



**KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS
SILIKATŲ TECHNOLOGIJOS KATEDRA**

Giedrius Smalakys

**1,13 nm tobermorito sintezė iš natūralių gamtinių
uolienu**

Magistro baigiamasis darbas

Kaunas 2016

KAUNO KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS

1,13 nm tobermorito sintezė iš natūralių gamtinių uolienu

Baigiamasis magistro projektas
Studijų programos pavadinimas (kodas 621H81004)

Vadovas

(parašas) prof. Raimundas Šiaučiūnas
2016 06 07

Recenzentas

(parašas) Doc. dr. Anatolijus Eisinis
2016 06 07

Projektą atliko

(parašas) Giedrius Smalakys
2016 06 07

KAUNAS, 2016



KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS

Giedrius Smalakys

Studijų programa Chemijos inžinerija (kodas 621H81004)

„1,13 nm tobermorito sintezė iš natūralių gamtinių uolienu“

AKADEMINIO SAŽININGUMO DEKLARACIJA

2016 m. gegužės mėn. 30 d.

Kaunas

Patvirtinu, kad mano **Giedriaus Smalakio** baigiamasis darbas tema „1,13 nm tobermorito sintezė iš natūralių gamtinių uolienu“ yra parašytas visiškai savarankiškai, o visi pateikti duomenys ar tyrimų rezultatai yra teisingi ir gauti sąžiningai. Šiame darbe nei viena darbo dalis nėra plagijuota nuo jokių spausdintinių ar internetinių šaltinių, visos kitų šaltinių tiesioginės ir netiesioginės citatos nurodytos literatūros nuorodose. Įstatymu nenumatytų piniginių sumų už šį darbą niekam nesu mokėjęs.

Aš suprantu, kad išaiškėjus nesąžiningumo faktui, man bus taikomos nuobaudos, remiantis Kauno technologijos universitete galiojančia tvarka.

(studento vardas ir pavardė)

(parašas)

KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS

Tvirtinu:
Cheminės technologijos fakulteto dekanas
Prof. E.Valatka

Dekano įsakymas
2016 m. balandžio mėn. 26

Suderinta:
Silikatų technologijos katedros vedėjas
prof. dr. R. Kaminskas
2016 m. balandžio mėn. 26 d.

MAGISTRO BAIGIAMOJO DARBO UŽDUOTIS

Išduota studentui (-ei) Giedriui Smalakiui

1. Darbo tema: 1,13 nm tobermorito sintezė iš natūralių gamtinių uolienu.
2. Darbo tikslas: nustatyti optimalias 1,13 nm tobermorito sintezės sąlygas ir tarpinių junginių susidarymo seką, kai žaliavų mišiniai sudaryti iš gamtinių uolienu – karbonatinės opokos, klinties bei granito šlifavimo atliekų.

Uždaviniai:

- Ištirti granito šlifavimo atliekų, opokos ir klinties cheminę bei mineralinę sudėtį.
- Nustatyti klinties ir karbonatinės opokos degimo temperatūros bei trukmės intervalus, kuriuose susidaro didžiausi aktyvių CaO ir SiO₂ kiekiai.
- Ištirti 1,13 nm tobermorito susidarymo procesą 180 ir 200 °C temperatūros sočių vandens garų aplinkoje iš CaO-granito atsijų mišinių, kai jų molinis santykis CaO/SiO₂ = 0,83 ar 1,0.
- Nustatyti hidroterminio apdorojimo parametrų (temperatūros, izoterminio išlaikymo trukmės, maišymo intensyvumo) įtaką 1,13 nm tobermorito sintezei ir tarpinių junginių susidarymo sekai degtuose klinties-opokos mišiniuose.
- Parengti technologines rekomendacijas 1,13 nm tobermorito gamybai.

3. Darbo sudėtinės dalys: literatūrinių duomenų analizė; naudotos medžiagos, savybės ir tyrimų metodika; rezultatai ir jų aptarimas; išvados; literatūros sąrašas.

Užduoties išdavimo data 2016 m. vasario mėn. 2 d.

Užbaigto darbo pateikimo terminas 2016 m. gegužės 31 d.

Vadovas: prof. dr. R. Šiaučiūnas
(parašas, data)

2016-06-07
(vardas, pavardė)

Užduotį gavau: Giedrius Smalakys
(studento vardas, pavardė)

2015-06-07
(parašas, data)

SIMBOLIAI IR SANTRUMPOS

$S_{pav.}$ – savitasis paviršiaus plotas

VTA – vienalaikė terminė analizė

DSK-TG – diferencinė skenuojanti kalorimetrija ir termogravimetrija

RSDA – rentgeno spinduliuotės difrakcinė analizė

V/K – vandens ir kietos medžiagos santykis

SEM – elektroninė skenuojamoji mikroskopija

C/S – molinis santykis SiO_2/CaO

C – CaO

S – SiO_2

A – Al_2O_3

H – H_2O

KHS – kalcio hidrosilikatas

TURINYS

SANTRAUKA	7
SUMMARY	8
ĮVADAS.....	9
1. LITERATŪRINIŲ DUOMENŲ ANALIZĖ	10
1.1 Kalcio hidrosilikatai ir jų klasifikacija	10
1.2 Kalcio hidrosilikatas tobermoritas, klasifikacija, savybės, struktūra	12
1.3 Priedų įtaka tobermorito klasės mineralų susidarymui ir savybėms	15
1.4 Žaliavos	19
2. NAUDOTOS MEDŽIAGOS, SAVYBĖS IR TYRIMŲ METODIKA.....	20
2.1. Naudotos medžiagos ir mišinių paruošimas.....	20
2.2. Medžiagų savybės	21
2.3. Opokos degimo kinetika.....	24
2.4. Tyrimų metodika	29
3. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS	30
3.1. 1,13 nm tobermorito sintezė iš granito atsijų – reagentinio CaO mišinio.....	30
3.1.1. Sinteze 180 °C temperatūroje.....	30
3.1.2. Sinteze 200 °C temperatūroje.....	35
3.2. 1,13 nm tobermorito sintezė iš opokos – klintis mišinio.....	38
3.2.1. Sinteze 180 °C temperatūroje.....	38
3.2.2. Sinteze 200 °C temperatūroje.....	42
3.3. 1,13 tobermorito sintezė iš opokos – klintys mišinio maišomose suspensijose.....	46
3.3.1. Sinteze 180 °C temperatūroje.....	46
3.3.2. Sinteze 200 °C temperatūroje.....	49
3.4. 1.13 nm tobermorito gamybos technologinė schema.....	52
4. IŠVADOS.....	54
LITERATŪROS SĄRAŠAS.....	55
Mokslinių publikacijų darbo tema sąrašas:	58

Smalakys Giedrius. 1,13 nm tobermorito sintezė iš natūralių gamtinių uolienu.

Magistro baigiamasis projektas / vadovas prof. Raimundas Šiaučiūnas; Kauno technologijos universitetas, Cheminės technologijos fakultetas.

Mokslo kryptis ir sritis: Technologijos mokslai, Chemijos Inžinerija.

Reikšminiai žodžiai: *1,13 nm tobermoritas, hidroterminė sintezė.*

Kaunas, 2016. 59 p.

SANTRAUKA

1,13 nm tobermoritas gaunamas hidroterminėmis sąlygomis CaO–SiO₂–H₂O sistemoje. Tobermoritas gali būti sintetinamas iš granito šlifavimo atliekų ar karbonatinės opokos. Ištyrus šių medžiagų oksidinę sudėtį, tikėtina, kad šios medžiagos gali būti panaudotos kaip SiO₂ žaliavos kalcio hidrosilikatams gaminti. Granito šlifavimo atliekos naudotos darbe iš JSC “Granitas” (Lietuva) ir sumaltos iki savitojo paviršiaus ploto $S_{pav} \approx 900 \text{ m}^2/\text{kg}$, CaO (CaO_{laisvas} – 93,09 %) gautas išdegus Ca(OH)₂. Paruošti mišiniai, kurių CaO/SiO₂ molinis santykis yra 0,83 ir 1,0. Opoka iš Stoniškių - Žemaitkiemio telkinio (Šilutės raj.) ir sumalta iki savitojo paviršiaus ploto $S_{pav} \approx 10800 \text{ m}^2/\text{kg}$. Karbonatinė opoka išdegta 775 °C temperatūroje 1 val. Klintys iš UAB „Naujasis kalcitas“ (Akmenės r.), iki savitojo paviršiaus ploto $S_{pav} \approx 650 \text{ m}^2/\text{kg}$. Klintys degtos 1 val. 900 °C temperatūroje, laisvasis kalcio kiekis CaO_{laisvas} = 85.2 %. Paruošti mišiniai naudojant degtą opoką ir degtas klintis, kurių CaO/SiO₂ molinis santykis yra 0,83 ir 1,0. Vykdamas hidroterminį apdorojimą pagaminamos suspensijos: mišinys praskiedžiamas distiliuotu vandeniu, kad suspensijoje vandens ir kietųjų medžiagų santykis V/K būtų lygus 10. Siekiant nustatyti mišinių tinkamumą 1,13 tobermorito sintezei hidrotermiškai apdorotos 175 ir 200 °C temperatūroje, jų nemaišant. Izoterminio išlaikymo trukmės: 4, 8, 12, 24 ir 72 val. Sintezės produktai ištirti naudojant: rentgeno spindulių difrakcinę analizę (RSDA), vienalaikę terminę analizę (VTA), skenuojamąją elektroninę mikroskopiją (SEM). Buvo ištirta jog mišiniai su granitu, kurių molinis santykis 0,83 reaguoja lėtai, po 4 val. sintezės aptinkami tik tobermorito pėdsakai. 1,13 nm tobermoritas ($d = 1.133; 0.548; 0.308; 0.298; 0.282; 0,184 \text{ nm}$), aptinkamas kaip pagrindinis junginys po 12 val. Tačiau gerai išsikristalinęs tobermoritas susidaro tik po 72 val. Pakėlus temperatūrą iki 200 °C temp. reakcijos paspartėja ir 1,13 nm tobermoritas tampa dominuojančiu junginiu po 8 val. hidroterminės sintezės. Gauti panašūs rezultatai naudojant mišinius kurių molinis santykis 1,0. Reikia pažymėti, kad tobermoritas nepradedą persikristalizuoti į ksonotlitą. Vidutinis kiekis 1,13 nm tobermorito susiformuoja po 4 val. hidroterminės sintezės 180 °C temperatūroje, kai mišinys pagamintas iš opokos ir klinties (CaO/SiO₂ = 0.83). 200 °C temperatūroje šis junginys tampa dominuojančius po 4 val reakcijos. 1,13 nm tobermoritas formuojasi lėčiau, naudojant mišinius, kurių molinis santykis 1,0, tačiau pakėlus temperatūrą tampa dominuojančiu po 4 val sintezės. Reikia pažymėti, kad tobermoritas nėra stabilus ir pradeda persikristalizuoti į ksonotlitą.

