (Colston ir kt., 2005). Darbe pateikta išvada, jog nei kalcio gliukonato, nei natrio fosfonato priedas (0,1 %) neskatina minėto junginio formavimosi.

Kituose šaltiniuose teigiama, jog α-C₂SH susidaro ir yra stabilus esant padidintam slėgiui (400 bar) 120 °C temperatūroje (Bresson, Meducin ir Zanni, 2002). Tie patys autoriai tęstinio darbo išvadose teigia, kad slėgio didinimas pirmajame hidratacijos etape skatina α-C₂SH susidarymą bei stabdo jo persikristalizavimą į patvaresnius junginius hilebranditą ir džafejitą (Meducin ir kt., 2008).

Literatūroje yra duomenų, kad α-C₂SH galima susintetinti tiesiogiai iš reagentų vykdant hidroterminę sintezę (Šiaučūnas, Rupšytė, 2000). Sintzei naudojant CaO ir amorfinio SiO₂ mišinį, kurio pradinis molinis santykis yra išreikštas C/S = 2, α-C₂SH produktuose aptiktas po 24 val. hidroterminio apdorojimo kartu su hilebrandito užuomazgomis. Ilginant reakcijos trukmę, minėtasis kalcio hidrosilikatas vis labiau persikristalizuoja į termodinamiškai patvaresnį junginį – hilebranditą. Pasak publikacijos autorių, šis perėjimas visiškai baigiasi per 168 hidroterminio apdorojimo valandas 175 °C temperatūroje ir per 72 valandas 200 °C temperatūroje. Kai naudojamas kvarcas, sintezių rezultatai gaunami kitokie: po 72 valandų 175 °C temperatūroje identifiukuotas tik hilebranditas, o 200 °C temperatūroje kartu su α-C₂SH identifiukuotas ir susidaręs γ-C₂SH. Šiuo atveju net po 168 valandų hilebranditas reakcijos produktuose neidentifiukuotas. Dar autoriai pažymi, jog Al³⁺ priedas mišiniuose su amorfiniu SiO₂ skatina α-C₂SH susidarymą ir stabdo jo persikristalizavimą į hilebranditą. Kiti autoriai savo darbuose teigia, kad α-C₂SH gali būti gaunamas hidrotermiškai apdorojant stecheometrinį CaO ir amorfinio SiO₂ mišinį 18 val. 200 °C temperatūroje, o naudojant Ca(OH)₂ ir amorfinio SiO₂ mišinį – tik po 162 val. (Garbev ir kt., 2008a) Jie taip pat pažymi, kad junginio susidarymas naudojant kvarcą yra lėtas, todėl visiškas sureagavimas galimas tik naudojant NaOH priedą, kuris padidina šio SiO₂ komponento tirpumą. Gryno α-C₂SH hidroterminėmis sąlygomis apdorojant stecheometrinį CaO ir amorfinio SiO₂ mišinį gavimą darbe savo aprašė Ishida (1993). Šis produktas susidarė per 2 val. apdorojimo 200 °C temperatūroje, kai suspensijos V/K = 20. Nestecheometriame reagentinio CaO ir amorfinio SiO₂ mišinyje (C/S = 1,75)

α -C₂SH kartu su C-S-H(I) ir C-S-H(II) bei nesureagavusio portlandito likučiais identifiukuotas po 4 val. hidroterminio apdorojimo 200 °C temperatūroje nemaišomoje suspensijoje (Baltakys ir kt., 2014). Pasak autorių, α -C₂SH identifiukuotas kaip vienintelis kristalinis junginys po 16 val. ir yra stabilus iki 24 val., o paskui ima persikristalizuoti į bevandenį kalcio silikatą kilchoanitą.

α -C₂SH struktūrą pirmąkart savo darbe aprašė Heller (1952). Darbe teigiama, kad šis junginys susideda iš atskirų (SiO₃·OH)³⁻ tetraedrų, kurie tarpusavyje sujungti CaO_x poliedrais o kristalo gardelės parametrai yra a = 9,34, b = 9,22 ir c = 10,61 Å. Pasiūlyta formulė Ca₂(SiO₃OH). Šio kalcio hidrosilikato struktūrą patikslino Yano (1993). Jis struktūroje išskyrė dvejopus Si tetraedrus, kurie abu šalia savęs turi po vieną OH⁻ ir tris O²⁻ anijonus. Šie du struktūriniai elementai tarpusavyje skiriasi kristališkumu, t. y. vienas jų turi kristalinę, o kitas – pusiau amorfinę. Skirtumas aiškinamas vandenilinio ryšio ilgio nevienodumu: Si–O(–H) ryšio ilgis (1,75 Å) yra didesnis už Si–O (1,56–1,62 Å). Mokslininkas struktūroje išskyrė ir dvejų rūšių Ca poliedrus. Viename jų kalcio atomo koordinacija yra septyni – prisijungę keturi OH⁻ ir trys O²⁻. Šiame poliedre Ca–O ryšio ilgis kinta nuo 2,27 iki 2,91 Å. Kito kalcio poliedro struktūroje Ca atomas prisijungęs du OH⁻ ir keturis O²⁻, o minėto ryšio ilgis kinta nuo 2,30 iki 2,57 Å. Ryšių ilgius ir erdvinės gardelės koordinatas savo darbe patikslino Marsh (1994). Kaip minėta, α -C₂SH struktūroje (1.3 pav.) galima išskirti izoliuotus SiO₄ tetraedrus ir kalcio sluoksnius (Méducin ir kt., 2007), o medžiagos kristalai yra stambių ortorombinių plokštelių pavidalo (1.4 pav.). Minėtame darbe autoriai patikslino šio junginio struktūrą naudodami pažangiausią RSDA ir BMR (branduolių magnetinio rezonanso) aparatūrą. Jie patvirtino prieš tai aprašytą mokslininkų išvadą, kad šiam junginiui būdingas erdvinis modelis yra P2₁2₁2₁, o kristalų gardelė yra ortorombinė. Patikslintos erdvinės atomų koordinatės gardelėje yra: a = 9,476, b = 9,198 ir c = 10,648 Å.



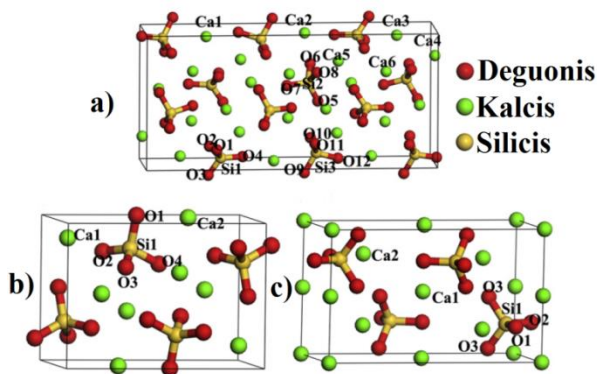
1.3 pav. α -C₂SH struktūros modelis (pagal Méducin ir kt., 2007)



1.4 pav. α -C₂SH SEM nuotrauka (pagal Garbev ir kt., 2008)

α -C₂SH nepasižymi cementuojančiomis savybėmis, tačiau jis didina gaminių ilgaamžiškumą ir atsparumą šalčiui. Šis kalcio hidrosilikatas lėtai karbonizuoja, o karbonizacijos metu bandinių stiprumas didėja. Karbonizacijos metu α -C₂SH kristalai nesuyra, padidėja tik jų tūris (Martusevičius, Kaminskas, Mituzas, 2002).

Kita vertus, yra žinoma, jog kaitinamas α -C₂SH persikristalيزuoja į bevandenius kalcio silikatus, kurie gali pasižymėti hidrauliniu aktyvumu. Yra žinoma, kad egzistuoja penkios Ca₂SiO₄ arba C₂S atmainos: α , α_H , α_L , β ir γ (Remy, Andrault, 1997). γ atmaina yra stabili normaliomis sąlygomis, tačiau nepasižymi hidrauliniu aktyvumu, o β – atvirkščiai, t. y. nestabili kambario temperatūroje, tačiau yra hidrauliškai aktyvi. Iš α atmainų hidrauliškai aktyviausia yra α_L -C₂S. β -C₂S ir α_L -C₂S atmainų hidraulinių aktyvumą bei γ atmainos inertiškumą savo darbe paaikšino Wang (2014). Jis teigia, kad šios trys atmainos tarpusavyje skiriasi susidarymo šilumos verte, o ši skirtumą lemia atmainų struktūra. Skirtingai negu β -C₂S ir α_L -C₂S kristaluose, γ -C₂S kristaluose kalcio atomai yra išsidėstę tvarkingai kristalo plokštumose ir daugumos jų orbitalės yra užpildytos, o tai lemia kur kas didesnę stabilumą (1.5 pav.).

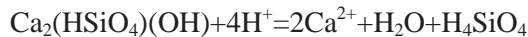


1.5 pav. α_L -C₂S (a), β -C₂S (b) ir γ -C₂S (c) kristalų gardelės (pagal Wang ir kt., 2014)

Temperatūras, kuriose vyksta atmainų virsmai, savo darbe nustatė Ishida su bendraautorais (1993). Jie teigia, kad hidroterminėmis sąlygomis susintetintas α -C₂SH kaitinamas 390–490 °C temperatūroje dviem viena po kitos einančiomis stadijomis virsta į iki tol niekur neaprašytą tarpinę atmainą, kuriai, pasak autorių, būdinga visiškai kristalinė struktūra. Ši atmaina kaitinama 920–960 °C temperatūroje persikristalيزuoja į α_L -C₂S, kuri aušinama 850 °C temperatūroje persikristalيزuoja į γ -C₂S, 675 °C – į β -C₂S, o kaitinama 1177 °C temperatūroje – į α_H -C₂S. Tie patys autoriai vėliau paskelbė darbą, kuriame detaliam ištyrė prieš tai minėtos tarpinės atmainos struktūrą bei pavadino ją x-C₂S (Myazaki ir kt., 1998). Jie nustatė, kad naujajai atmainai būdinga monoklininė gardelė, o jos parametrai yra tokie: a = 8,21, b = 9,43 ir c = 9,79 Å. Pokyčius kristalo struktūroje vykstant minėtam α -C₂SH persikristalizavimui į x-C₂S ir paskui šiam persikristalيزuojant į α_L -C₂S kaitinimo metu aprašė Toraya ir Yamazaki (2002). Mokslininkai patvirtino, kad α -C₂SH struktūroje Ca(O, OH)_n poliedrus į trimatę struktūrą sujungia SiO₄⁴⁻ tetraedrai. Darbe pažymima, jog x-C₂S yra ne toks stabilus, kaip α_L -C₂S, nes pirmajame SiO₄⁴⁻ tetraedrai jungiasi tik briaunomis su šalia esančiais CaO_n poliedrais, o antrajame – kampais ir plokštumomis. Naujesni tyrimų rezultatai leido

identifikuoti dar vieną α -C₂SH dehidratacijos metu susidarantį junginį – delaitą Ca₆[Si₂O₇][SiO₄](OH)₂ (Garbev ir kt., 2008). Autoriai teigia, jog šis junginys formuojasi kristalo centre ir egzistuoja kartu su α -C₂SH 310–400 °C temperatūroje, aukštesnėje – su x-C₂S. Patys naujausi rezultatai, gauti taikant pažangiausias instrumentinės analizės, termodinaminių skaičiavimų ir struktūros simuliacijos metodus parodė, jog prieš tai įvardytas delaitas nėra vienintelis kalcio hidrosilikatas, susidarantis terminio α -C₂SH apdorojimo metu (Garbev, Gasharova, Stemmermann, 2014). Autoriai apskaičiavo, kad kitas junginys, kurio formulė išreiškiama kaip Ca₆[HSi₂O₇][HSiO₄](OH)₄, gali susidaryti α -C₂SH dehidratacijos metu ir būti stabilus 290–370 °C temperatūroje. Šis junginys savo empirine formule nesiskiria nuo α -C₂SH, o jo susidarymas mokslininkų aiškinamas struktūrinių elementų persigrupavimu gardelėje. 370–400 °C temperatūroje, pasak autorių, egzistuojantys junginiai yra kilalaitas (Ca₃[HSi₂O₇](OH)), portlanditas ir α -C₂SH; 400–560 °C – kilalaitas, portlanditas ir C₂S arba delaitas, rankinitas (Ca₃[Si₂O₇]), portlanditas ir C₂S; 560–900 °C – x-C₂S; per 900 °C – α -C₂S, kuris aušinant pesikristalizuoja į β -C₂S. Taigi apibendrinant galima teigi, kad terminis α -C₂SH skilimas nėra paprasta vienstadijė dehidratacija, tačiau daugiapakopis procesas, kurio metu, priklausomai nuo temperatūros, gali susidaryti kelios skirtingos C₂S atmainos.

α -C₂SH termodinaminės savybės savo darbuose nagrinėjo keletas mokslininkų (Assarsson, 1957; Hu ir kt., 2006). Teigiama, jog šis kalcio hidrosilikatas hidroterminėmis sąlygomis yra metastabilus hilebrandito atžvilgiu. Termodinaminės šio junginio konstantos skaičiuojamos tarus, kad vyksta ši reakcija (Blanc ir kt., 2010):



Žinant atskirų reakcijoje dalyvaujančių narių termodinaminių konstantų vertes, pritaikoma formulė:

$$Y_i = \sum_j A_j \cdot X_{ij}$$

čia A_j – dalyvaujančio reakcijoje nario j termodinaminės konstantos vertė; X_{ij} – junginyje esančio nario j kiekis.

Remiantis atliktais tyrimais ir skaičiavimais, literatūroje pateikiamos šios α -C₂SH termodinaminių konstantų vertės (Blanc ir kt., 2010):

1.1 lentelė. Termodinaminės α -C₂SH konstantos

Junginys	logK(298)	$\Delta_r G^0$ (kJ/mol)	$\Delta_r H^0$ (kJ/mol)	S^0 (J/mol·K)	Cp(298) (J/mol·K)	V (cm ³ /mol)
α -C ₂ SH	35,54	- 2634,92	- 2634,92	122,38	111,88	71,12

čia logK(298) – prieš tai aprašytos reakcijos pusiausvyros konstanta; $\Delta_r G^0$ (kJ/mol) – Gibso energija; $\Delta_r H^0$ (kJ/mol) – entalpija; S^0 (J/mol·K) – entropija; Cp(298) (J/mol·K) – šiluminė talpa; V (cm³/mol) – molinis tūris

1.3.3. Rišamosios medžiagos iš α -C₂SH

Alternatyviųjų rišamųjų medžiagų kalcio hidrosilikatų pagrindu kūrimo pradžia buvo įvairių hidratuotų cemento fazių betone tyrimai. Atlikti tyrimai parodė, kad susidarantys kalcio hidrosilikatai (KHS) yra itin svarbūs suformuotų bandinių stipriui bei atsparumui agresyviai aplinkai (Taylor, 1964). Taylor yra apskaičiavęs, jog hidratuojantis 2 kg portlandcemenčio susidaro vienas kilogramas kalcio hidrosilikatų, todėl teoriškai produktų C/S santykis turėtų būti artimas 2. Tačiau atliktų tyrimų rezultatai parodė, kad didžiausia minėtojo santykio vertė praktikoje siekia tik 1,25 (Garbev ir kt., 2008b). Autoriai tokį sumažėjimą aiškina susidariusio patvaraus Ca(OH)₂ tarpais KHS struktūroje. Turint tai omenyje ir perskaičiavus, galima teigti, kad net 2,5 kg portlandcemenčio reikia norint gauti 1 kg kalcio hidrosilikatų. Kita CaO dalis cemento hidratacijos metu virsta į antrinius produktus (kalcio hidroaluminatus, kalcio hidroaliumosilikatus, Ca(OH)₂). Minėti junginiai mažina sukietėjusių bandinių atsparumą agresyvioms aplinkoms. Mažos C-S-H mineralų išėigos priežastis – cemento klinkerio degimas aukštoje temperatūroje (iki 1450 °C).

Siekiant gauti didesnę kalcio hidrosilikatų išėigą rišamosios medžiagos hidratacijos metu, tikslinga norimus mineralus sintetinti naudojant stecheometrinės sudėties pradinių medžiagų mišinius. Deja, yra žinoma, kad sąveika tarp CaO ir SiO₂ žemoje temperatūroje vyksta labai sunkiai (Taylor, 1964). Reakcijas tarp minėtų komponentų galima labai pagreitinti sintezes vykdant hidroterminėje sočiųjų vandens garų aplinkoje. Tačiau kristaliniai junginiai, susidarę po tokio apdorojimo, struktūroje turi chemiškai sujungto vandens, kuris sudaro tvirtas jungtis ir blokuoja aktyvius centrus. Dėl šios priežasties kristaliniai kalcio hidrosilikatai yra hidrauliškai neaktyvūs.

Vieną iš būdų suaktyvinti hidrotermiškai susintetintus kalcio hidrosilikatus pasiūlė Beuchle su bendraautoriais (2010). Jų pasiūlytas hidrauliškai aktyvios rišamosios medžiagos gamybos būdas pagrįstas intensyviu hidrotermiškai susintetinto kalcio hidrosilikato tribocheminiu apdorojimu. Hidroterminėi sintezei jie naudojo CaO ir SiO₂, tačiau pažymėjo, kad kvarcas, feldšpatai, moliai, stiklai taip pat gali būti naudojami kaip SiO₂ komponentai pradinuose mišiniuose. Kaip CaO komponentas gali būti naudojamos klintys (CaCO₃), kurios prieš sintezę išdegamos 1000 °C temperatūroje, siekiant gauti kuo didesnę CaO išėigą. Pažymėtina, kad šis etapas yra vienintelis aukštatemperatūris procesas gaminant rišamąją medžiagą iš kalcio hidrosilikatų (Stemmerman ir kt., 2012).

Pirmiausia komponentai (CaO ir SiO₂ turinčios medžiagos) yra homogenizuojami juos šlapiai (išlaikant reikiamą vandens/kietų medžiagų santykį) malant rutuliniame malūne. Tada vienalyčiai mišiniai įdedami į autoklavą ir hidrotermiškai apdorojami 150–210 °C temperatūroje sočiųjų vandens garų aplinkoje. Šiuo atveju reikiamas vandens kiekis užtikrina, kad SiO₂ turinčių medžiagų hidrolizė vyktų greitai (panašumas su skystąja faze degant portlandcemenčio klinkeriui). Tinkama pradinių mišinių sudėtis, garų slėgis ir temperatūra užtikrina reikiamą KHS su silanolio grupėmis susidarymą sintezės metu. Šiuo atveju CaO oksido kiekis yra kintamas, bet normaliu atveju jis yra perpus

maženis už klinkeryje esantį kiekį. Vienas susidarančių KHS sintezės metu yra $\alpha\text{-C}_2[\text{HSiO}_4]\text{OH}$ ($\alpha\text{-C}_2\text{SH}$). Kitais atvejais Ca kiekis gali būti dar mažesnis (Stemmermann ir kt., 2010).

Norint tarpinius produktus paversti hidrauliškai aktyvia rišamąja medžiaga, jie yra džiovinami ir malami su žaliava, turinčia SiO_2 (naudotinos tos pačios medžiagos kaip ir pradinei sintezei). Tuo metu tarpiniuose produktuose susidarę vandeniliniai ryšiai yra suardomi, reaktyvūs fragmentai netvarkingai išsidėsto ant silikatų paviršiaus. Sąlyčio vietoje ir susidaro nauji reaktyvūs kalcio hidrosilikatai, t. y. rišamoji medžiaga. Techninės medžiagos savybės reaktyviojo malimo metu gali būti reguliuojamos priklausomai nuo pasirinkto tarpinio produkto, silikatinio komponento savybių ir malimo charakteristikų. Po mechanocheminio apdorojimo (malimo su SiO_2 turinčiu komponentu) bandinyje vyrauja amorfinė fazė (~90 %), o kristalinę dalį sudaro daugiausiai $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ ir kvarcas.

Garbev su bendraautoriais (2011) taip pat ištyrė mineraloginės sudėties kitimą ilginant tokios rišamosios medžiagos hidratacijos trukmę. Rezultatuose per pirmąsias 15 valandų neidentifikuoti jokie hidratacijos produktai. Nustatyta, kad po 15 val. medžiagoje susidaro $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ ir pusiau amorfinis C-S-H(I) tipo kalcio hidrosilikatas, kurių kiekis ilginant hidratacijos trukmę didėja.

Mokslininkai darbuose pabrėžia, jog charakteringa aprašytos rišamosios medžiagos savybė – daug mažesnis išsiskiriančios šilumos kiekis pagrindinės hidratacijos reakcijos metu (1,2 mW/g), palyginti su portlandcemenčiu (>4,0 mW/g). Taip yra todėl, kad KHS cimente nesusidaro portlandito ir etringito. Dar viena svarbi charakteristika – mažesnis bendras šilumos išsiskyrimas po septynių hidratacijos dienų: KHS cemento – 200 J/g, CEM I 42,5R – 320 J/g ir CEM I 52,5R – 370 J/g. Tokios medžiagos bandinių gniuždomasis stipris po 1 paros yra mažesnis, lyginant su CEM I 42,5R markės cemento, bet gerokai didesnis už CEM III B 42,5 N-LH/HS markės cemento stiprį. Pasak autorių, po dviejų parų bandiniai pasižymėjo didesniu stipriu ir už CEM I 42,5R klasės cementą. 28 parų rezultatai parodė, kad alternatyvaus cemento bandiniai savo gniuždomuoju stipriu prilygsta CEM I 52,5R markės cementui.

Kitokį rišamosios medžiagos gamybos būdą naudojant $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ šiais metais pristatė Link su kolegomis (2015). Skirtingai, negu prieš tai aprašytame gamybos būde, čia rišamoji medžiaga gaunama ne intensyvaus mechanocheminio apdorojimo su SiO_2 komponentu metu, tačiau susintetinto $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ degimo metu. Šis kalcio hidrosilikatas buvo susintetintas stecheometrinių CaO ir amorfinio SiO_2 mišinį (pridėjus 5 % $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ kaip kristalizacijos centrų) užpylus distiliuotu vandeniu (V/K = 10) ir paruoštą suspensiją 16 val. hidrotermiškai apdorojant 200 °C temperatūroje. Autoriai nustatė, kad, degant $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ aukštesnėje temperatūroje negu 420 °C, susidaro $x\text{-C}_2\text{S}$, $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ ir amorfinis produktas, o per 600 °C – ir $\beta\text{-C}_2\text{S}$. Atliekant hidratacijos tyrimus nustatyta, kad hidrauliškai aktyviausias komponentas, gautas degimo metu, yra minėtasis amorfinis junginys, o iš kristalinių atmainų – $\gamma\text{-C}_2\text{S}$. Išvadose mokslininkai teigia, jog geriausiomis rišamosiomis savybėmis pasižymi bandiniai, išdegti 420–500 °C temperatūroje.

Apibendrinant literatūros duomenų analizę, galima teigti, kad portlandcementis – universaliausia ir plačiausiai taikoma rišamoji medžiaga pasaulyje. Dėl didelių gamybos apimčių ir technologinio proceso ypatybių ši pramonės šaka yra viena daugiausiai energijos vartojančių ir CO₂ į aplinką išskiriančių pramonės šakų. Šiuo metu yra pasiūlyta nemažai eksperimentinių šių problemų sprendimo būdų. Tačiau dalies iškastinio kuro pakeitimas kitose pramonės šakose susidarantiomis degiomis atliekomis, perėjimas nuo šlapio gamybos būdo prie sausojo ar dalies klinkerio pakeitimas kitomis medžiagomis leidžia tik iš dalies sumažinti minėtų problemų poveikį gamtai. Mokslininkai aktyviai dirba tam, kad sukurtų alternatyvias rišamąsias medžiagas, kurių gamyba reikalautų mažiau energijos, jos metu būtų išskiriama mažiau aplinkai kenksmingųjų dujų, bet jos pasižymėtų analogiškais techninėmis savybėmis kaip ir portlandcementis.

Jau kurį laiką žinomos tokios alternatyvios rišamosios medžiagos, kaip kalcio aliuminatiniai, šarmais aktyvinti ar supersulfatiniai cementai. Tačiau jie yra pritaikomi specifinėse srityse, gaminami daug mažesniais kiekiais ir, nepaisant geresnių techninių savybių, dažniausiai yra kur kas brangesni už portlandcementį.

Viena perspektyviausių alternatyvų yra belitiniai cementai. Juose, skirtingai negu portlandcemente, vyraujantis mineralas yra ne C₃S, bet C₂S. Gaminant tokią rišamąją medžiagą, reikalingas mažesnis kalcio komponento kiekis, dėl ko sumažėja gamybos metu išskiriama CO₂. Be to, C₂S susidaro žemesnėje temperatūroje negu C₃S. Kita vertus, tokios rišamosios medžiagos, pagamintos tradiciniu, t. y. kietafazio sukepimo būdu, stiprumo savybės, ypač pradiniuose hidratacijos etapuose, yra kur kas prastesnės negu portlandcemenčio. Belitinį cementą gaminant zolių ir gelių metodu, reikalingos ypač švrios medžiagos, o tai labai apsunkina tokio sintezės būdo taikymą pramonėje. Literatūroje galima rasti duomenų, kad belitinio cemento hidraulinį aktyvumą galima pagerinti jo tarpinį produktą sintetinant hidroterminiu būdu, o paskui degant palyginti neaukštoje temperatūroje.

Žinoma, kad amorfiniai kalcio hidrosilikatai yra pagrindiniai portlandcemenčio hidratacijos metu susidarantys produktai, kurie daro įtaką cementinio akmens stiprumo savybėms. Remiantis naujausiais literatūros šaltiniais, hidrauliškai nereaktyvūs hidrotermiškai susintetinti kalcio hidrosilikatai gali būti aktyvinami juos apdorojant tribochemiškai, t. y. intensyviai malant. Tokiu būdu susidariusiuose produktuose turėtų būti suardomi vandeniliniai ryšiai ir formuotis potencialiai aktyvūs junginiai, kurie turėtų aktyviai reaguoti su vandeniu hidratacijos metu ir suteikti bandiniams stiprumo. Tačiau tokiems bandiniams būdingas palyginti mažas šilumos išsiskyrimas ir prastesnės stiprumo savybės, lyginant su portlandcemenčiu.

Tikėtina, kad, kalcio hidrosilikatų tribocheminį aktyvinimą papildžius terminiu apdorojimu, jų aktyvumas turėtų gerokai padidėti. Manoma, kad atlikus terminį apdorojimą kalcio hidrosilikatų dehidratacijos temperatūros intervale, šie virstų į labai intensyviai su vandeniu reaguojančius kalcio silikatus.

2. NAUDOTOS MEDŽIAGOS IR TYRIMŲ METODIKA

2.1. Naudotos medžiagos

1. **Ca(OH)₂** (gamintojas „Stanchem“, Lenkija). Papildomai degtas 1 val. 900 °C temperatūroje ir persijotas per sietą, kurio akučių skersmuo 80 μm, Savitojo paviršiaus plotas $S_{pav.} = 671 \text{ m}^2/\text{kg}$, $\text{CaO}_{\text{laisvas}} = 96,4 \%$.
2. **Amorfinis SiO₂·nH₂O** (gamintojas „Reaktiv“, Rusija). Maltas 1 val. rutuliniame malūne ir persijotas per sietą, kurio akučių dydis 80 μm, $S_{pav.} = 1103 \text{ m}^2/\text{kg}$, kaitinimo nuostoliai – 6,41 %.
3. **NaOH** (gamintojas „Reachem“, Slovakija), NaOH=99 %.
4. **Klintis** (gamintojas „Naujasis kalcitas“, Lietuva). Degta 2 val. 1000 °C temperatūroje, $S_{pav.} = 470 \text{ m}^2/\text{kg}$, $\text{CaO}_{\text{laisvas}} = 87,3 \%$. Klinties cheminė sudėtis pateikta 2.1 lentelėje.

2.1 lentelė. Klinties cheminė sudėtis

Žaliava	Oksidai, masės %					Anijonai, masės %	Kaitmenys, masės %
	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃ ²⁻	
Klintis	50,88	4,38	0,22	0,70	1,67	0,53	41,62

5. **Kvarcinis smėlis** (gamintojas „Anykščių kvarcas“). Maltas 30 min. vibraciniame diskiniame malūne 900 aps./min dažniu, $S_{pav.} = 298 \text{ m}^2/\text{kg}$, $\text{SiO}_2 = 99,5 \%$.
6. **Opoka** (Stoniškių–Žemaitkiemio telkinys, Šilutės r., Lietuva), džiovinta 24 val. $100 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje, malta rutuliniame malūne, $S_{pav.} = 970 \text{ m}^2/\text{kg}$, $\text{CaO} = 22,6 \%$, $\text{SiO}_2 = 52,6 \%$. Opokos cheminė sudėtis pateikta 2.2 lentelėje.

2.2 lentelė. Opokos cheminė sudėtis

Žaliava	Oksidai, masės %						Anijonai, masės %		Kaitmenys, masės %
	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	F ⁻	SO ₃ ²⁻	
Opoka	22,64	52,56	2,42	0,78	0,61	0,62	0,12	0,45	18,97

7. **Kreidos mergelis** (Juodžių telkinys, Vilniaus r., Lietuva), džiovintas 24 val. $100 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje, maltas rutuliniame malūne, $S_{pav.} = 890 \text{ m}^2/\text{kg}$, $\text{CaO} = 51,9 \%$. Kreidos mergelio cheminė sudėtis pateikta 2.3 lentelėje.

2.3 lentelė. Kreidos mergelio cheminė sudėtis

Žaliava	Oksidai, masės %						Anijonai, masės %		Kaitmenys, masės %
	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	F ⁻	SO ₃ ²⁻	
Mergelis	51,87	3,72	0,87	0,42	0,29	0,12	0,17	<0,1	41,99

8. **Kiti gryni cheminiai reagentai** (acetonas, vandenilio chlorido rūgštis).

2.2. Tyrimų metodikos

Kiekybinė rentgeno spinduliuotės difrakcinė analizė

Žaliavų kiekybinė sudėtis nustatyta *BRUKER AXS S4 EXPLORER* sprekrometru. Naudota $CuK\alpha$ spinduliuotė, 20 kV įtampa, 5 mA srovės stipris.

Savitojo paviršiaus ploto nustatymas

Naudotų medžiagų savitasis paviršiaus plotas nustatytas lazeriniu granulometru *CILAS 1090 LD*. Dispersinė fazė – suslėgtasis oras (2500 mbar), kietųjų dalelių pasiskirstymas oro sraute – 12–15 %. Matavimo trukmė – 15 s.

Kaitinimo nuostoliai

Kaitinimo nuostoliai apskaičiuoti išdegus medžiagas 1000 ± 5 °C temperatūroje iki pastovios masės laboratorinėje krosnelėje *NABERTHERM MODEL L5/11*.

Hidroterminė α - C_2SH sintezė

Visos naudotos pradinės medžiagos buvo sumaišytos taip, kad mišiniai atitiktų molinį santykį $CaO/SiO_2 = 2$ ($C/S = 2$). Mišiniai homogenizuoti 45 min. maišyklėje *TURBULA TYPE T2F* 49 aps./min. greičiu. Reagentinių medžiagų mišinio suspensijos ($V/K = 10$) buvo hidrotermiškai apdorojamos 2, 8, 16, 24, ir 48 valandas 175 ir 200 °C temperatūroje maišant (50 aps./min.) ir nemaišant. Degtos klinties ir kvarcinio smėlio mišinių suspensijos su ir be Na_2O priedo hidrotermiškai apdorotos 4, 8, 12 ir 16 valandų 200 °C temperatūroje maišant (50 aps./min.) ir nemaišant. Siekiant įvertinti Na_2O priedo įtaką sintezės eigai, buvo paruošti trijų skirtingų koncentracijų $NaOH$ tirpalai. Jų koncentracijos apskaičiuotos taip, kad Na_2O kiekis atitiktų 3, 5 ir 7 % sausųjų medžiagų. Pradinių medžiagų mišiniai buvo užpilti šiais tirpalais ruošiant suspensijas hidroterminėi sintezei. Opokos ir kreidos mergelio mišinio suspensijos buvo hidrotermiškai apdorotos 4 val. 200 °C temperatūroje maišant. Sintezės vykdytos autoklavuose *PARR INSTRUMENT 4566B* ir *Q913057A*. Sintezės produktai, ruošiant instrumentinei analizei, buvo nufiltruoti, perplauti acetonu tam, kad mažiau karbonatizuotųsi, paskui džiovinti 100 ± 2 °C temperatūroje ir pertrinti per sieta, kurio akučių skersmuo – 80 μm .

Rišamosios medžiagos gamyba

Hidroterminių sintezių produktai (60, 50 ir 40 % mišinio masės) sumaišyti su kvarciniu smėliu, mišiniai homogenizuoti, malti (950 aps./min.) diskiniame vibraciniame malūne *FRI TSCH PULVERISETTE 9* 1, 3, 5, 10, 15 ir 20 min. Taip apdoroti mišiniai degti 30 min 400, 450 ir 500 °C temperatūroje laboratorinėje krosnelėje *NABERTHERM MODEL L5/11*. Po degimo rišamoji medžiaga išdžiovinta iki pastovios masės eksikatoriuje.

Savitojo paviršiaus ploto nustatymas, BET lygtis

Hidroterminės sintezės produkto, sumaišyto su kvarciniu smėliu, savitojo paviršiaus ploto padidėjimas malant buvo įvertintas Brunauerio, Emmeto ir Tellerio (BET) metodu. Matavimai atlikti prietaisu *COSTECH INSTRUMENTS KELVIN 1042 SORPTOMETER* naudojant azoto adsorbcijos izotermę 77 K temperatūroje. Savitojo paviršiaus plotas skaičiuotas pagal BET lygtį, naudojant N₂ adsorbcijos izotermės duomenis 0,05 < p/p_o < 0,35 intervale:

$$\frac{1}{X \left(\frac{p_0}{p} - 1 \right)} = \frac{C-1}{X_m C} \cdot \frac{p}{p_0} + \frac{1}{X_m C}, \quad (2.1)$$

čia X – N₂ adsorbuota masė, esant santykiniam slėgiui p/p_o, g; X_m – N₂ adsorbuota masė monomolekuliame sluoksnyje, g; C – BET konstanta, priklausanti nuo N₂ adsorbcijos aktyvacijos energijos monomolekuliame sluoksnyje.

Koordinatėse $\frac{1}{X \left(\frac{p_0}{p} - 1 \right)} - \frac{p}{p_0}$ BET lygtis yra tiesė. Jos pokrypio kampas

abscisių ašiai lygus $S = \operatorname{tg} \alpha = \frac{C-1}{X_m \cdot C}$, ordinačių ašyje atkertamos atkarpos ilgis

yra $I = \frac{1}{X_m \cdot C}$. Šie santykiai panaudoti X_m ir C skaitmeninėms reikšmėms

nustatyti: $X_m = \frac{1}{S+I}$ ir $C = \frac{1}{I \cdot X_m}$. Tiesinė BET grafiko priklausomybė

išlaikoma 0,05–0,35 santykinio slėgio (p/p_o). Bendras bandinio paviršiaus plotas S_t apskaičiuojamas pagal lygtį:

$$S_t = \frac{X_M \cdot N \cdot A_{ad}}{M_a}, \quad (2.2)$$

čia N – Avogadro skaičius (6,023·10²³); A_{ad} – adsorbato molekulės skerspjūvio plotas, m² (azotui A_{ad} = 16,2·10⁻²⁰ m²); M_a – adsorbato molekulinė masė, g. Savitasis paviršiaus plotas apskaičiuojamas pagal lygtį:

$$S_{BET} = \frac{S_t}{m}, \quad (2.3)$$

čia m – mišinio bandinio masė, g.

α -C₂SH skilimo proceso kinetinių parametru nustatymas malant sintezės produktą ir kvarcinio smėlio mišinį

Norint apskaičiuoti α -C₂SH skilimo greičio konstantą k ir tinkamai matematiškai aprašyti procesą, buvo taikyti du kinetiniai modeliai – pseudopirmojo (Lagergren lygtis) ir antrojo (Ho lygtis) laipsnio lygtys.

Pseudopirmojo laipsnio Lagergren lygties matematinė išraiška yra tokia:

$$\frac{dq_{\tau}}{d\tau} = k_1(q_e - q_{\tau}), \quad (2.4)$$

čia q_{τ} – suardyto α -C₂SH kiekis laiku τ , %; q_e – suardyto α -C₂SH kiekis malimo pabaigoje, %; k_1 – pseudopirmojo laipsnio greičio konstanta procesui, %/min.

Suintegravus (2.4) lygtį gaunama išraiška:

$$\ln\left(\frac{q_e}{q_e - q_{\tau}}\right) = k_1\tau. \quad (2.5)$$

Siekiant apskaičiuoti Lagergren lygties parametrus, ji pertvarkoma į tokį pavidalą:

$$\ln(q_e - q_{\tau}) = \ln q_e - k_1\tau. \quad (2.6)$$

Konstantai k_1 apskaičiuoti sudaroma grafinė priklausomybė:

$$\ln(q_e - q_{\tau}) = f(\tau). \quad (2.7)$$

Pseudoantrojo laipsnio Ho lygties matematinė išraiška, skirta adsorbcijos procesui aprašyti, yra tokia:

$$\frac{dq_{\tau}}{d\tau} = k_2(q_e - q_{\tau})^2. \quad (2.8)$$

Suintegravus (2.8) lygtį gaunama išraiška:

$$\frac{1}{q_e - q_{\tau}} = \frac{1}{q_e} + k_2\tau. \quad (2.9)$$

Norint apskaičiuoti k_2 ir q_e parametrus, suinteguota Ho lygtis išreiškiama taip:

$$\frac{\tau}{q_{\tau}} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{\tau}{q_e}. \quad (2.10)$$

Tirpalo pH nustatymas

Ca(OH)₂ tirpinimo vandenyje metu skystosios terpės pH vertės buvo nustatytos *METLER TOLEDO DG115-SC* pH-metru.

Mikrokolorimetrinė analizė

Rišamosios medžiagos hidratacijos metu išsiskyres šilumos srautas (W/g) ir kiekis (J/g) išmatuotas *TAM AIR III* aparatu. Eksperimentai vykdyti stiklinėse ampulėse (20 ml), kurios kartu su 3 g sausųjų medžiagų buvo įdėtos į *TAM AIR III* aparatą. Nusistovėjus izoterminėms sąlygoms 25±0,1 °C temperatūroje, į ampulę supiltas reikalingas kiekis distiliuoto vandens ir gauta suspensija intensyviai maišyta 20 s (maišymo dažnis – du kartai per sekundę). Matuota 24 arba 36 val., matavimų paklaida <0,03 W/g.