SUMMARY

1.13 nm tobermorite ($\text{Ca}_5(\text{OH})_2\text{Si}_6\text{O}_{16}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) is one of the major minerals calcium silicate hydrates group synthesized by a hydrothermal reaction in the $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ system. Tobermorite could be produced from granite polish waste or carbonated opoka. According to its chemical and mineral composition it may be suitable for preparation of calcium silicate hydrates hydrothermal reactions. Granite polish waste was taken from JSC “Granitas” (Lithuania) and milled in ball mill until $S_a = 900 \text{ m}^2 \text{ kg}^{-1}$. CaO ($\text{CaO}_{\text{free}} - 93,09 \%$) was added to granite polish waste to obtain the mixtures with molar ratios CaO/SiO_2 of 0.83 and 1.0. Opoka was taken from Stoniškiiai-Žemaitkiemio quarry and milled in ball mill until specific surface area $S_a = 10800 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$. It was calcined at $775 \text{ }^\circ\text{C}$ for 1 h. CaO was obtained by burning limestone ($900 \text{ }^\circ\text{C}$ for 1 h; $\text{CaO}_{\text{free}} - 85.2 \%$) and added to opoka to obtain the mixtures with molar ratios CaO/SiO_2 of 0.83 and 1.0. Dry primary mixtures were poured with water to get suspension with water/solid ratio $W/S = 10.0$. The hydrothermal syntheses were carried out at 180 and $200 \text{ }^\circ\text{C}$ for 4, 8, 12, 24 and 72 h. The samples were analysed by XRD, DSC/TG and SEM methods. It was found, that at $180 \text{ }^\circ\text{C}$ the reactions of 1.13 nm tobermorite formation in the mixture where was granite with molar ratio $\text{CaO/SiO}_2 = 0.83$ are quite slow. After 4 h of isothermal curing only the traces of this compound together with semi-crystalline C-S-H(I) was formed. 1.13 nm tobermorite ($d = 1.133; 0.548; 0.308; 0.298; 0.282; 0,184 \text{ nm}$) was identified as the main compound in the XRD curve of the 12 h synthesis product. Nevertheless, the 1.13 nm tobermorite of the highest crystallinity degree was obtained after 72 h of hydrothermal synthesis. Elevating the temperature of the synthesis to $200 \text{ }^\circ\text{C}$ led to a significant acceleration of the hydrothermal reactions between CaO and granite polish waste. 1.13 nm tobermorite became a dominant compound in the product after 8 h of the synthesis. The reactions pathway in mixtures with $\text{CaO/SiO}_2 = 1.0$ were quite similar. It should be underlined that 1.13 nm tobermorite was stable and do not start to recrystallize to xonotlite.

A moderate amount of 1.13 nm tobermorite forms already after 4 h of the synthesis at $180 \text{ }^\circ\text{C}$ ($\text{CaO/SiO}_2 = 0.83$) and became a dominant compound with prolonging the duration of curing or increasing the temperature to $200 \text{ }^\circ\text{C}$. Formation of 1.13 nm tobermorite ($\text{CaO/SiO}_2 = 1.0$) is slow, but elevating of the temperature to $200 \text{ }^\circ\text{C}$ led to a significant acceleration of the hydrothermal reactions. In mixtures with molar ratio $\text{CaO/SiO}_2 = 1.0$ tobermorite start to recrystallize to xonotlite.

ĮVADAS

1,13 nm tobermoritas ($\text{Ca}_5(\text{OH})_2\text{Si}_6\text{O}_{16}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) yra vienas pagrindinių kalcio hidrosilikatų grupės mineralų, randams natūralioje gamtoje, arba gaunamas dirbtiniu būdu, vykdant hidroterminę sintezę $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ sistemoje. Suformuotas iš šio junginio pluoštas pasižymi terminiu stabilumu iki 650 °C temperatūros, tankiu 200 kg/m³, stipriu gniuždant 0,85 MPa, šilumos laidumu 0.059 W/(m·k). Šios tobermorito pluoštinės savybės pritaikomos gaminant termoizoliacines medžiagas. Taip pat tobermoritas pasižymi įdomiomis sorbcinėmis savybėmis. Susidomėjimas šiais junginiais dar labiau išaugo, nes buvo nustatyta, jog jie gali būti naudojami sunkiųjų metalų jonais ir radioaktyviais elementais užteršto vandens valymui. Šis junginys absorbuoja beveik visus sunkiuosius metalus, išskyrus šešiavalentį chromą. Taipogi tobermoritas gali būti panaudotas kaip sintetinis užpildas gaminant gumas, plastikus dažus.

Pradinės medžiagos naudojamos tobermorito sintezėje yra kalcio oksidas ir silicio dioksidas. Pastarasis pageidautina, jog būtų defektinės kristalinės struktūros arba amorfinės fazės, nes SiO_2 pasižymi dideliu cheminiu stabilumu bei mažu cheminiu potencialu. Lietuvoje yra nedaug amorfinės SiO_2 atmainos žaliavų, labiausiai iš jų paplitusi karbonatinė opoka. Kalcio oksido turinti žaliava – klintis, kuri Lietuvos teritorijoje paplitusi gausiai ir yra aktyviai vartojama. Daugiau žaliavų tinkančių šiam junginiui sintetinti Lietuvoje nėra. Atlikus literatūros analizę paaiškėjo, kad pramoniniu būdu išgaunamų žaliavų, kurios tiktų kalcio hidrosilikatams gaminti, daugelis šalių stokoja ir vysto alternatyvių medžiagų paieškas. Šiuos tyrimus būtų galima išskirti į dvi kryptis: pirmoji iš jų vystoma ieškant pramonės atliekų, kurios galutinai pakeistų žaliavas, antroji sritis tyrinėja galimybes panaudoti technogenines atliekas kaip aktyvius priedus, kurie pasižymėtų teigiamomis gaminių savybėmis ir būtų utilizuotos atliekos. Lietuvoje nėra tinkamos industrinės pramonės, kuri užtikrintų nuolatinį alternatyvių žaliavų kiekį. Tačiau Lietuvoje yra nemažai granito, kuris naudojamas kelio skalda gaminti, ši skalda sudaro tik tam tikrą frakciją, o likusioji yra sandėliuojama. Tikėtina, kad granito atsijos gali būti panaudotos kaip SiO_2 žaliava kalcio hidrosilikatų sintezėje

Darbe naudojami dviejų tipų mišiniai. Pirmojo tipo mišiniai pagaminti iš Lietuvoje esančių žaliavų: dekarbonizuotos opokos ir degtų klinčių, kurių molinis santykis $\text{CaO/SiO}_2 = 0,83$ ir 1,0. Antrojo tipo mišiniuose naudojama technogeninė žaliava granitas ir reagentinis CaO . Siekiant nustatyti mišinių tinkamumą 1,13 nm tobermorito sintezei, paruoštos suspensijos ($V/K=10$) hidrotermiškai apdorotos 175 ir 200 °C temperatūroje. Izoterminis išlaikymas: 4, 8, 12, 24 ir 72 val. Gauti produktai ištirti naudojant: rentgeno spindulių difrakcinę analizę (RSDA), vienalaikę terminę analizę (VTA), skenuojamąją elektroninę mikroskopiją (SEM).

Darbo aktuolumas: tobermoritas turi puikių savybių (pritaikomumas vandens filtravimo sistemoms) bei plačias panaudojimo galimybes (nuo termoizoliacinių, statybinių gaminių iki užpildų plastikams, dažams, gumoms). Todėl šio junginio gamyba turi ir praktinių ir finansinių perspektyvų. Lietuvoje nėra vykdoma tobermorito gamyba, nors atlikus tyrimus, nustatyta jog iš regione esančių žaliavų, galima šio junginio gamyba.

Darbo užduotis: 1,13 nm tobermorito sintezė iš natūralių gamtinių uolienu.

Darbo tikslas: nustatyti optimalias 1,13 nm tobermorito sintezės sąlygas ir tarpinių junginių susidarymo seką, kai žaliavų mišiniai sudaryti iš gamtinių uolienu – karbonatinės opokos, klinties bei granito šlifavimo atliekų.

Darbo tikslui įgyvendinti reikia išspręsti šiuos uždavinius:

- Iširti granito šlifavimo atliekų, opokos ir klinties cheminę bei mineralinę sudėtį.
- Nustatyti klinties ir karbonatinės opokos degimo temperatūros bei trukmės intervalus, kuriuose susidaro didžiausi aktyvių CaO ir SiO₂ kiekiai.
- Iširti 1,13 nm tobermorito susidarymo procesą 180 ir 200 °C temperatūros sočių vandens garų aplinkoje iš CaO-granito atsijų mišinių, kai jų molinis santykis CaO/SiO₂ = 0,83 ar 1,0.
- Nustatyti hidroterminio apdorojimo parametrų (temperatūros, izoterminio išlaikymo trukmės, maišymo intensyvumo) įtaką 1,13 nm tobermorito sintezei ir tarpinių junginių susidarymo sekai degtuose klinties-opokos mišiniuose.
- Parengti technologines rekomendacijas 1,13 nm tobermorito gamybai.

1. LITERATŪRINIŲ DUOMENŲ ANALIZĖ

1.1 Kalcio hidrosilikatai ir jų klasifikacija

Junginiai susidarantys hidroterminėmis sąlygomis CaO–SiO₂–H₂O sistemoje, vadinami kalcio hidrosilikatais, sutrumpintai KHS – tai silicio rūgšties druska, jų bendra formulė išreiškiama komponentų tarpusavio santykiu: xCaO·ySiO₂·zH₂O (čia x,y,z – molių skaičius)[1]. Yra žinoma apie keturiasdešimt kristalinių kalcio hidrosilikatų, daugelis šių junginių randami gamtoje kartu su vulkaninėmis kalcio uolienomis [2]. Tačiau dažniausiai gaunami dirbtiniu būdu, kietėjant cementiniam akmeniui, garinant silikatines plytas, dujų silikatą, gaminant termoizoliacines hidrosilikatines medžiagas[3] ar hidroterminio CaO ir SiO₂ mišinių apdorojimo laboratorijoje metu.

Kalcio hidrosilikatų susidarymą laboratoriniu ar pramoniniu būdu nulemia vykdomos reakcijos temperatūra, trukmė, žaliavų grūdelių dydis, ir jų prigimtis, naudojami priedai, vandens ir kietųjų dalelių santykis suspensijoje, maišymo intensyvumas, o didžiausią įtaką daro, mišinio

baziškumas. Mišinio baziškumą nusako bazinių savybių turinčio CaO oksido kiekis, lyginant su rūgštinių savybių turinčiu SiO₂ oksidu. Šių elementų santikiniai kiekiai vadinami moliniu santykiu ir žymimas CaO/SiO₂, kuris gali kisti nuo 0,44 iki 3,00 [4]. Ne tik molinis CaO/SiO₂ santykis nulemia junginių gausą, tačiau kalcio hidrosilikatų struktūroje gali įsiterpi daug pašalinių cheminių elementų, kurie apsunkina struktūros ir savybių tyrimus. Dar iki šandien, vieningos kalcio hidrosilikatų struktūros modelis, kuris atsakytų į visus klausimus, nėra pateiktas.[5]. Taigi, nevisų KHS kristalų struktūros ištirtos ir aiškios, todėl jų klasifikacija nuolatos tobulinama. Šiuo metu labiausiai paplitusi ir pripažinta H. F. W. Tayloro ir R. M. Foy klasifikacija [6].

Pirmoji mineralų klasė kuri pavadinta Volastonito pavadinimu priklauso: Nekoitas (C/S = 0,5), okenitas (C/S = 0,56), ksonotlitas (C/S = 1,0), fašogitas (C/S = 1,33), hilebrantitas (C/S = 2,0), pektolitas (C/S = 1,0), volastonitas 1A (C/S = 1,0) [1]. Volastonito cheminė formulė CaSiO₃, šis mineralas gali būti susintetintas naudojant hidroterminį apdorojimą 95 °C temperatūroje 2 val. izoterminio išlaikymo sąlygomis, iš amorfinio SiO₂ ir CaO be to degant 800 °C temperatūroje, pereina į β – volastonitą [7]. Volastonitas gali būti trijų polimorfinių būsenų: triklininės (susidaręs žemoje temperatūroje), monoklininės ir pseudovolastonitas [8].

Kitas svarbus šios grupės mineralas yra ksonotlitas, kuris naudojamas kaip termoizoliacinė medžiaga, autoklaviniams produktams suteikia stiprumo. Šis mineralas pasižymi geromis terminėmis savybėmis, kuomet degamas 1000 °C temperatūroje, tiesinis susitraukimas neviršija 2 %. Ksonotlitas nesunkiai gaunamas sintetinant hidroterminėmis sąlygomis nuo 180 iki 400 °C intervale, naudojant amorfinį SiO₂ ir CaO [9] arba iš technogeninių žaliavų [10]. Šis junginys išlieka patvarus iki 710 °C, o 750 – 800 °C intervale pradeda persikristalizuoti į volastonitą.

Tobermorito grupei priklauso: 1,4 nm tobermoritas (C/S = 0,83), 1,1 nm tobermoritas (C/S = 0,75), 1,13 nm tobermoritas (C/S = 0,66), 0,93 nm tobermoritas (C/S = 0,83), kilonotobermoritas, 0,9 nm kilonotobermoritas (C/S = 0,83), oelitas (C/S = 1,25). Richardsonas nustatė keturis klinotobermorito bei penkis tobermorito poli tipus, kurie vieni nuo kitų skiriasi kristalų garelės parametrais [2, 11].

Dženito grupei priklauso dženitas (C/S = 1,5), metadženitas (C/S = 1,5), kurių struktūra artima prastai išsikristalizavusiems kalcio hidrosilikatams, kietėjant cemento akmeniui [2].

Girolito grupei priklauso girolitas (C/S = 0,66), truskovitas (C/S = 0,58), reiritas (C/S = 0,67 – 0,58), Z – fazė (C/S = 0,56), K – fazė (C/S = 0,44). Pagrindinis šios grupės mineralas susidaro ne žemesnėje, kaip 120 °C temperatūroje, nes žemesnėje temperatūroje susidormuoja pusiau kristaliniai, neturintys aiškios kristalų struktūros C-S-H gelis. Tyrimai rodo kad girolitas yra stabilus sočiųjų vandens garų aplinkoje, kai temperatūra kinta nuo 120 iki 200 °C intervale. Aukštesnėje temperatūroje susidaro kitas šios grupės junginys truskovitas [2].

1.2 Kalcio hidrosilikatas tobermoritas, klasifikacija, savybės, struktūra

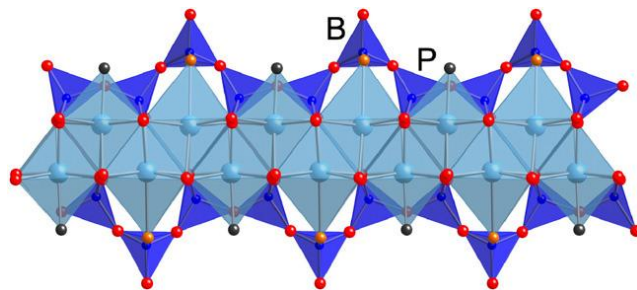
Tobermorito grupės junginiai susidaro pramoniniuose silikatiniuose gaminiuose ir yra svarbi įvairių statybinių gaminių sudedamoji dalis. Šią grupę sudaro visa eilė kristalinių hidrosilikatų kurie aprašomi naudojant tarp plokštuminį atstumą, kuris skiriasi dėl skirtingos mineralų hidratacijos. Mažiausiai hidratuotas tobermoritas, kurio tarp plokštuminis atstumas 0,93 nm, jo cheminė formulė $\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2$. Kuomet sistemoje į sluoksnius įsiterpia vandens molekulės, tarp plokštuminis atstumas padidėja iki 1,0 nm šios kompozicijos cheminė formulė $\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{17}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$. 1,13 nm tobermirtas yra labiau hidratuotas ir cheminė kompozicija kinta į $\text{Ca}_4\text{Si}_6\text{O}_{15}(\text{OH})_2\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [12]. 1,4 nm tobermoritas žinomas, kaip plombieritas, tai yra labiausiai hidratuota fazė grupėje, kurios cheminė formulė $\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ [13].

Tobermorito gelis ir pusiau kristaliniai tobermoritai susidaro kietėjant cementiniam akmeniui natūraliu būdu ir nulemia ilgą laiką, stiprumą ir kitas eksploatacines savybes. Be to, šie kalcio hidrosilikatai gali būti naudojami kaip užpildai, pigmentams, gumoms, plastikams, popieriaus ir kitoms pramonės šakoms [14,15]. Tobermorito sorbcinės savybės pradedamos taikyti įvairiose srityse. Viena iš panaudojimo galimybių tai baltimų sorbcija. Tobermorito paviršiuje prisijungdamas fosfato jonams atpalaiduoja kalcio ir silikato jonus. Šios medžiagos tirpinamos žmogaus kūno skysčiuose sudarydami buferinį tirpalą su neorganinių jonų koncentracija, panašią į žmogaus kraujo plazmą. Mokslininkai ištyrė jog tobermoritas adsorbuoja baltymus naudojant fosfatinį buferį [16].

Ypatingas susidomėjimas KHS kristaline struktūra kilo nagrinėjant portlandcemenčio hidratacijos mechanizmą. Bandant nagrinėti struktūros modelius, tyrėjai laikosi skirtingų nuomonių. Nors kai kurie pagrindiniai struktūriniai ypatumai jau buvo žinomi 1956, kuomet tyrimo duomenis pateikė Megaw ir Kelsey, tačiau aiškus ir neabejotinas suvokimas apie struktūrą nebuvo gautas. Tobermorito kristalai yra mažų matmenų, kurie paprastai yra netinkami monokristalo rentgeno spinduliuotės difrakcijos eksperimentui [17]. Šie modeliai gali būti suskirstyti į dvi sritis. Pirmojoje srityje silikato anijonai yra visiškai monomeriniai dariniai, o antrojoje srityje monomerai sudaro linijines silikato grandines, kurie vadinami „dreierkette-based“ modeliais. Monomerinių silikato anijonų teorija teigia, kalcio hidro silikatus sudaro junginiai kurie pavadinti CSH(I) ir $\text{C}_2\text{SH(II)}$. Spėjama, kad šios dvi fazės sudaro monomerinį silikato anijoną $[\text{SiO}_2(\text{OH})_2]^{2-}$ [18]. kaip pavyzdys pasirenkamas Shpynov modelis. Hidratuojantis CaO susidaro $\text{Ca}(\text{OH})_2$, kuriame $(\text{OH})_4$ jonas triguboje $\text{Ca}_3(\text{OH})_6$ formulėje yra pakeistas $[\text{SiO}_4]$, tuomet gauname formulę, kuri užrašoma taip: $\text{Ca}_3[\text{SiO}_4](\text{OH})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Daroma prielaida, kad šis monomeras yra vienintelis hidratuotas silikatas šio modelio sistemoje [19]. Teigiama kad monomerinių silikato anijonų teorija iki galo nepaaiškina KHS struktūros.

Pirmasis „Dreierkette-based“ modelį aptarė Bernal ir kiti. Atliktos KHS studijos, kuriose

ištirta C_3S tešla ir nustatyta, kad KHS fazė formuojasi panašiai kaip KHS produktai skiestose koncentracijose, kurie vadinami kalcio hidrosilikatais C-S-H(I) ir C-S-H(II). C-S-H(I) pasižymi sluoksnine struktūra, kurioje sluoksniai ištiesę viena kryptimi, tai sąlygoja pluoštines savybes ir tobermorito panašumus. Taip pat svarbu paminėti, jog silikatų linijinės grandinės forma, kurioje tetraedriniai silikatai yra koordinuoti į Ca^{2+} jonus, susijungusius kartojimosi būdu, kas tris struktūrinius tetraedrus. Du iš trijų tetraedrų dalinasi O–O ryšiais su centriniu Ca–O sluoksniu dalimi, šie yra susiję ir yra vadinami „poriniais“ tetraedrais. Trečiasis tetraedras, kuris dalijasi deguonies atomu su Ca daugiasienės piramidės viršūnėje, jungiantis du porinius tetraedrus, šis reiškinys vadinamas „bridging“. Taylor ir Howison pasiūlė, jog tobermoritas susidaro esant Ca/Si santykiui $>0,83$, nes keletas tiltinių tetraedrų yra pakeisti Ca^{2+} jonais, ši prielaida leidžia paaiškinti kodėl tobermoritas susidaro esant aukštesniam Ca/Si santykiui negu 0,83 ir patvirtinant „dreierkette-based“ modelį [20].

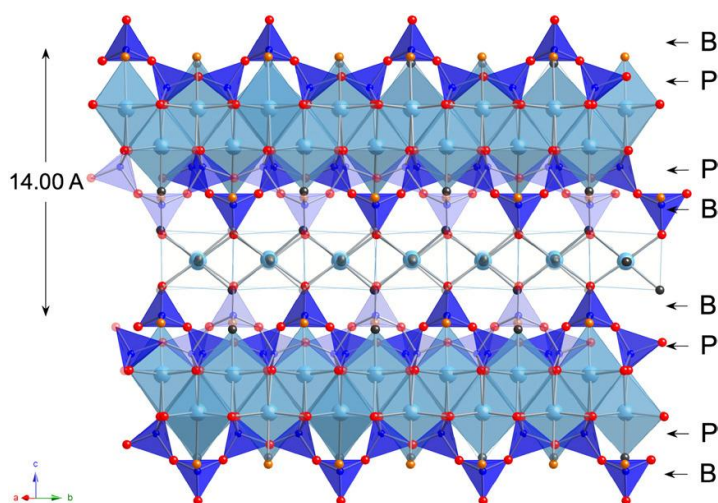


1.1 pav. Schemoje rodomos grandinės, esančios tobermorite (kurios teoriškai yra begalinės). Silicio tetraedras dalinasi O–O jungtimi su centriniu Ca–O sluoksniu (P), o kiti vadinami tiltiniais tetraedrais (B)[]. Žymenys: Raudoni – O^{2-} , juodi – H^+ , šviesiai mėlini – Ca^{2+} , tamsiai mėlini SiO_2 tetraedrai. [21]

Kurczyk ir Schwiete tyrė cemento pastą, kurios vandens ir cemento santykis 0,5 trisdešimties laipsnių temperatūroje, susidarant C_3S ir $\beta-C_2S$ junginiams. CaO/SiO₂ santykis ištirtas naudojantis XRD ir TA analizės metodais ir gautas 1,80 ir 1,92 [22]. Remdamiesi rezultatais, mokslininkai pasiūlė hipotetinę KHS struktūros formulę, kuri pagrįsta tokiais pat struktūriniais modeliais kaip ir Megaw ir Kelsey, kurie teigė, jog tobermorite yra atskiros „dreierketten“ struktūros grandinės. Tobermorito sluoksniuose įsiterpusios $\equiv Si-OH$ grupės kaip ir kristaliniame tobermorite, manoma yra begalinės. Kurczyk ir Schwiete į CaO/SiO₂ santykį įtraukia Ca^{2+} ir OH^- jonus, kurie įsiterpę į tarp sluoksnius, pateikiant juos kaip $Ca(OH)_2$ grupę, kartu su vandens molekulėmis. Gaunamas modelis, kuris modifikuotas įtraukiant į tarp sluoksnius vandenį: $Ca[Ca_4Si_6O_{16}(OH)_2][Ca(OH)_2]_{5-7} \cdot mH_2O$ [23].