Gniuždomojo stiprio nustatymas

Siekiant įvertinti hidratuotos rišamosios medžiagos bandinių gniuždomąjį stiprį, paruošta jos tešla, kurioje, priklausomai nuo sintezės produkto kiekio, vandens ir rišamosios medžiagos santykis buvo lygus 0,30 – kai sintezės produktas sudarė 40 % mišinio, 0,34 – kai 50 % ir 0,36 – kai 60 %. Nustatyta, kad tokios medžiagos rišimosi pradžia yra apie 14 min. pabaiga – apie 30 min. Suformuoti 20×20×20 mm matmenų kubeliai pirmąją parą kietinti oro aplinkoje, paskui perdėti į sandarius indus, kuriuose buvo įmerkti į distiliuotą vandenį ir išlaikyti dar 2, 6 ir 27 paras. Rišamoji medžiaga, pagaminta naudojant iš degtosios klinties ir kvarcinio smėlio bei opokos ir kreidos mergelio pagamintus sintezės produktus, buvo maišoma su smėliu, persijotu pro 2 mm skersmens akučių sietą (santykiu 1:1), siekiant nustatyti skiedinio bandinių gniuždomąjį stiprį. Naudojant iš opokos ir kreidos mergelio pagamintą rišamąją medžiagą buvo formuojamos 20×20×60 mm matmenų prizmės norint papildomai išmatuoti tokių bandinių lenkiamuosius stiprius. Nustatoma automatiniam prese FORM+TEST MEGA 10-400-50, gniuždymo ir lenkimo greitis – 0,05 kN/s, paklaidos riba – ±0,25 %.

Rentgeno spinduliuotės difrakcinė analizė

Rentgeno spinduliuotės difrakcinė analizė (RSDA) atlikta difraktometru *BRUKER AXS D8 ADVANCE*. Naudota CuK α spinduliuotė, 40 kV įtampa, 40 mA srovės stipris. Detektoriaus judėjimo žingsnis – 0,02°, intensyvumo matavimo trukmė žingsnyje – 0,5 s.

α -C₂SH RSDA kreivės viso profilio analizė buvo atlikta *GSAS+EXPGUI* programa, remiantis Rietveld kristalų struktūros patikslinimo metodu (Larson, Von Dreele, 2004; Toby, 2001), naudojant α -C₂SH kristalinės struktūros teorinius duomenis kaip pradinį modelį (Downs, Hall-Wallace, 2003; MINCRYST, 2008).

Patikslinus α -C₂SH struktūrą, jos modelis nubraižytas naudojant *DRAWxtl V5.3* programinę įrangą (Finger, 2011).

Infraraudonojo spektro molekulinė absorbcinė spektrinė analizė

Infraraudonojo spektro molekulinė absorbcinė (IR) spektrinė analizė atlikta spektrometru *PERKINELMER FT-IR SYSTEM*. Analizei naudota vakuuminėje presformoje supresuota tabletė (1 mg medžiagos sumaišyta su 200 mg KBr). Tirta infraraudonojo spektro pagrindiniu diapazonu nuo 4000 iki 400 cm^{-1} .

Vienalaikė terminė analizė

Vienalaikė terminė analizė (VTA) atlikta dviem skirtingais aparatais:

1. *NETZSCH STA 409 PC LUXX*. Parametrai: temperatūros didinimo greitis – 15 $^{\circ}\text{C}/\text{min.}$, temperatūros intervalas – 30–1000 $^{\circ}\text{C}$, etalonas – tuščias Pt/Rh tiglio, atmosfera krosnyje – oras.

2. *LINSEIS STA PT1000*. Parametrai: temperatūros didinimo greitis – 15 $^{\circ}\text{C}/\text{min.}$, temperatūros intervalas – 30–1000 $^{\circ}\text{C}$, etalonas – tuščias Pt tiglio, atmosfera krosnyje – oras.

Diferencinė skenuojamoji kalorimetrija

Diferencinė skenuojanti kalorimetrija (DSK) atlikta naudojant *LINSEIS PT10*. Temperatūros didinimo greitis – 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min.}$, temperatūros intervalas – 30–575 $^{\circ}\text{C}$, etalonas – tuščias Al tiglio, atmosfera krosnyje – oras.

Skenuojamoji elektroninė mikroskopija

Skenuojamoji elektroninė mikroskopija (SEM) atlikta dviem prietaisais:

1. *JEOL-JSM-6301F*, kurio parametrai: didinimas – nuo 500 iki 50 000 kartų, greitinamoji įtampa (ETH) – 7 kV, darbinis atstumas tarp bandinio ir paskutinės elektrooptinės lizės briaunos (WD) – 15 mm. Šiame skenuojamajame elektroniniame mikroskope įmontuotas energiją sklaidantis rentgeno spindulių spektrometras, kuriuo buvo atlikta energijos dispersijos rentgeno spektrometrija (EDS).

2. *ZEISS EVO-50*, kurio parametrai: didinimas – nuo 1000 iki 5000 kartų, greitinamoji įtampa (ETH) – 20 kV, darbinis atstumas tarp bandinio ir paskutinės elektrooptinės lizės briaunos (WD) – 4,5 mm, detektorius – SE. Buvo dirbama aukšto vakuumo (HV) režimu.

Atominė absorbcinė spektrometrija

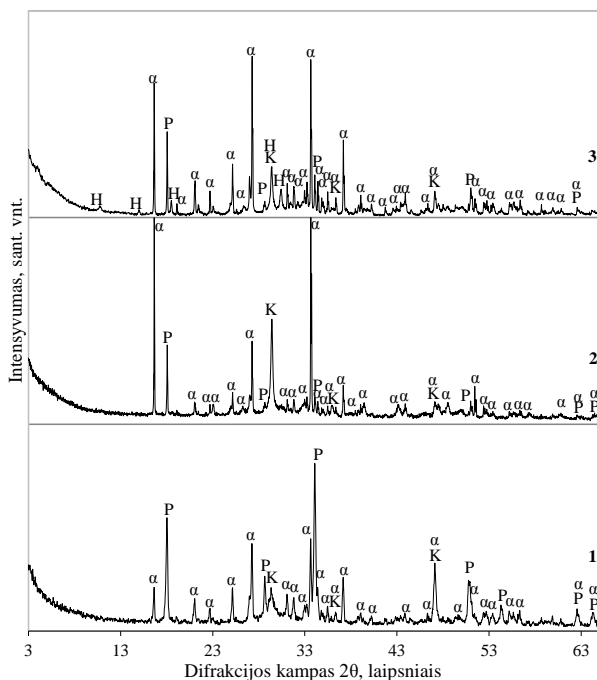
Cd^{2+} jonų koncentracija tiriamajame tirpale nustatyta *PERKIN EELMER AASIN* spektrometru.

3. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

3.1. α -C₂SH sintezė iš reagentinio CaO ir amorfinio SiO₂·nH₂O

3.1.1 Hidroterminės sintezės temperatūros įtaka α -C₂SH susidarymui ir jo kristalų orientacija

Ištirta hidroterminės sintezės temperatūros įtaka α -C₂S hidrato (α -C₂SH) susidarymo procesui, kai izoterminio išlaikymo trukmė – 16 val. Nustatyta, kad suspensiją maišant, α -C₂SH (atstumai tarp atominių plokštumų d – 0,533; 0,422; 0,354; 0,327; 0,288; 0,281; 0,266; 0,242 nm) susidaro jau 150 °C temperatūroje (3.1 pav., 1 kr.). Remiantis RSDA duomenimis, kiti kristaliniai junginiai yra kalcitas (d – 0,304; 0,249; 0,193; 0,187 nm) ir likęs nesureagavęs portlanditas (d – 0,492; 0,311; 0,263; 0,193; 0,179; 0,169 nm). Pažymėtina, kad ši temperatūra α -C₂SH sintezei yra per žema, nes identifikuoti tik šio junginio pėdsakai, todėl, tikėtina, produktuose jis pradėtų vyrauti tik po kelių parų hidroterminio apdorojimo.



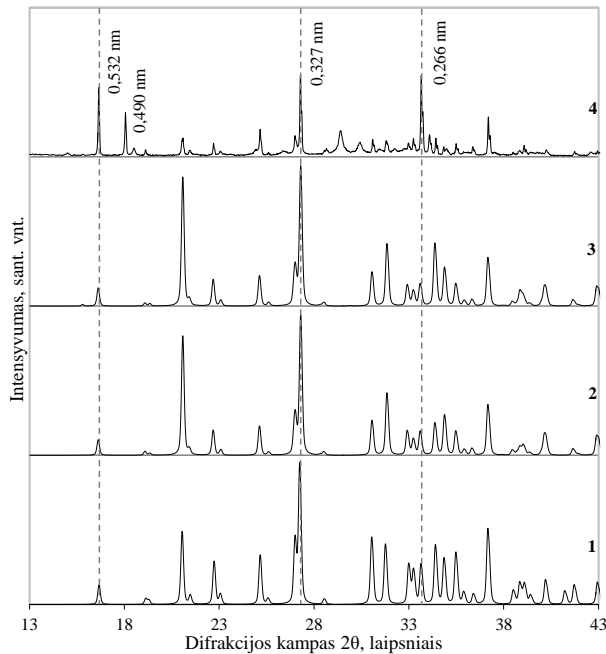
3.1 pav. Sinezės produktų RSDA kreivės, kai suspensiją maišant 16 val. hidroterminio apdorojimo temperatūra, °C: 1 – 150; 2 – 175; 3 – 200. Žymenys: α – α -C₂SH; K – kalcitas; P – portlanditas; H – hilebranditas

Sinezės temperatūrą padidinus iki 175 °C, α -C₂SH smalių intensyvumas gerokai padidėja, o portlandito – sumažėja (3.1 pav., 2 kr.). Taigi portlandito sureagavimo laipsnis ir susiformavusio tikslinio kalcio hidrosilikato kristališkumas

padidėja. Dar sparčiau hidroterminės reakcijos vyksta 200 °C temperatūroje (3.1 pav., 3 kr.). Šiuo atveju vyrauja α -C₂SH, portlandito lieka tik pėdsakai ir susidaro hilebranditas (d – 0,478; 0,337; 0,304; 0,294; 0,270 nm). Šis junginys yra termodinamiškai stabiliausias dvibazis kalcio hidrosilikatas sistemose, kuriose pradinis mišinių molinis santykis lygus C/S = 2. Remiantis gautais rezultatais, tolesni tyrimai buvo vykdyti 175 ir 200 °C temperatūroje.

Pažymėtina, kad RSDA kreivėse matomas Ca(OH)₂ smailių intensyvumo neatitikimas su PDF duomenų bazėje esančiais etalonais. Eksperimentinių duomenų atveju intensyviausia smailė atitinka 0,490 nm atstumą tarp atominių plokštumų. Šių kristalografinių plokštumų Milerio indeksai yra (001). Etalonų atveju intensyviausia smailė yra 0,263 nm srityje, o tai atitinka (101) plokštumą.

Išnagrinėjus produktų RSDA kreives pastebėta, kad gauti rezultatai nesutampa su etalonais ne tik portlandito, bet ir α -C₂SH atveju (3.2 pav.). 175 ir 200 °C temperatūroje gautų produktų kreivėse be pagrindinės α -C₂SH smailės, kuri atitinka 0,327 nm atstumą tarp atominių plokštumų, stebimos ir labai intensyvios smailės 0,532 ir 0,266 nm atstumų srityse.

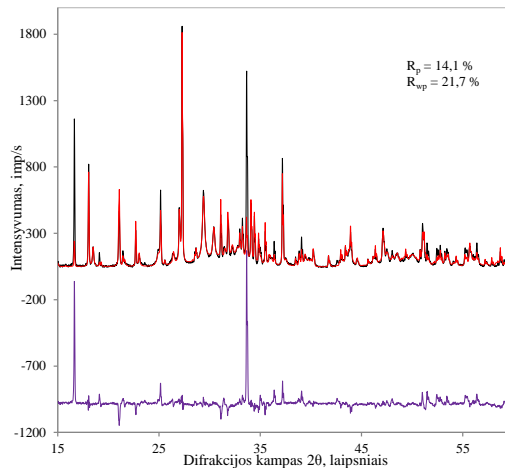


3.2 pav. α -C₂SH etalonų (1–3) ir sintezės produkto RSDA kreivės: 1 – PDF29-373; 2 – PDF82-1211; 3 – PDF81-1987; 4 – 16 val. trukmės sintezės 200 °C temperatūroje suspensiją maišant

Pažymėtina, kad šios dvi smailės atitinka (002) ir (004) kristalografines plokštumas, t. y. intensyvumo augimas atitinka tą pačią kristalografinę kryptį kaip ir

minetoji portlandito smailė 0,490 nm srityje, kuri atitinka (001) plokštumą. Tokį pat smailių intensyvumo nesutapimą jau prieš 41 metus pastebėjo ir aprašė rusų mokslininkas Kržeminskij (1974). Pasak jo, α -C₂SH gali susidaryti dviejų skirtingų kristalografinių atmainų. Vieną atmainą – klasikinę, kurios bazinis atspindys atitinka 0,327 nm atstumą tarp atominių plokštumų, sudaro storos, laužytos dalelės, jų matmenys – apie 0,006×0,002 mm, o kitą – plokštelinę sudaro didelės plonos plokštelės, jų matmenys – apie 0,03×0,01 mm. Daugiau rezultatų apie α -C₂SH atspindžių intensyvumo neatitikimą mokslinėje literatūroje rasti nepavyko.

Minėta dviejų atmainų α -C₂SH susidarymo hipotezė paneigta gautiems eksperimentiniams rezultatams pritaikius matematinę funkciją, aprašančią / įvertinančią kristalų orientacijos įtaką RSDA kreivės profiliui (Larson, Von Dreele, 2004; Toby, 2001). Pažymėtina tai, kad sintezės produktų difrakcinės kreivės buvo gautos naudojant įprastinį bandinių formavimo būdą, t. y. kai tiriamosios medžiagos milteliai lengvai supresuojami bandinių laikiklyje.

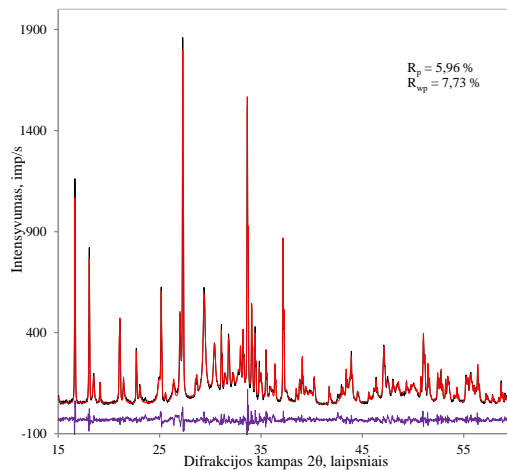


3.3 pav. RSDA kreivės, atlikus pradinį Rietveld patikslinimą: juoda – eksperimentinis difrakcinis profilis; raudona – teorinis difrakcinis profilis, apskaičiuotas Rietveld patikslinimo metu; violetinė – eksperimentinio ir apskaičiuoto difrakcinių profilių skirtumas

Naudojant identifikuotų cheminių junginių struktūros teorinius duomenis kaip pradinius modelius, buvo patikslinti šių junginių kristalinės struktūros parametrai. Tam panaudoti junginių kristalografiniai duomenys, randami duomenų bazėse (Downs, Hall-Wallace, 2003; MINCRYST, 2008), t. y. α -C₂SH – ortorombinė kristalografinė sistema, P212121 (Nr. 19) erdvinė grupė, a = 9,476, b = 0,9198 nm, c = 1,0648 nm; portlanditas – heksagoninė kristalografinė sistema, P-3m1 (Nr. 164) erdvinė grupė, a = 0,35918 nm, c = 0,49063 nm; kalcitas – romboedrinė kristalografinė sistema, R-3c (Nr. 167) erdvinė grupė, ir hilebranditas – ortorombinė

kristalografinė sistema, Cmc21 (Nr. 36) erdvinė grupė, $a = 0,36389$ nm, $b = 1,631$ nm, $c = 1,1829$ nm.

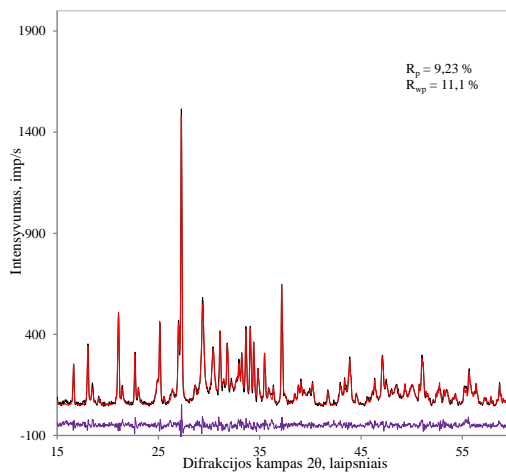
Pradiniame Rietveld analizės etape buvo tikslinami identifikuotų cheminių junginių skalės veiksniai (intensyvumas); linijinio fono (aprašomo I – laipsnio Čebyševio polinomu) padėtis; cheminių junginių gardelių parametrai, difrakcinės kreivės profilio funkcijos parametrai ir bandinio paviršiaus poslinkis. Atomų padėtys, jų užimtumo laipsnis, atomų temperatūrinis izotropinio poslinkio veiksnys ir vyraujanti kristalitų orientacija nebuvo tikslinami. Patikslinimo rezultatas parodytas 3.3 pav. Jame juoda kreivė yra presuoto bandinio eksperimentinis rentgeno spinduliuotės difrakcinis profilis, raudona – apskaičiuotas (patikslintas), naudojant identifikuotų junginių kristalinės struktūros modelius ir violetinė – skirtumas tarp eksperimentinio ir apskaičiuoto difrakcinių profilių. Matyti, kad skirtumų kreivėje yra du ryškūs liekamųjų profilių nesutapimų maksimumai ties anksčiau minėtais difrakcijos kampais $2\theta \sim 16,65^\circ$ ($d = 0,532$ nm) ir $2\theta \sim 33,65^\circ$ ($d = 0,266$ nm). Taip pat ir liekamosios profilių nesutapimo kriterijų vertės, t. y. profilių liekamojo nesutapimo vertė $R_p = 14,1$ % ir pasvertoji profilių liekamojo nesutapimo vertė $R_{wp} = 21,7$ % yra gana didelės. Tokie ryškūs liekamųjų nesutapimų maksimumai skirtumų kreivėje būdingi orientuotiems bandiniams, t. y. dažnai vyraujanti kristalitų orientacija atsiranda presuojant miltelius tam, kad būtų suformuotas lygus bandinio paviršius, kuris yra būtinas norint gauti neiškraipytą difrakcinį profilį, kai rentgenogramos yra užrašomos naudojant Breg ir Brentan rentgeno spindulių fokusavimo geometriją.



3.4 pav. RSDA kreivės, atlikus Rietveld patikslinimą, taikant orientacijos pasiskirstymo funkciją: juoda – eksperimentinis difrakcinis profilis; raudona – teorinis difrakcinis profilis, apskaičiuotas Rietveld patikslinimo metu; violetinė – eksperimentinio ir apskaičiuoto difrakcinių profilių skirtumas

Siekiant įvertinti erdvinės kristalo gardelės atominės plokštumos padėties įtaką difrakcinio profilio iškraipymui, kitame Rietveld struktūros patikslinimo etape buvo naudota GSAS programinė įranga, kurioje įdiegta matematinė funkcija, aprašanti vyraujančios kristalitų orientacijos pasiskirstymą medžiagoje. Patikslinimo rezultatas, pritaikius šią funkciją, yra pateiktas 3.4 pav. Paveiksle matyti, kad buvę du ryškūs liekamųjų nesutapimų maksimumai išnyko. Taip pat ir profilių liekamųjų nesutapimų vertė $R_p = 5,96 \%$ ir pasvertoji profilių liekamųjų nesutapimų vertė $R_{wp} = 7,73 \%$ smarkiai sumažėjo ir tapo artimos priimtinioms profilių liekamųjų nesutapimų vertėms (Lutterotti, 2004).

Siekiant panaikinti vyraujančią kristalitų orientaciją tiriamojoje medžiagoje, buvo suformuotas bandinys nenaudojant presavimo, t. y. laisvai paskleidžiant medžiagos miltelius bandinių laikiklyje. Užrašyta difrakcinė kreivė ir jos Rietveld analizė parodyta 3.5 pav. Patikslinus tuos pačius struktūrinius parametrus, kurie buvo aprašyti pirmiau, gautas geras profilių sutapimas – profilių skirtumo kreivėje nematyti ryškių maksimumų, o profilių liekamųjų nesutapimų vertė $R_p = 9,23 \%$ ir pasvertoji profilių liekamųjų nesutapimų vertė $R_{wp} = 11,1 \%$ nors ir didesnės nei ankstesniame patikslinime, tačiau yra taip pat artimos profilių liekamųjų nesutapimų priimtinioms vertėms. Didėsnės liekamųjų nesutapimų vertes galima paaiškinti tuo, kad laisvai paskleidžiant tiriamosios medžiagos miltelius, sunku suformuoti lygų paviršių. Dėl to atsiranda difrakcinio profilio iškraipymai, kurių įvertinimas nenumatytas GSAS programoje.



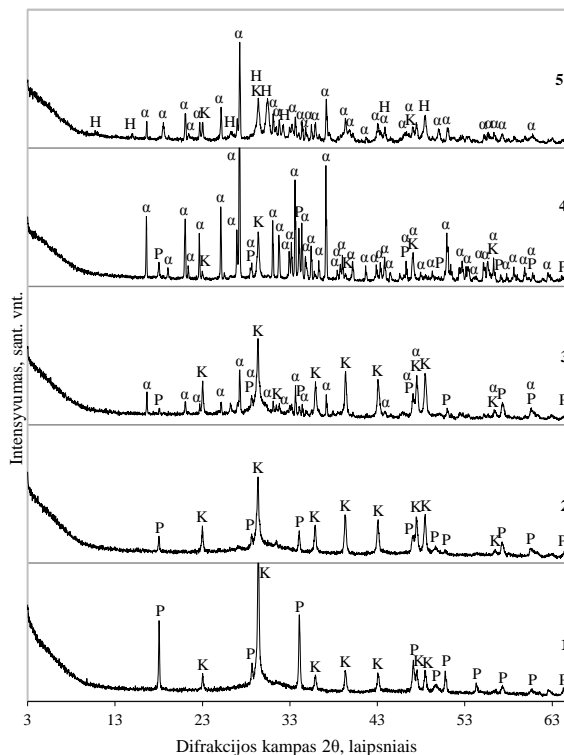
3.5 pav. RSDA kreivės, atlikus Rietveld patikslinimą, taikant orientacijos pasiskirstymo funkciją: juoda – eksperimentinis difrakcinis profilis; raudona – teorinis difrakcinis profilis, apskaičiuotas Rietveld patikslinimo metu; violetinė – eksperimentinio ir apskaičiuoto difrakcinių profilių skirtumas

Apibendrinus pateiktus rezultatus galima teigti, kad, skirtingai nuo prieš tai minėtos hipotezės (Kržeminskij, 1974), teigiančios, jog $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ kristalizuojasi

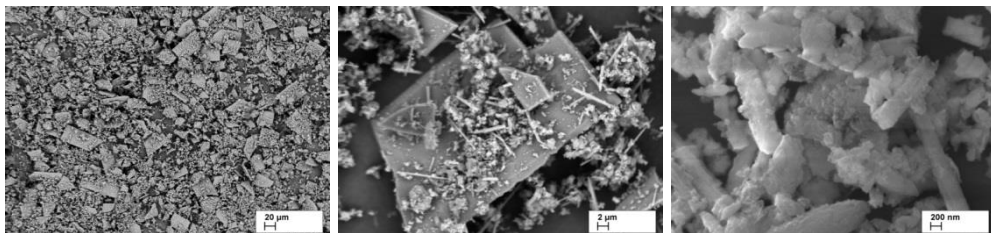
dvejopai hidroterminių sintezių metu, eksperimento metu gauti rentgenodifrakcinių smalių intensyvumo neatitikimai paaiškinami vyraujančia kristalinių orientacija, atsirandančia ruošiant miltelinio tipo medžiagas RSDA analizei. Remiantis gautais rezultatais, tolesniuose tyrimuose RSDA analizei skirti bandiniai buvo ruošiami nenaudojant presavimo, t. y. laisvai paskleidžiant medžiagos miltelius bandinių laikiklyje.

3.1.2. α -C₂SH sintezė 175 °C temperatūroje

Sintezės, vykdytos suspensijos nemišant 175 °C temperatūroje 2 ir 8 val., produktuose identifikuoti kristaliniai junginiai buvo tik portlanditas ir kalцитas (3.6 pav., 1 ir 2 kr.). α -C₂SH identifikuotas tik po 16 val. hidroterminio apdorojimo, o po 24 val. jis tapo vyraujančiu, bet ne vieninteliu junginiu (3.6 pav., 3 ir 4 kr.). Nors produkto SEM analizės nuotraukose identifikuotos stačiakampės plokštelės, priskirtinos α -C₂SH, o jų paviršiuje matomos nesureagavusių Ca(OH)₂, amorfinio SiO₂·nH₂O ir sintezės metu susiformavusių kalcito bei pusiau amorfinių C-S-H(I) ir C-S-H(II) tipo kalčio hidrosilikatų sankaupos (3.7 pav.).



3.6 pav. Sintezės produktų RSDA kreivės, kai hidroterminio apdorojimo 175 °C temperatūroje trukmė, val.: 1 – 2; 2 – 8; 3 – 16; 4 – 24; 5 – 48; čia α – α -C₂SH; K – kalцитas; P – portlanditas; H – hilebranditas



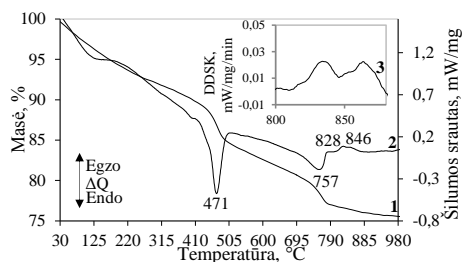
a

b

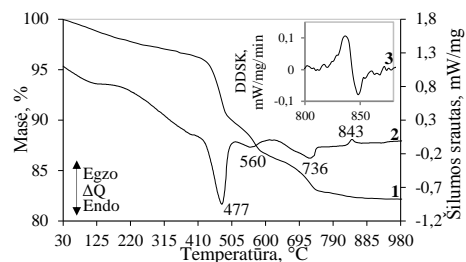
c

3.7 pav. Sintezės produkto SEM nuotraukos, kai hidroterminio apdorojimo 175 °C temperatūroje trukmė – 24 val. Didinimas: a – 500; b – 5000; c – 50000 kartų

Visų minėtų junginių susidarymas 24 val. sintezės metu patvirtintas ir VTA analize (3.8 pav., a). DSK kreivėje matomas endoterminis efektas 471 °C temperatūroje, priskirtinas α -C₂SH ir Ca(OH)₂ skilimui, 757 °C – CaCO₃ skilimui bei egzoterminiai efektai 828 ir 846 °C temperatūroje, atitinkamai priskirtini C-S-H(I) ir C-S-H(II) tipo junginių persikristalinimui į volastonitą (3.8 pav., a, 2 kr.). Dviejų tipų kalcio hidrosilikatų susidarymas sintezės produkte aiškiau matomas DSK kreivės išvestinėje laiko atžvilgiu, nes joje matomas dvigubas egzoterminis efektas 800–870 °C temperatūroje (3.8 pav., a, 3 kr.). DSK kreivėje, be išvardytų virsmų, matomas ir produkto adsorbcinio vandens netekimas 30–130 °C temperatūros srityje. Remiantis TG analizės rezultatais nustatyta, kad šiame intervale masės nuostoliai siekia 4,52 %, o bendri masės nuostoliai 30–980 °C temperatūros intervale – 25,71 % (3.9 pav., a, 1 kr.).



a



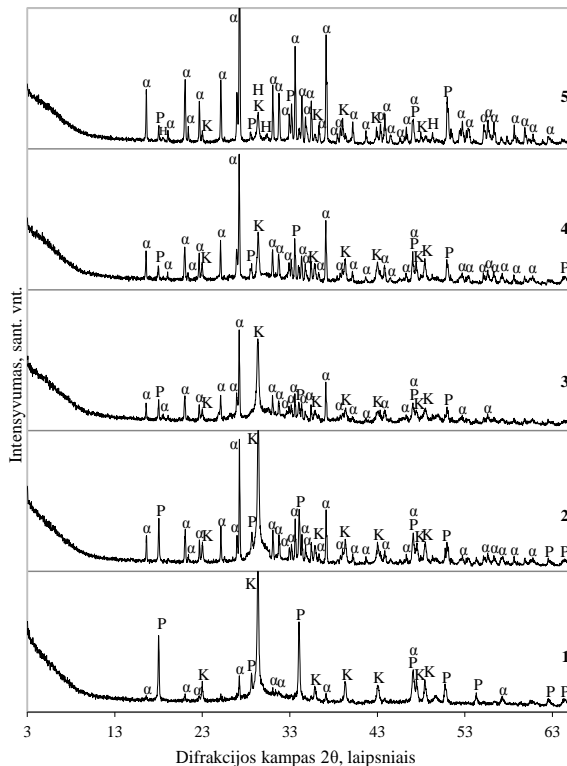
b

3.8 pav. Sintezės produktų VTA kreivės, kai hidroterminio apdorojimo 175 °C temperatūroje trukmė – 24 val. (a) ir 48 val. (b); čia 1 – TG; 2 – DSK; 3 – DDSK

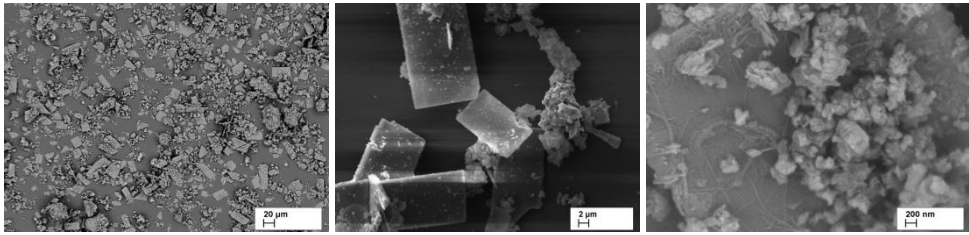
Toliau ilginant izoterminio išlaikymo trukmę, α -C₂SH ima persikristalizuoti į hilebranditą (d – 0,279; 0,284; 0,293; 0,303; 0,481 nm) (3.6 pav., 5 kr.). Šio junginio susidarymas patvirtintas ir VTA analize, nes produkto DSK kreivėje matomas

endoterminis efektas 560 °C temperatūroje, būdingas šio junginio dehidratacijai (3.8 pav., b, 2 kr.). Šio efekto šilumos absorbcijos vertė – 19,18 J/g. Pažymėtina ir tai, kad 48 val. trukmės hidroterminės sintezės produkte identifikuotas tik C-S-H(II) tipo kalcio hidrosilikatas, nes stebėtas tik vienas egzoterminis efektas 843 °C temperatūroje (3.8 pav., b, 2 ir 3 kr.). Mažesni šiuo atveju ir masės nuostoliai 30–130 °C temperatūros intervale – 2,14 % (3.8 pav., b, 1 kr.). Taigi suspensijos nemaišant 175 °C temperatūroje gryno α -C₂SH gauti nepavyko – sintezės pradžioje visuomet lieka nesureagavusio portlandito, o ją pailginus pradeda susidaryti hilebranditas.

Suspensiją maišant, α -C₂SH susidaro daug greičiau – šio junginio užuomazgos pastebėtos jau po dviejų hidroterminio apdorojimo valandų (3.9 pav., 1 kr.). Bendros junginių formavimosi tendencijos, būdingos sintezėms suspensijos nemaišant, išlieka – ilginant sintezės trukmę, portlandito smailių intensyvumas mažėja, o α -C₂SH didėja (3.9 pav., 2–4 kr.) iki tol, kai po 48 h sintezės šis junginys pradeda persikristalizuoti į hilebranditą. Taigi ir maišant suspensiją 175 °C temperatūroje gryno α -C₂SH gauti nepavyko.



3.9 pav. Sintezės produktų RSDA kreivės, kai hidroterminio apdorojimo 175 °C temperatūroje suspensiją maišant trukmė, val.: 1 – 2; 2 – 8; 3 – 16; 4 – 24; 5 – 48; čia α – α -C₂SH; K – kalцитas; P – portlanditas; H – hilebranditas



a

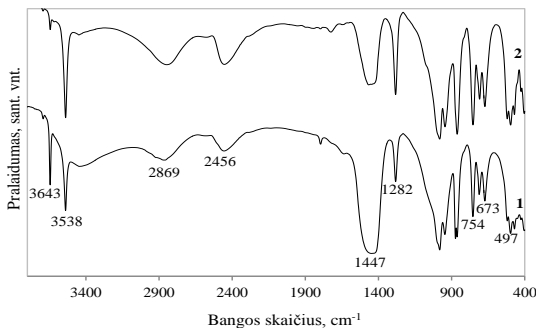
b

c

3.10 pav. Sintezės produkto SEM nuotraukos, kai hidroterminio apdorojimo 175 °C temperatūroje suspensiją maišant trukmė – 16 val. Didinimas: a – 500; b – 5000; c – 50 000 kartų

Greitesnis reakcijų vyksmas maišomų suspensijų atveju patvirtintas ir SEM analize, nes nuotraukose po 16 val. ant susidariusių α -C₂SH plokštelių matomos mažesnės pašalinių produktų sankaupos (3.10 pav.).

Ilginant sintezės trukmę matomas α -C₂SH struktūrai būdingų absorbcijos juostų intensyvumo didėjimas FT-IR kreivėse (3.11 pav.). Lyginant 8 ir 48 val. hidroterminio apdorojimo 175 °C temperatūroje (suspensiją maišant) produktų FT-IR spektrus, matyti, kad didėja šių absorbcijos juostų intensyvumas: [SiO₄]⁴⁻ tetraedro vidinėms deformacijoms būdingiems virpesiams 497 cm⁻¹ srityje, hidroksilo grupių (ν_L OH) virpesiams, kurios matomos 673 ir 712 cm⁻¹ srityje, valentiniams ν_1 -[Si-O(H)] virpesiams – 754 cm⁻¹. Taip pat gerokai suintensyvėja hidroksilo grupės, prijungtos prie SiO₄ tetraedro (δ -OH(Si)), absorbcijos juosta 1282 cm⁻¹ srityje, hidroksilo grupių, dalyvaujančių vandenilinių ryšių sudaryme 2456 ir 2869 cm⁻¹ srityse, bei tų pačių grupių, prijungtų prie Ca, valentinių virpesių 3538 cm⁻¹ srityje. ν (OH)⁻ jonų portlandito struktūroje virpesiams priskirtinos absorbcinės juostos 3643 cm⁻¹ intensyvumas taip pat gerokai sumažėja. Be minėtų junginiams būdingų grupių juostų, spektruose stebėtos ir kalcio karbonatui būdingos ν (C-O₃²⁻) absorbcijos juostos 1447 cm⁻¹ srityje, kurių intensyvumas ilginant sintezės trukmę mažėjo. Šie rezultatai sutampa su RSDA rezultatais.

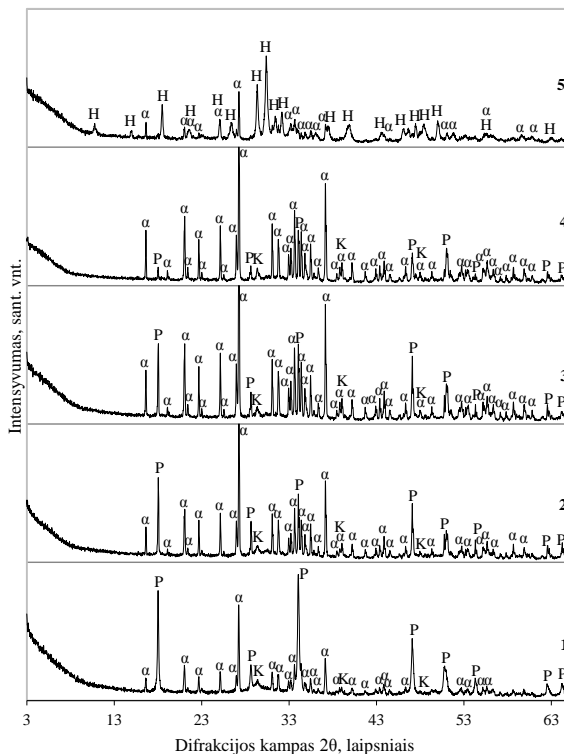


3.11 pav. Sintezės produktų FT-IR kreivės, kai hidroterminio apdorojimo 175 °C temperatūroje suspensiją maišant trukmė, val.:
1 – 8; 2 – 48

Taigi, suspensiją maišant, hidroterminės naujų junginių susidarymo reakcijos vyksta greičiau, nes šiuo atveju α -C₂SH pėdsakai identifikuoti jau po 2 val. sintezės 175 °C temperatūroje.