Pasiūlytas nanostruktūrinis modelis, kur KHS struktūra aiškinama remiantis aukštu C/S santykiu, pagal natūraliai besiformuojančių 1,4nm tobermorito ir dženito struktūrinių elementų,

nanometriniame mastelyje. Silicio grandinės, kurios yra Dženite, pagal teoriją yra begalinės jungtys, manoma, kad tobermoritą sudaro tokios pat begalinės jungtys. Reiškia abu junginiai sudaro „dreierkette“ formą. Tačiau tuo tarpu, tobermoritas pagrindinį sluoksnį mozaikoje sudaro centrinė Ca – O dalis, kuri apsupta paralelinių silicio grandinių. Dženito struktūros kompozicijos centrinio sluoksnio dalyje, dalis deguonies atomų priklauso – OH grupei. Ca/Si santykis rodo apie jungiamuosius tetraedrus, kurie sudaro begalines grandines 1,4nm tobermerite ir dženite. Tai atitinka dimerinę struktūrą, kas yra pasekmė sujungus sluoksnius tiltinių tetraedrų į nuoseklią kompoziciją. Tailoras išsiaiškino, jog kiekvienas jungiantis tetraedras turi tik vieną H atomą ir kai tetraedras yra dingęs, atsiradusią tuštumą gardelėje užima H atomas [24].



1.2 pav. Schemoje rodomos 1,4 nm tobermorito struktūrą. Silicio tetraedras dalinasi Žymenys:
Raudoni – O^{2-} , juodi – H^+ , šviesiai mėlini – Ca^{2+} , tamsiai mėlini SiO_2 tetraedrai.[21]

Aprašant savitą tobermorito struktūrą, kurioje vyrauja natūrali netvarka, remiamasi tvarkos-netvarkos modeliu. Taigi kaitinant tobermoritą 0,93, 1,4 nm vyksta kristalo grafinio vandens dehidratacija. Tačiau kaitinamas 1,13 nm tobermoritas nesitraukia ir vadinamas anomaliniu. Difrakciniai modeliai visų fazių tobermorito grupės rodo tvarkos-netvarkos modelio charakteristikas lygiaverčių sluoksnių. Tvarkos - netvarkos struktūrose, gretimi sluoksniai gali būti priskirti į dvi ar daugiau geometriškai lygiavertes kryptis. Šiuos sluoksnius jungia jungtys, kurios suteikia struktūrai kristalinės medžiagos savybes, tačiau šios tvarkingos struktūros medžiagoje išsidėsto netvarkingai. Simetrijos savybės bendros visiems nariams, kurie nagrinėjami pagal tvarkos - netvarkos teoriją. [25]

1.3 Priedų įtaka tobermorito klasės mineralų susidarymui ir savybėms

1.3.1 Šarminiai priedai

Besiformuojant kalcio hidrosilikatams, šarminiai priedai reaguoja su mišinyje esančiu siliciu. Šarminiai jonai į sistemą gali būti įnešami įvairių junginių pavidalu: ROH, R(OH)₂, R₂CO₃, R₂S, Na₂SO₄, CaSO₄·2H₂O, R₂·nSiO₂ kur R gali būti išreikštas Na⁺ arba K⁺ ar kiti žemės šarminiai elementai. Procesas prasideda kai hidroksilo jono (OH⁻) koncentracija mišinyje tampa pakankama ir pradeda veikti kovalentinės jungtys tarp: Si–O–Si, Al–O–Al ir Al–O–Si [26]. Tyrimai rodo, jog šarminiai elementai lengviau įsiterpia į kalcio hidrosilikatų struktūrą, jeigu šioje Si–O–Si sistemoje dalis silicio yra pakeista aliuminiu. Tai aiškinama remiantis tuo, jog Al–O jungtis yra daug silpnesnė negu Si–O kas reiškia, jog ankstyvoje reakcijos daugiau aliuminio jonų disocijuos į tirpalą [27;28]. Na₂O priedas skatina kalcio hidrosilikatų hidratacijos mechanizmą. Natrio junginiai gali būti naudojami kaip šarminiai aktyvatoriai, ypač su hidraulinės savybes turinčiais junginiais. E. A. Blakemanas su bendraautoriais nustatė, kad esant pastoviam CaO : SiO₂ moliniam santykiui lygiam 0,83 ir kintančiam NaOH : SiO₂ moliniam santykiui nuo 0,05 iki 0,63, gali susidaryti C-S-H(I), tobermorito, pektolito ir ksonotlito fazės, hidrotermiškai apdorojant minėtų oksidų mišinius [29]. Vykdam hidroterminę sintezę 175 °C temperatūroje ir naudojant mišinius, kurių molinis santykis yra CaO/SiO₂ = 0,66. Tyrėjai nustatė, kai Na₂O priedo yra ne daugiau kaip 5 % susidaro mažo baziškumo kalcio hidrosilikatai: z – fazė, girolitas, pektolitas. Mišiniuose Na₂O ir γ-Al₂O₃ šarminiai priedai keičia reakcijų mechanizmus ir daro įtaką galutinių produktų susidarymui [30]. Esant daugiau SiO₂ ir Na₂O (daugiau nei 20%) autoklavinio apdorojimo metu gali susidaryti pektolitas. Pektolitas (NaCa₂HSi₃O₉) susidaro Na₂O, CaO, SiO₂ ir H₂O mišiniuose, esant hidroterminiam apdorojimui. Mokslininkai nustatė, kad pektolito kristalizacijai didelę įtaką turi gana didelis natrio kiekis ir hidroterminio apdorojimo sąlygos [30]. Pastarasis mineralas gali susidaryti kartu su ksonotlitu, truskotitu (Ca₇(Si₄O₁₀)(Si₈O₁₉)(OH)₄·H₂O), fošagitu ir tobermoritu [31]. Ši fazė turi palyginus geras mechanines savybes ir atsparumą korozijai, be to, ji pageidaujama požeminėse konstrukcijose. Kita metastabili natrio turinti fazė NaCaHSiO₄ gali susidaryti kai kuriuose mišiniuose. Natrio jonai gali įsiterpti į C-S-H(I) ar tobermorito gardelę, tačiau nesudaro jokių kietų su kitais kristaliniais kalcio hidrosilikatais kaip ksonotlitas ar fošagitas [32]. NaOH 5 % priedas palankiai veikia ksonotlito susidarymą. Kalcio hidrosilikato sintezėje, dalyvaujant Na⁺ jonams, sumažėja anijonitų kondensacija ir polimerizacijos laipsnis. Toks sumažėjimas aiškinamas tuo, kad esant Na⁺ jonams skystoje fazėje, yra gana didelis šarminis pH, sumažėjus Ca(OH)₂ tirpumui skystoje fazėje, sumažėja ir kalcio jonų koncentracija tirpale. Taigi, susidaro palankios sąlygos susidaryti pradiniam žemabaziams C/S ≥1,5 kalcio hidrosilikatams [33].

Hidroterminio apdoravimo metu KOH priedas stabilizuoja tobermorito gardeles ir pagreitina kristalų augimą. Kalio šarmas pagreitina struktūros persitvarkymą dėl padidėjusio silikatinių grandinių polimerizacijos laipsnio. Šis priedas skatina kristalų augimą į pailgas ploksteles ir turi įtakos tobermorito pluoštinėms savybėms [34].

1.3.2 Modifikavimas $[Na^+ + Al^{3+}]$

Atlikta nemažai tyrimų, rodančių, kad aliuminio jonai Al^{3+} gali izomorfiškai įsiterpti į kalcio hidrosilikatų struktūrą, vietoj silicio arba kalcio atomų. [35, 36] Aliuminio poveikį tobermorito struktūrai tyrė Mitsuda, Taylor [37, 38]. Jie akcentuoja stabilizuojantį Al poveikį šiam junginiui. Modifikuojant tobermoritą, aliuminio jonais, jo struktūra pasikeičia ir įgauna anomalią arba mišrią būseną. Anomalumas, t.y. tarp plokštuminių atstumų nesusitraukimas iki 1,0 nm ar mažiau yra sąlygojamas plačių Si-O-Si (Al^{3+}) tiltelių tobermorito struktūroje. Šie tilteliai struktūrą padaro labai standžia, kaip ir ceolituose, kuriuose sandara išlieka nepakitusi 300°C temperatūroje [39].

Izomorfinio aliuminio įsiterpimas į struktūrą svarbus tuo, kad tobermoritas, susidarantis technologiniuose produktuose gali prisijungti kitokius jonus kaip kad modifikuotas tobermoritas yra stabilus sąlyginai aukštesnėse temperatūrose, nei gryna atmaina [40] Visuose gamtiniuose tobermorituose rastas aliuminio ir šarmų trūkumas, (todėl tobermorito junginiai nėra termodinamiškai stabilūs ir hidroterminėmis sąlygomis persikristalizuoja į stabilesnį junginį ksonolitą) kai tuo tarpu anomalieji turi sąlyginai daug šių elementų, tačiau ir čia šarmų kiekis yra nepakankamas. Al^{3+} įsiterpimas į tobermoritą, vietoj Si^{4+} lydi neigiamas krūvis, kurį turėtų neutralizuoti teigiami jonai. Kalousek pasiūlė keletą elektrinio neutralumo reguliavimo mechanizmų. Pirmas ir labiausiai tikėtinas mechanizmas yra (Al^{3+} ir H^+) keitimas į Si^{4+} , antras — $2Al^{3+}$ į (Si^{4+} ir Ca^{2+}), trečias — $4Al^{3+}$ ir $3Si^{4+}$. Paskutinis yra mažiausiai tikėtinas, nes apskaičiuojama skirtingu atomų kiekiu [41, 42].

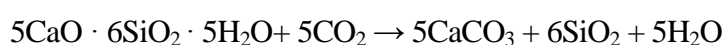
Tobermorito cheminė formulė vaizduojama, kuomet jonai įsiterpia į kristalų gardeles: $Ca_5Na_xAl_xSi_{6-x}O_{16} \cdot (OH)_2 \cdot nH_2O$ [43]. Nustatyta, kad Al^{3+} priedas pagreitina normalaus tobermorito kristalų augimą, o tuo pačiu sumažina savitąjį paviršių ir lėtina normalaus tobermorito perėjimą į mišrų. Na^+ priedas be Al^{3+} , stipriai sulėtina tobermorito perkristalinimą iš C-S-H(I). Jeigu šalia Na^+ priedo naudojamas ir Al^{3+} priedas, tai visais tirtais atvejais susidaro anomalus tobermoritas, kai tuo tarpu tose pačiose sąlygose, nenaudojant priedų, susiformavo normalus ir mišrus tobermoritas. Anomalus tobermoritas pasižymi geromis sorbcinėmis savybėmis [44]. $[Na^+ + Al^{3+}]$ modifikuotas tobermoritas buvo naudotas Co^{2+} ir Mg^{2+} sorbcijai iš vandeninių tirpalų [45]. Katijonų sugėrimas iš vandeninių tirpalų yra ne adsorbcijos reiškinys tobermorito paviršiuje, bet jonų mainų procesas, kuris rodo katijonų

kaitą struktūroje, tiksliau tarp sluoksniuose [46]. Pastebėta, kad sluoksnių sandara panaši į molio mineralų ir keturvalenčių fosfatų metalų, nes pastaruosiuose tarp sluoksnių atstumai padidėja ar sumažėja dėl katijonų mainų. Šis skirtumas tarp pakeisto anomalaus tobermorito ir kitų sluoksniuotų struktūrų gali būti aiškinamas Si-O-Si jungtimis tarp pirminių sluoksnių, kurie stabilizuoja struktūrą ir sudaro tuštumas, panašias į ceolitų mineralus. Šių mineralų sandaros panašumais aiškinamos tobermorito sorbcinės savybės. Minėto mineralo tetraedrinėje struktūroje Si^{4+} jonas izomorfiškai pakeistas Al^{3+} jonu, o šarminių metalų katijonai, tokie kaip Na^+ , K^+ , yra išsidėstę tarp sluoksniuose, kad kompensuotų trūkstamą krūvį. $\text{Al}^{3+} + \text{Na}^+$ – pakeisto tobermorito ($\text{Ca}/(\text{Al}+\text{Si})=0,83$) cheminė sudėtis gali būti užrašyta taip: $\text{Ca}_5[\text{Na}, <\text{Al}, <\text{Si}_6, (\text{OH})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Tobermorite pakeitus dalį silicio atomų į aliuminį ir natriu (12,4 molio %), gaunamas tarplokštuminio atstumo padidėjimas iki 1,1596 nm, lyginant su nepakeisto 1,13 nm. Šis padidėjimas, kai silicis pakeičiamas aliuminiu ir atsiranda dėl didesnio aliuminio jono spindulio. Buvo atlikti tyrimai, kurie nagrinėja tobermorito sorbcines savybes, absorbuojant sunkiųjų metalų jonams. Nustatyta, kad su šiais katijonais Mn^{2+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} ir Hg^{2+} tobermoritas keičiasi su išorinių sluoksnių Ca^{2+} jonais, nutraukiant struktūros Ca–O jungtis, o atsiradusius gardelės defektus užpildo aliuminio ir natrio jonais [47]. Kaip ir molio mineralų ar keturvalenčių fosfatų metalų sandara, aiškinama sluoksniuota struktūra. Šiuo atveju tobermorit sudaro Ca-O-Si jungtis, šias jungtis nutraukia sunkiųjų metalų jonai ir suardo išorinės gardelės struktūrą. Šiuos defektus užpildo aliuminio ir natrio jonai, kurie izomorfiškai įsiterpia į gardelėje. Vykstanti sorbcija, tarp sunkiųjų metalų, kaip ir buvo minėta, yra ne adsorbcijos reiškinys, o tobermorito paviršiuje vykstantis jonų mainų procesas, kuris rodo katijonų kaitą struktūroje.

1.3.3 CO₂ įtaka tobermorito grupės junginiams

Tobermorito grupės mineralai nulemia labai plačiai statybose naudojamų gaminių, tokių kaip portlandcementinis betonai, silikatinės plytos, dujų silikatas, stiprumą ir kitas pagrindines eksploatacines savybes. Atmosferoje ir drėgmėje ištirpusios CO₂ dujos nuolatos sąveikauja su šių gaminių paviršiumi. Dėl CO₂ poveikio pasikeičia silikatinių dirbinių fazinė sudėtis ir savybės. Priklausomai nuo aplinkos temperatūros, santykinio drėgnumo, tobermorito grupės mineralų fazinės sudėties, gaminių poringumo, CO₂ difuzijos į juos greičio ir kitų savybių, karbonizacijos procesas vyksta nevienodu greičiu ir jo metu susidaro skirtingi junginiai.[48] Pagrindiniai šio proceso kinetiniai rodikliai yra karbonizacijos laipsnis ir tankio prieaugis. F. Matsushita ir kiti savo darbuose siūlo naudoti poringo autoklavinio betono karbonizacijos laipsnio D_c skaičiavimą: $D_c(\%) = (C - C_o) / (C_{\max} - C_o) \cdot 100$, kur C – anglies dioksido kiekis bandinyje, C_o – anglies dioksido kiekis nekarbonizuotame bandinyje, C_{\max} – bandinyje ir teorinis

kiekis, reikalingas visam kalcio oksidui sujungti į kalcio karbonatą. Karbonizacijos laipsnio nustatymui CO₂ kiekį siūloma matuoti pagal TG-TGA metodo 600°C ir 800°C temperatūroje vykstančius masės nuostolius [49]. Keičiant karbonizacijos sąlygas (santykinį drėgnį, anglies dioksido koncentraciją ir ekspozicijos trukmę), ir molini santykį CaO/SiO₂, gaunamos įvairios kalcio karbonato polimorfinės modifikacijos. Karbonizacijos laipsnis priklauso ne tik nuo šio proceso sąlygų, bet ir nuo porėto betono komponentų. Ištirtas trijų tipų porėtas betonas: cementas – kalkės – smėlis; cementas – šlakas – smėlis ir cementas – kalkės – lakūs pelenai. Buvo nustatyta, kad greičiausiai su CO₂ reaguoja betonas pagamintas iš mišinių, kuriuose buvo naudoti pelenai ir esant pilnai karbonizacijai, jo stipris gniuždant sumažėja labiausiai [50]. Tyrinėjant 1,13 nm tobermorito karbonizaciją, pirma užrašoma proceso cheminė reakcija, kuri vyksta pagal lygtį:



Gerai išsikristalizavusio C-S-H :



Tobermoritas ir C-S-H(I) kristalai yra plokštelių formos pavidalo. Drėgmėje veikiamas tobermoritas, gaunamas silikagelis iš pastarųjų mineralų, ši fazė taip pat turi plokštelių pavidalą kur kalcio jonai difunduoja ir su CO₂ sudaro karbonatą [51]. Karbonizacijos mechanizmas 1,13 nm tobermorite vyksta tokiu būdu: tobermoritas veikiamas CO₂ skyla į vateritą ir SiO₂ gelį bei praranda vandenį. Išsamiau tyrinėjant tobermorito karbonizacijos procesą, švairiuose tobermorito karbonizacijos metu gautų produktų fazinėje sudėtyje, nustatyta, kad proceso pradžioje susidaro vateritas. Ištirta, kad ilginant sąveiką su CO₂ trukme, nuosekliai didėja vaterito ir kalcito kiekiai, o tobermorito mažėja. Ištyrus produktus RSDA metodu, teigiama, kad galutinis švaraus tobermorito karbonizacijos produktas yra kalcitas, tyrimo duomenys rodo, jog po 24 h sąveikos su CO₂ kalcito yra maždaug 4 kartus daugiau, nei vaterito. Toliau vykstant karbonizacijos procesui vis daugiau vaterito pereina stabilią modifikaciją – kalcitą. Kartais vateritas modifikuojasi į aragonitą, bet tai labai lėtas procesas, nustatyta, kad mažas šio junginio kiekis aptinkamas po 90-365 dienų ekperimento. 1,13 nm Tobermorito karbonizacija, kai aplinkos temperatūra 25 °C ir santykinis drėgnis – 100%, per 1 val., tyrimai parodė, jog sureaguoja daugiau kaip 20 % junginyje esančio CaO. Šis dydis gali kisti mažinant santykinį drėgnį, arba temperatūrą. Aukštesnėje temperatūroje karbonizacija vyksta sparčiau. Mažesnio santykinio drėgnio (50%) aplinkoje, šis procesas vyksta greičiau, tačiau tyrėjai nustatė, jog ilginant karbonizacijos trukmę, CaO sureagavimo laipsniai 50 % ar 100% santykinio drėgnio aplinkoje yra artimi [52].

Karbonizacijos pasėkoje gaunamas poringo autoklavinio betono nusidėvėjimas (mineralinės ir struktūrinės sudėties kitimai), savybių blogėjimas, trūkinėjimas ir džiovinant susitraukimo padidėjimas.

1.4 Žaliavos

Pagrindiniai oksidai, kurie naudojami kalcio hidrosilikatų sintezėje yra: H_2O , SiO_2 ir CaO . Žaliavos naudotos minėtiems junginiams gauti, naudotas amorfinis SiO_2 ir kalcio hidroksidas. Aktyviai reaguoja tarpusavyje, todėl vykdomos hidroterminės reakcijos, naudojant įvairaus molinio santykio mišinius, gaunama kalcio hidrosilikatus. [53,54]. Paruošti mišiniai iš šių žaliavų veikiami sočių vandens garų terpės, kurioje vykstančios reakcijos metu gaunami KHS. Šiame procese didelę įtaką turi temperatūra, kurios padidėjimas turi lemiamą įtaką KHS susidarymui. Taip pat KHS susidaro ir naudojant kitas žaliavas kurios turi SiO_2 ir CaO , kaip pavyzdys, kvarcinis smėlis bei kalkės. Žinoma, kristalinės struktūros kvarcas turi mažesnę cheminę potencialą, nes jo kristalinė gardelė yra stabili, o kovalentinės jungtys stiprios. Todėl kvarcinis smėlis yra smulkiai malamas, taip apdorotas kvarcas šiek tiek amorfizuojasi, jo gardelėje atsiranda defektai, kurie gali prisijungti kalcio jonus. Paruošto mišinio aktyvumas labai priklauso nuo kvarco sumalimo laipsnio. Kuo labiau sumaltas kvarcas, tuo geriau jis reaguos su kalkėmis sudarydamas geresnės kokybės kalcio hidrosilikatus.

Susidomėjimas kalcio hidrosilikatų junginiais išaugo, kai buvo nustatytos naudingos ir įdomios jų savybės. [55 – 60]. Todėl pradėtos naujų žaliavų paieškos, kurios tikėtų kalcio hidrosilikatų sintezei, vykdomos daugelyje šalių. Šiuos tyrimus būtų galima išskirti į dvi kryptis: pirmoji iš jų vystoma ieškant pramonės atliekų, kurios galutinai pakeistų žaliavas, antroji sritis tyrinėja galimybes panaudoti technogenines atliekas kaip aktyvius priedus, kurie pasižymėtų teigiamomis gaminių savybėmis ir būtų utilizuotos atliekos. Karbido šlakas yra atlieka, kuri susidaro hidrolizuojant kalcio karbidą gaminant C_2H_2 dujas, PVC [61], gali būti panaudota kalcio hidrosilikato ksonotlito sintezei [62]. Kita alternatyvi žaliava - aukštakrosnių šlakas, kuris atsiranda vykdomas geležies redukciją. Kartu su anglies pelenais ir kvarcu, vykdomas hidroterminę sintezę galima gauti tobermoritą [63]. Kaip pavyzdį galima paminėti, „high-alumina fly ash (HAFA)“, kurios susidaro deginant kurą termoelektrinėse, šis priedas naudojamas kartu su įprastiniais mišiniais, sintetinant tobermoritą. Priedas medžiagai suteikia mažesnę tankį ir didesnę stiprį gniuždamas [64].

1.5.1 Lietuvos Ca – Si izomorfinės žaliavos KHS sintezei

Lietuvoje yra 17 rūšių naudingųjų iškasenų, kurios yra iširtos, iš kurių septinių rūšių naudingųjų iškasenų išteklių (naftos, klinties, dolomito, smėlio, žvyro, molio, durpių) yra

eksploatuojami. Pagrindinė kalcio žaliava Lietuvoje yra klintys, kurios aktyviai eksploatuojamos portlandcemenčio pramonėje. Šios žaliavos Lietuvos teritorijoje priskaičiuojam apie 70 mln. tonų. Tad, turi didelį potencialą tos gamybos šakos, kurioms reikalinga ši žaliava, nes išteklių yra gausūs.