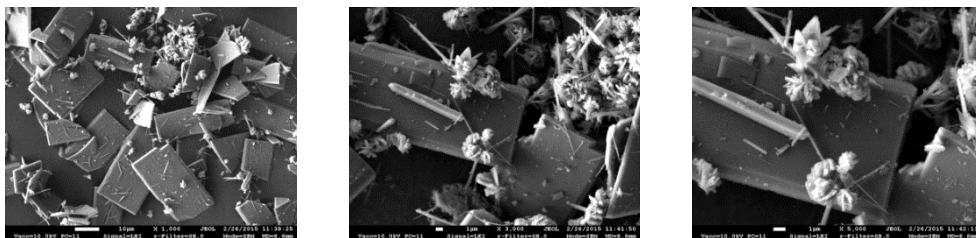
3.1.3 α -C₂SH sintezė 200 °C temperatūroje

Sąveika tarp CaO ir SiO₂ mišiniuose, kuriuose CaO/SiO₂ = 2, vyksta sparčiau didinant hidroterminio apdorojimo temperatūrą. Suspensijos nemašant, α -C₂SH RSDA kreivėje identifikuotas jau po 2 val. sintezės (3.12 pav., 1 kr.). Kartu su šiuo junginiu produkte buvo ir nesureagavusio portlandito bei susidariusio kalcito. Po 8 val. α -C₂SH tapo vyraujančiu junginiu, nors identifikuotos ir gana intensyvios nesureagavusio Ca(OH)₂ smailės (3.12 pav., 2 kr.). α -C₂SH rentgenodifrakcinių smailių intensyvumo didėjimas stebėtas ilginant hidroterminio apdorojimo trukmę. Po 24 val. identifikuoti tik Ca(OH)₂ pėdsakai, o α -C₂SH išliko vyraujančiu junginiu produkte (3.12 pav., 4 kr.). Po 48 val. sintezės produkte identifikuotas tik α -C₂SH ir gana intensyvios hilebrandito smailės (3.12 pav., 5 kr.). Šiam junginiui būdingų smailių intensyvumas buvo kur kas didesnis negu naudojant produktą, gautą pradinį mišinį apdorojant 175 °C temperatūroje tą pačią trukmę.



3.12 pav. Sintezės produktų RSDA kreivės, kai hidroterminio apdorojimo 200 °C temperatūroje trukmė, val.: 1 – 2; 2 – 8; 3 – 16; 4 – 24; 5 – 48; čia α – α -C₂SH; K – kalцитas; P – portlanditas; H – hilebranditas

Šiuos rezultatus patvirtino ir SEM analizė. Nors α -C₂SH plokštelės vyravo produkte jau po 16 val. sintezės, kartu su jomis stebėtos nesureagavusio portlandito ir susidariusio kalcito sankaupos (3.13 pav., a, b ir c). Kita vertus, 24 val. produktų SEM nuotraukose matomos tik minėtosios plokštelės su pavieniais pašaliniais medžiagų pėdsakais (3.14 pav., a, b ir c). 48 val. produkto nuotraukose matomi α -C₂SH kristalai yra gausiai padengti susidariusio hilebrandito adatėlių formos kristalais (3.15 pav., a, b ir c).

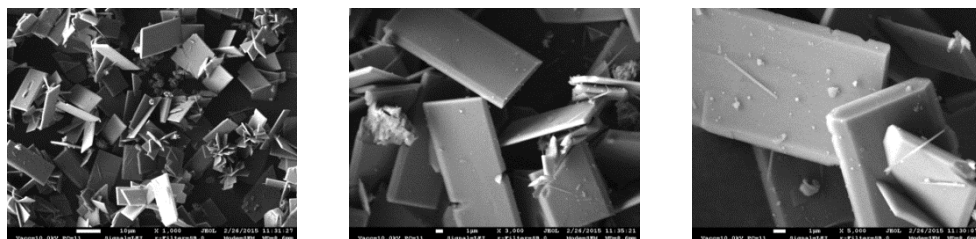


a

b

c

3.13 pav. Sintezės produkto SEM nuotraukos, kai hidroterminio apdorojimo 200 °C temperatūroje trukmė – 16 val. Didinimas: a – 1000; b – 3000; c – 5000 kartų

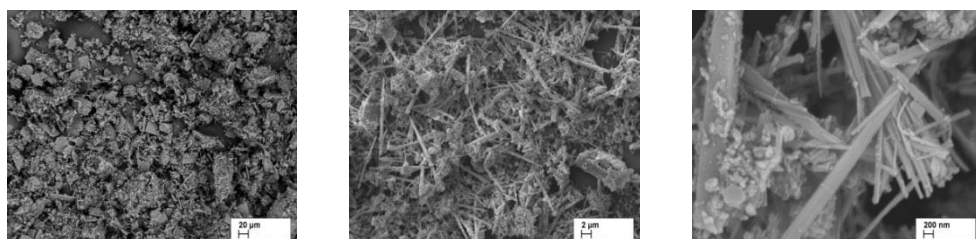


a

b

c

3.14 pav. Sintezės produkto SEM nuotraukos, kai hidroterminio apdorojimo 200 °C temperatūroje trukmė – 24 val. Didinimas: a – 1000; b – 3000; c – 5000 kartų



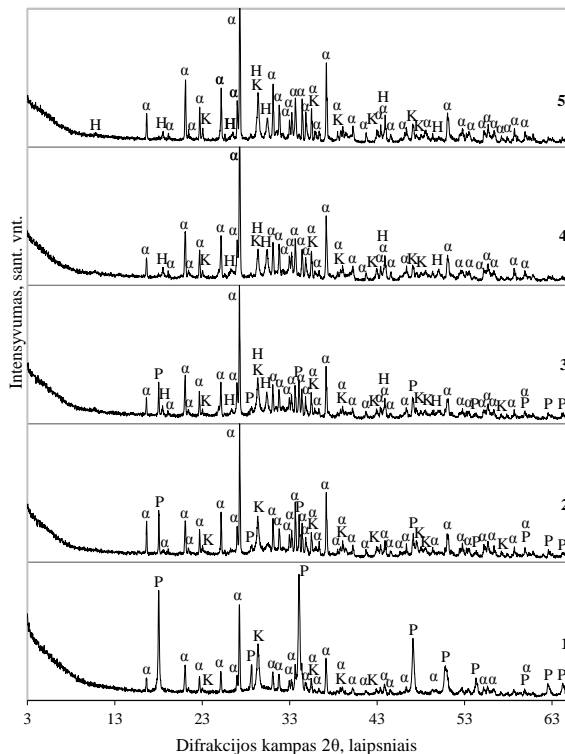
a

b

c

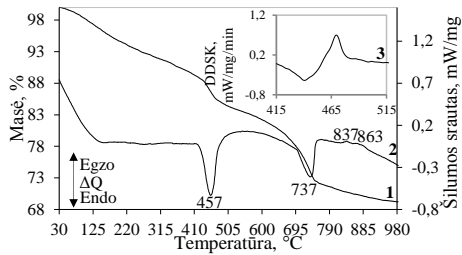
3.15 pav. Sintezės produkto SEM nuotraukos, kai hidroterminio apdorojimo 200 °C temperatūroje trukmė – 48 val. Didinimas: a – 500; b – 5000; c – 50000 kartų

Mechaninis maišymas paspartino junginių susidarymą, hidroterminę sintezę vykdant 200 °C temperatūroje. Suspensiją maišant, α -C₂SH būdingos RSDA smailės 2 val. sintezės produkte yra kur kas intensyvesnės, negu jų nemašant (3.16 pav., 1 kr.) ar maišant 175 temperatūroje: pagrindinės smailės ($d = 0,327$ nm) intensyvumas 175 °C sintezės produkte buvo lygus 1803, o 200 °C – 2048 sant. vnt. Šio produkto DSK kreivėje stebėtas tik vienas endoterminis efektas 457 °C temperatūroje (3.17 pav., a, 2 kr.). 8 val. trukmės sintezės produkto RSDA kreivėje identifiukuotos intensyvesnės α -C₂SH ir mažesnio intensyvumo Ca(OH)₂ smailės (3.16 pav., 2 kr.). Pažymėtina, kad šio produkto DSK kreivėje stebėtas dvigubas endoterminis efektas 460–475 °C temperatūrų srityje (3.17 pav., b, 2 kr.). Tikėtina, kad α -C₂SH dehidracijos ir Ca(OH)₂ skilimo endoterminiai efektai kreivėje išsiskyrė dėl ilginant sintezę didėjančio α -C₂SH kristalų gardelės tvarkumo ir mažesnio likusio nesureagavusio portlandito kiekio. Šią hipotezę patvirtina ir gerokai išaugęs α -C₂SH priskiriamų RSDA smailių intensyvumas kreivėje (3.16 pav., 2 kr.).

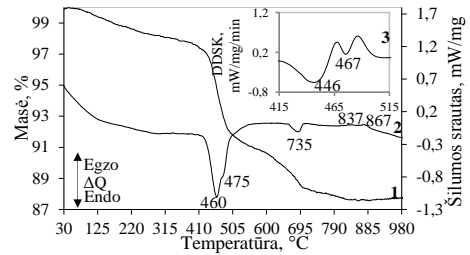


3.16 pav. Sintezės produktų RSDA kreivės, kai hidroterminio apdorojimo 200 °C temperatūroje suspensiją maišant trukmė, val.: 1 – 2; 2 – 8; 3 – 16; 4 – 24; 5 – 48; čia α – α -C₂SH; K – kalcitas; P – portlanditas; H – hilebranditas

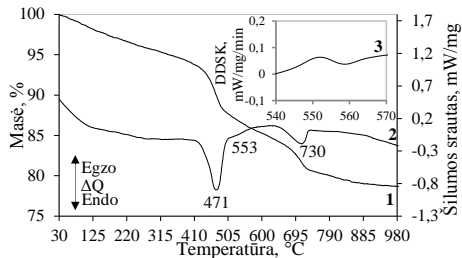
Minėtojo dvigubo efekto DSK kreivėje, kurio egzistavimas aiškiai matomas ir DDSK kreivėje (3.17 pav., b, 3 kr.), šilumos absorbcijos vertė buvo lygi 151,03 J/g (3.17 pav., b, 2 kr.). TG kreivėse masės nuostoliai 450–470 °C temperatūros intervale, lyginant su 2 val. trukmės sintezės produktu, padidėjo nuo 4,92 % iki 5,79 % (3.17 pav., a ir b, 1 kr.). 16 val. sintezės produkto RSDA kreivėje identifikuotas susidaręs hilebranditas (3.16 pav., 3 kr.). Šie rezultatai buvo patvirtinti DSK analize: kreivėje identifikuotas mažas endoterminis efektas 553 °C temperatūroje (3.17 pav., c, 2 kr.), priskirtinas šio junginio dehidracijai. Efektas stebėtas ir DDSK kreivėje (3.17 pav., c, 3 kr.). Ilginant sintezę susidariusio hilebrandito kiekis didėja, nes didėja jo dehidracijai būdingas endoterminis efektas: 16 val. trukmės sintezės produkte šilumos absorbcija šio efekto metu buvo lygi 2,12, po 24 val. – 3,47, o po 48 – 4,31 J/g (3.17 pav., c, d ir e, 2 kr.). α -C₂SH persikristalizavimas į hilebranditą, ilginant hidroterminio apdorojimo trukmę, patvirtintas ir TG analize. α -C₂SH dehidracijai priskirtino endoterminio efekto masės nuostoliai 470 °C temperatūroje po 16 val. buvo 8,50, po 24 – 6,14, o po 48 – 5,92 % (3.17 pav., c, d ir e, 1 kr.).



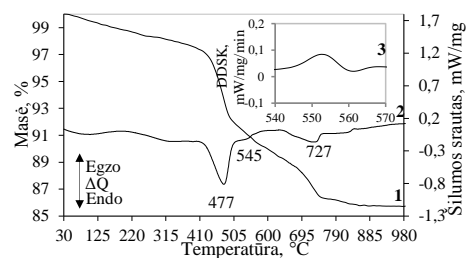
a



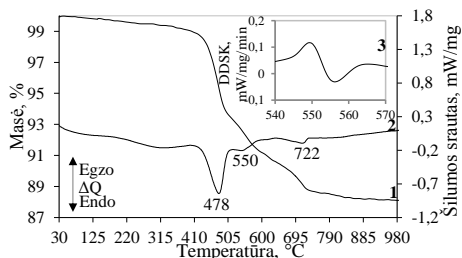
b



c



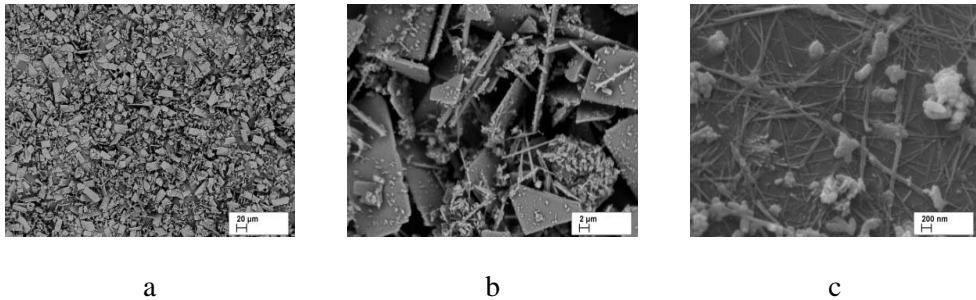
d



e

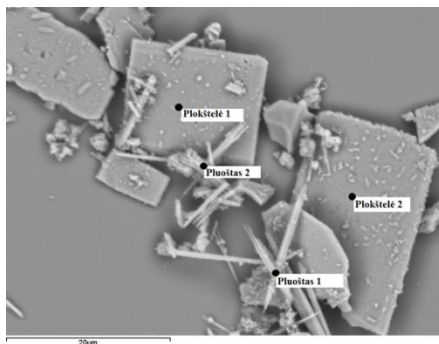
3.17 pav. Sintezės produktų VTA kreivės, kai hidroterminio apdorojimo 200 °C temperatūroje suspensiją maišant trukmė, val.: a – 2; b – 8; c – 16; d – 24; e – 48; čia 1 – TG; 2 – DSK; 3 – DDSK

Hilebrandito susidarymas ant α -C₂SH plokštelių paviršiaus patvirtintas ir 16 val. trukmės sintezės produkto SEM analize (3.18 pav.). Minėto kalcio hidrosilikato adatėlių formos kristalai išsidėsto tiek ant plokštelių, tiek tarpuose tarp jų. Nesureagavusių junginių sankaupų jau beveik nėra, tik pavieniai intarpai.



3.18 pav. Sinezės produkto SEM nuotraukos, kai hidroterminio apdorojimo 200 °C temperatūroje suspensiją maišant trukmė – 16 val. Didinimas: a – 500; b – 5000; c – 50 000 kartų

Norint patvirtinti aprašytų SEM nuotraukose matytų stačiakampių plokštelių ir pluoštinių adatėlių elementinę sudėtį, 16 val. trukmės sintezės produktai buvo ištirti energijos dispersijos rentgeno spektroskopija (EDS). Siekiant kuo tiksliau nustatyti junginių elementinę sudėtį, parinkti du taškai ant plokštelių, du – ant adatėlių (3.19 pav.). Analizės rezultatai patvirtino, kad nuotraukoje matomų plokštelių elementinė sudėtis atitinka α -C₂SH stecheometrą, o pluoštų – hilebrandito (3.1 lentelė).

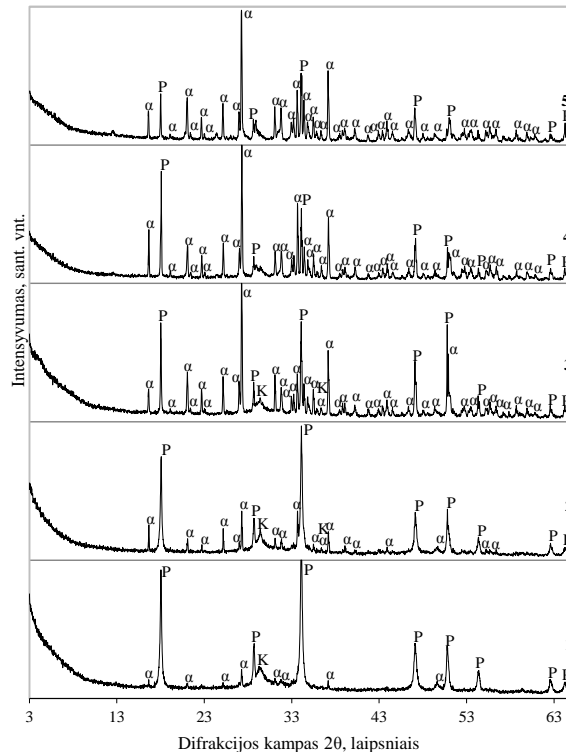


3.19 pav. Sinezės suspensiją maišant, kurios temperatūra 200 °C, o trukmė – 16 val., produkto taškų parinkimas elementinei analizei

3.1 lentelė. Normalizuota elementinė kristalinių medžiagų sudėtis, masės %

	O	Si	Ca	C/S
Pluoštas 1	36,78	14,14	42,21	1,9
Pluoštas 2	36,55	14,54	42,07	2
Plokštelė 1	36,84	14,74	42,11	2
Plokštelė 2	36,86	14,66	42,12	2

Siekiant įvertinti CaO komponento įtaką junginių susidarymui 200 °C temperatūroje hidroterminėmis sąlygomis, sintezei nenaudojant suspensijoje buvo panaudotas Ca(OH)₂. Pastebėta, kad po 2 val. RSDA kreivėje identifikuotos α-C₂SH būdingos smailės, tačiau jų intensyvumas yra gerokai mažesnis, lyginant su produktu, gautu naudojant CaO (3.20 pav., 1 kr.). Net ir po 8 val. sintezės produkte vyrauja nesureagavęs portlanditas (3.20 pav., 2 kr.). Ilginant hidroterminio apdorojimo trukmę, Ca(OH)₂ būdingų smailių intensyvumas nežymiai mažėja. Nors po 48 val. α-C₂SH yra vyraujantis junginys produkte, RSDA kreivėje taip pat identifikuotos intensyvios nesureagavusio portlandito smailės (3.20 pav., 5 kr.).



3.20 pav. Sintezės produktų RSDA kreivės, kai hidroterminio apdorojimo 200 °C temperatūroje naudojant nedegtą Ca(OH)₂ trukmė, val.: 1 – 2; 2 – 8; 3 – 16; 4 – 24; 5 – 48; čia α – α-C₂SH; K – kalcitas; P – portlanditas

Remiantis gautais rezultatais galima teigti, kad Ca(OH)₂ yra kur kas mažiau reaktyvus hidroterminio apdorojimo metu negu CaO, nes gana intensyvios šio pradinio junginio smailės identifikuotos RSDA rezultatuose net po dviejų parų sintezės. Dėl to rekomenduojama Ca(OH)₂, prieš jį naudojant hidroterminiai sintezei, išdegti.

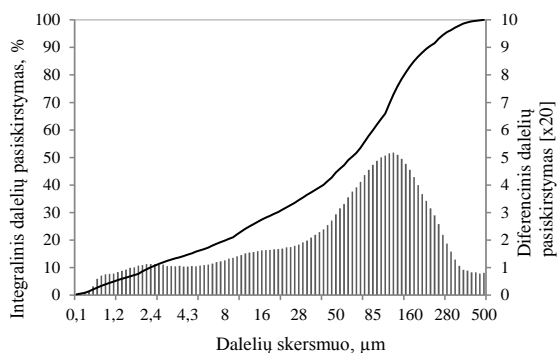
3.2. α -C₂SH sintezė iš klinties ir kvarcinio smėlio

3.2.1. Pradinių žaliavų analizė ir aktyvinimas

Žinoma, kad kvarcinis smėlis lėtai reaguoja hidroterminėmis sąlygomis, ir jo reakingumas auga didėjant smulkumui (Klimesch, Ray, 1998; Kikuma ir kt., 2011). Norint gauti didesnį medžiagos savitojo paviršiaus plotą, kvarcinis smėlis maltas skirtingą laiką. Žaliavos savitojo paviršiaus ploto vertės kitimas ilginant malimo trukmę pateiktas 3.2 lentelėje. Malimo tikslas – gauti medžiagą, kurios savitojo paviršiaus ploto vertė būtų 200–300 m²/kg, nes tokio smulkumo kvarcinis smėlis sėkmingai naudojamas gaminant akytojo betono gaminius, kurie kietinami hidroterminėmis sąlygomis. Analizuojant 10 min. malto kvarcinio smėlio granulometriją, nustatyta, kad jame 10 % dalelių buvo ne didesnio skersmens negu 2,4 μm, 50 % – ne didesnio negu 62,2 μm ir 90 % – ne didesnio negu 204,7 μm. 10 min. maltame kvarciniame smėlyje daugiausia dalelių buvo 90–160 μm skersmens (3.21 pav.).

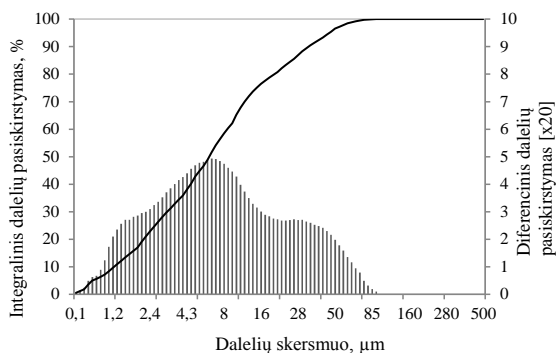
3.2 lentelė. Kvarcinio smėlio savitojo paviršiaus ploto vertės kitimas malant

Malimo trukmė, min	3	5	7	10	20
Savitojo paviršiaus plotas, m ² /kg	75	100	129	298	369



3.21 pav. 10 min malto kvarcinio smėlio granulometrinė sudėtis

Nustatytas nedegtos klinties $S_{\text{pav.}} = 470 \text{ m}^2/\text{kg}$. Remiantis granulometrinės analizės rezultatais, klintyje 10 % dalelių buvo ne didesnio skersmens negu 1,2 μm, 50 % – ne didesnio negu 6,2 μm ir 90 % – ne didesnio negu 33,0 μm. Žaliavoje daugiausia dalelių buvo 5–8 μm skersmens (3.22 pav.).

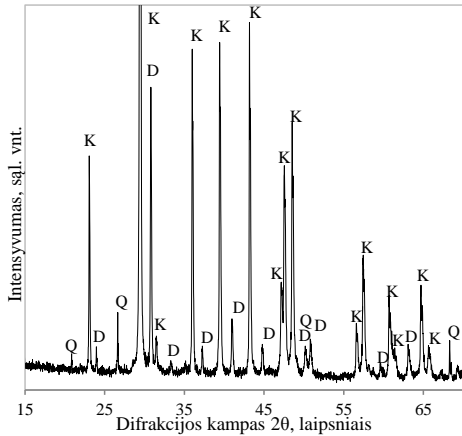


3.22 pav. Klinties granuliometrinė sudėtis

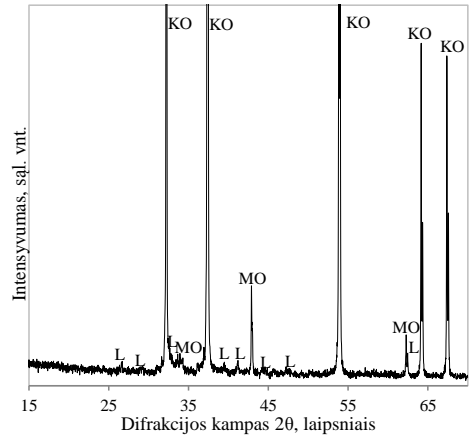
Atlikus klinties RSDA tyrimus, nustatyta, kad joje, be kalcio karbonato ($d - 0,385; 0,303; 0,249; 0,219; 0,193; 0,187$ nm), identifiikuotas dolomitas ($d - 0,290; 0,241; 0,220; 0,202; 0,181; 0,179$ nm) ir kvarco pėdsakai (3.23 pav., a). Norint paruošti šią žaliavą hidroterminai sintezei, t. y. gauti reaktyvią CaO formą, ji buvo degama skirtingose temperatūrose, o degimo produktuose chemiškai nustatytas aktyvaus CaO kiekis (3.3 lentelė). Nustatyta, kad, didinant degimo temperatūrą, klintyje daugėja aktyvaus CaO. Žaliavą ruošiant hidroterminai sintezei, nuspręsta ją degti 1000 °C temperatūroje 2 val., nes šiuo atveju joje $\text{CaO}_{\text{aktyvaus}} = 87,31$ %. Pažymėtina, kad panašaus aktyvumo negesintosios kalkės naudojamos pramonėje, pavyzdžiui, AB „Kalcitas“ gamina kalkes, kuriose aktyvaus CaO ir MgO kiekis kinta 84–86 %. Ištirus degtą medžiagą RSDA analize (3.23 pav., b), nustatyta, kad joje vyrauja kalcio oksidas ($d - 0,278; 0,241; 0,170; 0,145; 0,139$ nm) ir nedideli kiekiai magno oksido ($d - 0,242; 0,211; 0,149$ nm). Taip pat identifiukuotos mažo intensyvumo degimo metu susidariusio dvibazio kalcio silikato larnito smailės ($d - 0,279; 0,278; 0,274; 0,2190$ nm). Šis junginys susidarė reaguojant daliai aktyvaus kalcio oksido su kvarcu, nes RSDA kreivėje po degimo neidentifiukuotos šiam būdingos smailės.

3.3 lentelė. Aktyvaus CaO kiekis skirtingose temperatūrose degtoje klintyje, %

Trukmė, val.	1	1	1	1	2
Temperatūra, °C	850	900	950	1000	1000
CaO kiekis, %	28,9	35,2	76,4	79,7	87,3



a



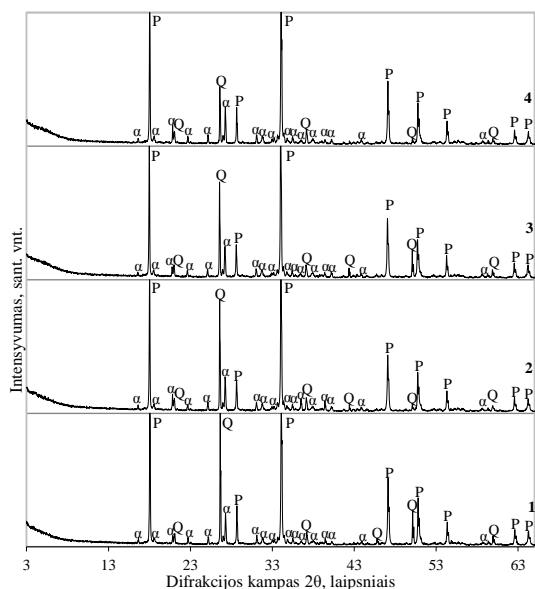
b

3.23 pav. Sumaltos ir nedegtos (a) bei 1000 °C temperatūroje 2 val. degtos (b) klinties RSDA kreivės: Q – kvarcas; K – kalcio karbonatas; D – dolomitas; KO – kalcio oksidas; MO – magnio oksidas; L – larnitas

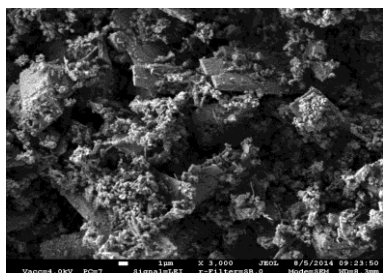
Remiantis gautais rezultatais, mišiniams ruošti nutarta naudoti 10 min. maltą kvarcinį smėlį, nes jo savitojo paviršiaus ploto vertė buvo 298 m²/kg, kuri yra artima pramonėje naudojamo kvarcinio smėlio savitojo paviršiaus ploto vertei. Ilgesnė malimo trukmė būtų technologškai neefektyvi dėl gerokai didesnių energijos sąnaudų. Smulkinta klintis papildomai išdegta 1000 °C temperatūroje 2 val., nes šiuo atveju aktyvaus CaO kiekis buvo 87,3 %, o tai atitinka pramoniniu būdu gaminamų negesintųjų kalkių aktyvumą. Apdorotos žaliavos buvo sumaišytos taip, kad pradinis molinis C/S santykis atitiktų α -C₂SH stecheometriją ir būtų lygus 2.

3.2.2. α -C₂SH susidarymo ypatybės iš degtosios klinties ir kvarcinio smėlio mišinio

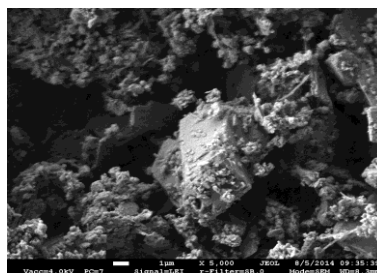
Paruoštas aktyvintųjų žaliavų mišinys hidrotermiškai apdorotas 4, 8, 12 ir 16 val. 200 °C temperatūroje suspensiją maišant. Atlikus sintezės produkto RSDA analizę paaiškėjo, kad α -C₂SH pėdsakai aptinkami jau po 4 val. hidroterminio apdoravimo (3.24 pav., 1 kr.). Pavienės α -C₂SH plokštelės, padengtos nesureagavusiu pradinių žaliavų sluoksniu, identifikuotos 8 val. trukmės produkto SEM nuotraukose (3.25 pav., a). Šiame produkte taip pat matomi dideli nesureagavusio kvarco grūdėliai (3.25 pav., b). Ilginant sintezę kvarcui būdingų smalių intensyvumas mažėja, tačiau net po 16 val. jos išlieka gana intensyvios. Šiame produkte vyraujantys junginiai yra portlanditas ir kvarcas (3.24 pav., 4 kr.). Taigi hidroterminės reakcijos tarp išdegtos klinties ir kvarco 200 °C temperatūroje, net ir suspensiją maišant, vyksta labai lėtai.



3.24 pav. Sintezės produktų RSDA kreivės, kai hidroterminio apdorojimo 200 °C temperatūroje suspensiją maišant trukmė, val.: 1 – 4; 2 – 8; 3 – 12; 4 – 16; čia α – α -C₂SH; P – portlanditas; Q – kvarcas



a

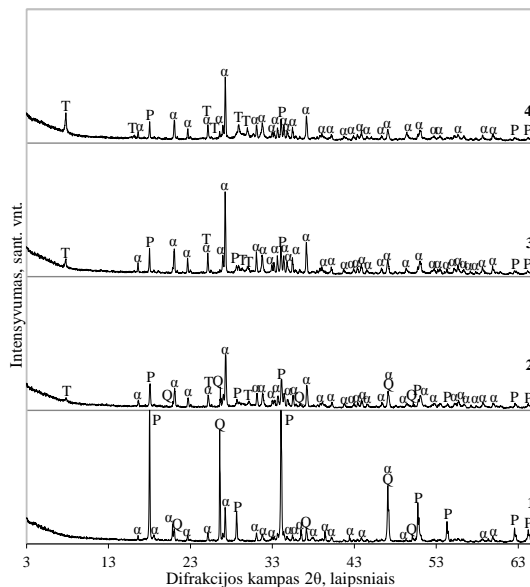


b

3.25 pav. Sintezės produkto SEM nuotraukos, kai hidroterminio apdorojimo 200 °C temperatūroje trukmė – 8 val. Didinimas: a – 3000; b – 50 00 kartų

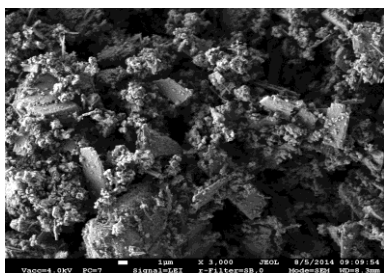
Siekiant suintensyvinti hidrotermines reakcijas, nuspręsta naudoti NaOH priedą, kuris turėtų paspartinti kvarco tirpimą ir junginių susidarymą. Pirmiausia buvo iširta NaOH koncentracijos įtaka junginių susidarymui. Tam stecheometrinės sudėties žaliavų mišinys užpiltas skirtingų koncentracijų NaOH (3, 5 ir 7 % Na₂O nuo sausųjų medžiagų masės) tirpalais (V/K = 10), ir paruoštos suspensijos apdorotos hidrotermiškai 200 °C temperatūroje maišant (50 aps./min.) 8 val. Atlikti tokių sintezių RSDA rezultatai parodė, kad net 3 % priedas gerokai pagreitina reakcijas ir pakeičia jų metu susidarančių produktų sudėtį, nes šiuo atveju produkte jau vyrauja α -C₂SH ir stebimos kur kas mažesnio intensyvumo kvarco bei

portlandito smailės (3.26 pav., 2 kr.). Tikėtina, kad to priežastimi yra NaOH, kuris padidina kvarco tirpumą ėsdindamas kvarco dalelių paviršių, dėl ko į tirpalą greičiau patenka SiO_4^{4-} jonai. Kalcio hidrosilikatų susidarymas vyksta kvarco dalelių paviršiuje, kur šiuo atveju yra didesnė SiO_4^{4-} koncentracija, todėl koreguojamas C/S santykis. Dėl šio santykio sumažėjimo taip pat reakcijos metu formuojasi mažesnio bazingumo kalcio hidrosilikatas 1,13 nm tobermoritas ($d - 1,139; 0,425; 0,353; 0,308; 0,281$ nm). Padidinus naudojamo priedo kiekį iki 5 %, pagrindinės $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ smailės intensyvumas gerokai padidėjo (3.26 pav., 3 kr.). Šiame sintezės produkte taip pat identifikuotas susidaręs 1,13 nm tobermoritas, tačiau neaptikta kvarcui būdingų smailių. Priedo kiekį padidinus iki 7 %, $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ būdingų smailių intensyvumas ima mažėti, o 1,13 nm tobermoritui būdingų – didėti (3.26 pav., 4 kr.).

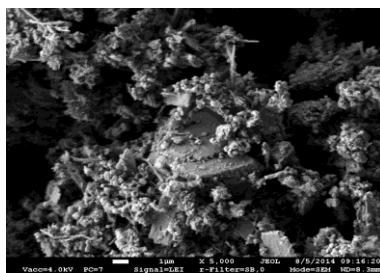


3.26 pav. Sintezės produktų RSDA kreivės, kai hidroterminio apdorojimo 200 °C temperatūroje suspensiją maišant trukmė – 8 val., o NaOH priedo kiekis suspensijoje, %, Na_2O nuo sausųjų medžiagų: 1 – 0; 2 – 3; 3 – 5; 4 – 7 %; čia $\alpha - \alpha\text{-C}_2\text{SH}$; P – portlanditas; Q – kvarcas; T – 1,13 nm tobermoritas

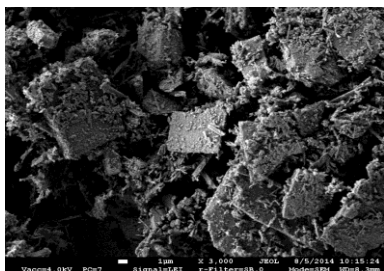
Akivaizdus skirtumas tarp produktų, gautų vykdant hidroterminę sintezę be ir su NaOH, matomas ir produktų SEM nuotraukose (3.28 pav.). Bandinyje be priedo matoma nedaug $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ plokštelių pavidalo kristalų, kurie padengti nesureagavusiais pradiniais junginiais (3.27 pav., a ir b). Kitoks vaizdas stebimas produktų, kuriems gauti hidroterminiu būdu buvo panaudotas 5 % priedas, SEM nuotraukose. Čia matomas kur kas didesnis kiekis susiformavusių taisyklingų plokštelių, kurios yra didesnės (3.27 pav., c ir d).



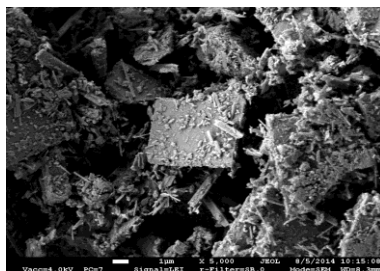
a



b



c



d

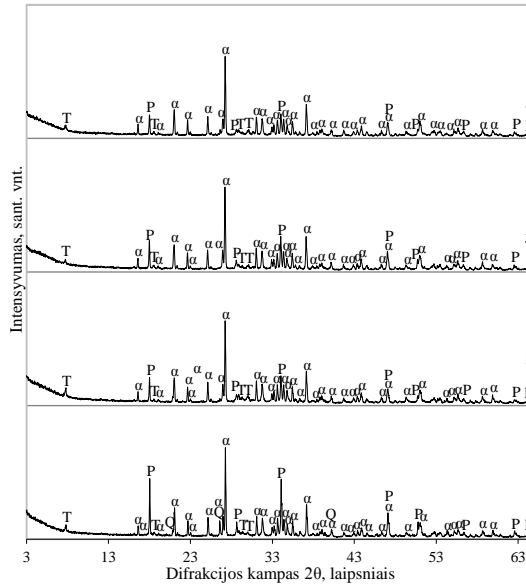
3.27 pav. Sintezės produktų SEM nuotraukos, kai hidroterminio apdorojimo 200 °C temperatūroje trukmė – 4 val., o NaOH priedo kiekis suspensijoje, %, Na₂O nuo sausųjų medžiagų: a ir b – 0; c ir d – 5. Didinimas: a ir c – 3000; b ir d – 5000 kartų

Remiantis gautais rezultatais, tolesniems tyrimams nuspręsta naudoti 5 % Na₂O priedo, nes šiuo atveju gaunamos intensyviausios α -C₂SH ir nedidelio intensyvumo 1,13 nm tobermorito smailės. Be to, žinoma, kad 1,13 nm tobermoritas didina kietinamų medžiagų stiprį, todėl jo susidarymas gali būti netgi naudingas iš gauto sintezės produkto gaminant rišamąją medžiagą (Garg, Pundir, 2012, 2014).

Siekiant iširti junginių susidarymo eigą ir nustatyti optimalią α -C₂SH sintezės trukmę naudojant 5 % priedo, papildomai atliktos 4, 12 ir 16 val. trukmės sintezės 200 °C temperatūroje suspensiją maišant. Remiantis RSDA analizės rezultatais, 4 val. trukmės sintezės produkte identifikuoti prieš tai paminėti junginiai – α -C₂SH, kvarcas, portlanditas ir susidariusio 1,13 nm tobermorito užuomazgos (3.28 pav., 1 kr.). Ilginant hidroterminio apdorojimo trukmę iki 8 valandų, RSDA kreivėje nebėra kvarcui būdingų smailių ir gerokai sumažėjo nesureagavusio portlandito smailių intensyvumas (3.28 pav., 2 kr.). Ilginant sintezės trukmę, žymių pakitimų produkto mineralinėje sudėtyje nestebėta: 12 ir 16 val. trukmės sintezių produktuose vyravo α -C₂SH, taip pat buvo susidariusio 1,13 nm tobermorito ir nesureagavusio portlandito.