Opoka – uoliena, kurioje vyrauja amorfinis (opalinis) silicio dioksidas, pasižymintis aktyviomis hidraulinėmis savybėmis. Dėl šių savybių ji dažniausiai naudojama portlandcemenčio gamyboje 10–15% opokos priedo suriša cementui kietėjant išsiskiriantį kalcio hidroksidą į netirpų kalcio hidrosilikatą. Vienintelis Lietuvoje opokos telkinys yra susijęs su viršutinės kreidos aukšto nuogulomis. Daugiau nei prieš 40 metų, pietvakarinėje Lietuvos dalyje, Šilutės rajone, buvo išžvalgytas Stoniškių opokos telkinys, susidedantis iš dviejų gretimų (700 m atstumu) sklypų. Žemaitkiemio sklypas buvo pradėtas eksploatuoti, tačiau nuo 1994 metų apleistas dėl bendro statybinių medžiagų poreikio nuosmukio. Šiame sklype iškasta tik 0,7 mln. t opokos. Likę išteklių sudaro 15,9 mln. tonų. Be to, gretimame Stoniškių sklype yra 17,8 mln. tonų opokos. Žemaitkiemio sklypo išteklius galima padidinti šalia jo plytinių prognozinių išteklių (24 mln. t) sąskaita. Išteklių prieaugis į gylį irgi galimas, tačiau dėl sudėtingesnių kasybos (ypač hidrogeologinių) sąlygų neperspektyvus. Žemaitkiemio sklype dangos uolienu (smėlio, priemolio) storis kinta nuo 9 iki 14 m, o Stoniškių – nuo 14 iki 17 m, naudingas sluoksnis sudaro atitinkamai 21–25 ir 29–33 metrus. Telkinio kasybos sąlygos apskritai nėra sudėtingos, tačiau karjero nusausinimas reikalauja didesnių pastangų negu kituose Lietuvos karjeruose, nes naudingajame sluoksnyje besitalpinantis vanduo yra spūdinis [65].

2. NAUDOTOS MEDŽIAGOS, SAVYBĖS IR TYRIMŲ METODIKA

2.1. Naudotos medžiagos ir mišinių paruošimas

Darbe naudotos granito atsijos iš UAB „Granitas“ (Kaunas). Medžiaga džiovinta 24 val. 100 °C ± 5 °C temperatūroje ir sumalta iki savitojo paviršiaus ploto $S_{pav} \approx 900 \text{ m}^2/\text{kg}$. Atlikta cheminė medžiagos analizė, kuri pateikta lentelėje.

2.1 lentelė. Granito oksidinė sudėtis, masės %.

Medžiaga	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	MgO	kiti	K.n.
Granitas	58,4	15,4	7,17	3,95	3,86	3,56	2,87	1,99	2,8

Opoka iš Stoniškių - Žemaitkiemio telkinio (Šilutės raj.). Karbonatinė opoka išdžiovinta 24 val. 100 °C ± 5 °C temperatūroje ir sumalta iki savitojo paviršiaus ploto $S_{pav} \approx 10800 \text{ m}^2/\text{kg}$, ištirta cheminė sudėtis, kuri pateikta lentelėje.

2.2 lentelė. Opokos oksidinė sudėtis, masės %.

Medžiaga	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	SO ₃	MgO	Kiti	K.n.
Opoka	54,6	22,1	2,53	1,66	0,83	0,58	0,55	0,55	16,6

Klintys iš UAB „Naujasis kalцитas“ (Akmenės r.), kurios išdžiovinotos 24 val. 100 °C ± 5 °C temperatūroje ir sumaltos iki savitojo paviršiaus ploto $S_{pav} \approx 650 \text{ m}^2/\text{kg}$. Klintys degtos 1 val. 900 °C temperatūroje, laisvasis kalcio kiekis $\text{CaO}_{\text{laisvas}} = 85.2 \%$. Cheminė sudėtis pateikta lentelėje.

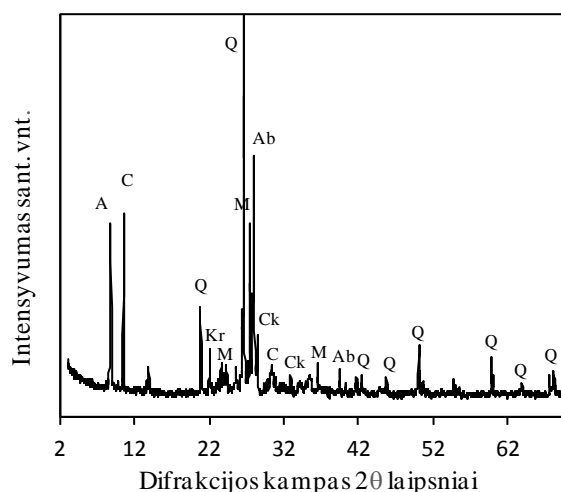
2.3 lentelė. Klintių oksidinė sudėtis, masės %.

Medžiaga	CaO	MgO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SO ₃	K ₂ O	Kiti	K.n.
Klintys	70,5	3,38	2,33	0,85	0,71	0,35	0,22	0,26	21,4

Reagentinis CaO gautas išdegus kalcio hidroksidą 2 val, 950 °C temperatūroje. Laisvasis kalcio kiekis $\text{CaO}_{\text{laisvas}} = 94 \%$.

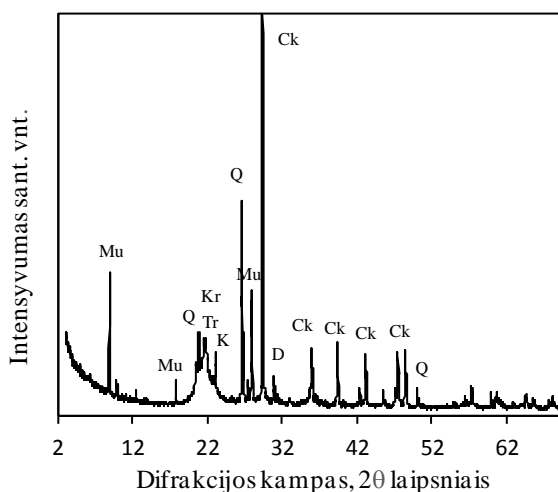
2.2. Medžiagų savybės

Remiantis cheminės sudėties tyrimu (2.1 lentelė) nustatyta, jog SiO₂ oksido medžiagoje yra daugiausiai, jis sudaro 58,4 % medžiagos masės. Atlikus granito atsijų RSDA tyrimus aptiktos kelios šio oksido atmainos: kvarcinis SiO₂ (atstumas tarp plokštumų $d = 0,335; 0,426; 0,245; 0,228; 0,182 \text{ nm}$) ir kristobalitas ($d = 0,408; 0,249 \text{ nm}$). Šioje žaliavoje taip pat indentifikuotas anitas ($d = 1,01; 0,337 \text{ nm}$), kurio cheminė formulė yra $\text{KFe}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})_2$, ši medžiaga priklauso žėručių grupės mineralams ir magnio geležies aliumosilikatas – kordieritas, ($d = 0,845 \text{ nm}$) kurio cheminė formulė yra $(\text{Mg},\text{Fe})_2\text{Al}_2\text{Si}_5\text{O}_{18}$. RSDA kreivėje aptinkami ir kiti junginiai: mikrolinas ($d = 0,325; 0,385; 0,252 \text{ nm}$), kalцитas CaCO_3 ($d = 0,303; 0,228; 0,192 \text{ nm}$), albitas ($d = 0,405; 0,320; 0,296 \text{ nm}$). Taigi, granito atsijos yra polimineralinė uoliena, kurioje yra pakankamai daug šarminių mineralų, kurie gali pagreitinti hidroterminę reakciją. Be to, granito atsijose yra 15,4 % Al₂O₃, kuris skatina 1,13 nm tobermorito susidarymą. Taigi, tikėtina, kad smulkiai sumalta žaliava hidroterminėse sąlygose pakankamai aktyviai reaguos su CaO, sudarydamos kalcio hidrosilikatus.



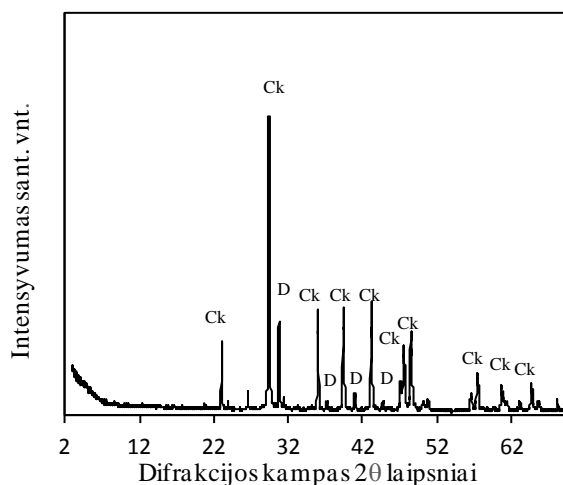
2.1 pav. Granito atsijų RSDA kreivė. Žymenys: A – anitas, C – kordieritas, Kr – kirstobalitas, Ck – kalcitas, Q – kvarcas, Ab – albitas, M – mikrolinas.

Stoniškių–Žemaitkiemio telkinio opokos rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės kreivė pateikta (2.2 pav.), kurioje stebimos kristalinės SiO₂ atmainos: kvarcinis SiO₂ ($d = 0,335; 0,426; 0,245; 0,228; 0,182$ nm), kristobalitas ($d = 0,408; 0,249$ nm), tridimitas ($d = 0,431; 0,410; 0,381$ nm). Kadangi šių atmainų smailių intensyvumas nėra didelis, o cheminė analizė parodė, kad opokoje yra 54,6 % SiO₂ (2.2 lentelė), tikėtina kad šioje žaliavoje yra ir amorfinio SiO₂. Iš karbonatų opokoje vyrauja kalcitas CaCO₃ ($d = 0,303; 0,228; 0,192$ nm), aptinkama ir dolomito CaMg(CO₃)₂ ($d = 0,288; 0,219$ nm). Be to, šioje žaliavoje yra ir žėručių grupės mineralo muskovito ($d = 0,319; 0,257$ nm), kurio cheminė formulė KAl₂(AlSi₃O₁₀)(F,OH)₂. Taigi, opokoje esantys SiO₂ komponentai turėtų pakankamai aktyviai reaguoti hidroterminėse sąlygose. Kalcio oksidas surištas kalcite ir dolomite, todėl šias medžiagas reikia išdegti karbonatų skilimo temperatūroje.



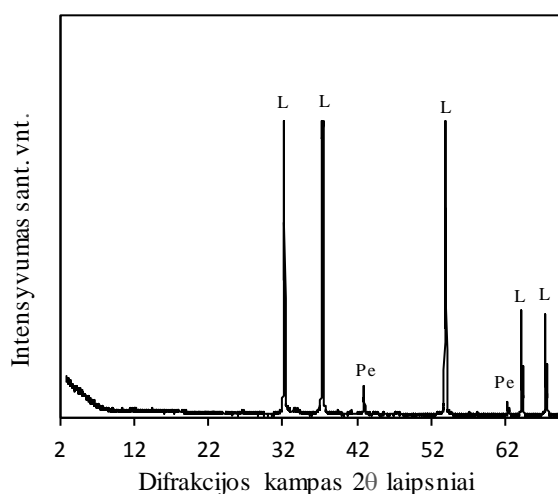
2.2 pav. Opokos RSDA kreivė. Žymenys: Ck – kalcitas; Q – kvarcas; D – dolomitas; Kr – kristobalitas; Tr – tridimitas; Mu – muskovitas

Viena iš kalcio oksido žaliavų yra klintis. Atlikta šios medžiagos RSDA (2.3 pav.) analizė, nustatyta, kad intensyviausia smailė priklauso kalcitui CaCO_3 ($d = 0,303; 0,249; 0,228; 0,209; 0,191; 0,187; 1,52$ nm). Šiuos duomenis patvirtina ir atlikta klinčių cheminė analizė, 2.3 lentelėje matome, jog daugiausia yra CaO, kuris yra surištas karbonatinėje uolienoje. Taip pat šioje medžiagoje aptinkama ir dolomito $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ($d = 0,288; 0,219$ nm). Todėl, tam kad gauti reaktyvų kalcio oksidą, klintys degamos 900°C temperatūroje, kai izoterminio išlaikymo trukmė 1 val.



2.3 pav. Klinties RSDA kreivė. Žymenys: Ck – kalcitas; D – dolomitas.

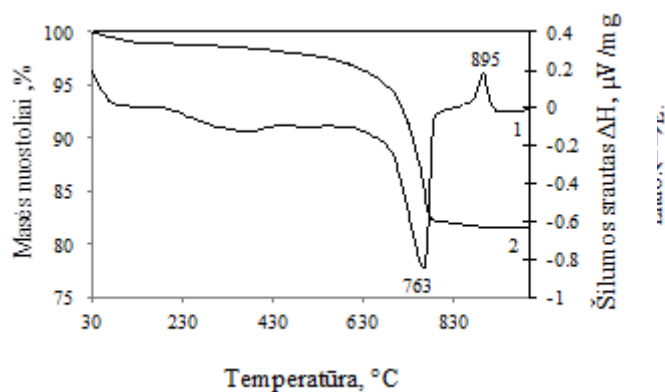
Degtų klinčių RSDA analizės kreivė pateikta (2.4 pav.). Išdegus klintis, joje esantis CaCO_3 visiškai skila į kalcio oksidą CaO ($d=0,277; 0,240; 0,170; 0,145; 0,138$ nm). Dekarbonizuotoje uolienoje aptinkamas magnio oksidos periklazas ($d=0,210; 0,148$ nm), kuris yra dolomito skilimo produktas.



2.4 pav. Degtos klintys RSDA kreivė. Žymenys: L – kalcio oksidas; Pe – periklazas.

2.3. Opokos degimo kinetika

Vienalaikės terminės analizės kreivėse (2.5 pav.) matyti, kad opokoje esantis CaCO_3 skyla pakankamai žemoje temperatūroje – dekarbanizavija prasideda prie $665\text{ }^\circ\text{C}$ ir baigiasi prie $795\text{ }^\circ\text{C}$. Masės nuostoliai sudaro $16,6\%$, o tai atitinka $37,72\%$ žaliavoje esančio CaCO_3 . Egzoterminė smailė $895\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje byloja, kad susidaręs CaO sureaguoja su opokoje esančiu SiO_2 , sudarydamas volastonitą $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$.



2.5 pav. Opokos VTA kreivės. Čia: 1 – DSC, 2 – TG

Siekiant nustatyti degimo parametrus, kuriais gaunama reakingiausia opoka, paruoštas opokos ir vandens mišinys kuriame vandens kiekis bandynija apie 10% , rankomis buvo suformuotos apie 10 mm skersmens granulės. Jos išdžiovinotos $24\text{ val. } 100\text{ }^\circ\text{C} \pm 2\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje, laboratorinėje džiovykloje. Sausos žaliavų granulės degtos nuo 700 iki $825\text{ }^\circ\text{C}$, temperatūros pakėlimo žingsnis kas $25\text{ }^\circ\text{C}$. Degimo trukmės – $0,5; 1$ ir 2 val. Išdegtos granulės sumaltos planetariniame - vibraciniame malūne (trukmė – 10 s , greitis – 600 aps/min). CaO_{karb} kiekis karbonatuose paskaičiuotas remiantis kaitmenų (įvertintas medžiagos drėgnis, išdegantys priedai) duomenimis pagal formulę:

$$\text{CaO}_{\text{karb}} = \frac{K_n \cdot M(\text{CaO})}{M(\text{CO}_2)}$$

čia: K_n – kaitinimo nuostoliai; M – atitinkamų junginių molinės masės, g/mol .

Laisvo CaO kiekio ir sujungto į silikatus CaO kiekio suma paskaičiuota iš bendro CaO kiekio opokoje atėmus CaO kiekį karbonatuose.

$$\text{CaO}_{\text{laisvas}} + \text{CaO}_{\text{silikatuose}} = \text{CaO}_{\text{bendras}} - \text{CaO}_{\text{karbanatuose}}$$

Norint tarpusavį palyginti jų kitimų vertes, išreikštos procentais nuo viso CaO kiekio žaliavoje, duomenys pateikti 2.4 lentelėje.

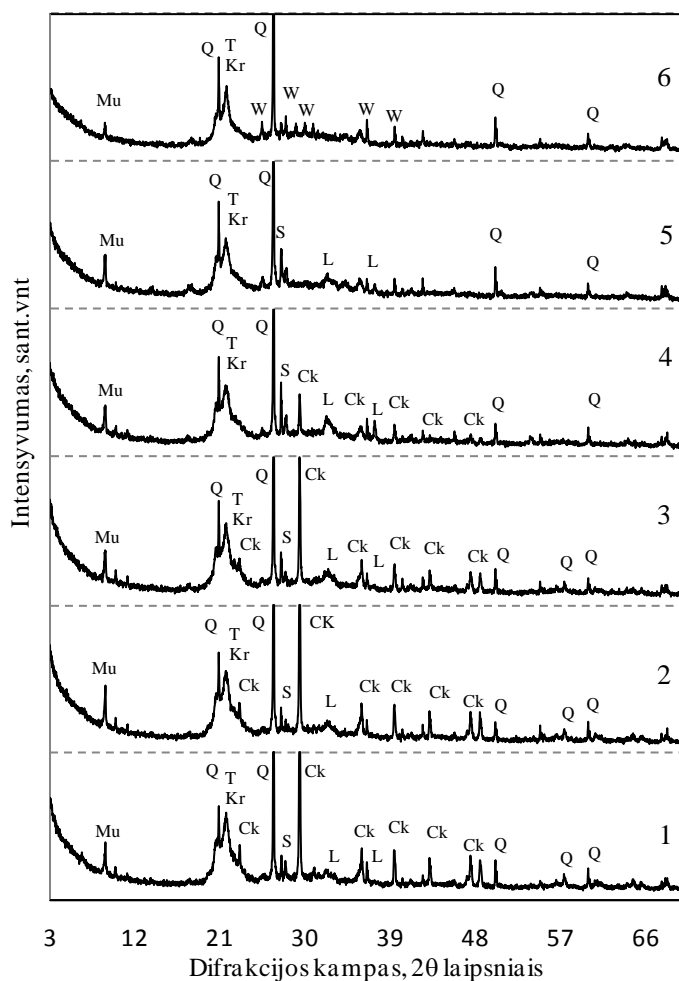
2.4 lentelė. Karbonatuose , laisvo ir sujungto į silikatus CaO kiekiai degtoje opokos bandiniuose, masės %.

Temperatūra, °C	Trukmė, val	CaO pasiskirstymas mišinyje,%		Nuo viso CaO kiekio, %	
		CaO _{karb}	CaO _{laisv} + CaO _{suj}	CaO _{karb}	CaO _{laisv} + CaO _{suj}
700	0,5	20,57	1,53	93,07	6,93
	1	17,18	4,92	77,75	22,25
	2	14,18	7,92	64,17	35,83
725	0,5	17,34	4,76	78,47	21,53
	1	9,77	12,33	44,22	55,78
	2	5,95	16,15	26,94	73,06
750	0,5	13,59	8,51	61,50	38,50
	1	6,98	15,12	31,57	68,43
	2	3,07	19,03	13,88	86,12
775	0,5	5,93	16,17	26,84	73,16
	1	2,95	19,15	13,37	86,63
	2	2,36	19,74	10,70	89,30
800	0,5	2,09	20,01	9,46	90,54
	1	2	20,10	9,05	90,95
	2	1,68	20,42	7,61	92,39
825	0,5	1,48	20,62	6,68	93,32
	1	1,37	20,69	6,38	93,62
	2	1,24	21,85	1,13	98,87

Išdegus opoką 700 °C temperatūroje, CaCO₃ pradeda skilti ir CaO kiekis karbonatuose pradeda mažėti, kurio titinkamai yra 20,75 % (0,5 val.), 17,18 % (1 val.) ir 14,18 % (2 val.), o aktyvaus CaO pradeda daugėti ir po 0,5 val. – 1,53 %, po 1 val. – 4,92 %, po 2 val degimo – 7,92 % nuo viso žaliavoje esančio CaO kiekio (2.2 lentelė). Padidinus degimo temperatūrą iki 725 °C, dekarbonizacijos procesai vyksta intensyviau ir CaO kiekis karbonatuose sumažėja nuo 17,34 % (0,5 val) iki 5,65 % (2 val). Tačiau remiantis VTA duomenimis (2.5 pav.) visas kalcitas suskyla tik esant 795 °C temperatūrai, todėl 725 °C temperatūra yra nepakankama, nors 2 val. trukmės

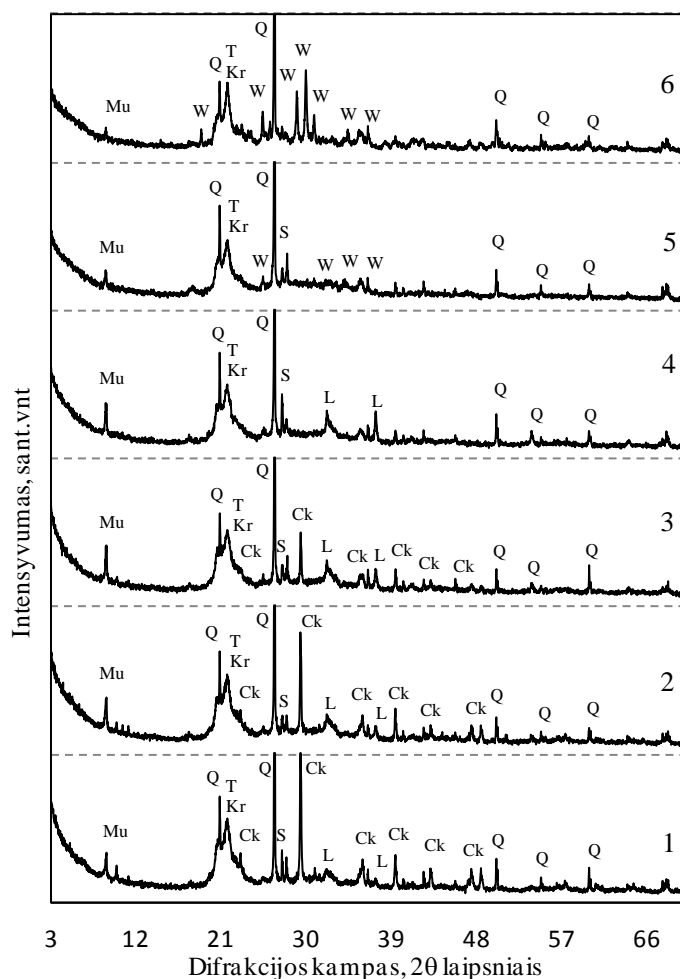
degtuose bandiniuose CaCO_3 skyla ir jo lieka tik 27 % nuo viso CaO kiekio. Padidinus degimo temperatūrą iki 750 °C, matome kad dekarbonizacijos procesai vyksta dar intensyviau ir CaO kiekis karbonatuose sumažėja nuo 13,59 % (0,5 val) iki 3,07 % (2 val). Išdegus opoką 750 °C ilgiausioje izoterminio išlaikymo trukmėje, karbonatuose dar lieka 14 % nuo viso CaO kiekio, neaktyvaus CaO. Todėl remiantis VTA analize duomenimis matome, kad dekarbonizacijos proceso maksimumas yra 763 °C temperatūroje. Todėl pasirinkus 775 °C gauname sparčiausią dekarbonizacijos procesą, kuomet CaO opokoje išreiškus procentais nuo viso CaO kiekio mišinyje po 1 val. degimo – 86,63%. Reikia pažymėti, kad karbonatų skilimo metu susidaręs CaO yra labai aktyvus ir intensyviai reaguoja su opokoje esančiu SiO_2 .