Gauti rezultatai parodė, kad 5 % Na₂O priedas skatina reakcijas, todėl tikėtina, kad naudojant šį priedą α -C₂SH galima sėkmingai sintetinti ir suspensijos nemaišant. Toks sintezės būdas būtų paprastesnis ir ekonomiškėsnis pramoninėms

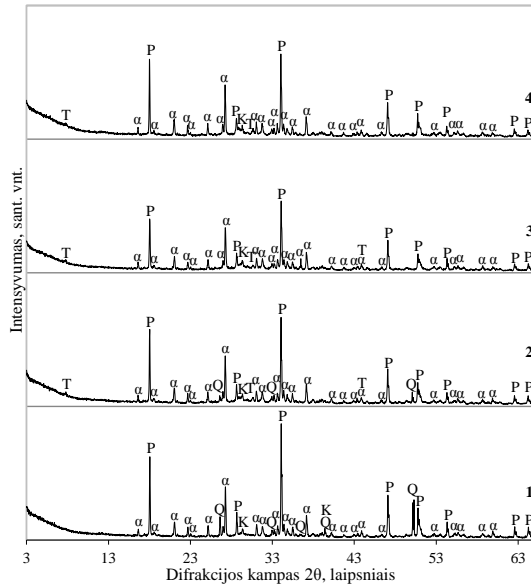
sąlygomis. Dėl šios priežasties ištirtas junginių susidarymas sintezę vykdant 200 °C temperatūroje suspensijos nemišant ir pridodant 5 % šio priedo.



3.28 pav. Sintezės produktų RSDA kreivės, kai hidroterminio apdorojimo 200 °C temperatūroje suspensiją maišant ir naudojant 5 % NaOH priedą trukmė, val.: 1 – 4; 2 – 8; 3 – 12; 4 – 16; čia α – α-C₂SH; P – portlanditas; Q – kvarcas; T – 1,13 nm tobermoritas

RSDA rezultatai parodė, kad α-C₂SH susidarė jau po 4 val. hidroterminio apdorojimo (3.29 pav., 1 kr.). Tačiau šiuo atveju stebėtos kur kas intensyvesnės nesureagavusio portlandito smailės, lyginant su produktu, gautu suspensiją maišant. Pažymėtina, kad šiame produkte neidentifikuotas 1,13 nm tobermoritas, kuris susidarė maišomos suspensijos atveju. Šio junginio pėdsakai matomi 8 val. trukmės sintezės RSDA kreivėje (3.29 pav., 2 kr.). Hidroterminio apdorojimo trukmės ilginimas didelės įtakos produktų mineralinei sudėčiai neturi, nes ir po 16 val. stebėti tie patys junginiai ir, skirtingai negu suspensiją maišant, portlanditui būdingos smailės yra kur kas intensyvesnės negu α-C₂SH (3.29 pav., 4 kr.).

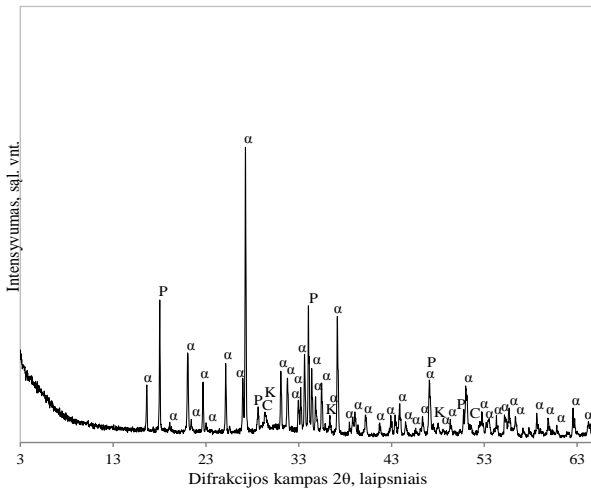
Remiantis gautais rezultatais galima teigti, kad, naudojant degtosios klinties ir kvarcinio smėlio mišinį, palankiausias α-C₂SH sintezės sąlygos yra šios: pradinio mišinio C/S = 2, suspensijos V/K = 10, temperatūra – 200 °C, trukmė – 8 val., Na₂O priedo kiekis – 5 %, suspensijos maišymo greitis – 50 aps./min.



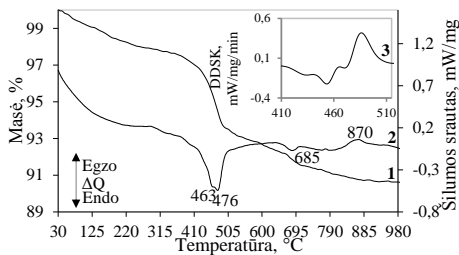
3.29 pav. Sintezės produktų RSDA kreivės, kai hidroterminio apdorojimo 200 °C temperatūroje naudojant 5 % NaOH priedą trukmė, val.: 1 – 4; 2 – 8; 3 – 12; 4 – 16; čia α – α -C₂SH; P – portlanditas; Q – kvarcas; T – 1,13 nm tobermoritas

3.3. Rišamosios medžiagos gamyba, hidratacija ir stiprumo savybės naudojant iš reagentų susintetintą produktą

Remiantis 3.1.3 skirsnyje aprašytais rezultatais, rišamosios medžiagos pirmtaką, t. y. α -C₂SH, nuspręsta sintetinti 200 °C temperatūroje 12 val. suspensiją maišant. Tokios sąlygos parinktos dėl to, kad po 8 val. sintezės produkte buvo nemažai nesureagavusio portlandito, o po 16 val. susidarė hilebrandito užuomazgos. Atlikus 12 val. sintezės produkto RSDA analizę patvirtinta, jog jame vyraujantis junginys yra α -C₂SH (3.30 pav.). Be jo, produkte identifikuotos ir portlandito bei kalčio karbonato smailės. Pažymėtina, jog nesureagavęs portlanditas sintezės produkte neturėtų neigiamai veikti rišamosios medžiagos savybių. Šį junginį po sintezės identifikavo ir kiti mokslininkai (Kacimi ir kt., 2010; Garbev ir kt., 2008b). Manoma, kad numatomos naudoti intensyvios tribocheminės aktyvacijos metu Ca(OH)₂ turėtų skilti ir sureaguoti su kvarciniu smėliu, dėl ko turėtų susidaryti su vandeniu aktyviai reaguojantys kalčio silikatai. Atlikus produkto VTA analizę patvirtintas ir pusiau amorfinio C-S-H(II) tipo kalčio hidrosilikato susidarymas sintezės metu, kurio persikristalizavimui į bevandenį kalčio silikatą būdingas egzoterminis efektas, vykęs 870 °C temperatūroje (3.31 pav., 2 kr.). DSK kreivėje matomas dvigubas efektas: 463 °C temperatūroje, kuris būdingas portlandito, ir 476 °C – α -C₂SH dehidratacijai. DSK kreivėje taip pat matomas endoterminis efektas 685 °C srityje, priskirtinas kalčio karbonato skilimui.

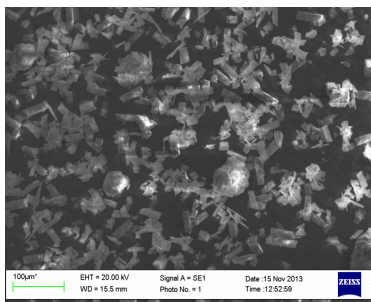


3.30 pav. Sintezės produkto RSDA kreivė, kai hidroterminio apdorojimo 200 °C temperatūroje suspensiją maišant trukmė – 12 val.; čia α – α-C₂SH; P – portlanditas; K – kalцитas; C – C-S-H(II)

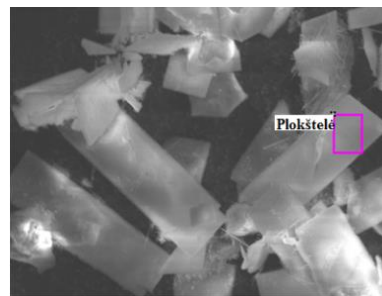


3.31 pav. Sintezės produkto VTA kreivės, kai hidroterminio apdorojimo 200 °C temperatūroje suspensiją maišant, trukmė – 12 val.; čia 1 – TG; 2 – DSK; 3 – DDSK

Šie rezultatai taip pat patvirtinti SEM analize. Nuotraukose matyti, kad didžioji dalis produkto yra stačiakampio gretasienio formos plokštelės, kurios priskirtinos būtent šiam junginiui (3.32 pav.). Atlikus jų EDS analizę buvo nustatyta, kad kristaluose silicio ir kalčio kiekis atitinka α-C₂SH stecheometriją (3.4 lentelė).



a



b

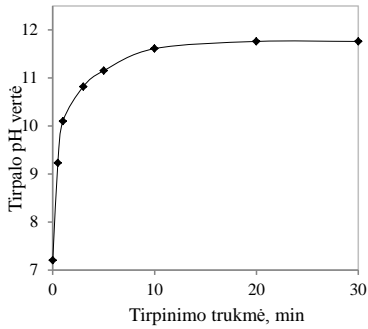
3.32 pav. Sintezės produkto SEM nuotraukos, kai hidroterminio apdorojimo 200 °C temperatūroje trukmė – 12 val. Didinimas: a – 500; b – 5000 kartų

3.4 lentelė. Normalizuota elementinė kristalo sudėtis, masės %

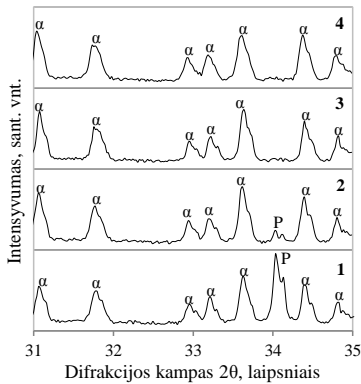
Elementas	Masės %	C/S
O	36,72	2
Si	14,62	
Ca	42,13	

Remiantis literatūriniais duomenimis, $\text{SiO}_3(\text{OH})$ monomerai $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ struktūroje tarpusavyje yra sujungti vandenilniais ryšiais (Marsh, 1994). Jie stabilizuoja junginio struktūrą ir neleidžia jam reaguoti su vandeniu, taigi toks junginys yra hidrauliškai nereaktingas. Kita vertus, literatūroje galima rasti duomenų, kad vandenilinius ryšius medžiagoje galima suardyti ją intensyviai malant (Schwanninger ir kt., 2004). Tikėtina, kad malant ryšiai bus suardyti ir susidarys hidrauliškai aktyvūs junginiai.

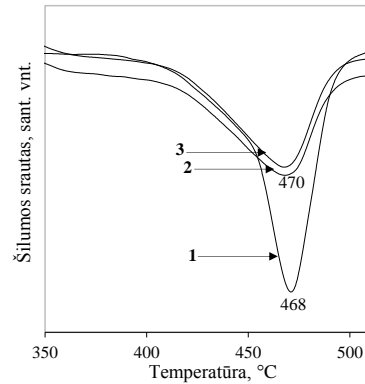
$\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ yra puri medžiaga, kuri greitai limpa prie malūno paviršiaus ir ilginant trukmę labai lėtai smulkėja malama. Norint intensyviau ardyti $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$, į malamą mišinį pridėta abrazyvinės medžiagos – smulkaus kvarcinio smėlio. Tokiu atveju buvo būtina nustatyti malant suardyto $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ kiekį mišinyje. Vienas iš paprasčiausių būdų – malto mišinio analizė TG ir DSK metodais, tačiau dėl produkte esančio $\text{Ca}(\text{OH})_2$, kurio skilimo efektas persidengia su $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ dehidracijos efektu DSK kreivėje, tai padaryti sunku ir gali būti gauti netikslūs rezultatai. Dėl šios priežasties portlandito įtaką tyrimo rezultatams nuspręsta eliminuoti jį ištirpinant distiliuotame vandenyje ($V/K = 500$). Matuojant tirpalo pH vertes patvirtinta, jog net po 30 min. tirpinimo vanduo nebuvo prisotintas Ca^{2+} jonais, nes pH vertė buvo 11,76 (3.33 pav.). RSDA analize buvo patvirtinta, kad jau po 5 min. visas nesureagavęs $\text{Ca}(\text{OH})_2$ yra ištirpinamas, nes kreivėje jau neidentifikuotos jam būdingos smailės (3.34 pav., 3 kr.). Kita vertus, sprendžiant iš pateiktų smailių intensyvumo, galima teigti, kad $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ proceso metu beveik netirpo, nes šiam junginiui būdingų smailių intensyvumas beveik nepakito: pagrindinės smailės intensyvumas po 5 min. buvo 2320, o po 30 – 2308 sant. vnt. (3.34 pav., a, 3 ir 4 kr.). $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ stabilumas tirpinant portlanditą buvo patvirtintas ir DSK analize: šilumos absorbcijos vertė endoterminio efekto 470 °C temperatūroje po 5 min. buvo 50,4 J/g (3.34 pav.b, 2 kr.), o po 30 min. – 48,7 J/g (3.34 pav., b, 3 kr.). Taigi, remiantis gautais rezultatais, galima teigti, jog 5 min. tirpinimas yra pakankamas, kad būtų pašalintas $\text{Ca}(\text{OH})_2$ iš reakcijos produkto ir kad $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ šio proceso metu išlieka stabilus.



3.33 pav. Tirpalo pH vertės kitimas tirpinant $\text{Ca}(\text{OH})_2$



a



b

3.34 pav. Sintezės produkto RSDA (a) ir DSK (b) kreivės, kai tirpinimo trukmė, min.: 1 – 0; 2 – 3; 3 – 5; 4 – 30; čia α – $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$; P – portlanditas

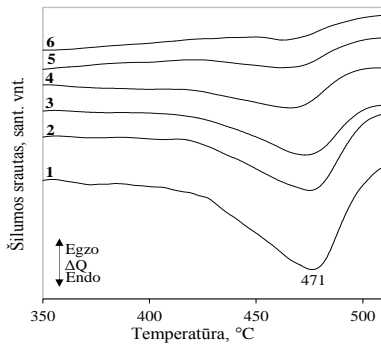
Siekiant nustatyti $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ dehidratacijos efekto šilumos adsorbcijos vertės priklausomybę nuo jo kiekio rišamojoje medžiagoje, sintezės produktas buvo 5 min. tirpintas distiliuotame vandenyje ($V/K = 500$), išdžiovintas ir paskui sumaišytas su kvarciniu smėliu skirtingais santykiais (šio kiekis mišinyje kito nuo 50 iki 95 % pagal masę). Iš atliktos mišinių DSK analizės rezultatų aiškiai matyti endoterminio $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ dehidratacijos efekto šilumos absorbcijos vertės mažėjimas, mažinant minėtojo junginio kiekį jo mišinyje su kvarciniu smėliu (3.35 pav.). Gauta tiesinė priklausomybė tarp $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ kiekio mišinyje bei endoterminio efekto $\sim 470^\circ\text{C}$ srityje šilumos absorbcijos vertės (3.36 pav.). Kadangi tiesės reikšmingumo koeficientas R^2 lygus 0,9929, galima teigti, kad ją galima naudoti kaip kalibravimo tiesę siekiant nustatyti tikslų $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ kiekį mišinyje po malimo.

$\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ ir kvarcinio smėlio mišinys (1:1) buvo tribochemiškai apdorotas intensyviai malant (950 aps./min.) diskiniame vibraciniame malūne 1, 3, 5, 10, 15 ir 20 min. Atlikus maltų bandinių DSK analizes ir naudojant kalibravimo tiesę, nustatyta, kad daugiausia $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ suardoma per pirmąją malimo minutę, nes efekto

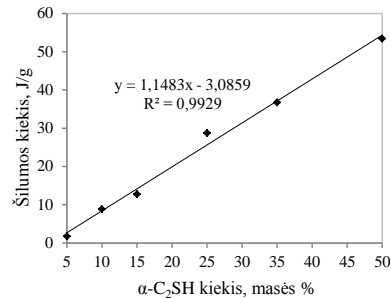
šilumos vertė sumažėjo nuo 53,41 J/g iki 36,18 J/g. Remiantis kalibravimo tiese, per pirmąją malimo minutę suardyto α -C₂SH kiekis buvo lygus 32,28 % (3.37 pav.). Ilginant malimo trukmę šio dikalcio hidrosilikato kiekis kinta lėčiau: po 5 min. suardyta 34,30 %, po 10 min. – 41,81 %, po 15 min. – 43,34 % ir po 20 min. – 48,72 %.

Siekiant nustatyti α -C₂SH skilimo proceso kinetinius parametrus, taikyti pseudopirmojo (Lagergren lygtis) ir antrojo (Ho lygtis) laipsnio kinetiniai modeliai. Nustatyta, kad Lagergren lygtis netinka procesui aprašyti, nes apskaičiuotos $q_{e(apsk.)}$ vertės nesutampa su eksperimentinėmis $q_{e(eksp.)}$ vertėmis. Be to, tiesės reikšmingumo koeficiento R^2 vertė yra tik 0,9528 (3.5 lentelė).

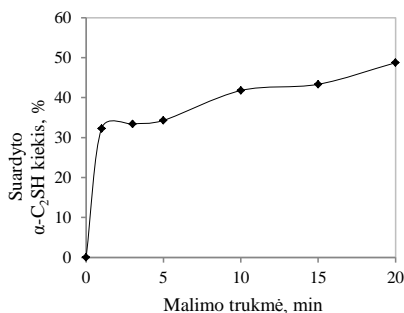
Patikimi kinetinių parametrų skaičiavimai gauti taikant pseudoantrojo (Ho lygtis) laipsnio modelį. Tokia išvada daroma remiantis skaičiavimais nustatyto tiesės reikšmingumo koeficiento R^2 verte, kuri lygi 0,9927 bei $q_{e(apsk.)}$ ir $q_{e(eksp.)}$ reikšmių panašumu (3.5 lentelė).



3.35 pav. α -C₂SH mišinio su kvarciniu smėliu DSK kreivės, kai smėlio dalis mišinyje, % masės: 1 – 5; 2 – 10; 3 – 15; 4 – 25; 5 – 35; 6 – 50



3.36 pav. Endoterminio α -C₂SH dehidratacijos efekto šilumos absorbcijos vertės priklausomybė nuo jo kiekio mišinyje su kvarciniu smėliu



3.37 pav. Suardyto α -C₂SH kiekio priklausomybė nuo mišinio malimo trukmės

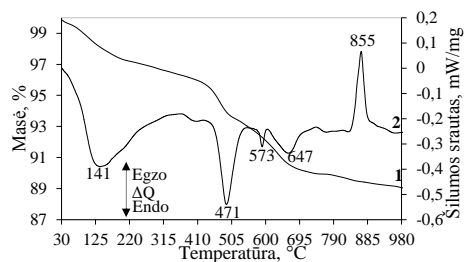
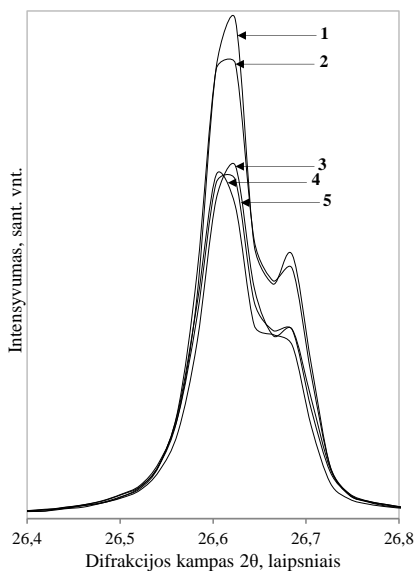
3.5 lentelė. Kinetiniai pseudopirmojo ir pseudoantrojo laipsnio modelių parametrai

R^2	$q_{e(eksp.)}$, %	$q_{e(apsk.)}$, %	k, %/min
Pseudopirmojo laipsnio kinetinis modelis			
0,9528	23,0527	9,038561	0,0885
Pseudoantrojo laipsnio kinetinis modelis			
0,9927	23,0527	23,69668	0,0278

Malant α -C₂SH reaguoja su kvarcu. Tai patvirtino atliktos maltų mišinių RSDA analizės rezultatai. Kreivėse matoma, kad po 1 min. malimo pagrindinės kvarco smailės intensyvumas yra 22 600 sant. vnt., o po 3 min. – 20 600 sant. vnt. (3.38 pav, 1 ir 2 kr.). Malimo trukmę pailginus iki 5 min., minėtoji vertė sumažėja net iki 15 969 sant. vnt. (3.38 pav., 3 kr.). Pažymėtina, kad, mišinį malant ilgiau negu 5 min., pagrindinės kvarco smailės intensyvumas kinta labai nedaug: po 10 ir 20 min. vertės yra atitinkamai 15 498 ir 15 369 sant. vnt (3.38 pav., 4 ir 5 kr.). Šie rezultatai taip pat patvirtino, kad optimali mišinio malimo trukmė yra 5 min. malant jį 950 aps./min. dažniu.

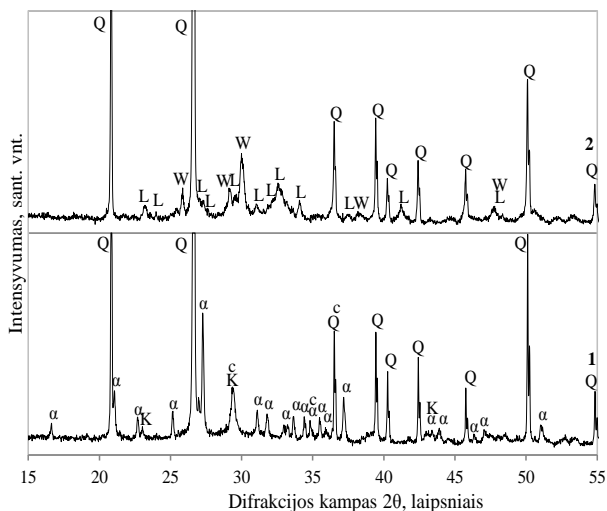
Amorfinio mažesnio bazingumo (C/S~1) kalcio hidrosilikato (C-S-H(I)) susidarymas malant mišinį buvo patvirtintas VTA analize. Šiam junginiui būdingas egzoterminis efektas 855 °C temperatūroje, stebimas jo persikristalizavimo į volastonitą (CaO·SiO₂) metu (3.39 pav., 2 kr.). Šio efekto šilumos desorbcijos vertė – 27,92 J/g. Po malimo α -C₂SH taip pat identifiukuotas šia analize, nes jam būdingas efektas pastebėtas 471 °C temperatūroje. Kiti junginiai, nustatyti produkte, buvo kvarcas, kuriam būdingas endoterminis SiO₂ α – β atmainų kitimo efektas 573 °C temperatūroje ir kalcio karbonatas, kuriam būdingas endoterminis skilimo efektas 647 °C temperatūroje (3.39 pav., 2 kr.).

Susidariusio C-S-H(I) ir α -C₂SH egzistavimas maltame produkte patvirtintas ir atlikus 20 min. malto ir 850 °C temperatūroje išdegto mišinio RSDA analizę. Kreivėje, be kvarcui būdingų smailių, identifiukuotos larnitui (d – 0,279; 0,278; 0,261; 0,219; 0,189 nm) ir volastonitui (d – 0,352; 0,332; 0,298; 0,248; 0,218 nm) būdingos smailės (3.40 pav., 2 kr.). Larnitas (Ca₂SiO₄) susidaro α -C₂SH dehidratacijos metu, o volastonitas (CaSiO₃) susidaro C-S-H(I) persikristalizavimo 855 °C temperatūroje metu.



3.38 pav. Pagrindinė kvarco RSDA smailė, kai α -C₂SH ir kvarcinio smėlio mišinio malimo trukmė, min: 1 – 1; 2 – 3; 3 – 5; 4 – 10; 5 – 20

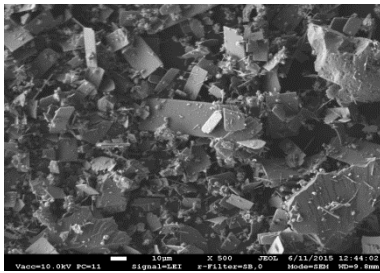
3.39 pav. 20 min. trukmės α -C₂SH ir kvarcinio smėlio mišinio malimo produkto VTA kreivės; čia 1 – TG; 2 – DSK



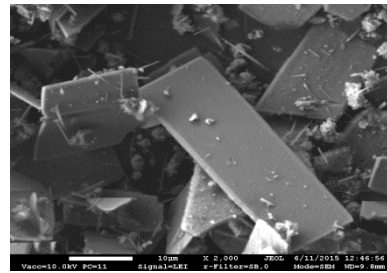
3.40 pav. 20 min. trukmės α -C₂SH ir kvarcinio smėlio mišinio malimo (1 kr.) ir degimo 850°C temperatūroje (2 kr.), produktų RSDA kreivės; čia α – α -C₂SH; Q – kvarcas; K – kalcitas; C – C-S-H(I); L – larnitas; W – volastonitas

Siekiant patvirtinti α -C₂SH struktūros suardymą malant, atlikta homogenizuoto ir malto mišinių SEM analizė. Nuotraukose matyti, kad

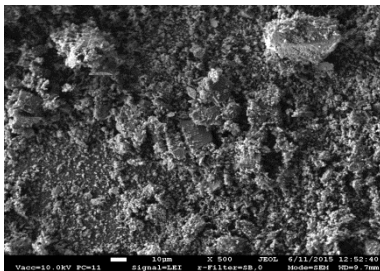
homogenizuotame mišinyje kartu su kvarco kristalais buvo ir daug α -C₂SH plokštelių (3.41 pav., a ir b). Po 5 min. malimo jos buvo suardytos, ir didžiąją mišinio dalį sudarė amorfinė masė (3.41 pav., c ir d).



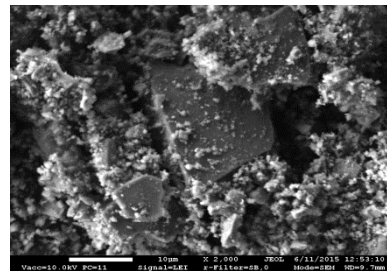
a



b



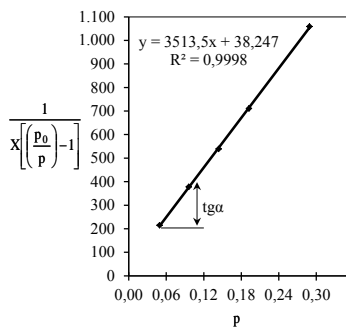
c



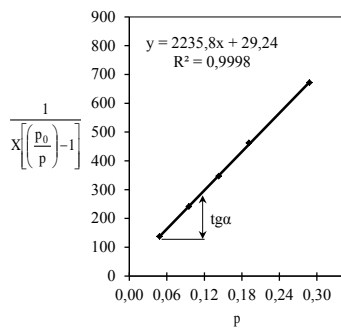
d

3.41 pav. Homogenizuoto (a ir b) bei malto (c ir d) α -C₂SH ir kvarcinio smėlio mišinio SEM nuotraukos. Didinimas: a ir c – 500; b ir d – 2000 kartų

Mišinio savitojo paviršiaus didėjimas malant taip pat buvo patvirtintas naudojant BET analizę. Malto bei malto ir degto mišinių savitojo paviršiaus (S_{BET}) matavimų rezultatai rodo, kad esant santykiniams slėgiams $0,05 \leq p/p_0 \leq 0,3$ BET koordinatėse $(1/X[(p_0/p) - 1]) - p/p_0$ gaunamos tiesės, kurių reikšmingumo koeficientai R^2 yra lygūs 0,9998 (3.42 pav.). Tai leidžia teigti, kad abiem atvejais porų paviršiuje susidaro stabilus adsorbuoto N₂ vienmolekulis sluoksniu ir S_{BET} (savitojo paviršiaus) skaičiavimai yra patikimi.



a



b

3.42 pav. Homogenizuoto (a) ir malto (b) mišinių N_2 adsorbcijos 77 K temperatūroje izotermės BET koordinatėse, esant $0,05 \leq p/p_0 \leq 0,30$

Rezultatų patikimumą patvirtina ir tai, kad abiem atvejais gautoji konstantos C_{BET} vertė yra tarp 50 ir 250. Mažesnė konstantos vertė reikštų, kad adsorbatas kondensuojasi porose ir apskaičiuotas S_{BET} būtų didesnis už realų. Priešingai, kai $C_{BET} > 250$, tai reiškia, kad tarp adsorbento ir adsorbato vyksta cheminė reakcija, nesudarant jo monosluoksniui. Iš gautų rezultatų matyti, kad, homogenišką mišinį sumalus, savitasis paviršiaus plotas padidėjo nuo 7,52 iki 20,90 m^2/g (3.6 lentelė).

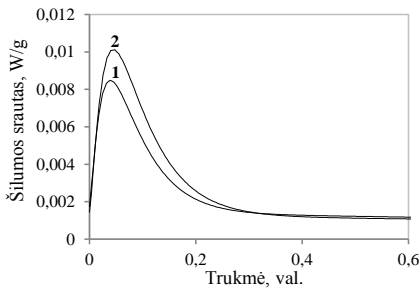
3.6 lentelė. homogenizuoto ir 5 min. malto mišinių paviršiaus ploto matavimų parametrai

Mišinys	Bandinio masė, g	BET tiesės lygties konstantos		Įkrovos monosluoksniu talpa $X_m = \frac{1}{S + l}$	Savitasis paviršiaus plotas $S_{BET}, m^2/g$	Konstanta $C_{BET} = \frac{1}{l \cdot X_m}$	Reikšmingumo koeficientas R^2
		Tiesės polinkio kampas $S = tg\alpha$	Ordinačių ašyje atkurtamos atkarpos ilgis l				
Homogenizuotas	0,1315	3513,5	38,25	0,0003	7,519	92,86	0,9998
Maltas	0,0742	2235,8	29,24	0,0004	20,897	77,46	0,9998

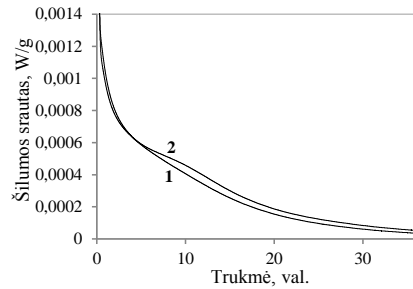
Siekiant iširti, ar malimas yra pakankamas norint nutraukti α - C_2SH struktūrą stabilizuojančius vandenilinius ryšius ir taip aktyvinti rišamąją medžiagą bei nustatyti, ar malant susidarę amorfiniai junginiai pasižymi hidrauliniu aktyvumu, buvo atlikti šilumos išsiskyrimo matavimai malto mišinio hidratacijos metu.

Nustatyta, kad hidratuojantis 5 min. maltam mišiniui, pradinio drėkinimo periodu išsiskyrusios šilumos srauto vertė siekia 0,0080 W/g, 10 min. maltam – 0,0100 W/g (3.43 pav., a, 1 ir 2 kr.). Pradinio drėkinimo metu išsiskyrusios šilumos srautas padidėjo dėl didesnio mišinio savitojo paviršiaus ploto – mažesnės dalelės

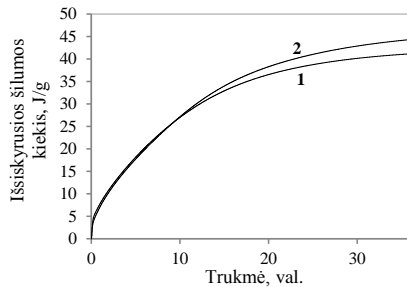
drėkinamos intensyviau. Pažymėtina, kad po pradinio drėkinimo hidratacijos kreivėse, skirtingai negu portlandcemenčio atveju, nestebėtas indukcinis periodas. Kreivėse šilumos srauto vertės laiko atžvilgiu ima mažėti lėčiau apie šeštą valandą nuo hidratacijos pradžios (3.43 pav., b, 1 ir 2 kr.). Šioje srityje kreivės išlinkis nedaug padidėjo ilginant mišinio malimo trukmę, tačiau maksimali jo vertė nė vieno iš mišinių atveju nesiekė net 0,0006 W/g. Bendras išsiskyrusios šilumos kiekis 5 min. malto mišinio atveju buvo 41,10 J/g, 20 min. malto – 44,22 J/g (3.43 pav., c, 1 ir 2 kr.).



a



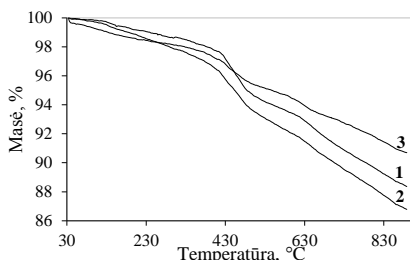
b



c

3.43 pav. Sintezės produkto ir kvarcinio smėlio mišinių šilumos srauto (a ir b) bei bendro išsiskyrusio šilumos kiekio (c) hidratacijos metu kreivės, kai mišinys maltas 5 (1 kr.) ir 10 min. (2 kr.)

Remiantis atliktais TG tyrimais, nustatyta, kad iš α -C₂SH struktūrinis vanduo atskyla 450–480 °C temperatūrų intervale. Tikėtina, kad iš α -C₂SH struktūros atskilęs vanduo lieka tarpfluoksnuose ir tribocheminės aktyvacijos metu nepasišalina iš produkto net ir po 10 min. malimo, todėl bendras jo kiekis medžiagoje lieka toks pats (3.44 pav.). Tai patvirtino bendri masės nuostoliai iki α -C₂SH skilimo, kurie buvo labai panašūs ir svyravo neviršijant paklaidų neatsižvelgiant į malimo trukmę. Tikėtina, kad likęs vanduo gali trukdyti hidratacijos procesui.



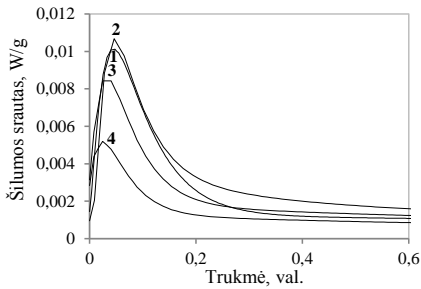
3.44 pav. Sintezės produkto ir kvarcinio smėlio mišinio, malto 2 (1 kr.), 5 (2 kr) ir 10 min. (3 kr.), TG kreivės

Siekiant padidinti mišinių hidraulinių aktyvumą, nutarta mechaninį apdorojimą papildyti terminiu. Tikėtina, kad, atliekant terminį malto mišinio apdorojimą, susidarę bevandeniniai junginiai būtų kur kas hidrauliškai aktyvesni. Norint patikrinti šią hipotezę, sintezės produkto ir kvarcinio smėlio mišiniai (1:1 pagal masę) buvo 5 min. malti ir paskui išdegti 400, 450 ir 500 °C temperatūroje. Ši malimo trukmė yra palankiausia, nes, remiantis anksčiau aprašytais rezultatais, ilgiau malant mišinio hidraulinis aktyvumas beveik nesikeičia. Atlikus taip apdorotų mišinių hidratacijos tyrimus, patvirtinta, kad terminis apdorojimas gerokai padidina mišinio hidraulinių aktyvumą. Remiantis išsiskyrusio šilumos srauto matavimu galima teigti, jog šios rišamosios medžiagos terminiam aktyvavimui 400 °C temperatūra yra per žema, nes, be pradinio drėkinimo metu išsiskiriančio šilumos srauto, pastebimas tik labai mažas jo padidėjimas po 2,6 val. (3.45 pav., b, 2 kr.). Šiame taške šilumos srauto vertė siekė 0,0010 W/g. Medžiagą išdegus minėtoje temperatūroje bendro išsiskyrusio šilumos kiekio vertė po 36 val. buvo 68,41 J/g (3.45 pav., c, 2 kr.). Atlikus 450 °C temperatūroje išdegti mišinio hidratacijos tyrimus pastebėta, jog jam, kaip ir portlandcemenčiui bei belitiniam cementui, būdingos penkios hidratacijos stadijos: pradinė reakcija, indukcinis, greitėjimo, lėtėjimo ir lėtasis periodai (3.45 pav., b, 3 kr.). Didžiausia pradinės reakcijos šilumos srauto vertė pasiekta per 1,2 min. ir jos vertė lygi 0,0084 W/g. Paskui sekė 1,2 val. trukmės indukcinis periodas. Pagrindinė hidratacijos reakcija trunka nuo antros iki aštuntos hidratacijos valandos, o jos metu išsiskyrusio šilumos srauto didžiausia vertė siekė 0,0030 W/g, taigi ji buvo artima portlandcemenčiui ir didesnė negu belitinių cementų (Jansen ir kt., 2012; Martín-Sedeño ir kt., 2010; García-Díaz ir kt., 2011). Kita vertus, bendras išsiskyrusio šilumos kiekis buvo mažesnis ir po 36 val. siekė 97,41 J/g (3.45 pav., c, 3 kr.). Bandinio, kuris termiškai apdorotas 500 °C temperatūroje, pagrindinės hidratacijos didžiausia vertė sumažėjo iki 0,0020 W/g (3.45 pav., a, 4 kr.), o bendro išsiskyrusio šilumos kiekio vertė buvo panaši į vertę, gautą analizuojant 450 °C išdegtą bandinį (3.45 pav., c, 4 kr.).

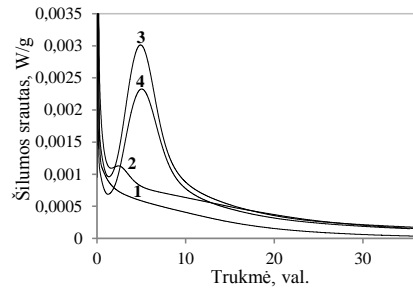
Rezultatai parodė, kad optimali mišinio degimo temperatūra yra 450 °C. Šilumos ir šilumos srauto matavimais hidratacijos metu dar kartą patvirtinta tai, kad reikalinga mišinio malimo trukmė yra 5 min., paskui jį degant šioje temperatūroje. Nustatyta, kad malimo trukmė daro įtaką pradinio rišamosios medžiagos drėkinimo metu išsiskiriančio šilumos srauto vertei: po 2 min. malimo ji buvo lygi 0,005 W/g, po 5 min. – 0,008 W/g, po 10 – 0,010 W/g (3.46 pav., a). Šis augimas atsirado dėl malant didėjančio medžiagos savitojo paviršiaus ploto. Pagrindinės hidratacijos

reakcijos metu šilumos srauto vertė 2 min. malto mišinio buvo lygi 0,0023 W/g, po 5 min. – 0,0029 W/g, po 10 min. – 0,00291 W/g (3.46 pav., b). 5 ir 10 min. maltų ir paskui išdegtų mišinių šilumos srauto vertės praktiškai nesiskyrė. Labai mažas skirtumas tarp minėtų produktų hidratacijos metu išsiskyrusios šilumos kiekio stebėtas ir po 36 val.: 5 min. malto ir išdegtos produkto atveju ši vertė buvo lygi 94,82 J/g, 10 min. malto ir išdegtos – 96,54 J/g (3.46 pav., c, 2 ir 3 kr.).

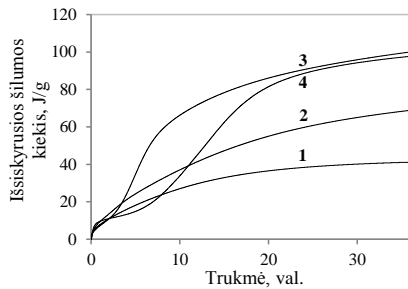
Taigi, remiantis gautais rezultatais, galima teigti, kad optimalios rišamosios medžiagos paruošimo sąlygos yra šios: sintezės produkto ir kvarcinio smėlio mišinio homogenizavimas, malimas 5 min. diskiniame vibraciniame malūne ir degimas 450 °C temperatūroje.



a

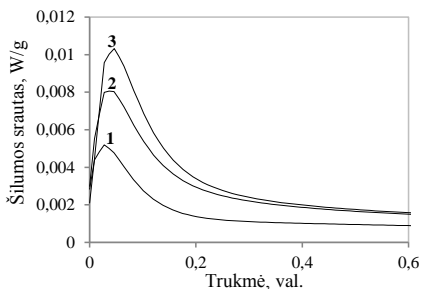


b

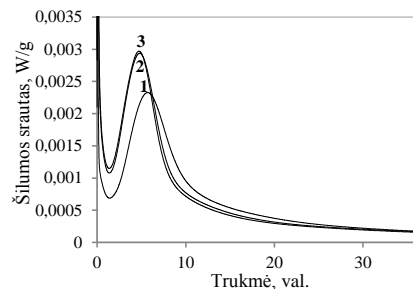


c

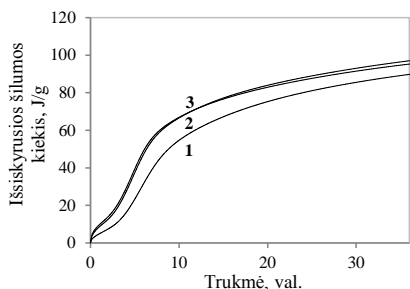
3.45 pav. Sintezės produkto ir kvarcinio smėlio mišinių šilumos srauto (a ir b) ir bendro išsiskyrusio šilumos kiekio (c) hidratacijos metu kreivės, kai mišinys po malimo nedegtas (1 kr.), degtas 400 °C (2 kr.), degtas 450 °C (3 kr.) ir degtas 500 °C temperatūroje (4 kr.)



a



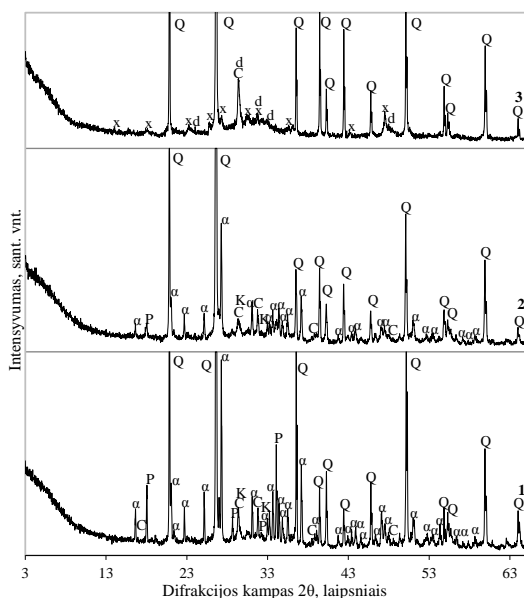
b



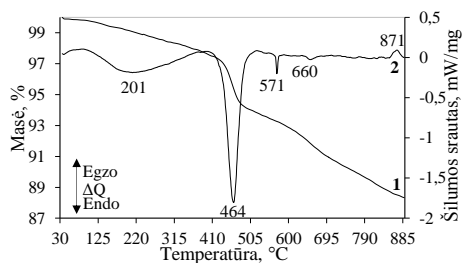
c

3.46 pav. Sintezės produkto ir kvarcinio smėlio mišinių šilumos srauto (a ir b) ir bendro išsiskyrusio šilumos kiekio (c) hidratacijos metu kreivės, kai mišinys degtas 450 °C temperatūroje, prieš tai jį malus: 2 (1 kr.), 5 (2 kr.) ir 10 min. (3 kr.)

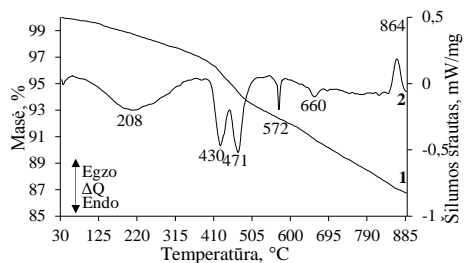
Nustačius palankiausias rišamosios medžiagos paruošimo sąlygas, atlikta homogenizuoto, tribochemiškai ir termiškai aktyvinto mišinių instrumentinė analizė. Nustatyta, kad, intensyviai (950 aps./min.) malant mišinį 5 min., yra ardomi α -C₂SH ir portlanditas. Pagrindinės α -C₂SH RSDA smailės intensyvumas malant sumažėjo nuo 1665 iki 1096 sant. vnt., o portlandito – nuo 2112 iki 687 sant. vnt. (3.47 pav., 1 ir 2 kr.). Šie rezultatai patvirtinti terminine analize. Homogenizavus mišinį, α -C₂SH ir portlandito dehidratacijai būdingi endoterminiai efektai, dėl nemažo abiejų komponentų kiekio produkte, sutapo, o bendra jų šilumos absorbcijos vertė buvo 177,21 J/g (3.48 pav., a, 2 kr.). Masės nuostoliai 436–485 °C temperatūroje siekė 3,84 % (3.48 pav., a, 1 kr.). Po malimo minėtieji efektai išsiskyrė: portlandito skilimo efekto šilumos absorbcijos vertė ir masės nuostoliai atitinkamai buvo 24,30 J/g ir 1,41 %, o α -C₂SH dehidratacijos – 25,72 J/g ir 1,75 % (3.48 pav., b, 2 ir 1 kr.). Pažymėtina, kad minėtą mišinį po malimo išdegus 450 °C temperatūroje 30 min., produkte identifikuoti du naujai susidarę junginiai – delaitas Ca₆Si₃O₁₁(OH)₂ (d – 0,306; 0,298; 0,286; 0,282; 0,281; 0,272 nm) ir dvibazis kalcio silikatas x-C₂S (d – 0,346; 0,328; 0,303; 0,293; 0,282 nm). Šių junginių susidarymas termiškai apdorojant α -C₂SH sutampa su literatūroje pateiktais duomenimis (Link ir kt., 2015). Išdegto mišinio DSK kreivėje neidentifikuoti nei α -C₂SH, nei portlanditui būdingi endoterminiai efektai (3.48 pav., c, 2 kr.). Pažymėtina, jog endoterminio efekto šilumos absorbcija 191 °C temperatūroje buvo lygi 37,41 J/g.



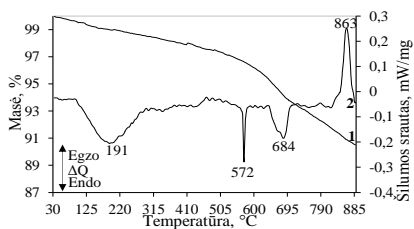
3.47 pav. Sintezės produkto ir kvarcinio smėlio mišinio RSDA kreivės, kai mišinys: 1 – homogenizuotas; 2 – sumaltas; 3 – sumaltas ir išdegtas; čia α – α -C₂SH; K – kalцитas; P – portlanditas; Q – kvarcas; C – C-S-H; d – delaitas; x – x-C₂S



a



b



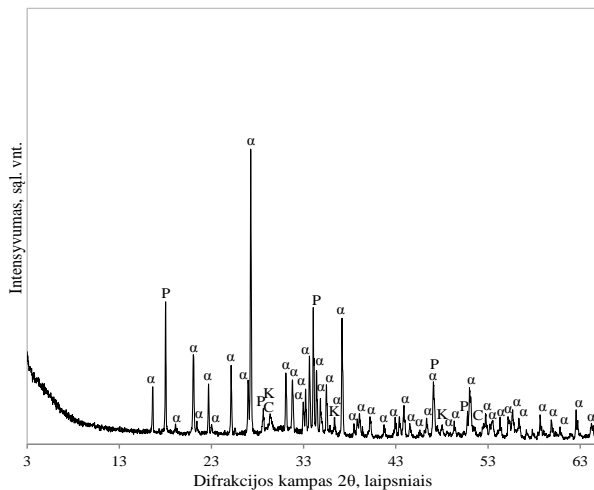
c

3.48 pav. Homogenizuoto (a), malto (b) ir išdegtos (c) sintezės produkto ir kvarcinio smėlio mišinio VTA kreivės; čia 1 – TG; 2 – DSK

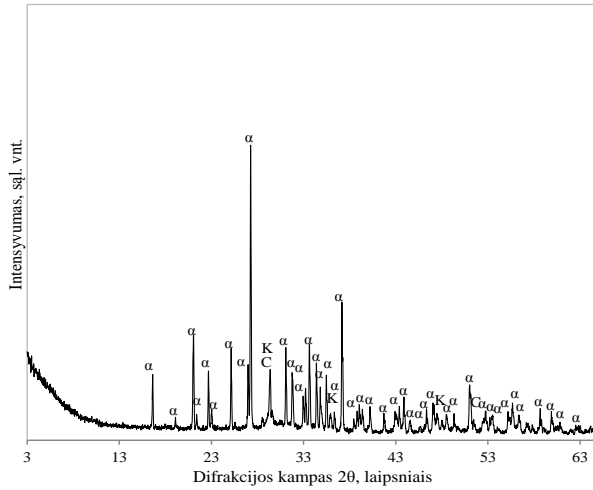
Hidroterminės sintezės produkte pagrindinis junginys α -C₂SH beveik visada egzistuoja kartu su nesureagavusiu Ca(OH)₂. Norint nustatyti nesureagavusio portlandito įtaką pagamintos rišamosios medžiagos hidratacijai, buvo paruošti du skirtingi mišiniai: pirmajam ruošti panaudotas sintezės produktas, kuriame yra

nesureagavusio kalcio hidroksido (3.49 pav., a), o antrajam – sintezės produktas be $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (3.49 pav., b), kuris buvo eliminuotas taikant anksčiau aprašytą metodą, t. y. tirpinant dideliame kiekyje distiliuoto vandens ($V/K = 500$).

Abi rišamosios medžiagos buvo paruoštos taip: sintezės produktas maišytas su smulkiu ($297,9 \text{ m}^2/\text{kg}$) kvarciniu smėliu, mišinys homogenizuotas 45 min. 49 aps./min. dažniu, maltas 5 min. 950 aps./min. dažniu ir išdegtas 30 min. $450 \text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje. Mišinių su $\text{Ca}(\text{OH})_2$ atveju išsiskiriančios šilumos srauto kreivėje stebėtas kur kas intensyvesnis efektas pradinio drėkinimo metu (3.50 pav., a). Tikėtina, kad mišinio malimo ir po to einančio degimo metu portlanditas skyla ir reaguoja su silicio komponentu, sudarydamas junginius, kurie hidratacijos metu aktyviai reaguoja su vandeniu. Taip pat nustatyta, kad rišamosios medžiagos pirmtake esant $\text{Ca}(\text{OH})_2$, pagrindinė hidratacijos reakcija prasideda 2 ir trunka iki 8 hidratacijos valandos, o didžiausią vertę, kuri yra lygi $0,0030 \text{ W/g}$, pasiekia po 4 val. 36 min. nuo hidratacijos pradžios (3.50 pav., b, 1 kr.). Sintezės produkto be $\text{Ca}(\text{OH})_2$ priemaišų atveju, pagrindinė hidratacijos reakcija prasideda 3 ir trunka net iki 15 val., didžiausia vertė pasiekama po 7 val. 49 min. ir yra lygi $0,0032 \text{ W/g}$ (3.50 pav., b, 1 kr.). Tokie rezultatai sutampa su bendru išmatuotu išsiskiriančios šilumos kiekiu hidratacijos metu. Dėl pradiniam hidratacijos etape išsiskiriančio didesnio šilumos srauto išsiskyres šilumos kiekis greičiau didėja mišinių, kuriems ruošti naudotas sintezės produktas su nesureagavusiu $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (3.50 pav., c, 1 kr.). Tačiau po dešimtos valandos šios vertės susilygina ir toliau tęsiant hidrataciją yra labai panašios.

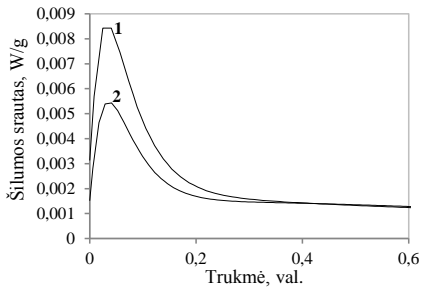


a

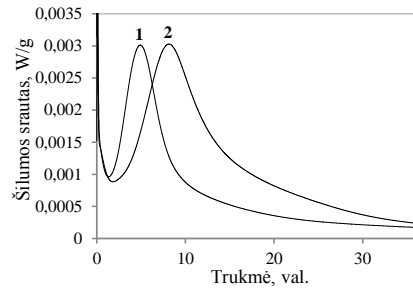


b

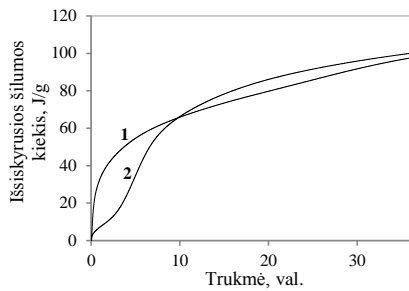
3.49 pav. 12 val. trukmės sintezės 200 °C temperatūroje suspensiją maišant produkto (a) ir to paties produkto po 5 min. tirpinimo distiliuotame vandenyje (b) RSDA kreivės; čia α – α -C₂SH; P – portlanditas; K – kalcitas; C – C-S-H



a



b



c

3.50 pav. Rišamosios medžiagos, pagamintos naudojant sintezės produktą su (1 kr.) ir be Ca(OH)₂ (2 kr.), hidratacijos metu išsiskyrusio šilumos srauto (a, b) ir bendro šilumos kiekio kreivės (c)

Remiantis gautais rezultatais, galima teigti, kad $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sintezės produkte padidina išsiskyrusio šilumos srauto vertę drėkinant rišamąją medžiagą. Produkte nesant minėtojo junginio, pailgėja indukcinis hidratacijos periodas. Papildoma sintezės produkto apdorojimo operacija (tirpinimas vandenyje) nerekomenduojama dėl to, kad šilumos srauto vertė pagrindinės hidratacijos reakcijos metu beveik nesikeičia ir labai mažai skiriasi bendras išsiskyrusios šilumos kiekis. Be to, toks apdorojimas būtų technologiškai sudėtingas ir reikalautų papildomų energijos šaltinių.

Nustačius, kad hidroterminės sintezės produkto ir kvarcinio smėlio mišinys, sumaltas ir apdorotas termiškai, turi hidraulinių savybių, ištirti taip paruoštos rišamosios medžiagos bandinių kietėjimo vandenyje procesai ir nustatytos stiprumo savybės. Tam tikslui suformuoti bandiniai, kuriuose sintezės produkto kiekis buvo 40, 50 ir 60 % (pagal masę). Likusių mišinio dalį sudarė smulkus kvarcinis smėlis. Mišiniai buvo homogenizuoti, malti 5 min. ir išdegti 450 °C temperatūroje. Nustatytas reikiamas tešlos v/c santykis kito priklausomai nuo sintezės produkto kiekio mišinyje: 0,30 – 40 %, 0,34 – 50 % ir 0,36 – 60 %. Mišinių rišimosi pradžia – apie 14 min., pabaiga – apie 30 min. Išmatavus stiprį nustatyta, kad visų bandinių gniuždomojo stiprio vertės po 3 parų buvo beveik 10 MPa, taigi artimos iš CEM(II) pagamintų bandinių vertėms (BS EN 1971-1: 2000). Stiprio vertės po 3 ir 7 kietinimo parų buvo didesnės negu belitinių cementų. Mažiausias stiprumas buvo bandinių su mažiausiu sintezės produkto kiekiu, nes po keturių kietinimo savaičių jų gniuždomasis stipris buvo tik 13,29 MPa (3.7 lentelė). Didinant produkto kiekį mišinyje minėtoji stiprio vertė didėjo. Netikėti rezultatai gauti po 28 parų, nes šiuo atveju didesniu gniuždomuoju stipriu pasižymėjo bandiniai, kuriuose sintezės produkto kiekis buvo 50 % (3.7 lentelė). Nors ir stebimas gniuždomojo stiprio verčių augimas ilginant kietinimo trukmę, net ir po 28 parų šios vertės yra gerokai mažesnės už įprasto cemento (BS EN 1971-1: 2000). Kita vertus, jos artimos belitinių ir specialiųjų žematemperatūrių cementų bandiniams keliamiems reikalavimams (BS EN 14216-1:2004).

3.7 lentelė. Hidratuotų bandinių gniuždomasis stipris

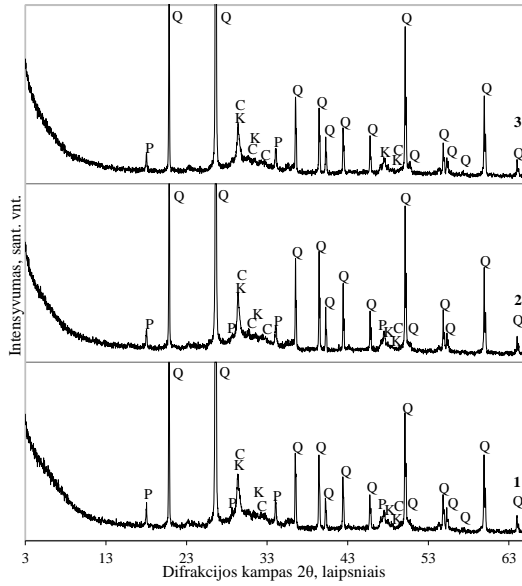
Sintezės produkto ir kvarcinio smėlio kiekis rišamojoje medžiagoje, masės %	Gniuždomasis stipris, MPa		
	40:60	50:50	60:40
Kietinimo trukmė, paros			
3	8,2	9,7	9,32
7	10,12	12,63	12,71
28	13,29	15,03	14,53

Hidratacijos produktų analizei pasirinkti bandiniai, kuriuose sintezės produktas sudarė 50 ir 60 % mišinio masės, nes jie pasižymėjo didžiausiomis gniuždomojo stiprio vertėmis. Nors po mišinio tribocheminio ir terminio apdorojimo $\text{Ca}(\text{OH})_2$ neidentifikuotas, jam būdingos smailės matomos 3 parų hidratacijos produkto RSDA kreivėje (3.51 pav., a, 1 kr.). Šio junginio skilimui būdingas endoterminis efektas

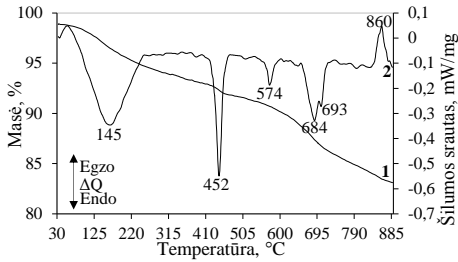
DSK kreivėje stebimas 452 °C temperatūroje (3.52 pav., a, 2 kr.). Pažymėtina, kad ilginant hidratacijos trukmę, portlandito kiekis mažėjo, nes mažėjo jo dehidratacijos metu susidarantys masės nuostoliai: po 3 parų jų vertė buvo 1,12 %, po 7 – 1,05 %, o po 28 – 0,89 % (3.52 pav., a, b ir c, 1 kr.). Ilginant hidratacijos trukmę taip pat mažėjo CaCO₃ kiekis: jo skilimo 683–695 °C temperatūroje metu masės nuostoliai po 3 parų buvo 2,52 %, po 7 – 2,43 %, o po 28 – 2,35 % (3.52 pav., a, b ir c, 1 kr.). C-S-H kiekis hidratacijos metu didėjo, nes jam būdingi masės nuostoliai TG kreivėje išaugo nuo 0,98 % tribochemiškai ir termiškai apdorotame mišinyje (3.48 pav. c, 1 kr.) iki 4,06 % 3 parų hidratacijos produkte (3.52 pav., a, 1 kr.). Po 7 parų hidratacijos ši vertė padidėjo iki 4,55 % (3.53 pav., b, 1 kr.). Pažymėtina, kad minėtojo endoterminio efekto temperatūra po 28 parų hidratacijos padidėjo iki 169 °C, o masės nuostoliai sumažėjo iki 4,16 % (3.52 pav., c, 1 ir 2 kr.). Visose kreivėse stebimi egzoterminiai efektai ~860 °C temperatūroje, kurioje šis junginys persikristalizuoja į kalcio silikatą volastonitą (3.52 pav., a, b ir c 2 kr.). Bandinyje po 28 parų hidratacijos, lyginant jį su septynių parų trukmės hidratacijos produktu, gerokai išaugo egzoterminio efekto 860 °C temperatūroje šilumos desorbcijos vertė – nuo 10,92 iki 27,34 J/g (3.52 pav., b ir c, 2 kr.). Taigi tikėtina, jog ilginant hidratacijos trukmę, kinta amorfinių kalcio hidrosilikatų bazingumas, didėja jų struktūros tvarkumas.

Nustatyta, kad, išdegus mišinį, kuriame sintezės produkto buvo 60 %, liko nedidelis kiekis nesuskilusio α -C₂SH, nes jam būdingos smailės identifikuotos 3 paras kietinto bandinio kreivėje (3.53 pav., 1 kr.). Šį faktą patvirtino ir terminės analizės rezultatai, nes minėtą trukmę kietintų bandinių DSK kreivėje stebimas dvigubas endoterminis efektas 464 ir 474 °C temperatūroje (3.54 pav., a, 2 kr.). Terminės analizės kreivėse stebima ta pati tendencija, kaip ir prieš tai aprašytų mišinių atveju: 30–230 °C temperatūroje po 3 hidratacijos parų masės nuostoliai buvo 3,08 %, po 7 – 3,46 %, o po 28 – 3,39 % (3.54 pav., a, b ir c, 1 kr.). Skylant kalcio karbonatui susidarantys nuostoliai ilginant hidratacijos trukmę taip pat mažėjo: po 3 parų ši vertė buvo 1,92 %, po 7 – 1,77 %, o po 28 – 1,63 % (3.54 pav., a, b ir c, 1 kr.).

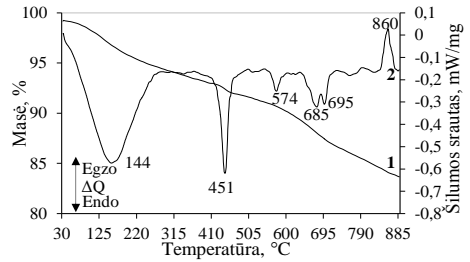
Apibendrinant gautuosius rezultatus galima teigti, kad, tribochemiškai apdorojant hidroterminės sintezės produktą, kuriame vyrauja α -C₂SH, su kvarciniu smėliu, iš dalies suardoma šio kalcio hidrosilikato struktūra, dėl ko susidaro amorfiniai kalcio hidrosilikatai. Paskui einančio terminio apdorojimo metu vanduo pašalinamas iš šių junginių, o nesuardytas α -C₂SH persikristalizuoja į vieną iš hidrauliškai aktyviausių dikalcio silikato formų – x-C₂S. Tokio produkto sąlyčio su vandeniu metu susidaro C-S-H, Ca(OH)₂ ir CaCO₃. Ilginant hidratacijos trukmę, du pastarieji junginiai lėtai reaguoja su silicio komponentais susidarant C-S-H, nes didėja šiam būdingo endoterminio efekto metu sunaudojamos šilumos vertė.



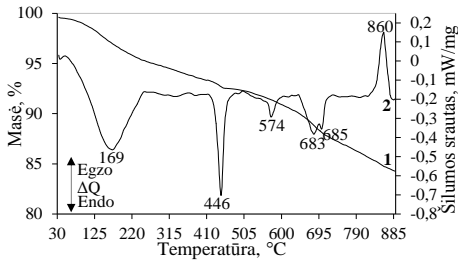
3.51 pav. Rišamosios medžiagos, kurioje sintezės produkto dalis – 50 %, hidratacijos produktų RSDA kreivės, kai kietinimo trukmė, paromis: 1 – 3; 2 – 7; 3 – 28; čia P – portlanditas; C – C-S-H; Q – kvarcas; K – kalцитas



a

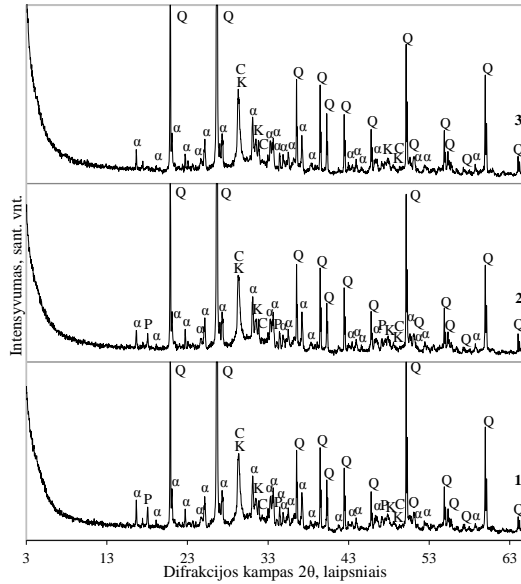


b

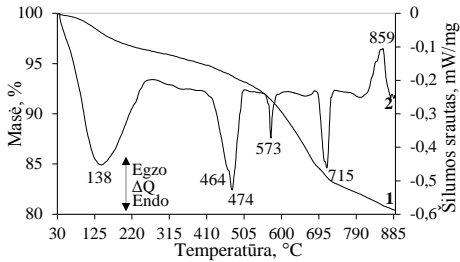


c

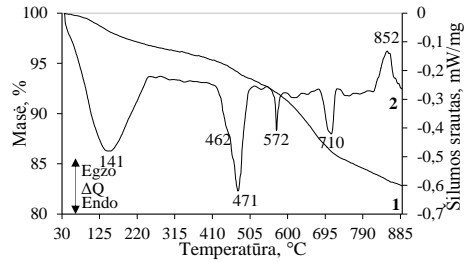
3.52 pav. Rišamosios medžiagos, kurioje sintezės produkto dalis – 50 %, hidratacijos produktų VTA kreivės, kai kietinimo trukmė, paromis: a – 3; b – 7; c – 28; čia 1 – TG; 2 – DSK



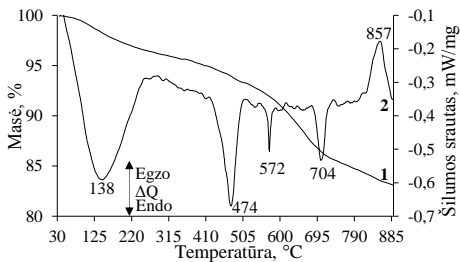
3.53 pav. Rišamosios medžiagos, kurioje sintezės produkto dalis – 60 %, hidratacijos produktų RSDA kreivės, kai kietinimo trukmė, paromis: 1 – 3; 2 – 7; 3 – 28; čia α – α -C₂SH; P – portlanditas; C – C-S-H; Q – kvarcas; K – kalцитas



a



b



c

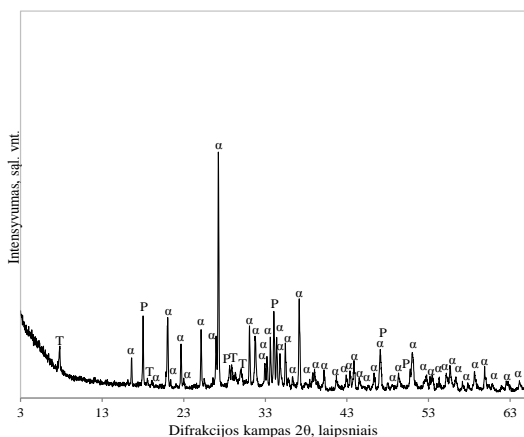
3.54 pav. Rišamosios medžiagos, kurioje sintezės produkto dalis – 60 %, hidratacijos produktų VTA kreivės, kai kietinimo trukmė, paromis: a – 3; b – 7; c – 28; čia 1 – TG; 2 – DSK

Dėl to, kad nustatyta, jog pagaminti rišamosios medžiagos bandiniai vandens aplinkoje kietėja ir ilgainiui įgauna nemažą stiprį, preliminariai buvo patikrinta, ar ji

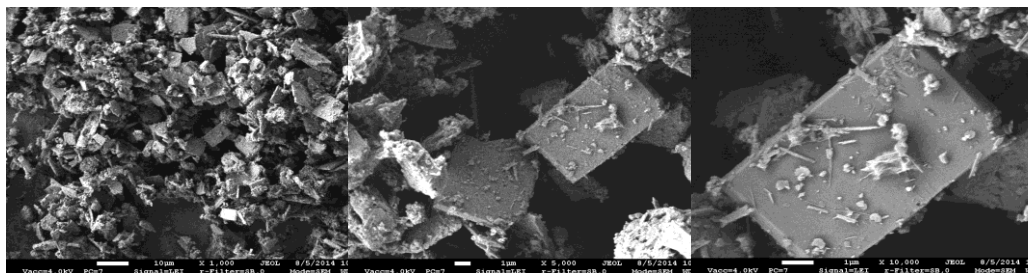
panašiai kaip portlandcementis tinka sunkiųjų metalų katijonams utilizuoti. Tuo tikslu buvo atlikta Cd^{2+} jonų adsorbcija sorbentu naudojant kalcio hidrosilikatą girolitą, susintetintą hidroterminėmis sąlygomis (Eisinas ir kt., 2012). Po sorbcijos girolitas, užterštas kadmio jonais ($\sim 97 \text{ mg Cd}^{2+}/\text{g}$ girolito), buvo skirtingais kiekiais (2, 2,5 ir 7 % mišinio masės) sumaišytas su tribochemiškai apdorotu $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ sintezės produkto ir kvarcinio smėlio mišiniu. Nustatyta, kad, didinant priedo kiekį, mažėja rišamosios medžiagos hidratacijos metu išsiskiriančios šilumos srautas, tačiau net ir po 28 parų hidratacijos skystoje terpėje, naudojant AAS analizę, nebuvo identifikuoti Cd^{2+} jonai, t. y. šių jonų koncentracija tirpale buvo mažesnė negu prietaiso matavimo ribos ($< 0,0008 \text{ mg/l}$). Galima teigti, kad ši rišamoji medžiaga yra perspektyvi matrica sunkiųjų metalų katijonams utilizuoti. Ateityje reikalingi detalesni tyrimai siekiant nustatyti, kokią įtaką toks priedas turės tolesnei hidratacijos eigai, susidariusių produktų sudėčiai ir bandinių stipriui.

3.4. Rišamosios medžiagos gamyba, hidratacija ir stiprumo savybės naudojant iš klinties ir kvarcinio smėlio susintetintą produktą

Remiantis atliktais hidroterminės sintezės rezultatais (žr. 2.2 poskyrį), rišamosios medžiagos gamybai naudotas produktas, gautas hidroterminiškai apdorojus stecheometrinės sudėties degtosios klinties ir kvarcinio smėlio mišinį su 5 % Na_2O priedu 8 val. $200 \text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje suspensiją maišant 50 aps./min. greičiu. RSDA analizės rezultatai patvirtino, kad $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ buvo vyraujantis junginys sintezės produkte (3.55 pav.). Be jo identifikuotos ir mažo intensyvumo smailės, būdingos portlanditui ir 1,13 nm tobermoritui. $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ stačiakampio gretasienio formos plokštelės vyrauja ir produkto SEM nuotraukose (3.56 pav.). Tačiau šiuo atveju akivaizdžiai matoma, kad susidarė kur kas stambesni ir storesni kristalai negu reagentinių medžiagų atveju (3.32 pav.). Pažymėtina ir tai, kad kai kurios plokštelės yra ne visai taisyklingos formos. Taip greičiausiai yra dėl to, kad sintezės produktai, ruošiant juos instrumentinei analizei, buvo sugrūsti agatinėje grūstuvėje ir persijoti per sietą su 0,08 mm skersmens akelėmis. Dėl mechaninės jėgos poveikio kristalai galėjo būti sutrupinti. Ant produkte dominuojančių $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ kristalų matomos pašalinės adatėlės ir smulkūs kristalai yra 1,13 nm tobermorito ir nesureagavusio portlandito priemaišos.



3.55 pav. Sintezės produkto RSDA kreivė, kai hidroterminio apdorojimo 200 °C temperatūroje suspensiją maišant trukmė – 12 val., o NaOH priedo kiekis – 5 % Na₂O nuo sausųjų medžiagų; čia α – α-C₂SH; P – portlanditas; T – 1,13 nm tobermoritas



a

b

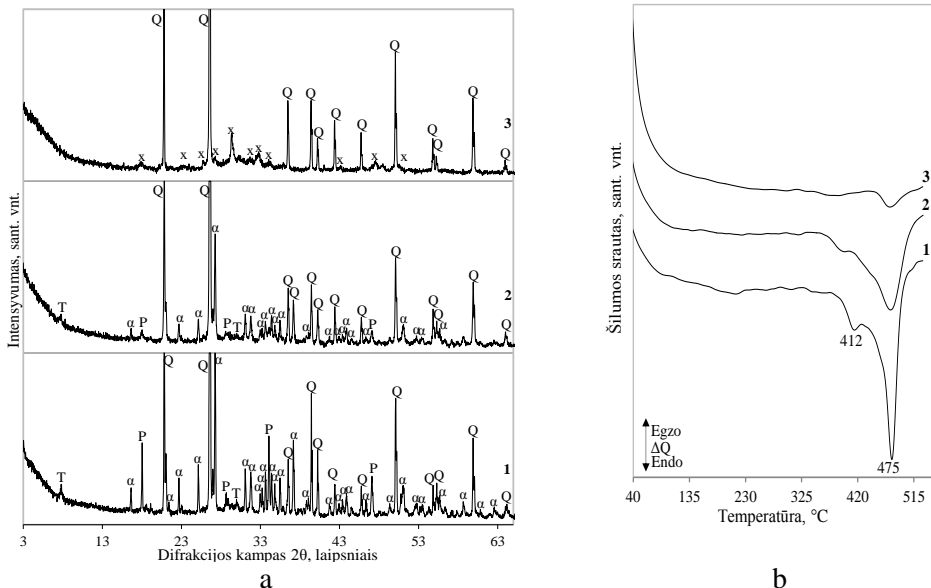
c

3.56 pav. Sintezės produktų SEM nuotraukos, kai hidroterminio apdorojimo 200 °C temperatūroje suspensiją maišant trukmė – 8 val., o NaOH priedo kiekis suspensijoje – 5 % Na₂O nuo sausųjų medžiagų. Didinimas: a – 1000; b – 5000; c – 10 000 kartų

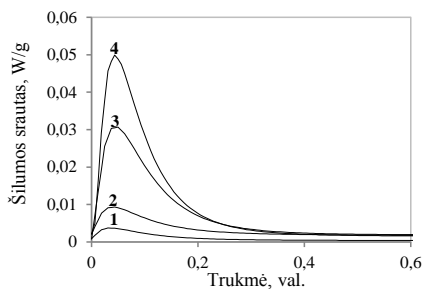
Gautas sintezės produktas buvo sumaišytas su kvarciniu smėliu lygiomis dalimis (pagal masę), maltas 5 min. (950 aps./min.) ir termiškai apdorotas 450 °C temperatūroje. Nustatyta, kad malant gerokai sumažėja Ca(OH)₂ ir α-C₂SH būdingų RSDA smailių intensyvumas (3.57 pav., a, 1 ir 2 kr.). Šių junginių kiekio sumažėjimas po mechaninio apdorojimo patvirtintas ir DSK metodu, nes šiems junginiams būdingo dehidratacijos efekto šilumos absorbcijos vertė 475 °C temperatūroje sumažėjo nuo 78,4 iki 41,3 J/g (3.57 pav., b, 1 ir 2 kr.). Išdegtro produkto RSDA kreivėje, kaip ir reagentų atveju, identifikuotos x-C₂S būdingos smailės (3.57 pav., a, 3 kr.). Šio produkto DSK kreivėje matomas labai nedidelis endoterminis efektas, kurio šilumos absorbcijos vertė yra 3,6 J/g, gali būti priskirtas mažam nesuirusio α-C₂SH kiekiui ar gautų naujų reakcijai su ore esančiais vandens garais, susidarant portlanditui (3.57 pav., b, 3 kr.).

Rišamosios medžiagos hidratacijos tyrimams taip pat buvo panaudoti skirtingų sudėčių (40, 50 ir 60 % sintezės produkto) bei skirtingose temperatūrose išdegti

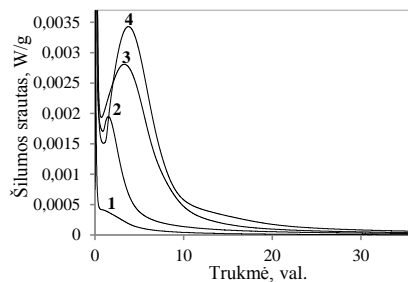
(400, 450 ir 500 °C) mišiniai. Atlikus mikrokolorimetrinę analizę pasitvirtino reagentinių sistemų tyrimo metu gauti rezultatai: termiškai neapdorotas mišinys hidrauliškai aktyvumu nepasižymėjo, nes šilumos srauto kreivėje nestebėtas joks augimas, išskyrus pradinį drėkinimą (3.58 pav., a ir b, 1 kr.). Panašūs rezultatai, palyginti su produktu, susintetintu iš reagentinių medžiagų, gauti maltą mišinį išdegus 400 °C temperatūroje. Šiuo atveju, nors ir nedidelis, bet šilumos srauto vertės padidėjimas, priskirtinas pagrindinei hidratacijos reakcijai, stebimas kreivėje po 1,5 val. (3.58 pav., b, 2 kr.). Tiesa, jo vertė siekė tik 0,002 W/g. Malto ir degto 450 °C temperatūroje mišinio atveju didžiausia šilumos srauto vertė apytiksliai lygi 0,003 W/g (3.58 pav., b, 3 kr.), tačiau natūralių žaliavų atveju ši vertė pasiekta 20 min. anksčiau. Labiausiai netikėti rezultatai gauti mišinį sumalus ir išdegus 500 °C temperatūroje. Šiuo atveju išsiskyręs šilumos srautas tiek pradinio drėkinimo, tiek pagrindinės hidratacijos reakcijos metu buvo didesnis (3.58 pav., a ir b, 4 kr.). Tikėtina, kad šis skirtumas, lyginant su reagentinių medžiagų sistema, atsirado dėl to, kad, kaip minėta, sintezės iš degtos klinties ir kvarcinio smėlio metu susidarė kur kas didesnės ir storesnės α -C₂SH plokštelės. Be to, gamtinės žaliavos yra užterštos įvairiomis priemaišomis, kurios hidroterminės sintezės metu įsiterpia į susidarančių junginių kristalų gardelę. Šios abi priežastys, matyt, ir lemia tai, kad hidrauliškai aktyvesni junginiai gaunami 500 °C temperatūroje. Bendras išsiskyrusios šilumos kiekis po 32 val. hidratacijos taip pat buvo didesnis ir siekė 115,0 J/g (3.58 pav., c, 4 kr.).



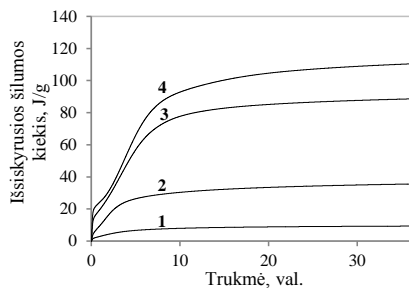
3.57 pav. Sintezės produkto ir kvarcinio smėlio mišinio RSDA (a) ir DSK (b) kreivės, kai mišinys: 1 – sumaišytas; 2 – sumaltas; 3 – sumaltas ir išdegtas; čia α – α -C₂SH; K – kalcitas; P – portlanditas; Q – kvarcas; C – C-S-H; D – delaitas; x – x-C₂S; T – 1,13 nm tobermoritas



a



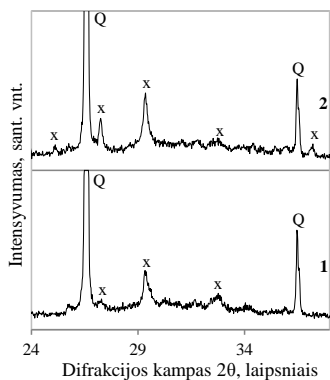
b



c

3.58 pav. Rišamosios medžiagos hidratacijos metu išsiskyrusio šilumos srauto (a, b) ir bendro šilumos kiekio (c) kreivės, kai maltas mišinys nedegtas (1 kr.), degtas 400 °C (2 kr.), degtas 450 °C (3 kr.) ir degtas 500 °C temperatūroje (4 kr.)

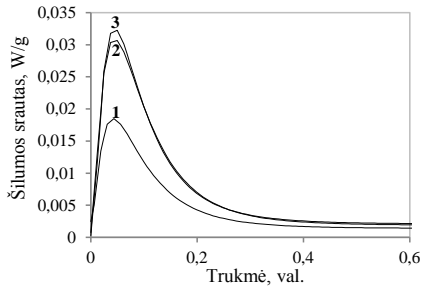
Hidraulinio aktyvumo padidėjimas, mišinį išdegtus 500 °C temperatūroje, patvirtintas atlikus degtų mišinių RSDA analizę. Pažymėtina tai, kad, išdegtus mišinį 500 °C temperatūroje, padidėja hidrauliškai aktyvaus x-C₂S smailių intensyvumas (3.59 pav.).



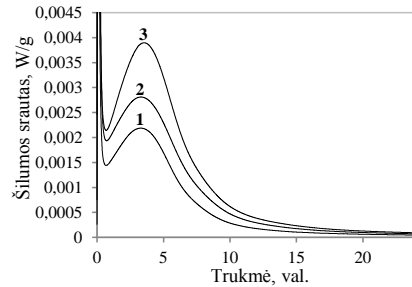
3.59 pav. Rišamosios medžiagos, degtos 450 (1 kr.) ir 500 °C temperatūroje (2 kr.), RSDA kreivės; čia Q – kvarcas; x – x-C₂S

Taip pat buvo būtina įvertinti, kokią įtaką šilumos išsiskyrimui hidratacijos metu turi hidroterminės sintezės produkto kiekis rišamojoje medžiagoje. Tuo tikslu buvo paruošti mišiniai, kuriuose jo kiekis buvo 40, 50 ir 60 % masės. Tokie mišiniai buvo homogenizuoti, tribochemiškai apdoroti 5 min. 950 aps./min. dažniu vibraciniame diskiniame malūne ir išdegti 450 °C temperatūroje. Atlikus tokių

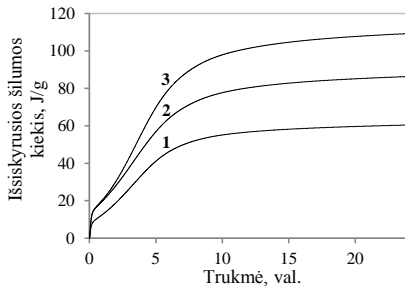
mišinių hidratacijos tyrimus nustatyta, kad, didinant sintezės produkto kiekį mišinyje, pagrindinės hidratacijos reakcijos metu išsiskiriančios šilumos srautas didėja: 40 % atveju maksimali vertė siekia 0,002 W/g, 50 % – 0,003 W/g, o 60 % – 0,0035 W/g (3.60 pav., b). Pažymėtina, kad bendras išsiskyrusios šilumos kiekis paskutiniu atveju išauga net iki 109,2 J/g jau po 24 val. (3.60 pav., c, 3 kr.).



a



b



c

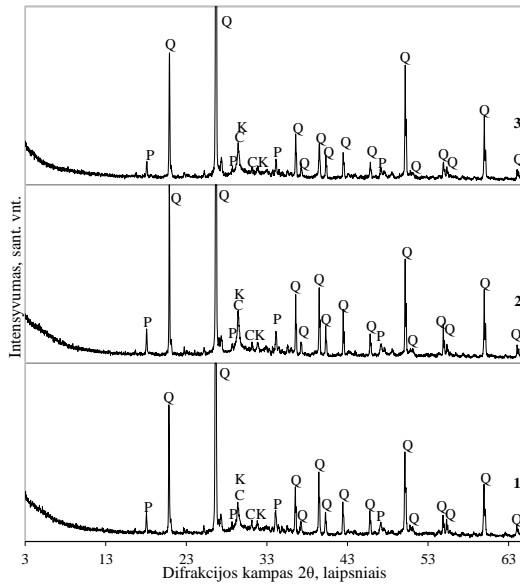
3.60 pav. Rišamosios medžiagos hidratacijos metu išsiskyrusio šilumos srauto (a, b) ir bendro šilumos kiekio (c) kreivės, kai sintezės produkto kiekis mišinyje, %: 40 (1 kr.), 50 (2 kr.) ir 60 % (3 kr.)

Siekiant įvertinti šios rišamosios medžiagos bandinių gniuždomąjį stiprį, jų paruošimo, formavimo ir kietinimo sąlygos parinktos tokios pat kaip ir reagentinių medžiagų atveju tam, kad galima būtų šiuos rezultatus palyginti, t. y. naudoti mišiniai, kuriuose sintezės produkto ir kvarcinio smėlio santykis yra 1:1. Siekiant įvertinti pagamintos rišamosios medžiagos skiedinio stiprumo savybes, taip pat suformuoti bandiniai su sijotu smėliu (2 mm skersmens akučių sieto). Pažymėtina, kad tokiuose mišiniuose hidroterminės sintezės produkto ir kvarcinio smėlio masių santykis yra atitinkamai 1:3, o tai atitinka standartinių betono bandinių sudėtis, nustatinėjant jų stiprumo savybes. Nustatytos gniuždomojo stiprio vertės pateiktos 3.8 lentelėje. Bandinių stipris po visų kietinimo trukmių gautas didesnis, negu rišamosios medžiagos, paruoštos iš reagentų susintetinto produkto atveju (žr. 3.3 poskyrį, 3.7 lentelę). Tiriant šiuos bandinius taip pat nustatytas stiprio padidėjimas, kai pridėta inertinio užpildo – smėlio, t. y. pagamintų skiedinio bandinių atveju. Tokia pati tendencija būdinga ir portlandcemenčio ir belitinio cemento skiedinių atveju, nes rišamoji medžiaga sujungia inertinius kvarcinio smėlio grūdėlius į tvirtesnę struktūrą (Mazouzi ir kt., 2014).

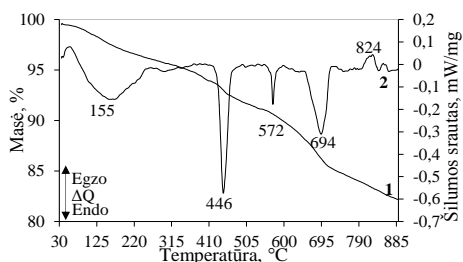
3.8 lentelė. Rišamosios medžiagos bei jos skiedinio bandinių gniuždomasis stipris

Kietinimo trukmė, paros	Rišamosios medžiagos bandinių gniuždomasis stipris, MPa	Rišamosios medžiagos skiedinio bandinių gniuždomasis stipris, MPa
3	10,28	13,52
7	12,87	16,71
28	19,36	22,51

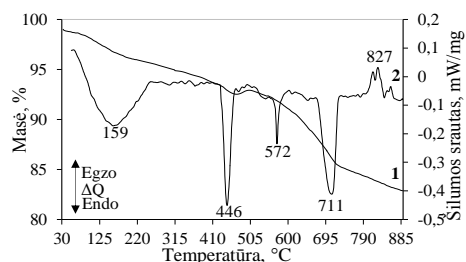
Atlikus hidratuotų bandinių instrumentinę analizę, bandiniuose po 3 parų kietinimo identifikuotos portlanditui būdingos smailės (3.61 pav., 1 kr.). Kaip ir reagentinių medžiagų atveju, jo kiekis hidratacijos produkte, ilginant trukmę, lėtai mažėjo: po 3 parų masės nuostoliai 446 °C temperatūroje buvo 1,61 %, po 7 – 1,04 %, o po 28 – 0,97 % (3.62 pav., a, b ir c, 1 kr.). Be jo, produktų RSDA kreivėje identifikuotas susidaręs C-S-H ir kalcio karbonatas. Šių junginių susidarymą patvirtino ir atlikta VTA analizė, nes stebėtas egzoterminis efektas 827 °C ir endoterminis efektas 694–711 °C temperatūroje (3.62 pav., 2 kr.). CaCO₃ skilimo metu susidarantys masės nuostoliai po 3 ir 7 parų hidratacijos buvo 3,2 %, o po 28 – 2,86 % (3.62 pav., a, b ir c, 1 kr.).



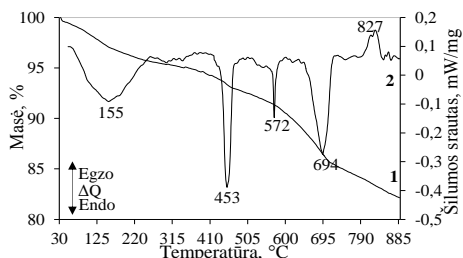
3.61 pav. Rišamosios medžiagos hidratacijos produktų RSDA kreivės, kai hidratacijos trukmė, paromis: 1 – 3; 2 – 7; 3 – 28; čia α – α-C₂SH; C – C-S-H; Q – kvarcas; K – kalcitas



a



b



c

3.62 pav. Rišamosios medžiagos hidratacijos produktų VTA kreivės, kai hidratacijos trukmė, paromis: a – 3; b – 7; c – 28; čia 1 – TG; 2 – DSK

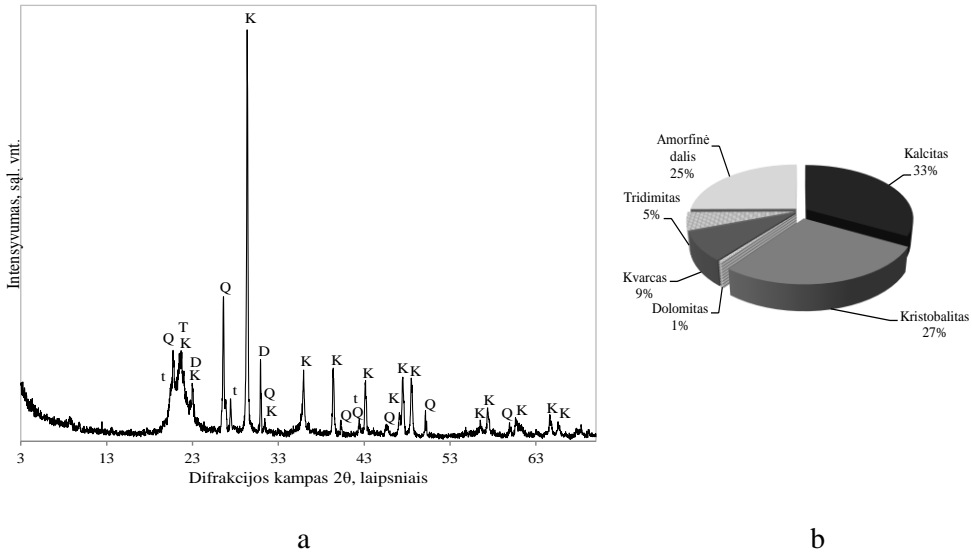
Taigi, apibendrinant galima teigti, kad iš degtos klinties ir kvarcinio smėlio hidrotermiškai susintetintą produktą galima sėkmingai naudoti hidraulinės rišamosios medžiagos gamybai. Jo mišinį su kvarciniu smėliu aktyvavus tribochemiškai ir termiškai, gaunama rišamoji medžiaga, kurios hidratacijos metu išsiskiriančio šilumos srauto vertė yra panaši į įprasto belitinio cemento hidratacijos metu išsiskiriančio šilumos srauto vertes. Jos bandiniai su kvarciniu smėliu po keturių savaičių kietinimo pasižymi stiprumo savybėmis, kurios atitinka kai kuriems belitiniams cementams keliamus reikalavimus.

3.5. Rišamosios medžiagos gamyba, hidratacija ir stiprumo savybės naudojant iš opokos ir kreidos mergelio susintetintą produktą

Viena iš geromis technologinėmis savybėmis pasižyminčių vietinių žaliavų yra opoka. Tai nuosėdinė uoliena, sudaryta daugiausia iš SiO_2 ir CaCO_3 , kurios atsargos Lietuvos teritorijoje siekia 34 mln. t (Kadūnas, Grigelis, 1994). Dėl savo mineralinės sudėties ir dėl to, kad joje didelė dalis SiO_2 yra amorfinės būsenos, šią žaliavą nutarta nuodugniai ištirti ir panaudoti $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ sintezei. Kita naudotina žaliava – kreidos mergelis. Šios natūralios uolienos klodai Lietuvoje siekia 21 mln. t, pagrindinis jos komponentas – kalcio karbonatas (Kadūnas, Grigelis, 1994). Taigi tikėtina, kad, tinkamai suaktyvinus minėtas žaliavas, iš jų galima paruošti pradinį $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ stecheometriją atitinkantį mišinį ir sėkmingai sintetinti minėtąjį kalcio hidrosilikatą hidroterminėmis sąlygomis.

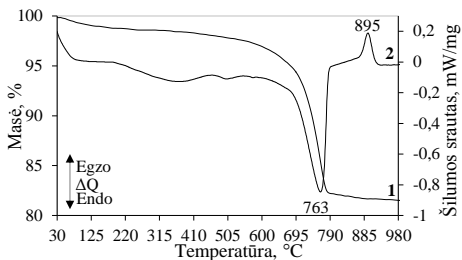
Atlikus vienos iš pradinių žaliavų – opokos – RSDA analizę, nustatyta, kad joje yra kalcio karbonato, dolomito ($d = 0,370; 0,289; 0,267; 0,240$ nm) ir trijų skirtingų kristalinių atmainų SiO_2 – kvarco, tridimito ($d = 0,435; 0,411; 0,384$ nm) ir

kristobalito ($d = 0,405; 0,249; 0,284$ nm) (3.63 pav., a). Atlikus žaliavos kiekybinę rentgeno spinduliuotės difrakcinę analizę, paaiškėjo, kad žaliavoje taip pat yra 25 % amorfinės dalies, kurios didžiąją dalį sudaro amorfinis SiO_2 (3.63 pav., b).

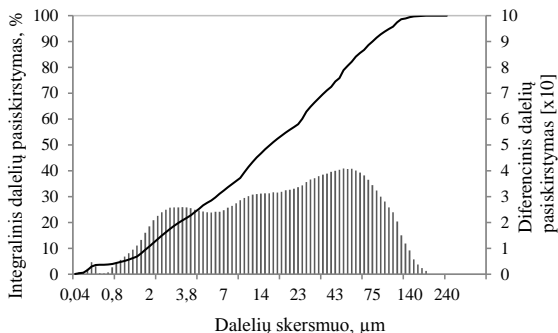


3.63 pav. Opokos kokybinės (a) ir kiekybinės (b) RSDA analizių rezultatai; čia Q – kvarcas; t – tridimitas; D – dolomitas; K – kalcitas; Kr – kristobalitas

Atlikus opokos VTA analizę nustatyta, kad masės nuostoliai srityje, kuri priskirtina kalcito dekarbonizacijai, yra 16,41 %, o perskaičius tai atitinka 37,29 % kalcio karbonato medžiagoje (3.64 pav., 1 kr.). DSK kreivėje stebimas egzoterminis efektas 895 °C temperatūroje, priskirtinas kietafazės reakcijos tarp CaO ir SiO_2 metu susidaranti kalcio silikatui volastonitui arba larnitui (3.64 pav., 2 kr.). Sumalus opoką iki 970 m^2/kg savitojo paviršiaus ploto, nustatyta medžiagos granulimetrinė sudėtis. Dalelių pasiskirstymas šioje medžiagoje pagal skersmenis yra: 10 % – ne didesnės negu 1,9 μm , 25 % – ne didesnės negu 4,6 μm , 50 % – ne didesnės negu 16,1 μm skersmens, 90 % – ne didesnės negu 75,0 μm , o likusios dalelės yra įvairaus skersmens (3.65 pav.).

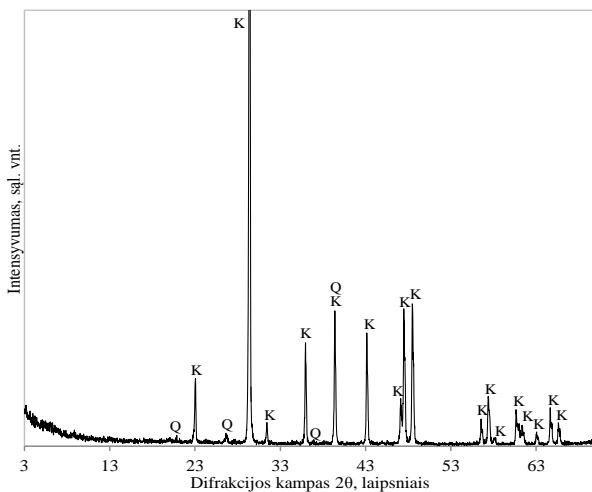


3.64 pav. Sumaltos opokos VTA kreivės; čia 1 – TG; 2 – DSK

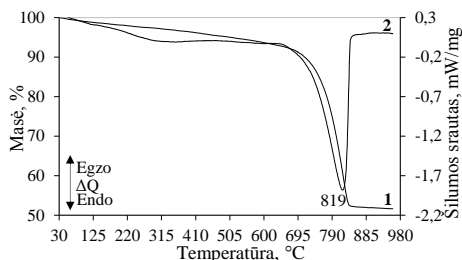


3.65 pav. Sumaltos opokos granulometrinė sudėtis

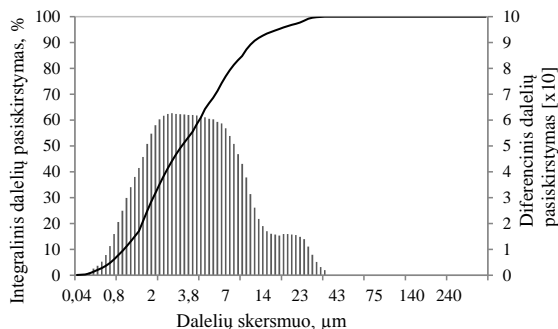
RSDA analize patvirtinta, kad kreidos mergelyje vyraujantis junginys yra kalcitas, be to, identifikuoti ir kvarco pėdsakai (3.66 pav., a). Šie rezultatai taip pat patvirtinti atlikus VTA analizę. DSK kreivėje matomas tik vienas endoterminis efektas, kuris prasideda 670 °C ir baigiasi 840 °C temperatūroje (3.67 pav., b, 2 kr.). Šiame intervale nustatyti masės nuostoliai siekia net 41,00 %, o tai atitinka 93,12 % kalcio karbonato medžiagoje (3.67 pav., b, 1 kr.). Ištyrus kreidos mergelio granulometrinę sudėtį nustatyta, kad jame 10 % dalelių yra ne didesnio skersmens negu 1,0 μm, 25 % – ne didesnės negu 1,8 μm, 50 % – ne didesnės negu 3,5 μm, o vyrauja dalelės, kurių skersmuo kinta nuo 3,0 iki 5,2 μm (3.68 pav., c).



3.66 pav. Kreidos mergelio RSDA kreivė; čia Q – kvarcas; K – kalcitas



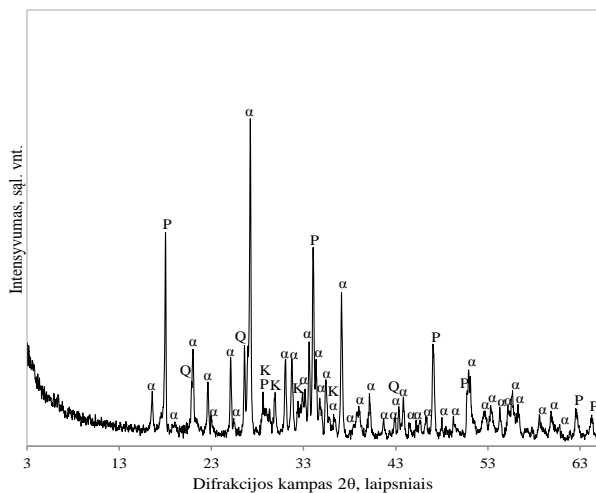
3.67 pav. Kreidos mergelio VTA kreivės;
čia: 1 – TG; 2 – DSK



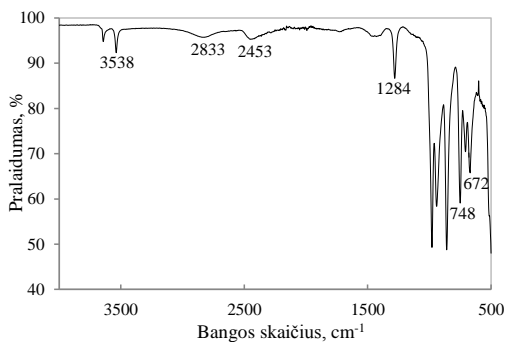
3.68 pav. Kreidos mergelio
granulimetrinė sudėtis

Terminės analizės metodais ištyrus abi žaliavas nustatyta, kad jose esančio kalcio karbonato skilimo temperatūros yra panašios. Todėl siekiant sumažinti energijos sąnaudas, nuspręsta išdegti jau homogenizuotą abiejų žaliavų mišinį. Toks mišinys buvo išdegtas skirtingose temperatūrose ir produktuose nustatytas aktyvaus kalcio oksido kiekis. Hidroterminėi sintezei ruošiant mišinį, jį nuspręsta degti 825 °C temperatūroje 2 val., nes taip apdorotame mišinyje nustatytas didžiausias aktyvaus CaO kiekis.

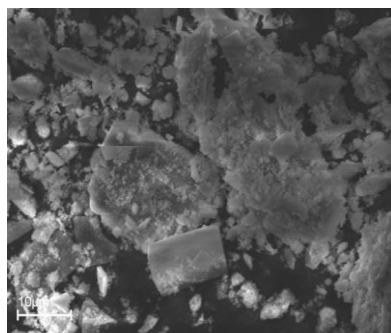
α -C₂SH buvimas pagrindiniu junginiu 200 °C temperatūroje 4 val. vykdyto hidroterminio apdorojimo produkte patvirtintas RSDA, FT-IR bei SEM analizėmis (3.69 pav., a, b ir c). Pažymėtina, kad sintezės produkte taip pat identifikuotos gana intensyvios nesureagavusio portlandito smailės (3.69 pav., a). FT-IR kreivėje matomos α -C₂SH struktūrai būdingų grupių absorbcijos juostos: hidroksilo grupių (ν_L OH) virpesiams stebimos 673 ir 712 cm⁻¹ srityse, būdingos valentiniams ν_1 -[Si-O(H)] – 754 cm⁻¹. Taip pat hidroksilo grupės, prijungtos prie SiO₄ tetraedro (δ -OH(Si)), absorbcijos juosta 1282 cm⁻¹ srityje, hidrokslio grupių, prisidedančių prie stiprių vandenilinių jungčių sudarymo 2456 ir 2869 cm⁻¹ srityse, bei tų pačių grupių, prijungtų prie Ca, valentinių virpesių 3538 cm⁻¹ srityje (3.69 pav., b). SEM nuotraukoje galima išskirti stačiakampes plokšteles, kurios pasidengusios nesureagavusio portlandito ir susidariusių amorfinių junginių sankaupomis (3.69 pav., c).



a



b

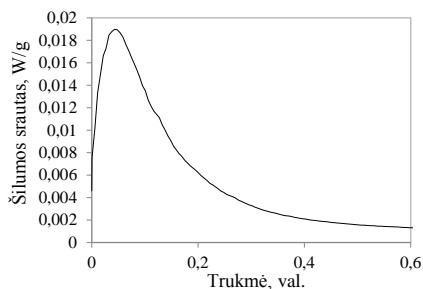


c

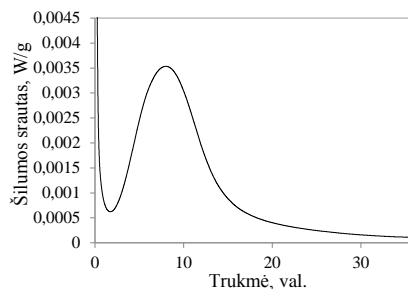
3.69 pav. Sintezės produkto RSDA (a) ir FT-IR (b) kreivės bei SEM nuotrauka (c), kai hidroterminio apdorojimo 200 °C temperatūroje suspensiją maišant trukmė – 4 val.; čia α – α -C₂SH; K – kalcitas; P – portlanditas; Q – kvarcas

Šis sintezės produktas buvo panaudotas rišamosios medžiagos gamybai. Tam pasirinkti optimalūs paruošimo parametrai, nustatyti rišamąją medžiagą gaminant iš reagentų, t. y. hidroterminės sintezės produktas buvo sumaišytas su kvarciniu smėliu santykiu 1:1, maltas 5 min. 950 aps./min. dažniu ir išdegtas 30 min. 450 °C temperatūroje. Atlikus gauto produkto mikrokalorimetrinius tyrimus, nustatyta, kad pradiniu drėkinimo metu išsiskyrusio šilumos srauto vertė buvo lygi 0,0190 W/g (3.70 pav., a). Ši vertė yra mažesnė už tą, kuri gauta mišiniui ruošti naudojant iš klinčių ir kvarcinio smėlio susintetintą produktą. Rišamosios medžiagos, pagamintos naudojant iš opokos ir kreidos mergelio susintetintą medžiagą, atveju maksimali išsiskyrusio šilumos srauto vertė pagrindinės hidratacijos reakcijos metu siekia

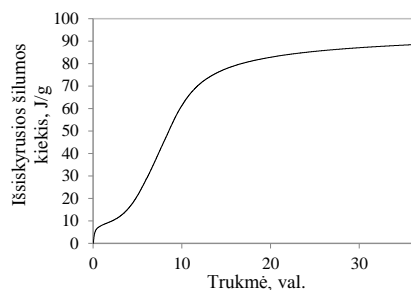
0,0035 W/g, taigi yra artima belitinio cemento hidratacijos metu išsiskiriančio šilumos srauto vertei (3.70 pav., b). Pažymėtina ir tai, kad šiuo atveju nustatytas bendras išsiskyrusios šilumos kiekis yra mažesnis už prieš tai nagrinėtus atvejus ir po 36 val. hidratacijos siekia 85 J/g (3.70 pav., c).



a



b



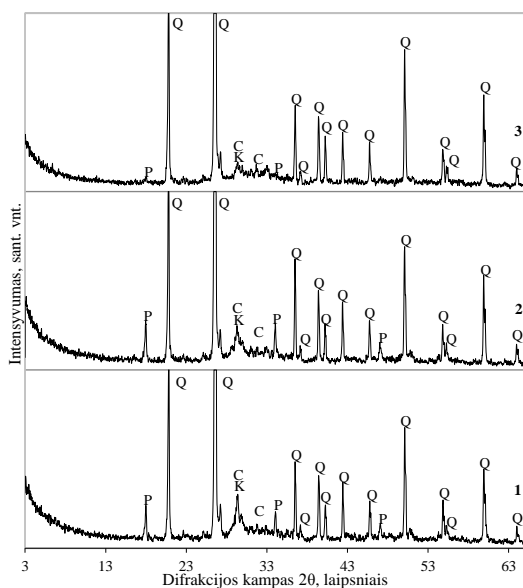
c

3.70 pav. Rišamosios medžiagos hidratacijos metu išsiskyrusios šilumos srauto (a, b) ir bendro šilumos kiekio (c) kreivės, kai jai pagaminti naudota iš degto opokos ir kreidos mergelio mišinio susintetinta pradinė žaliava

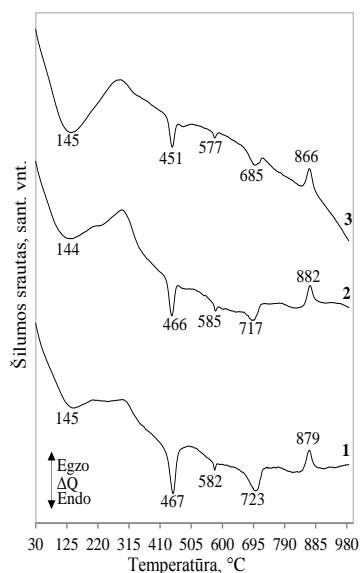
Po 3 parų hidratacijos, kaip ir prieš tai nagrinėtų sistemų atveju, produkte identifikuotas portlanditas, kalcio karbonatas ir C-S-H(II) (3.71 pav., a 1 kr.). Ilginant hidratacijos trukmę, mažėja portlanditui ir kalcitui būdingų rentgenodifracinių smailių intensyvumas ir endoterminių efektų šilumos absorbcijos vertės ir masės nuostoliai atitinkamai 451–467 °C ir 685–717 °C temperatūroje (3.71 pav., b). Kalcio hidrosilikatų dehidratacijai priskirtino endoterminio efekto 144 °C temperatūroje susidarantys masės nuostoliai ilginant hidratacijos trukmę kinta labai nedaug (3.9 lentelė).

3.9 lentelė. 3, 7 ir 28 paras kietintų bandinių TG analizės rezultatai

Hidratacijos trukmė, paros	Masės nuostoliai, %		
	90–160 °C	451–467 °C	685–717 °C
3	2,54	1,93	2,29
7	2,58	1,54	1,96
28	2,55	0,85	1,57



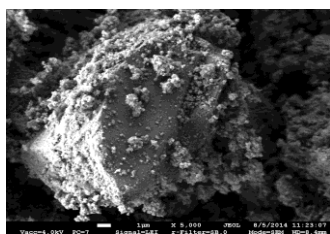
a



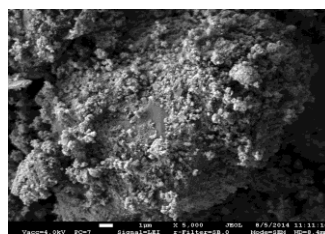
b

3.71 pav. Rišamosios medžiagos hidratacijos produktų RSDA (a) ir DSK (b) kreivės, kai hidratacijos trukmė, paromis: 1 – 3; 2 – 7; 3 – 28; čia α – α - C_2S H; C – C-S-H(II); Q – kvarcas; K – kalцитas

Atliktos hidratuotų bandinių SEM analizės nuotraukose matyti, kaip ilginant hidratacijos trukmę ant kvarco grūdelių paviršiaus besiformuojančių hidratacijos produktų sancaupos didėja (3.72 pav.).



a



b

3.72 pav. Rišamosios medžiagos hidratacijos produktų SEM nuotraukos, kai hidratacijos trukmė 7 (a) ir 28 paros (b). Didinimas – 5000 kartų

Norint įvertinti šios rišamosios medžiagos stiprumo savybes, ji buvo panaudota skiedinio bandinių ($20 \times 20 \times 60$ mm matmenų prizmių) gamybai. Juose rišamoji medžiaga buvo maišoma su per 2 mm skersmens akučių sietą prasijotu

smėliu santykiu 1:1 pagal masę. Nustatyta, kad po 3 parų hidratacijos šie bandiniai pasižymėjo didesniu gniuždomuoju stipriu (3.10 lentelė) negu bandiniai, kuriems ruošti naudotas iš kvarcinio smėlio ir degtos klinties susintetintas produktas (3.8 lentelė), o po 28 parų ši vertė buvo 2,08 MPa mažesnė.

3.10 lentelė. Rišamosios medžiagos iš degto opokos ir kreidos mergelio skiedinio bandinių gniuždomasis ir lenkiamasis stipris

Kietinimo trukmė, paros	Rišamosios medžiagos bandinių gniuždomasis stipris, MPa	Rišamosios medžiagos bandinių lenkiamasis stipris, MPa
3	15,47	4,81
7	16,84	5,95
28	20,45	5,22

Apibendrinant gautus rezultatus, galima teigti, kad silikatinę rišamąją medžiagą galima gaminti naudojant opoką ir kreidos mergelį. Tam būtina šiuos du komponentus sumaišyti ir išdegti 825 °C temperatūroje 2 val. Paruoštas mišinys turi būti hidrotermiškai apdorojamas 200 °C temperatūroje 4 val. suspensiją (V/K = 10) maišant (50 aps./min.), sintezės produktas išdžiovinamas, maišomas su kvarciniu smėliu, o gautas mišinys malamas 5 min. 950 aps./min. dažniu ir paskui degamas 450 °C temperatūroje 30 min. Taip paruoštai medžiagai būdingos penkios hidratacijos stadijos. Rišamosios medžiagos skiedinio su smėliu (1:1 pagal masę) gniuždomasis stipris nuo 15,47 MPa po 3 parų padidėja iki 20,45 MPa po 28 parų kietinimo.

3.6. Rišamosios medžiagos iš klinties ir kvarcinio smėlio gamybos operacijų seka

Hidroterminės α -C₂SH sintezės iš klinties ir kvarcinio smėlio bei rišamosios medžiagos gamybos naudojant susintetintą produktą parametrai parinkti pagal darbe nustatytas optimalias sąlygas. Hidroterminė sintezė atlikta 200 °C temperatūroje 8 val. suspensiją, kuriai ruošti naudotas NaOH tirpalas (Na₂O kiekis – 5 % nuo sausųjų medžiagų), maišant 50 aps./min. dažniu. Gautas sintezės produktas džiovintas 100±1 °C temperatūroje 12 val. Gaminant rišamąją medžiagą sintezės produktas buvo sumaišytas su kvarciniu smėliu, maltas 950 aps./min. dažniu 5 min. ir termiškai apdorotas 450 °C temperatūroje 30 min.

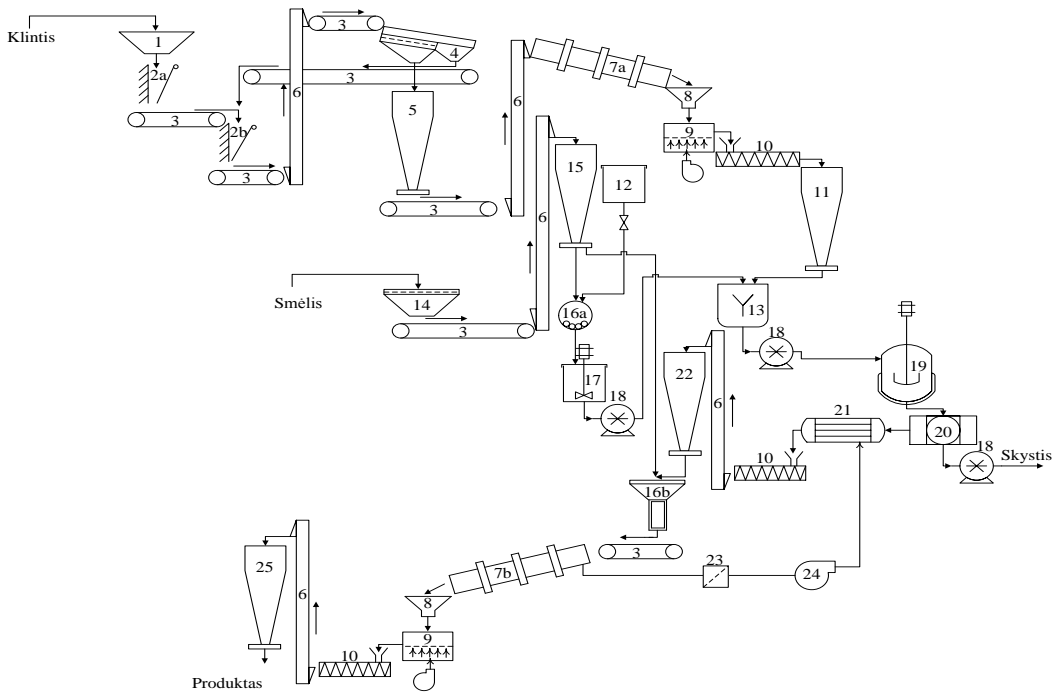
Rišamosios medžiagos gamybą sudaro šie etapai: pradinių žaliavų paruošimas ir sandėliavimas, klinties degimas sukamojoje krosnyje, smėlio malimas rutuliniame malūne šlapiai su NaOH tirpalu, žaliavų homogenizavimas, hidroterminė sintezė ir jos produkto malimas su kvarciniu smėliu ir degimas. Visos stadijos sudaro periodinio veikimo technologinį procesą. Rekomenduojama tokios rišamosios medžiagos gamybos linijos schema pateikta 3.73 pav.

Klintis, atvežta iš karjero savivarčiais, patenka į priėmimo bunkerį (1), iš jo – į pirminio trupinimo žiauninį trupintuvą (2a), kuriame sutrupinama iki <300 mm dalelių. Toliau klintis juostiniu transporteriu (3) tiekama į antrinio trupinimo

žiauninį trupintuvą (2b), kur dalelės dar labiau susmulkinamos. Susmulkinta klintis elevatoriumi (6) pakeliama ant vibracinio sieto (4), kuriame atskirtos <20 mm dalelės tiekiamos į klinties sandėliavimo silosą (5), o didesnės gražinamos atgal į trupintuvą. Iš siloso svoriniais dozatoriais klintis dozuojaama ant transporterio ir elevatoriumi tiekama į sukamąją krosnį (7a). Krosnyje klintis degama 1000 °C temperatūroje 2 valandas. Termiškai apdorota žaliava nukreipimo bunkeriu (8) tiekama ant ardyninio aušintuvo (9), o iš jo – sraigtinu dozatoriumi (10) į degtos klinties sandėliavimo silosą (11). Iš jo svoriniu dozatoriumi degta klintis dozuojaama į maišyklę (13).

Iš karjero atvežtas smėlis patenka ant ardyninio sijotuvo (14). Iš jo žaliava juostiniu transporteriu ir elevatoriumi tiekama į sandėliavimo silosą (15). Smėlis dozuojaamas svoriniu dozatoriumi į rutulinį malūną (16a), į kurį iš talpyklos (12) taip pat tiekiamas NaOH tirpalas. Smėlis šlapiai malamas rutuliniame malūne NaOH tirpale iki 280–300 m²/kg savitojo paviršiaus. Rekomenduojama malti smėlį kartu su NaOH, nes tokiu atveju ęsdinamas smėlio paviršius, todėl malimo trukmė turėtų sutrumpėti, be to, sąveikos metu aktyvinamas dalelių paviršius ir smėlis turėtų aktyviau reaguoti hidrotterminės sintezės metu. Tačiau rekomenduotina vidinį malūno paviršių dengti nekoroduojančia iškloja, o malimo kūnais naudoti porcelianinius rutulius. Iš malūno smėlio ir NaOH tirpalo suspensija tiekama į saugojimo baseiną su maišykle (17), o iš jos siurbliu (18) dozuojaama į maišyklę (13).

Maišyklėje degtos klinties ir kvarcinio smėlio mišinys (C/S) = 2 su NaOH tirpalu homogenizuojamas ir siurbliu tiekiami į autoklavą (19), kuriame hidrottermiškai apdorojamas 200 °C temperatūroje 8 val. suspensiją maišant 50 aps./min. dažniu. Po sintezės drėgnas produktas tiekiamas į būgninį vakuuminį filtrą (20), kuriame pašalinamas NaOH tirpalas, o iš jo – į būgninę džiovyklą (21), kurioje džiovinamas 100 °C temperatūroje. Į džiovyklą ventiliatoriumi (24) tiekiamas dujų valymo įrengimuose (23) išvalytas karštas rišamosios medžiagos degimo sukamojoje krosnyje (7b) naudotas oras. Iš džiovyklos sintezės produktas sraigtinu transporteriu (10) ir elevatoriumi (6) transportuojamas į saugojimo silosą (22). Iš siloso svoriniu dozatoriumi produktas dozuojaamas į greitaveikį vertikalus malūną (16b) kartu su kvarciniu smėliu (1:1 pagal masę). Toks malūnas parinktas dėl to, kad jo konstrukcija ir veikimo principai yra panašūs į darbe naudoto laboratorinio vibracinio diskinio. Sintezės produktas, sumaltas su kvarciniu smėliu juostiniu transporteriu (3), tiekiamas į sukamąją krosnį (7b), kur degamas 450 °C temperatūroje 30 min. Termiškai apdorota rišamoji medžiaga per nukreipimo bunkerį tiekama ant ardyninio aušintuvo (9), o iš jo sraigtinu transporteriu (10) ir elevatoriumi (6) į produkto saugojimo silosą (25).



3.73 pav. Rišamosios medžiagos gamybos iš klinties ir kvarcinio smėlio linijos schema: 1 – klinties priėmimo bunkeris; 2a ir 2b – pirminio ir antrinio trupinimo žiauniniai trupintuvai; 3 – juostiniai transporteriai; 4 – vibracinis sijotuvus; 5 – klinties sandėliavimo silosas; 6 – elevatoriai; 7a ir 7b – sukamosios krosnys; 8 – nukreipimo bunkeris; 9 – ardyniniai aušintuvai; 10 – sraigtiniai transporteriai; 11 – degtos klinties silosas; 12 – NaOH tirpalo talpykla; 13 – maišytuvas; 14 – ardyninis sijotuvus; 15 – smėlio silosas; 16a ir 16b – rutulinis ir greitaveikis vertikalus malūnai; 17 – malto smėlio suspensijos NaOH tirpale saugojimo baseinas su maišykle; 18 – siurbiai; 19 – autoklavas su maišykle; 20 – būgninis vakuumfiltras; 21 – būgninė džiovykla; 22 – sauso sintezės produkto silosas; 23 – dujų valymo sistema; 24 – ventiliatorius; 25 – rišamosios medžiagos silosas

IŠVADOS

1. Nustatyta, kad reagentinių CaO ir $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ mišinyje, kurio molinis santykis $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 2$, suspensijos nemaišant $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ 175 °C temperatūroje pradeda susidaryti tik po 16 val. hidroterminės sintezės. Suspensiją maišant ir/arba temperatūrą padidinus iki 200 °C, šio junginio susidarymo pradžia sutrumpėja iki 2 val. Šioje temperatūroje $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ pradeda persikristalinti į hilebranditą po 16 val., kai 175 °C temperatūroje – po 48 val. Rekomenduojama $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ sintetinti 12 val. suspensiją maišant 200 °C temperatūroje, nes junginys gaunamas su minimaliu priemaišų kiekiu.

2. Nustatyta, kad iš gamtinių uolienu – klinties, kreidos mergelio, karbonatinės opokos ir kvarcinio smėlio, $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ hidroterminė sintezė 200 °C temperatūroje yra trumpesnė nei iš reagentų. Opokos ir kreidos mergelio mišinį išdegus 825 °C temperatūroje, iš jo $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ su minimaliu priemaišų kiekiu susidaro jau per 4 val. 1000 °C temperatūroje degtos klinties ir kvarcinio smėlio mišinyje šis junginys vyrauja po 8 val. sintezės, tik reikia pridėti 5 % NaOH hidroterminėms reakcijoms paspartinti.

3. Tribocheminės aktyvacijos metu kinta ne tik $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ sintezės produkto ir kvarcinio smėlio mišinio dispersiškumas, bet ir mineralinė sudėtis. Smulkinant diskiniame vibraciniame malūne, suardomas portlanditas, iš dalies amorfizuojamas kvarcas, taip pat įvyksta dalinis $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ suardymas. Procesui pritaikius pseudoantrojo laipsnio kinetinį modelį, apskaičiuota šio junginio destrukcijos greičio konstanta ir nustatyta, kad per 5 min. suardoma 34,30 %, o per 20 min. – 48,72 % $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$. Ardant susidarę junginiai reaguoja su kvarciniu smėliu, dėl ko formuojasi C-S-H tipo kalcio hidrosilikatai.

4. Nustatyta, kad 5 min. tribochemiškai aktyvinto produkto chemines reakcijas su vandeniu galima suintensyvinti, jį papildomai 30 min. termiškai apdorojus 450 °C temperatūroje. Tokiu būdu iš $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ – kvarcinio smėlio mišinio (optimalus santykis – 1:1) gauta hidraulinė rišamoji medžiaga aktyviai reaguoja su vandeniu, nes pagrindinės hidratacijos reakcijos šilumos srauto vertė yra ~0,003 W/g. Po tribocheminio ir terminio apdoravimo rišamojoje medžiagoje gerokai sumažėja $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$, o susidaro delaitas ir/arba $x\text{-C}_2\text{S}$.

5. Visų naudotų pradinių žaliavų atveju, rišamosios medžiagos hidratacijos metu drėkinimo periodu išsiskiria tuo daugiau šilumos, kuo daugiau pradiniam mišinyje yra $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$. Indukcinis periodas yra trumpas, tik 45–48 min. Pagreitėjimo periodo trukmė – 4–4,5 val., jo metu išsiskiria maksimalus šilumos srautas, o reakcijos intensyvumas tiesiogiai proporcingas $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ kiekiui. Lėtėjimo periodo trukmė – 10–14 val. Suminė per 36 val. išsiskyrusio šilumos kiekio vertė viršija 100 J/g. Pradinio drėkinimo metu susidariusių portlandito ir kalcio karbonato kiekis, ilginant hidratacijos trukmę, mažėja, o amorfinių kalcio hidrosilikatų, atvirkščiai – didėja.

6. Rišamosios medžiagos tešlos normalios konsistencijos vertė $V/C = 0,30\text{--}0,36$. Tešla greitai rišasi (pradžią – apie 14 min., o pabaigą – apie 30 min.).

Nustatyta, kad per pirmąsias 3 kietėjimo paras bandiniai įgyja gana didelį stiprumą (~10 MPa), kuris, hidratacijos trukmę ilginant, nuosekliai, bet lėtai didėja. Iš rišamosios medžiagos, ją santykiu 1:1 sumaišius su smėliu ar kitu užpildu, galima gaminti skiedinius, kurių gniuždomasis stipris viršija 20 MPa. Šios vertės atitinka standartų reikalavimus, keliamus belitiniams ar specialiems žematemperatūriams cementams. Toks skiedinys sudarytas iš 25 % susintetintų kalcio hidrosilikatų (daugiausia α -C₂SH), 25 % kartu su jais sumalto kvarcinio smėlio ir 50 % užpildo.

LITERATŪROS SARAŠAS

- 1.** An improvement in the modes of producing an artificial stone. Inventor: Joseph ASPDIN. English patent BP 5022. 1824-10-21. British Patent Office [žiūrėta 2015-02-24]. Prieiga per internetą: http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Joseph_Aspdin_BP_5022_1.jpg
- 2.** U.S. DEPARTMENT OF INTERIOR. *U.S. Geological Survey 2014* [Interaktyvus]. 2015. [Žiūrėta 2015-01-29]. Prieiga per internetą: <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/mcs/2015/mc2015.pdf>.
- 3.** MADLOOL N. A., R. SAIDUR, M. S.HOSSAIN, N. A. RAHIM. A critical review on energy use and savings in the cement industries. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* [interaktyvus]. Oxford: Elsevier Science, 2011, vol. 15, 2042–2060 [Žiūrėta 2015-01-29]. ISSN: 1364-0321. Prieiga per Science Direct.
- 4.** ODA, J., et al. International comparisons of energy efficiency in power, steel, and cement industries. *Energy Policy* [interaktyvus]. Oxford: Elsevier Science, 2012, vol. 44, 118–129 [Žiūrėta 2015-01-29]. ISSN: 0301-4215. Prieiga per Science Direct.
- 5.** MADLOOL N. A., R. SAIDUR, N. A. RAHIM, M. KAMALISARVESTANI. An overview of energy savings measures for cement industries. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* [interaktyvus]. Oxford: Elsevier Science, 2013, vol. 19, 18–29 [Žiūrėta 2015-01-29]. ISSN: 1364-0321. Prieiga per Science Direct.
- 6.** AHAMED J. U., et al. Assessment of energy and exergy efficiencies of a grate clinker cooling system through the optimization of its operational parameters. *Energy* [interaktyvus]. Oxford: Elsevier Science, 2012, vol. 46, 664–674 [Žiūrėta 2015-01-29]. ISSN: 0360-5442. Prieiga per Science Direct.
- 7.** BENHELAL E., G. ZAHEDI, E. SHAMSAEI, A. BAHADORI. Global strategies and potentials to curb CO₂ emissions in cement industry. *Journal of Cleaner Production* [interaktyvus]. Oxford: Elsevier Science, 2013, vol. 51, 142–161 [Žiūrėta 2015-01-29]. ISSN: 0959-6526. Prieiga per Science Direct.
- 8.** ALI M. B., R. SAIDURA, M. S. HOSSAIN. A review on emission analysis in cement industries. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* [interaktyvus]. Oxford: Elsevier Science, 2011, vol. 15, 2252–2261 [Žiūrėta 2015-01-29]. ISSN: 1364-0321. Prieiga per Science Direct.
- 9.** KABIR G., A. I. ABUBAKAR, U. A. EL-NAFATY. Energy audit and conservation opportunities for pyroprocessing unit of a typical dry process cement plant. *Energy* [interaktyvus]. Oxford: Elsevier Science, 2010, vol. 35, 1237–1243 [Žiūrėta 2015-01-30]. ISSN: 0360-5442. Prieiga per Science Direct.
- 10.** FRY, M. Cement, carbon dioxide, and the ‘necessity’ narrative: A case study of Mexico. *Geoforum* [interaktyvus]. Oxford: Elsevier Science, 2013, vol. 49, 127–138 [Žiūrėta 2015-01-30]. ISSN: 0016-7185. Prieiga per Science Direct.
- 11.** MONTEIRO J. M. P., et al. Incorporating carbon sequestration materials in civil infrastructure: A micro and nano-structural analysis. *Cement and Concrete Composites* [interaktyvus]. Oxford: Elsevier Science, 2013, vol. 40, 14–20 [Žiūrėta 2015-01-30]. ISSN: 0958-9465. Prieiga per Science Direct.
- 12.** DEMIRBAS, F. Biofuels from algae for sustainable development. *Applied Energy* [interaktyvus]. Oxford: Elsevier Science, 2011, vol. 88, 3473–3480 [Žiūrėta 2015-01-30]. ISSN: 0306-2619. Prieiga per Science Direct.

- 13.** USÓN A. A., A. M. LÓPEZ-SABIRÓN, G. FERREIRA, E. L. SASTRESA. Uses of alternative fuels and raw materials in the cement industry as sustainable waste management options. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* [interaktyvus]. Oxford: Elsevier Science, 2013, vol. 23, 242–260 [Žiūrėta 2015-01-30]. ISSN: 1364-0321. Prieiga per Science Direct.
- 14.** MARTÍNEZ J. D., et al. Waste tyre pyrolysis – A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* [interaktyvus]. Oxford: Elsevier Science, 2013, vol. 23, 179–213 [Žiūrėta 2015-01-30]. ISSN: 1364-0321. Prieiga per Science Direct.
- 15.** PIPILIKAKI P., M. KATSIOTI, D. PAPAGEORGIOU, D. FRAGOULIS, E. CHANIOTAKIS. Use of tire derived fuel in clinker burning. *Cement and Concrete Composites* [interaktyvus]. Oxford: Elsevier Science, 2005, vol. 27, 843–847 [Žiūrėta 2015-01-30]. ISSN: 0958-9465. Prieiga per Science Direct.
- 16.** W. K. H. ARIYARATNE, A. MALAGALAGE, M. C. MELAAEN, L. A. TOKHEIM. CFD modelling of meat and bone meal combustion in a cementrotary kiln – Investigation of fuel particle size and fuel feeding position impacts. *Chemical Engineering Science* [interaktyvus]. Oxford: Elsevier Science, 2015, vol. 123, 596–608 [Žiūrėta 2015-01-30]. ISSN: 0009-2509. Prieiga per Science Direct.
- 17.** CASCAROSA E., L. GASCO, G. GARCÍA, G. GEA, J. ARAUZO. Meat and bone meal and coal co-gasification: Environmental advantages. *Resources, Conservation and Recycling* [interaktyvus]. Oxford: Elsevier Science, 2012, vol. 59, 32–37 [Žiūrėta 2015-01-30]. ISSN: 0921-3449. Prieiga per Science Direct.
- 18.** GULYURTLU I., D. BOAVIDA, P. ABELHA, M. H. LOPES, I. CABRITA. Co-combustion of coal and meat and bone meal. *Fuel* [interaktyvus]. Oxford: Elsevier Science, 2005, vol. 84, 2137–2148 [Žiūrėta 2015-01-30]. ISSN: 0016-2361. Prieiga per Science Direct.
- 19.** CYR M., C. LUDMANN. Low risk meat and bone meal (MBM) bottom ash in mortars as sand replacement. *Cement and Concrete Research* [interaktyvus]. Oxford: Elsevier Science, 2006, vol. 36, 469–480 [Žiūrėta 2015-01-30]. ISSN: 0008-8846. Prieiga per Science Direct.
- 20.** NIPATTUMMAKUL N., I. I. AHMED, S. KERDSUWAN, A. K. GUPTA. Hydrogen and syngas production from sewage sludge via steam gasification. *International Journal of Hydrogen Energy* [interaktyvus]. Oxford: Elsevier Science, 2010, vol. 35, 11738–11745 [Žiūrėta 2015-01-30]. ISSN: 0360-3199. Prieiga per Science Direct.
- 21.** CHAKRITTHAKUL S., V. I. KUPRIANOV. Co-firing of eucalyptus bark and rubberwood sawdust in a swirling fluidized-bed combustor using an axial flow swirler. *Bioresource Technology* [interaktyvus]. Oxford: Elsevier Science, 2011, vol. 102, 8268–8278 [Žiūrėta 2015-01-30]. ISSN: 0960-8524. Prieiga per Science Direct.
- 22.** NORDGREN D., H. HEDMAN, N. PADBAN, D. BOSTRÖM, M. ÖHMAN. Ash transformations in pulverised fuel co-combustion of straw and woody biomass. *Fuel Processing Technology* [interaktyvus]. Oxford: Elsevier Science, 2013, vol. 105, 52–58 [Žiūrėta 2015-01-30]. ISSN: 0378-3820. Prieiga per Science Direct.
- 23.** DE QUEIROZ LAMAS W., J. C. F. PALAU, J. R. DE CAMARGO. Waste materials co-processing in cement industry: Ecological efficiency of waste reuse. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* [interaktyvus]. Oxford: Elsevier Science, 2013, vol. 19, 200–207 [Žiūrėta 2015-01-29]. ISSN: 1364-0321. Prieiga per Science Direct.

- 24.** COUTO N., et al. Numerical and experimental analysis of municipal solid wastes gasification process. *Applied Thermal Engineering* [interaktyvus]. Oxford: Elsevier Science, 2015, vol. 78, 185–195 [Žiūrėta 2015-01-29]. ISSN: 1359-4311. Prieiga per Science Direct.
- 25.** MÜLLER U., K. RÜBNER. The microstructure of concrete made with municipal waste incinerator bottom ash as an aggregate component. *Cement and Concrete Research* [interaktyvus]. Oxford: Elsevier Science, 2006, vol. 36, 1434–1443 [Žiūrėta 2015-01-30]. ISSN: 0008-8846. Prieiga per Science Direct.
- 26.** BENSTED, John, Paul BARNES. *Structure and Performance of Cements*. 2nd edition. New York, USA: Taylor & Francis, 2002.
- 27.** HEWLET, Peter C. *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*. 4th edition. Massachusetts, USA: Butterworth – Heinemann, 2004.
- 28.** SCRÍVENER, K. L. Historical and present day applications of calcium aluminate cements. In *Proceedings of the International Conference on Calcium Aluminate Cements (CAC), July 16 – 19, 2001, Edinburgh, Scotland*. IOM Communications Ltd, 2001. pp. 3 – 23.
- 29.** ANTONOVIČ V., J. KERIENĖ, R. BORIS, M. ALEKNEVIČIUS. The Effect of Temperature on the Formation of the Hydrated Calcium Aluminate Cement Structure. *Procedia Engineering* [interaktyvus]. Oxford: Elsevier Science, 2013, vol. 57, 99–106 [Žiūrėta 2015-01-29]. ISSN: 1877-7058. Prieiga per Science Direct.
- 30.** *Calcium aluminate cements in construction: a re-assessment*: Concrete Society Technical Report 46. Blackwater, UK: Concrete Society, 1997.
- 31.** PÖLLMANN H., WENDA R., FYLAK M., GÖSKE J. Cryo–SEM–FEG investigations on calcium aluminate cements. Calcium Aluminate Cements: In *Proceedings of the Centenary Conference, June 30 – July 2, 2008, Avignon, France*. IHS BRE Press, 2008. pp. 123–137.
- 32.** IDEKER, H. J. *Early – age behaviour of calcium aluminate cement systems: Ph.D. Thesis*. 2008a. [Žiūrėta 2015-02-02]. Prieiga per internetą:
<https://www.lib.utexas.edu/etd/d/2008/idekerd53961/idekerd53961.pdf>.
- 33.** IDEKER H. J., FOLLIARD K. J., THOMAS M. D. A.. Early-age properties of calcium aluminate cement concrete with rigid cracking and shrinkage frames: isothermal testing. Calcium Aluminate Cements: In *Proceedings of the Centenary Conference, June 30 – July 2, 2008, Avignon, France*. IHS BRE Press, 2008b. pp. 141–157.
- 34.** LAMBERET S., GUINOT D., LEMPEREUR E., TALLEY J., ALT C. Field investigations of high performance calcium aluminate mortar for wastewater applications. Calcium Aluminate Cements: In *Proceedings of the Centenary Conference, June 30 – July 2, 2008, Avignon, France*. IHS BRE Press, 2008. pp. 269–278.
- 35.** ALEXANDER M. G., GOYNS A. M., FOURIE C. W.. Experiences with a full – scale experimental sewer made with CAC and other cementitious binders in Virginia, South Africa. Calcium Aluminate Cements: In *Proceedings of the Centenary Conference, June 30 – July 2, 2008, Avignon, France*. IHS BRE Press, 2008. pp. 279–291.
- 36.** KIGHELMAN J., SCRIVENER K. L., ZUBRIGGEN R. Kinetics of two types of flooring mortar: PC dominated vs. CAC dominated. Calcium Aluminate Cements: In *Proceedings of the Centenary Conference, June 30– July 2, 2008, Avignon, France*. IHS BRE Press, 2008. pp.567–572.

- 37.** GOSSELIN C. *Microstructural development of calcium aluminate cement based systems with and without supplementary cementitious materials: Ph.D. Thesis.* 2009. [Žiūrėta 2015-02-02]. Prieiga per internetą: <http://infoscience.epfl.ch/record/138479/files/EPFLTH4443.pdf>
- 38.** SHI C, A. FERNÁNDEZ – JIMÉNEZ, A. PALOMO. New cements for the 21st century: The pursuit of an alternative to Portland cement. *Cement and Concrete Research* [interaktyvus]. Oxford: Elsevier Science, 2011, vol. 41, 750–763 [Žiūrėta 2015-01-29]. ISSN: 0008-8846. Prieiga per Science Direct.
- 39.** SHI C., F. HE, A. FERNÁNDEZ–JIMÉNEZ, V. P. KRIVENKO, A . PALOMO. Classification and characteristics of alkali–activated cements. *Journal of the Chinese Ceramic Society.* 2012, 40(1), 69–75. ISSN: 0454-5648.
- 40.** XU H., J. L. PROVIS, J. S. J. VAN DEVENTER, V. P. KRIVENKO. Characterization of aged slag concretes. *ACI Materials Journal.* 2008, 105(2), 131 – 139. ISSN: 0889-325X.
- 41.** PALACIOS M, F. PUERTAS. Effect of shrinkage – reducing admixtures on the properties of alkali–activated slag mortars and pastes. *Cement and Concrete Research* [interaktyvus]. Oxford: Elsevier Science, 2007, vol. 37, 691–702 [Žiūrėta 2015-01-29]. ISSN: 0008-8846. Prieiga per Science Direct.
- 42.** PUERTAS, F., et al. A model for the C–A–S–H gel formed in alkali-activated slag cements. *Journal of the European Ceramic Society* [interaktyvus]. Oxford: Elsevier Science, 2011, vol. 31, 2043–2056 [Žiūrėta 2015-01-29]. ISSN: 0955-2219. Prieiga per Science Direct.
- 43.** GLUKHOVSKY V. D. *Soil silicate articles and structures.* Kiev, Ukraine: Ed. Budivelnik Publisher, 1967).
- 44.** KRIVENKO P. V. Alkaline cements: terminology, classification, aspects of durability. In *Proceedings of the 10th International Congress on the Chemistry of Cements*, June 2 – 6, 1997, Goeteborg, Sweden. Cornell University, 1997. pp. 4iv046–4iv050.
- 45.** DAVITOVITS J. *Geopolymer Chemistry and Applications.* 2008. [Žiūrėta 2015-01-29]. Prieiga per internetą: http://www.geopolymer.org/fichiers_pdf/geopolymer-book-chapter1.pdf
- 46.** KULASURIYA C., V. VIMONSATIT, W. P. S. DIAS, P. DE SILVA. Design and development of Alkali Pozzolan Cement (APC). *Construction and Building Materials* [interaktyvus]. Oxford: Elsevier Science, 2014, vol. 68, 426–433 [Žiūrėta 2015-01-29]. ISSN: 0950-0618. Prieiga per Science Direct.
- 47.** ARBI K., A. PALOMO, A. FERNÁNDEZ – JIMÉNEZ. Alkali-activated blends of calcium aluminate cement and slag/diatomite. *Ceramics International* [interaktyvus]. Oxford: Elsevier Science, 2013, vol. 39, 9237–9245 [Žiūrėta 2015-01-29]. ISSN: 0272-8842. Prieiga per Science Direct.
- 48.** PALOMO A., M. W. GRUTZECK, M. T. BLANCO. Alkali-activated fly ashes A cement for the future. *Cement and Concrete Research* [interaktyvus]. Oxford: Elsevier Science, 1999, vol. 29, 1323–1329 [Žiūrėta 2015-01-29]. ISSN: 0008-8846. Prieiga per Science Direct.
- 49.** FERNÁNDEZ – JIMÉNEZ A., et al. Alkaline activation of blends of metakaolin and calcium aluminate Part I: Strength and microstructural development. *Journal of the American Ceramic Society.* 2007, 91(4), 1231–11236. ISSN: 1551-2916.

- 50.** PALOMO A., F. P. GLASSER. Chemically bonded cementitious materials based on metakaolin. *British Ceramic Transactions and Journal*, 1992, 91(4), 107–112. ISSN: 0266-7606.
- 51.** WENG L., K. SAGOE-CRENTSIL, T. BROWN, S. SONG. Effects of aluminates on the formation of geopolymers. *Material Science and Engineering* [interaktyvus]. Oxford: Elsevier Science, 2005, vol. 117 (2), 163–168 [Žiūrėta 2015-01-29]. ISSN: 0921-5107. Prieiga per Science Direct.
- 52.** KURDOWSKI W. Preface. In *Cement and Concrete Chemistry*. Dordrecht: Springer Science + Business Media, 2014.
- 53.** NOVAK D., R. NOVAK. Practical experience with a new type of supersulphated cement. *Cement International*. 2004, 4(6), 116–125. ISSN: 1610-6199.
- 54.** SINGH M., M. GARG. Calcium sulphate hemihydrate activated low heat sulphate resistant cement. *Construction and Building Materials* [interaktyvus]. Oxford: Elsevier Science, 2002, vol. 16(3), 181–186 [Žiūrėta 2015-01-29]. ISSN: 0950-0618. Prieiga per Science Direct.
- 55.** DUTTA D. K., P. C. BORTHAKURM. Activation of low lime high alumina granulated blast furnace slag by anhydrite. *Cement and Concrete Research* [interaktyvus]. Oxford: Elsevier Science, 1990, vol. 20 (5), 711–722 [Žiūrėta 2012-07-12]. ISSN: 0008-8846. Prieiga per Science Direct.
- 56.** MATSCHEI T., F. BELLMAN, J. STARK. Hydration behaviour of sulphate-activated slag cements. *Advances in Cement Research*. 2005, 18(5), 167–178. ISSN: 0951-7197.
- 57.** GRUSKOVJNJAK, A., et al. Hydration mechanisms of super sulphated slag cements. *Cement and Concrete Research* [interaktyvus]. Oxford: Elsevier Science, 2008, vol. 38, 983–992 [Žiūrėta 2015-01-29]. ISSN: 0008-8846. Prieiga per Science Direct.
- 58.** BS EN 15743: 2010. *Supersulphated cement – composition, specification and conformity criteria*. European Committee for Standardization (CEN). Brussels, Belgium 2010.
- 59.** LIU S., L. WANG, Y. GAO, B. YU, W. TANG Influence of fineness on hydration kinetics of supersulfated cement. *Thermochimica Acta* [interaktyvus]. Oxford: Elsevier Science, 2015, vol. 605, 37–42 [Žiūrėta 2012-03-03]. ISSN: 0040-6031. Prieiga per Science Direct.
- 60.** ERDEM E., H. ÖLME. The mechanical properties of supersulphated cement containing phosphogypsum. *Cement and Concrete Research* [interaktyvus]. Oxford: Elsevier Science, 1993, vol. 23(1), 115–121 [Žiūrėta 2011-11-08]. ISSN: 0008-8846. Prieiga per Science Direct.
- 61.** POPESCU, C. D., M. MUNTEAN, J. H. SHARP. Industrial trial production of low energy belite cement. *Cement and Concrete Composites* [interaktyvus]. Oxford: Elsevier Science, 2003, vol. 25, 689–693 [Žiūrėta 2015-01-30]. ISSN: 0958-9465. Prieiga per Science Direct.
- 62.** BARIN, Ihsan, Ottmar KNACKE, Oswald KUBASCHEWSKI. *Thermochemical properties of inorganic substances: supplement*. University of California: Springer-Verlag, 1977.
- 63.** CUBEROS, A. M. J., et al. Phase development in conventional and active belite cement pastes by Rietveld analysis and chemical constraints. *Cement and Concrete Research*

[interaktyvus]. Oxford: Elsevier Science, 2009, vol. 39, 833–842 [Žiūrėta 2015-01-30]. ISSN: 0008-8846. Prieiga per Science Direct.

64. IACOBESCU, R. I., Y. PONTIKES, D. KOUMPOURI, G. N. ANGELOPOULOS. Synthesis, characterization and properties of calcium ferroaluminate belite cements produced with electric arc furnace steel slag as raw material. *Cement and Concrete Composites* [interaktyvus]. Oxford: Elsevier Science, 2013, vol. 44, 1–8 [Žiūrėta 2015-01-30]. ISSN: 0958-9465. Prieiga per Science Direct.

65. CUESTA, A., E. R. LOSILLA, M. A. G. ARANDA, J. SANZ, A. G. DE LA TORRE. Reactive belite stabilization mechanisms by boron-bearing dopants. *Cement and Concrete Research* [interaktyvus]. Oxford: Elsevier Science, 2012, vol. 42, 598–606 [Žiūrėta 2015-01-30]. ISSN: 0008-8846. Prieiga per Science Direct.

66. LI, X., W. XU, S. WANG, M. TANG, X. SHEN. Effect of SO₃ and MgO on Portland cement clinker: Formation of clinker phases and alite polymorphism. *Construction and Building Materials* [interaktyvus]. Oxford: Elsevier Science, 2014, vol. 58, 182–192 [Žiūrėta 2015-01-30]. ISSN: 0950-0618. Prieiga per Science Direct.

67. GARTNER, E. Industrially interesting approaches to “low-CO₂” cements. *Cement and Concrete Research* [interaktyvus]. Oxford: Elsevier Science, 2004, vol. 34, 1489–1498 [Žiūrėta 2015-01-30]. ISSN: 0008-8846. Prieiga per Science Direct.

68. TADDEI, P., et al. Effect of the fluoride content on the bioactivity of calcium silicate–based endodontic cements. *Ceramics International* [interaktyvus]. Oxford: Elsevier Science, 2014, vol. 40, 4095–4107 [Žiūrėta 2015-03-03]. ISSN: 0272-8842. Prieiga per Science Direct.

69. GOU, Z., J. CHANG, W. ZHAI. Preparation and characterization of novel bioactive dicalcium silicate ceramics. *Journal of the European Ceramic Society* [interaktyvus]. Oxford: Elsevier Science, 2005, vol. 25, 1507–1514 [Žiūrėta 2015-03-03]. ISSN: 0955-2219. Prieiga per Science Direct.

70. GUERRERO, A., S. GOÑI, V. R. ALLEGRO. Resistance of class C fly ash belite cement to simulated sodium sulphate radioactive liquid waste attack. *Journal of Hazardous Materials* [interaktyvus]. Oxford: Elsevier Science, 2009, vol. 161, 1250–1254 [Žiūrėta 2015-03-03]. ISSN: 0304-3894. Prieiga per Science Direct.

71. GOÑI, S., A. GUERRERO, M. P. LORENZO. Efficiency of fly ash belite cement and zeolite matrices for immobilizing cesium. *Journal of Hazardous Materials* [interaktyvus]. Oxford: Elsevier Science, 2006, vol. B137, 1608–1617 [Žiūrėta 2015-03-03]. ISSN: 0304-3894. Prieiga per Science Direct.

72. WESSELSKY A., O. M. JENSEN. Synthesis of pure Portland cement phases. *Cement and Concrete Research* [interaktyvus]. Oxford: Elsevier Science, 2009, vol. 39, 973–980 [Žiūrėta 2015-01-30]. ISSN: 0008-8846. Prieiga per Science Direct.

73. KUROKAWA, D., H. YOSHIDA, K. FUKUDA. Crystallization of belite–melilite clinker minerals in the presence of liquid phase. *Cement and Concrete Research* [interaktyvus]. Oxford: Elsevier Science, 2014, vol. 60, 63–67 [Žiūrėta 2015-03-03]. ISSN: 0008-8846. Prieiga per Science Direct.

74. CHATTERJEE, A. K. High belite cements – present status and future technological options: Part I. *Cement and Concrete Research* [interaktyvus]. Oxford: Elsevier Science, 1996, vol. 26(8), 1213–1225 [Žiūrėta 2015-03-03]. ISSN: 0008-8846. Prieiga per Science Direct.

- 75.** CHEN Y. L., C. J. LIN, M. S. KO, Y. C. LAI, J. E. CHANG. Characterization of mortars from belite-rich clinkers produced from inorganic wastes. *Cement and Concrete Composites* [interaktyvus]. Oxford: Elsevier Science, 2011, vol. 33, 261–266 [Žiūrėta 2015-01-30]. ISSN: 0958-9465. Prieiga per Science Direct.
- 76.** ROY D. M., S. O. OYEFESOBI. Preparation of very reactive Ca_2SiO_4 powder. *Journal of the American Ceramic Society*. 1977, 60(3–4), 178–180. ISSN: 1551-2916.
- 77.** CHRYSAFI R., T. PERRAKI, G. KAKALI. Sol–gel preparation of $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$. *Journal of the European Ceramic Society* [interaktyvus]. Oxford: Elsevier Science, 2007, vol. 27, 1707–1710 [Žiūrėta 2015-01-30]. ISSN: 0955-2219. Prieiga per Science Direct.
- 78.** GAJBHIYE, N. S., N. B. SINGH. Microwave assisted preparation of Fe^{3+} doped β -dicalcium silicate by sol–gel method. *Materials Research Bulletin* [interaktyvus]. Oxford: Elsevier Science, 2010, vol. 45, 933–938 [Žiūrėta 2015-03-04]. ISSN: 0025-5408. Prieiga per Science Direct.
- 79.** GEORGESCU M., J. TIPAN, A. BADANOIU, D. CRISAN, I. DRAGAN. Highly reactive dicalcium silicate synthesised by hydrothermal processing. *Cement and Concrete Composites* [interaktyvus]. Oxford: Elsevier Science, 2000, vol. 22, 315–319 [Žiūrėta 2015-01-30]. ISSN: 0958-9465. Prieiga per Science Direct.
- 80.** MAZOUZI W., L. KACIMI, M. CYR, P. CLASTRES. Properties of low temperature belite cements made from aluminosilicate wastes by hydrothermal method. *Cement and Concrete Composites* [interaktyvus]. Oxford: Elsevier Science, 2014, vol. 33, 170–177 [Žiūrėta 2015-01-30]. ISSN: 0958-9465. Prieiga per Science Direct.
- 81.** PIMRAKSA, K., S. HANJITSUWAN, P. CHINDAPRASIRT. Synthesis of belite cement from lignite fly ash. *Ceramics International* [interaktyvus]. Oxford: Elsevier Science, 2009, vol. 35, 2415–2425 [Žiūrėta 2015-01-30]. ISSN: 0272-8842. Prieiga per Science Direct.
- 82.** TENNIS, P. D., H. M. JENNINGS. A model for two types of calcium silicate hydrate in the microstructure of Portland cement pastes. *Cement and Concrete Research* [interaktyvus]. Oxford: Elsevier Science, 2000, vol. 30, 855–863 [Žiūrėta 2015-02-04]. ISSN: 0008-8846. Prieiga per Science Direct.
- 83.** NARAYANAN, N., K. RAMAMURTHY. Microstructural investigations on aerated concrete. *Cement and Concrete Research* [interaktyvus]. Oxford: Elsevier Science, 2000, vol. 30, 457–464 [Žiūrėta 2015-02-04]. ISSN: 0008-8846. Prieiga per Science Direct.
- 84.** ZHAO, Y., Y. ZHANG, T. CHEN, S. BAO. Preparation of high strength autoclaved bricks from hematite tailings. *Construction and Building Materials* [interaktyvus]. Oxford: Elsevier Science, 2012, vol. 28, 450–455 [Žiūrėta 2015-02-04]. ISSN: 0950-0618. Prieiga per Science Direct.
- 85.** BANKAUSKAITE, A., A. EISINAS, K. BALTAKYS, S. ZADAVICIUTE. A study on the intercalation of heavy metal ions in a wastewater by synthetic layered inorganic adsorbents. *Desalination and Water Treatment* [interaktyvus]. Taylor & Francis Online, 2014, 1–11 [Žiūrėta 2015-02-04]. Prieiga per doi: 10.1080/19443994.2014.951074.
- 86.** HE, Y. L., T. XIE. Advances of thermal conductivity models of nanoscale silica aerogel insulation material. *Applied Thermal Engineering* [interaktyvus]. Oxford: Elsevier Science, 2015, vol. 81, 28–50 [Žiūrėta 2015-03-06]. ISSN: 1359-4311. Prieiga per Science Direct.

- 87.** Marijonas MARTUSEVIČIUS, Rimvydas KAMINSKAS, Julius Arnoldas MITUZAS. *Rišamųjų medžiagų cheminė technologija: vadovėlis* [interaktyvus]. 2002. Prieiga per ebooks.ktu.lt:
<https://www.ebooks.ktu.lt/einfo/884/risamuju-medziagu-chemine-technologija/>
- 88.** MELLER N., K. KYRITSIS, C. HALL. The mineralogy of CaO–Al₂O₃–SiO₂–H₂O (CASH) hydroceramic system from 200 to 350 °C. *Cement and Concrete Research* [interaktyvus]. Oxford: Elsevier Science, 2009, vol. 39, 45–53 [Žiūrėta 2015-02-09]. ISSN: 0008-8846. Prieiga per Science Direct.
- 89.** ROY, D. M., R. I. HARKER. Phase equilibria in the system CaO–SiO₂–H₂O. In the *Proceedings of Fourth International Symposium on the Chemistry of Cement*, October 2–7, Washington, USA. U.S. Government Printing Office, 1962. pp. 196-201.
- 90.** TAYLOR, H. F. W. *Cement Chemistry*. 1st ed. San Diego, United States of America: Academic Press Inc., 1964.
- 91.** KRAUS, W., G. NOLZE. POWDER CELL – a program for the representation and manipulation of crystal structures and calculation of the resulting X-ray powder patterns. *Journal of Applied Crystallography*. 1996, 29(2), 301–303. ISSN 0021-8898.
- 92.** RICHARDSON, I. G. The calcium silicate hydrates. *Cement and Concrete Research* [interaktyvus]. Oxford: Elsevier Science, 2008, vol. 38, 137–158 [Žiūrėta 2015-02-04]. ISSN: 0008-8846. Prieiga per Science Direct.
- 93.** ZHOU C., B. DU, N. WANG, Z. CHEN. Preparation and strength property of autoclaved bricks from electrolytic manganese residue. *Journal of Cleaner Production* [interaktyvus]. Oxford: Elsevier Science, 2014, vol. 84, 707–714 [Žiūrėta 2015-02-03]. ISSN: 0959-6526. Prieiga per Science Direct.
- 94.** KRAKOWIAK K. J., et al. Nano–chemo–mechanical signature of conventional oil-well cement systems: Effects of elevated temperature and curing time. *Cement and Concrete Research* [interaktyvus]. Oxford: Elsevier Science, 2015, vol. 67, 103–121 [Žiūrėta 2015-02-04]. ISSN: 0008-8846. Prieiga per Science Direct.
- 95.** FROST R. L., M. MAHENDRAN, K. POOLOGANATHAN K, Y. XI. Raman spectroscopic study of the mineral xonotlite Ca₆Si₆O₁₇(OH)₂ – A component of plaster boards. *Materials Research Bulletin* [interaktyvus]. Oxford: Elsevier Science, 2012, vol. 47, 3644–3649 [Žiūrėta 2015-02-04]. ISSN: 0025-5408. Prieiga per Science Direct.
- 96.** MANDALIEV P., et al. Uptake of Eu(III) by 11 Å tobermorite and xonotlite: A TRLS and EXAFS study. *Geochimica et Cosmochimica Acta* [interaktyvus]. Oxford: Elsevier Science, 2011, vol. 75, 2017–2029 [Žiūrėta 2015-02-04]. ISSN: 0016-7037. Prieiga per Science Direct.
- 97.** MANDALIEV P., et al. Mechanisms of Nd(III) uptake by 11 Å tobermorite and xonotlite. *Applied Geochemistry* [interaktyvus]. Oxford: Elsevier Science, 2010, vol. 25, 763–777 [Žiūrėta 2015-02-04]. ISSN: 0883-2927. Prieiga per Science Direct.
- 98.** LI M., H. LIANG. Formation of micro–porous spherical particles of calcium silicate (xonotlite) in dynamic hydrothermal process. *China Particuology* [interaktyvus]. Oxford: Elsevier Science, 2014, vol. 2(3), 124–127 [Žiūrėta 2015-02-04]. ISSN: 1672-2515. Prieiga per Science Direct.
- 99.** CAO J., F. LIU, Q. LIN, Y. ZHANG. Hydrothermal synthesis of xonotlite from carbide slag. *Progress in Natural Science* [interaktyvus]. Oxford: Elsevier Science, 2008, vol. 18, 1147–1153 [Žiūrėta 2015-02-04]. ISSN: 1002-0071. Prieiga per Science Direct.

- 100.** WU J., Y. J. ZHU, G. F. CHENG, Y. H. HUANG. Microwave–assisted preparation of $\text{Ca}_6\text{Si}_6\text{O}_{17}(\text{OH})_2$ and $\beta\text{-CaSiO}_3$ nanobelts. *Materials Research Bulletin* [interaktyvus]. Oxford: Elsevier Science, 2010, vol. 45, 509–512 [Žiūrėta 2015-02-04]. ISSN: 0025-5408. Prieiga per Science Direct.
- 101.** RICHARDSON, I. G. Tobermorite/jennite– and tobermorite/calcium hydroxide–based models for the structure of C–S–H: applicability to hardened pastes of tricalcium silicate, β –dicalcium silicate, Portland cement, and blends of Portland cement with blast-furnace slag, metakaolin, or silica fume. *Cement and Concrete Research* [interaktyvus]. Oxford: Elsevier Science, 2004, vol. 34, 1733–1777 [Žiūrėta 2015-02-04]. ISSN: 0008-8846. Prieiga per Science Direct.
- 102.** DESCHNER F., B. LOTHENBACH, F. WINNEFELD, J. NEUBAUER. Effect of temperature on the hydration of Portland cement blended with siliceous fly ash. *Cement and Concrete Research* [interaktyvus]. Oxford: Elsevier Science, 2013, vol. 52, 169–181 [Žiūrėta 2015-02-04]. ISSN: 0008-8846. Prieiga per Science Direct.
- 103.** KUNCHARIYAKUN K., S. ASAVAPISIT, K. SOMBATSOMPOMP. Properties of autoclaved aerated concrete incorporating rice husk ash as partial replacement for fine aggregate. *Cement and Concrete Composites* [interaktyvus]. Oxford: Elsevier Science, 2015, vol. 55, 11–16 [Žiūrėta 2015-02-04]. ISSN: 0958-9465. Prieiga per Science Direct.
- 104.** MATSUI K., et al. In situ time-resolved X–ray diffraction of tobermorite formation in autoclaved aerated concrete: Influence of silica source reactivity and Al addition. *Cement and Concrete Research* [interaktyvus]. Oxford: Elsevier Science, 2011, vol. 41, 510–519 [Žiūrėta 2015-02-04]. ISSN: 0008-8846. Prieiga per Science Direct.
- 105.** COLEMAN N. J., D. S. BRASSINGTON, A. RAZA, P. MENDHAM. Sorption of Co^{2+} and Sr^{2+} by waste–derived 11 Å tobermorite. *Waste Management* [interaktyvus]. Oxford: Elsevier Science, 2006, vol. 26, 260–267 [Žiūrėta 2015-02-04]. ISSN: 0956-053X. Prieiga per Science Direct.
- 106.** COLEMAN, N. J. Interactions of Cd(II) with waste–derived 11 Å tobermorites. *Separation and Purification Technology* [interaktyvus]. Oxford: Elsevier Science, 2006, vol. 48, 62–70 [Žiūrėta 2015-02-04]. ISSN: 1383-5866. Prieiga per Science Direct.
- 107.** GRANGEON S., et al. On the nature of structural disorder in calcium silicate hydrates with a calcium/silicon ratio similar to tobermorite. *Cement and Concrete Research* [interaktyvus]. Oxford: Elsevier Science, 2013, vol. 52, 31–37 [Žiūrėta 2015-02-04]. ISSN: 0008-8846. Prieiga per Science Direct.
- 108.** YOUSSEF H., D. IBRAHIM, S. KOMARNENI, K. J. D. MACKENZIE. Synthesis of 11 Å Al–substituted tobermorite from trachyte rock by hydrothermal treatment. *Ceramics International* [interaktyvus]. Oxford: Elsevier Science, 2010, vol. 36, 203–209 [Žiūrėta 2015-02-04]. ISSN: 0272-8842. Prieiga per Science Direct.
- 109.** RÍOS C. A., C. D. WILLIAMS, M. A. FULLEN. Hydrothermal synthesis of hydrogarnet and tobermorite at 175 °C from kaolinite and metakaolinite in the $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ system: A comparative study. *Applied Clay Science* [interaktyvus]. Oxford: Elsevier Science, 2009, vol. 43, 228–237 [Žiūrėta 2015-02-04]. ISSN: 0169-1317. Prieiga per Science Direct.
- 110.** MI G., F. SAITO, M. HANADA. Mechanochemical synthesis of tobermorite by wet grinding in a planetary ball mill. *Powder Technology* [interaktyvus]. Oxford: Elsevier Science, 1997, vol. 93, 77–81 [Žiūrėta 2015-02-04]. ISSN: 0032-5910. Prieiga per Science Direct.

- 111.** KUSACHI I., C. HENMI, K. HENMI. Awfillite and jennite from Fuka, Okayajama prefecture. *Japan. Mineralogical Journal*. 1989, 14(7), 279–292. ISSN: 0544-2540.
- 112.** LOVE C. A., I. G. RICHARDSON, A. R. BROUGH. Composition and structure of C–S–H in white Portland cement–20% metakaolin pastes hydrated at 25 °C. *Cement and Concrete Research* [interaktyvus]. Oxford: Elsevier Science, 2007, vol. 37, 109–117 [Žiūrėta 2015-02-04]. ISSN: 0008-8846. Prieiga per Science Direct.
- 113.** SKIBSTED J., C. HALL. Characterization of cement minerals, cements and their reaction products at the atomic and nano scale. *Cement and Concrete Research* [interaktyvus]. Oxford: Elsevier Science, 2008, vol. 38, 205–225 [Žiūrėta 2015-02-04]. ISSN: 0008-8846. Prieiga per Science Direct.
- 114.** HARA N., N. INOUE. Formation of jennite from fumed silica. *Cement and Concrete Research*. 1980, 10(5), 677–682. ISSN: 0008-8846.
- 115.** HONG, S. Y., F. P. GLASSER. Phase relations in the CaO–SiO₂–H₂O system to 200 °C at saturated steam pressure. *Cement and Concrete Research* [interaktyvus]. Oxford: Elsevier Science, 2004, vol. 34, 1529–1534 [Žiūrėta 2015-02-04]. ISSN: 0008-8846. Prieiga per Science Direct.
- 116.** I. F. SÁEZ DEL BOSQUE, S. MARTÍNEZ-RAMÍREZ, M. T. BLANCO-VARELA. FT–IR study of the effect of temperature and nanosilica on the nanostructure of C–S–H gel formed by hydrating tricalcium silicate. *Construction and Building Materials* [interaktyvus]. Oxford: Elsevier Science, 2014, vol. 52, 314–323 [Žiūrėta 2015-02-04]. ISSN: 0950-0618. Prieiga per Science Direct.
- 117.** ILJINA A., K. BALTAKYS, A. EISINAS. The effect of gyrolite structure properties on Zn²⁺ ion adsorption. *Desalination and Water Treatment* [interaktyvus]. Taylor & Francis Online, 2014, 1–10 [Žiūrėta 2015-02-04]. Prieiga per doi: 10.1080/19443994.2014.978387.
- 118.** A. EISINAS, K. BALTAKYS, R. SIAUCIUNAS. The effect of gyrolite additive on the hydration properties of Portland cement. *Cement and Concrete Research* [interaktyvus]. Oxford: Elsevier Science, 2012, vol. 42, 27–38 [Žiūrėta 2015-02-04]. ISSN: 0008-8846. Prieiga per Science Direct.
- 119.** SIAUCIUNAS R., K. BALTAKYS. Formation of gyrolite during hydrothermal synthesis in the mixtures of CaO and amorphous SiO₂ or quartz. *Cement and Concrete Research* [interaktyvus]. Oxford: Elsevier Science, 2004, vol. 24, 2029–2036 [Žiūrėta 2015-02-04]. ISSN: 0008-8846. Prieiga per Science Direct.
- 120.** RÓŻYCKA A., Ł. KOTWICA, J. MAŁOLEPSZY. Synthesis of single phase gyrolite in the CaO–quartz–Na₂O–H₂O system. *Materials Letters* [interaktyvus]. Oxford: Elsevier Science, 2014, vol. 120, 166–169 [Žiūrėta 2015-02-04]. ISSN: 0167-577X. Prieiga per Science Direct.
- 121.** KRISKOVA, L., et al. Influence of mechanical and chemical activation on the hydraulic properties of gamma dicalcium silicate. *Cement and Concrete Research* [interaktyvus]. Oxford: Elsevier Science, 2014, vol. 55, 59–68 [Žiūrėta 2015-03-06]. ISSN: 0008-8846. Prieiga per Science Direct.
- 122.** MITSUDA T., J. ASAMI, Y. MATSUBARA, H. TORAYA. Hydrothermal formation of γ-dicalcium silicate from lime-silica mixtures using a rapid-heating method and its reaction to give kilchoanite or calciochondrodite. *Cement and Concrete Research*. 1985, 15(4), 613–621. ISSN: 0008-8846.

- 123.** GOU, Z., J. CHANG. Synthesis and in vitro bioactivity of dicalcium silicate powders. *Journal of the European Ceramic Society* [interaktyvus]. Oxford: Elsevier Science, 2004, vol. 24, 93–99 [Žiūrėta 2015-03-06]. ISSN: 0955-2219. Prieiga per Science Direct.
- 124.** YANAGISAWA, K., X. HU, A. ONDA, K. KAJIYOSHI. Hydration of β -dicalcium silicate at high temperatures under hydrothermal conditions. *Cement and Concrete Research* [interaktyvus]. Oxford: Elsevier Science, 2006, vol. 36, 810–816 [Žiūrėta 2015-02-04]. ISSN: 0008-8846. Prieiga per Science Direct.
- 125.** HU, X., K. YANAGISAWA, A. ONDA, K. KAJIYOSHI. Stability and phase relations of dicalcium silicate hydrates under hydrothermal conditions. *Journal of the Ceramic Society of Japan*. 2006, 114(2), 174–179. ISSN 882-0743.
- 126.** LUKE, K. Phase studies of pozzolanic stabilized calcium silicates hydrates at 180 °C. *Cement and Concrete Research* [interaktyvus]. Oxford: Elsevier Science, 2004, vol. 34, 1725–1732 [Žiūrėta 2015-02-04]. ISSN: 0008-8846. Prieiga per Science Direct.
- 127.** COLSTON, S. L., et al. An in situ synchrotron energy-dispersive diffraction study of the hydration of oilwell cement systems under high temperature/autoclave conditions up to 130 °C. *Cement and Concrete Research* [interaktyvus]. Oxford: Elsevier Science, 2005, vol. 35, 2223–2232 [Žiūrėta 2015-02-04]. ISSN: 0008-8846. Prieiga per Science Direct.
- 128.** BRESSON, B., F. MEDUCIN, H. ZANNI. Hydration of tricalcium silicate (C_3S) at high temperature and high pressure. *Journal of Material Science* [interaktyvus]. Springer US, 2002, vol 37, 5355–5365 [Žiūrėta 2015-02-04]. ISSN: 1573-4803. Prieiga per Springer LINK.
- 129.** MEDUCIN F., H. ZANNI, C. NOIK, G. HAMEL, B. BRESSON. Hydration of tricalcium silicate (C_3S) under high pressure at ambient and high temperatures (200 °C). *Cement and Concrete Research* [interaktyvus]. Oxford: Elsevier Science, 2008, vol. 38, 320–324 [Žiūrėta 2015-02-04]. ISSN: 0008-8846. Prieiga per Science Direct.
- 130.** ŠIAUČIŪNAS, R., E. RUPŠYTĖ. Dvibazių kalcio hidrosilikatų susidarymas mišiniuose su Al junginių priedais. *Cheminė Technologija*. 2000, 4(17), 47–54. ISSN 1392-1231.
- 131.** GARBEV, K., B. GASHAROVA, G. BEUCHLE, S. KREISZ, P. STEMMERMANN. First Observation of α - $Ca_2[SiO_3(OH)](OH)-Ca_6[Si_2O_7][SiO_4](OH)_2$ phase transformation upon thermal treatment in air. *Journal of the American Ceramic Society*. 2008, 91(1), 263–271. ISSN 1551-2916.
- 132.** ISHIDA, H., S. YAMAZAKI, K. SASAKI, Y. OKADA, T. MITSUDA. α -dicalcium silicate hydrate: Preparation, decomposed phase and its hydration. *Journal of the American Ceramic Society*. 1993, 76(7), 1707–1712. ISSN 1551-2916.
- 133.** BALTAKYS, K., T. DAMBRAUSKAS, R. SIAUCIUNAS, A. EISINAS. Formation of α - C_2S hydrate in the mixtures with $CaO/SiO_2=1.75$ by hydrothermal treatment at 200 °C. *Romanian Journal of Materials*. 2014; 44(1), 109–115. ISSN: 1583-3186.
- 134.** HELLER, L. The structure of dicalcium silicate α -hydrate. *Acta Crystallographica*. 1952, 5, 724–728. ISSN: 0108-7681.
- 135.** YANO, T., et al. Structure of α -dicalcium silicate hydrate. *Acta Crystallographica*. 1993, C49, 1555–1559. ISSN: 0108-7681.
- 136.** MARSH R. E. A revised structure for α -dicalcium silicate hydrate. *Acta Crystallographica*. 1994, C50, 996–997. ISSN: ISSN: 0108-7681.

- 137.** MÉDUCIN F., BRESSON B., LEQUEUX N., DE NOIRFONTAINE M. N., ZANNI H. Calcium silicate hydrates investigated by solid-state high resolution ^1H and ^{29}Si nuclear magnetic resonance. *Cement and Concrete Research* [interaktyvus]. Oxford: Elsevier Science, 2007, vol. 37, 631–638 [Žiūrėta 2015-02-05]. ISSN: 0008-8846. Prieiga per Science Direct.
- 138.** REMY, C., D. ANDRAULT. High-temperature, high-pressure X-ray investigation of dicalcium silicate. *Journal of the American Ceramic Society*. 1997, 80(4), 851–860. ISSN 1551-2916.
- 139.** WANG, Q., et al. Relation between reactivity and electronic structure for α' - β - and γ - dicalcium silicate: A first-principles study. *Cement and Concrete Research* [interaktyvus]. Oxford: Elsevier Science, 2014, vol. 57, 28–32 [Žiūrėta 2015-02-05]. ISSN: 0008-8846. Prieiga per Science Direct.
- 140.** ISHIDA, H., S. YAMAZAKI, K. SASAKI, Y. OKADA, T. MITSUDA. α -dicalcium silicate hydrate: Preparation, decomposed phase and its hydration. *Journal of the American Ceramic Society*. 1993, 76(7), 1707–1712. ISSN 1551-2916.
- 141.** MYAZAKI, M., S. YAMAZAKI, K. SASAKI, H. ISHIDA, H. TORAYA. Crystallographic data of a new phase of dicalcium silicate. *Journal of the American Ceramic Society*. 1998, 81(5), 1339–1343. ISSN 1551-2916.
- 142.** TORAYA, H., S. YAMAZAKI. Simulated annealing structure solution of a new phase of dicalcium silicate Ca_2SiO_4 and the mechanism of structural changes from α -dicalcium silicate hydrate to α_1 -dicalcium silicate via the new phase. *Acta Crystallographica*. 2002, B58, 613–621. ISSN: 0108-7681.
- 143.** GARBEV, K., B. GASHAROVA, P. STEMMERMANN. A modular concept of crystal structure applied to the thermal transformation of α - C_2SH . *Journal of the American Ceramic Society*. 2014, 97(7), 2286–2297. ISSN 1551-2916.
- 144.** ASSARSSON, G. O. Hydrothermal reactions between calcium hydroxide and nanocrystalline silica; the reactions between 180 and 220 °C. *Journal of Physical Chemistry*. 1957, 61, 473–479. ISSN: 1089-5639.
- 145.** BLANC, P. H., X. BOURBON, A. LASSIN, E. C. GAUCHER. Chemical model for cement-based materials: Temperature dependence of thermodynamic functions for nanocrystalline and crystalline C–S–H phases. *Cement and Concrete Research* [interaktyvus]. Oxford: Elsevier Science, 2010, vol. 40, 851–866 [Žiūrėta 2015-02-09]. ISSN: 0008-8846. Prieiga per Science Direct.
- 146.** GARBEV, K., G. BEUCHLE, M. BORNEFELD, L. BLACK, P. STEMMERMANN. Cell dimensions and composition of nanocrystalline calcium silicate hydrate solid solutions, part I: Synchrotron – based X-ray diffraction. *Journal of the American Ceramic Society*. 2008b, 91(9), 3005–3014. ISSN 1551-2916.
- 147.** Single-phase hydraulic binder, methods for the production thereof and structural material produced therewith. Inventors: Guenter BEUCHLE, Peter STEMMERMANN, Uwe SCHWEIKE, Krassimir GARBEV. IPC: C04B 12/00. US patent US 8226763 B2. 2012-07-24. United States Patent and Trademark Office [žiūrėta 2015-03-12]. Prieiga per internetą: <http://www.google.com.ar/patents/US8226763>.
- 148.** STEMMERMANN, P., G. BEUCHLE, K. GARBEV, U. SCHWEIKE. Celitement – principals, making and properties. In *Proceedings of the 18th International Conference on*

Building Materials (IBAUSIL 2012), September 12–15, 2012, Weimar, Germany. Bauhaus-University Weimar, 2012. pp. 9–16.

149. STEMMERMANN, P., U. SCHWEIKE, K. GARBEV, G. BEUCHLE, H. MÖLLER. Celitement – a sustainable prospect for the cement industry. *Cement International*. 2010,8, 52–66. ISSN: 1610-6199.

150. GARBEV, K., G. BEUCHLE, U. SCHWEIKE, P. STEMMERMANN. Hydration behavior of Celitement®: Kinetics, phase composition, microstructure and mechanical properties. In *Proceedings of the 13th International Congress on the Chemistry of Cement (13th ICCI), July 3-8, 2011, Madrid, Spain*. ISBN: 978-84-7292-400-0, 2011. pp. 159.

151. LINK, T., F. BELLMAN, H. M. LUDWIG, M.B. HAHA. Reactivity and phase composition of Ca₂SiO₄ binders made by annealing of alpha-dicalcium silicate hydrate. *Cement and Concrete Research* [interaktyvus]. Oxford: Elsevier Science, 2015, vol. 67, 131–137 [Žiūrėta 2015-02-09]. ISSN: 0008-8846. Prieiga per Science Direct.

152. KRŽEMINSKIJ, S. A. *Avtoklavnaia obrabotka silikatnyh izdelij*. Moskva: Strojizdat, 1974.

153. LARSON, Allen C., Robert B. VON DREELE. *General structure analysis system (GSAS): metodologija* [interaktyvus]. 2004. [žiūrėta 2015 05 12]. Prieiga per internetą: <https://subversion.xor.aps.anl.gov/EXPGUI/gsas/all/GSAS%20Manual.pdf>.

154. TOBY, B. H. EXPGUI, a Graphical User Interface for GSAS. *Journal of Applied Crystallography*. 2001, 43, 210–213. ISSN 0021-8898.

155. DOWNS, R. T., M. HALL-WALLACE. American mineralogist crystal structure database. *American Mineralogist* [interaktyvus]. Mineralogical Society of America, 2003, vol. 88, 247–250. [žiūrėta 2015 05 12]. Prieiga per internetą: <http://ruff.geo.arizona.edu/AMS/amcsd.php>.

156. MINCRYST – *Crystallographic and crystallochemical database for minerals and their structural analogues*. [interaktyvus]. 2008. [žiūrėta 2015 05 12]. Prieiga per internetą: <http://database.iem.ac.ru/mincryst/index.php>.

157. LUTTEROTTI, L. *Introduction to Rietveld refinements* [interaktyvus]. 2004. [žiūrėta 2015 05 12]. Prieiga per internetą: <http://ftp.ccp14.dl.ac.uk/ccp/web-mirrors/lutterotti/~luttero/laboratoriomateriali/Rietveld.pdf>.

158. FINGER, L., M. KROEKER, B. TOBY. DRAWxtl V5.3. *A program to make ball-and-stick, or polyhedral crystal structure* [interaktyvus]. 2011. [žiūrėta 2015 05 13]. Prieiga per internetą: <http://www.lwfinger.com/drawxtl/dxtlman.html>.

159. KLIMESCH D. S., A. RAY. Effects of quartz particle size on hydrogarnet formation during autoclaving at 180 °C in the CaO–Al₂O₃–SiO₂–H₂O system. *Cement and Concrete Research* [interaktyvus]. Oxford: Elsevier Science, 1998, vol. 28, 1309–1316 [Žiūrėta 2015-03-12]. ISSN: 0008-8846. Prieiga per Science Direct.

160. KIKUMA, J., et al. Effects of quartz particle size and water-to-solid ratio on hydrothermal synthesis of tobermorite studied by in-situ time-resolved X-ray diffraction. *Journal of Solid State Chemistry* [interaktyvus]. Oxford: Elsevier Science, 2011, vol. 184, 2066–2074 [Žiūrėta 2015-03-12]. ISSN: 0022-4596. Prieiga per Science Direct.

161. GARG, M., A. PUNDIR. Comprehensive study of fly ash binder developed with fly ash – alpha gypsum plaster – Portland cement. *Construction and Building Materials* [interaktyvus]. Oxford: Elsevier Science, 2012, vol. 37, 758–765 [Žiūrėta 2015-03-12]. ISSN: 0950-0618. Prieiga per Science Direct.

- 162.** GARG, M., A. PUNDIR. Investigation of properties of fluorogypsum-slag composite binders – Hydration, strength and microstructure. *Cement and Concrete Composites* [interaktyvus]. Oxford: Elsevier Science, 2014, vol. 45, 227–233 [Žiūrėta 2015-03-12]. ISSN: 0958-9465. Prieiga per Science Direct.
- 163.** KACIMI, L., M. CYR, P. CLASTRES. Synthesis of α_1 '-C₂S cement from fly-ash using hydrothermal method at low temperature and atmospheric pressure. *Journal of Hazardous Materials* [interaktyvus]. Oxford: Elsevier Science, 2010, vol. 181, 593–601 [Žiūrėta 2015-03-12]. ISSN: 0304-3894. Prieiga per Science Direct.
- 164.** SCHWANNINGER M., J. C. RODRIGUES, H. PEREIRA, B. HINTERSTOISSER. Effects of short-time vibratory ball milling on the shape of FT-IR spectra of wood and cellulose. *Vibrational Spectroscopy* [interaktyvus]. Oxford: Elsevier Science, 2004, vol. 36, 23–40 [Žiūrėta 2015-03-12]. ISSN: 0924-2031. Prieiga per Science Direct.
- 165.** JANSEN, D., F. GOETZ-NEUNHOFFER, B. LOTHENBACH, J. NEUBAUER. The early hydration of Ordinary Portland Cement (OPC): An approach comparing measured heat flow with calculated heat flow from QXRD. *Cement and Concrete Research* [interaktyvus]. Oxford: Elsevier Science, 2012, vol. 42, 134–138 [Žiūrėta 2015-03-12]. ISSN: 0008-8846. Prieiga per Science Direct.
- 166.** MARTÍN-SEDEÑO, C. M., et al. Aluminum-rich belite sulfoaluminate cements: Clinkering and early age hydration. *Cement and Concrete Research* [interaktyvus]. Oxford: Elsevier Science, 2010, vol. 40, 359–369 [Žiūrėta 2015-03-12]. ISSN: 0008-8846. Prieiga per Science Direct.
- 167.** GARCÍA-DÍAZ, I., J. G. PALOMO, F. PUERTAS. Belite cements obtained from ceramic wastes and the mineral pair CaF₂/CaSO₄. *Cement and Concrete Composites* [interaktyvus]. Oxford: Elsevier Science, 2011, vol. 33, 1063–1070 [Žiūrėta 2015-03-12]. ISSN: 0958-9465. Prieiga per Science Direct.
- 168.** BS EN 1971-1: 2000. *Cement - Part 1: Composition, specification and conformity criteria*. British Standards Institution (BSI). London, United Kingdom 2004.
- 169.** BS EN 14216: 2004. *Cement - Composition, specifications and conformity criteria for very low heat special cements*. European Committee for Standardization (CEN). Brussels, Belgium 2004.
- 170.** KADŪNAS, Valentinas, Algimantas GRIGELIS. *Lietuvos geologija: monografija*. Vilnius: Vyriausioji enciklopedijų redakcija, 1994.

MOKSLINIŲ PUBLIKACIJŲ DISERTACIJOS TEMA SĄRAŠAS STRAIPSNIAI

Thomson Reuters Web of Knowledge duomenų bazėse referuojamuose leidiniuose

1. Šiaučiūnas, Raimundas; Gendvilas, Rokas; Mikaliūnaitė, Justina; Urbonas, Liudvikas. Application of isomorphic Ca-Si rocks for the synthesis of α -C₂S hydrate // Materials science = Medžiagotyra / Kaunas University of Technology, Academy of Sciences of Lithuania. Kaunas : KTU. ISSN 1392-1320. 2014, Vol. 20, no. 3, p. 321-327.
2. Šiaučiūnas, Raimundas; Baltakys, Kęstutis; Gendvilas, Rokas; Eisinas, Anatolijus. The influence of Cd-impure gyrolite on the hydration of composite binder material based on α -C₂S hydrate // Journal of thermal analysis and calorimetry. Dordrecht : Springer. ISSN 1388-6150. 2014, Vol. 118, iss. 2, p. 857-863. DOI: 10.1007/s10973-014-3916-y.
3. Šiaučiūnas, Raimundas; Gendvilas, Rokas; Mikaliūnaitė, Justina; Urbonas, Liudvikas. Heat flow and strength properties of perspective hydraulic binder material // Journal of thermal analysis and calorimetry. Dordrecht : Springer. ISSN 1388-6150. 2014. DOI: 0.1007/s10973-015-4443-1.
4. Gendvilas, Rokas; Šiaučiūnas, Raimundas; Baltakys, Kęstutis. Quantitative thermal analysis of α -C₂SH as a precursor for low-energy cements // Journal of thermal analysis and calorimetry. Dordrecht : Springer. ISSN 1388-6150. 2014. DOI: 10.1007/s10973-015-4570-8.
5. Šiaučiūnas, Raimundas; Baltakys, Kęstutis; Gendvilas, Rokas; Prichockienė, Edita. Synthesis of low-energy cement based on α -C₂SH // Advances in cement research. London: Thomas Telford Ltd. ISSN 0951-7197. 2015, priimtas spaudai 2015 07 27.

Tarptautinėse duomenų bazėse referuojamuose leidiniuose

1. Gendvilas, Rokas; Šiaučiūnas, Raimundas. The influence of temperature and nature of CaO component on the formation of α -C₂SH // Solid state phenomena. Pfaffikon: Trans tech publications. ISBN 978-3-03835-632-5. 2016, Vol. 244, p. 12-16. DOI: 10.4028/www.scientific.net/SSP.244.12.

Pranešimų mokslinėse konferencijose medžiaga

1. Gendvilas, Rokas; Šiaučiūnas, Raimundas. Hydrothermal synthesis of α -C₂S hydrate at 175 °C // Chemistry and chemical technology of inorganic materials : proceedings of scientific conference chemistry and chemical technology / Kaunas university of technology. Kaunas : Technologija. ISSN 2029-9222. 2012, p. 21-25.
2. Gendvilas, Rokas; Barauskas, Irmantas; Kubiliūtė, Raimonda [Kubiliute,

- Raimonda]. The influence of thermal treatment on the composition of opoka // Advanced materials and technologies : book of abstracts of the 14-th international conference-school, 27-31 August 2012, Palanga, Lithuania. Kaunas : Technologija. ISSN 1822-7759. 2012, p. 103.
3. Baltakys, Kęstutis [Baltakys, Kestutis]; Šiaučiūnas, Raimundas [Siauciunas, Raimundas]; Gendvilas, Rokas; Eisinis, Anatolijus; Kitrys, Saulius. Physically and chemically bound H₂O in the α-C₂S hydrate structure // 2nd Central and Eastern European Conference on Thermal Analysis and Calorimetry, 27-30 August, 2013, Vilnius, Lithuania : book of abstracts / Editors: Andrei Rotaru, Daumantas Matulis. Rostock : Academica Greifswald, 2013, ISBN 9783940237330. p. 304.
 4. Šiaučiūnas, Raimundas [Siauciunas, Raimundas]; Baltakys, Kęstutis [Baltakys, Kestutis]; Gendvilas, Rokas; Eisinis, Anatolijus. Synthesis and thermal behavior of a new generation binder composite material // 2nd Central and Eastern European Conference on Thermal Analysis and Calorimetry, 27-30 August, 2013, Vilnius, Lithuania : book of abstracts / Editors: Andrei Rotaru, Daumantas Matulis. Rostock : Academica Greifswald, 2013, ISBN 9783940237330. p. 309.
 5. Šiaučiūnas, Raimundas [Siauciunas, Raimundas]; Baltakys, Kęstutis [Baltakys, Kestutis]; Gendvilas, Rokas; Dambrauskas, Tadas. Synthesis of α-C₂S hydrate from non-stoichiometric composition mixtures // 33rd Cement and Concrete Science Conference 2013, 2-3 September, 2013, Portsmouth, UK. Portsmouth : University of Portsmouth, 2013, ISBN 9781861376428. p. 201-206.
 6. Gendvilas, Rokas; Šiaučiūnas, Raimundas. Activation of binder material on α-C₂SH basis // Chemistry and chemical technology : proceedings of the international conference, 25 April, 2014 / Kaunas University of Technology. Kaunas : Technologija, 2014. ISSN 2351-5643. 2014, p. 68-71.
 7. Gendvilas, Rokas; Šiaučiūnas, Raimundas [Siauciunas, Raimundas]. Hydrothermal synthesis of α-C₂S hydrate in stirred suspensions at 200°C // Proceedings of the BaltSilica 2014, Poznan, Poland, 1-3 June, 2014 / Editors: A. Wawrzynczak, I. Nowak. Poznan : faculty of Chemistry, Adam Mickiewicz University, 2014, ISBN 9788362783014. p. P-2.
 8. Šiaučiūnas, Raimundas [Siauciunas, Raimundas]; Mikaliūnaitė, Justina [Mikaliunaite, Justina]; Gendvilas, Rokas; Urbonas, Liudvikas. Heat flow during hydration and strength of a novel hydraulic binder // ESTAC11 : the 11th European Symposium on Thermal Analysis and Calorimetry, August 17-21, 2014, Espoo, Finland. [S.l.] : Jyvaskylä by Grano Ltd, 2014. p. 53.
 9. Gendvilas, Rokas; Šiaučiūnas, Raimundas [Siauciunas, Raimundas]; Baltakys, Kęstutis [Baltakys, Kestutis]. Thermal analysis of α-C₂SH as a precursor for low-energy cements // ESTAC11 : the 11th European Symposium on Thermal Analysis and Calorimetry, August 17-21, 2014, Espoo, Finland. [S.l.] : Jyvaskylä by Grano Ltd, 2014. p. 214.
 10. Šiaučiūnas, Raimundas [Siauciunas, Raimundas]; Baltakys, Kęstutis; Gendvilas, Rokas; Prichockienė, Edita [Prichockiene, Edita]. Synthesis of low-energy

- cement based on α -C₂SH // Proceedings of 34th annual cement and concrete science conference, and Workshop on waste cementation, 14-17 September, 2014, University of Sheffield, UK / Department of Materials Science and Engineering, The University of Sheffield and Cementitious Materials Group, The Institute of Materials, Minerals and Mining (IoM3). [Sheffield : s.n, 2014]. p. 431-434.
11. Gendvilas, Rokas; Stankevičiūtė, Monika; Šiaučiūnas, Raimundas. Peculiarities of α -C₂SH synthesis by conventional and microwave-assisted hydrothermal treatment // Chemistry and chemical technology 2015 : dedicated to professor Vitas Daukšas on his 80th birth anniversary : programme and proceedings of the international conference, Vilnius, Lithuania, January 23, 2015 / Vilnius University, Lithuanian Academy of Sciences, Kaunas University of Technology, Center for Physical Sciences and Technology. [S.l. : s.n, 2015], ISBN 9786094594618. p. 36-39. Prieiga per internetą: http://www.chf.vu.lt/wp-content/uploads/2015/01/cct2015_proceeding_book.pdf.
 12. Šiaučiūnas, Raimundas [Šiauciunas, Raimundas]; Stankevičiūtė, Monika [Stankeviciute, Monika]; Gendvilas, Rokas; Baltakys, Kęstutis [Baltakys, Kestutis]. Heat release of calcinated α -C₂SH and its mixture with killalaite // 3rd Central and Eastern European Conference on Thermal Analysis and Calorimetry, 25-28 August, 2015, Ljubljana, Slovenia : book of abstracts / Editors: Andrei Rotaru, Romana Cerc Korošec. Rostock : Academica Greifswald, 2015, ISBN 978-3-940237-34-7. p. 299.

PADEKA

Dėkoju darbo vadovui **prof. dr. Raimundui Šiaučiūnui** už suteiktas žinias, vertingus patarimus, pasitikėjimą, kantrybę, už begalinį optimizmą bei visokeriopą pagalbą atliekant tyrimus ir rengiant disertaciją.

Prof. dr. K. Baltakiui ir **doc. dr. A. Eisinui** už profesionalius komentarus, pastabas ir pagalbą.

Nuoširdžiai dėkoju draugiškam Silikatų technologijos katedros kolektyvui už vertingus patarimus, pasiūlymus, diskusijas ir palaikymą.

Šiltus padėkos žodžius tariau **savo artimiesiems ir draugams** už jų meilę, kantrybę, visapusišką paramą, tikėjimą mano darbo sėkme ir didelį palaikymą.

SL344. 2015-11-10, 14,25 leidyb. apsk. I. Tiražas 10 egz. Užsakymas 404.
Išleido Kauno technologijos universitetas, K. Donelaičio g. 73, 44249,
Kaunas.
Spausdino leidyklos „Technologija“ spaustuvė, Studentų g. 54, 51424,
Kaunas