Degtos opokos bandiniai skirtingose izoterminio išlaikymo trukmėse buvo ištirti RSDA analizės metodu ir pateikti (2.6; 2.7; 2.8) paveiksluose. Kai opoka dega 0,5 val. 700 °C (2.6 pav.) CaO priklausančių kreivių nematome. Nors remiantis VTA duomenimis karbonatų disociacija prasideda 695 °C temperatūroje, visgi CaO kiekiai yra labai maži ir RSDA jie neidentifikuojama (2.6 pav. 1 kreivė). Didinant temperatūrą, matome atsirandant CaO būdingoms smailėms ir didinant degimo temperatūrą, matome jog ketvirtoje kreivėje CaO kreivės yra didžiausios, kuomet degimo temperatūra yra 775 °C, galime daryti prielaidą jog šioje temperatūroje susidaro daugiausiai CaO arba jo struktūra tvarkingiausia. Visgi, šioje temperatūroje aptinkamos ir kalcito būdingi difrakciniai maksimumai, rodantys, jog dar nevisas CaCO_3 suskilo į CaO. Tad, padidinus temperatūrą matome, jog 5 kreivėje, kai temperatūra 800 °C, kalcito jau nebeaptinkame, tačiau CaO kreivės taipogi sumažėjo. Tai aiškinama tuo, kad aktyvus CaO reaguoja su SiO_2 sudarydami pseudovolastonitą ($d = 0,343; 0,324; 0,323$ nm) [66] kuriam būdingi difrakciniai maksimumai stebimi RSDA 6 kreivėje, kai degimo temperatūra yra 800 °C pseudovolastonitas persikristalيزuoja į volastonitą ($d = 0,351; 0,330; 0,298; 0,246; 0,218; 0,183$ nm). Taip pat reikia paminėti, kad opoką išdegus 700 – 900 °C temperatūros intervale, rentgeno difrakcinė analizės kreivėse lieka visoms kristalinėms SiO_2 atmainoms: kvarcui ($d = 0,335; 0,426; 0,245$ nm), tridimitui ($d = 0,408; 0,249$ nm), kristabolitui ($d = 0,431; 0,410 ; 0,381$ nm) būdingos smailės. Tai reiškia, kad dekarbonizacijos metu susidaręs aktyvus CaO, visų pirma sureaguoja su amorfiniu SiO_2 dalimi.



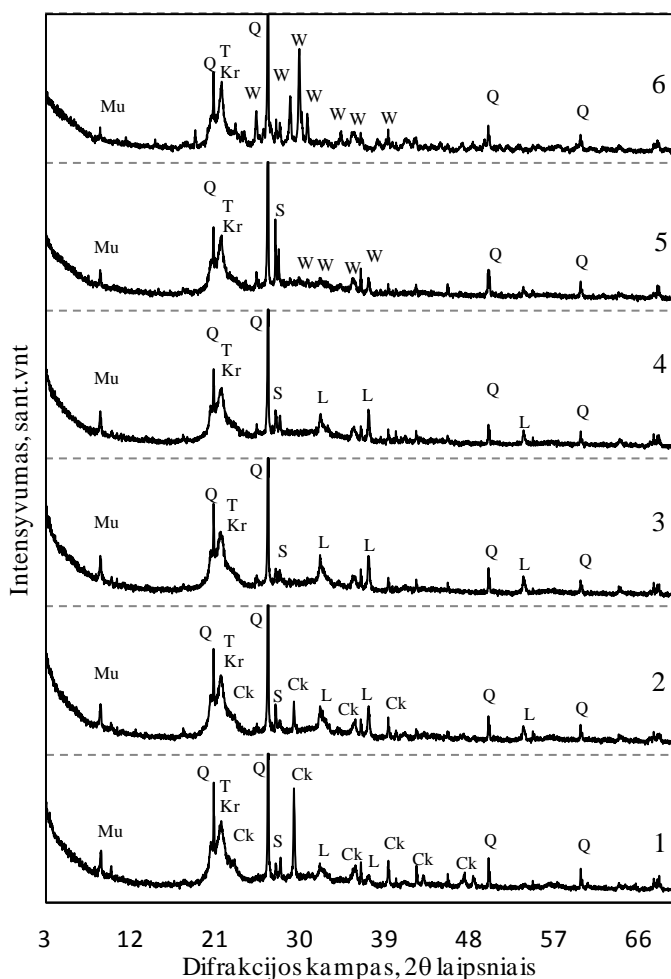
2.6 pav. 0,5 val. degtos opokos RSDA kreivės. Čia: 1 – 700 °C, 2 – 725 °C, 3 – 750 °C, 4 – 775 °C, 5 – 800 °C, 6 – 825 °C. Žymenys: Q – kvarcas, Cr – kristobalitas, T – tridimitas, CK – kalцитas, Mu – muskovitas, L – kalcio oksidas, S – pseudovolastonitas, W – volastonitas.

Opokoje, kuri išdegta 1 val. 700 °C (2.7 pav.) temperatūroje jau aptinkamos CaO priklausančios smailės, kurios visgi yra mažo intensyvumo. Didinant degimo temperatūrą matome, jog kalcito smailės mažėja ir 775 °C temperatūroje jau nebeaptinkamos. Didžiausios CaO priklausančios smailės gaunamos būtent 775 °C temperatūroje. Prie 800 °C susidaręs aktyvus kalcio oksidas pradeda reaguoti su opokoje esančiu aktyviu amorfiniu SiO₂, sudarydami pseudovolastonitą ir 800 °C CaO visai nebeaptinkamas. Tuo tarpu stebime pseudovolastonito kreivės sumažėjimą, kas reiškia, jog šis junginys pradeda persikristalizuoti į volastonitą. Maksimalioje 825 °C temperatūroje aptinkamas gerai išsikristalinęs volastonitas.



2.7 pav. 1 val. degtos opokos RSDA kreivės. Čia: 1 – 700 °C, 2 – 725 °C, 3 – 750 °C, 4 – 775 °C, 5 – 800 °C, 6 – 825 °C. Žymenys: Q – kvarcas, Cr – kristobalitas, T – tridimitas, CK – kalcitas, Mu – muskovitas, L – kalcio oksidas, S – pseudovolastonitas, W – volastonitas.

Išdegus opoką, ilgiausioje 2 val. trukmėje (2.8 pav.) kalcitas disocijuoja į CaO žemiausioje 750 °C temperatūroje. Ties 725 °C temperatūra kalcito smailės labai sumažėja, lyginant su anksčiau aptartais rezultatai, kalcitas skyla netgi 75 °C žemesnėje temperatūroje. Be to, CaO smailės, lyginant su 700 °C temperatūra, kai išlaikymo trukmės trumpesnės, gaunamos intensyviausios. Ilgas 2 val. izoteriminis išlaikymas taip pat lemia ir volastonito persikristalizavimą iš pseudovolastonito, kuomet gaunamos intensyviausios smailės.



2.8 pav. 2 val. degtos opokos RSDA kreivės. Čia: – 700 °C, 2 – 725 °C, 3 – 750 °C, 4 – 775 °C, 5 – 800 °C, 6 – 825 °C. Žymenys: Q – kvarcas, Cr – kristobalitas, T – tridimitas, CK – kalcitas, Mu – muskovitas, L – kalcio oksidas, S – pseudovolastonitas, W – volastonitas.

2.4. Tyrimų metodika

Hidroterminė sintezė vykdyta autoklave „Parr Instruments“ 4765 (Vokietija). Suspensijos buvo užpildos distiliuotu vandeniu, kad suspensijoje vandens ir kietųjų medžiagų santykis V/K būtų lygus 10. Suspensijas nemišant sintezė vykdyta 25 ml talpos PTFE induose, kai sočių vandens garų temperatūra 180 ir 200 °C, o izoterminio išlaikymo trukmės – 4, 8, 12, 24 ir 72 val. Suspensijas maišant, sintezė vykdyta 100 ml talpos autoklave (, suspensiją maišant 50 aps/min greičiu, kai sočių vandens garų temperatūra 180 ir 200 °C, o izoterminio išlaikymo trukmė – 4, 8, 12, 24 ir 72 val. Sintezių produktai buvo perplauti acetonu, kad sumažinti karbonizaciją, ir išdžiovinti 60 °C temperatūroje 24 val. Vykdam hidroterminį apdorojimą pagaminamos suspensijos: mišinys praskiedžiamas distiliuotu vandeniu, kad suspensijoje vandens ir kietųjų medžiagų santykis V/K būtų lygus 10.

Tiriant 1.13 tobermorito sintezę iš granito atsijų, naudotos žaliavos: granitas ir reagentinis CaO. Paruošti mišiniai, kurių CaO/SiO₂ molinis santykis yra 0,83 ir 1,0 supilti į sandarų plastmasinį indą, kuriame įdėti porcelianiniai malimo kūnai. Naudojant homogenizatorių „TURBULA TYPE T 2 F“, mišinys homogenizuotas 15 min. 50 aps/min greičiu. Tiriant 1.13 tobermorito sintezę iš opokos, naudotos žaliavos: opoka ir degtos klintys. Sudrėkinus opoką,

suformuotos apie 1 cm skersmens granulės. Jos išdžiovintos 24 val. $100\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūroje, laboratorinėje džiovykloje. Optimali deigimo temperatūra ir trukmė parinkta remiantis 2.3 skyriuje gautais rezultatais. Sausos žaliavų granulės degtos $775\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūroje, automatinėje laboratorinėje krosnyje, temperatūra iki izoterminės, buvo pakelta per 1,5 val., išlaikymo trukmė – 1 val. Išdegtos granulės sumaltos planetariniame vibraciniame malūne „Pulverisette 9“ (trukmė – 10 s, greitis – 600 aps/min). Paruošti mišiniai, kurių CaO/SiO_2 molinis santykis yra 0,83 ir 1,0 supilti į sandarų plastmasinį indą, kuriame įdėti porcelianiniai malimo kūnai. Naudojant homogenizatorių, mišinys homogenizuotas 15 min. 50 aps/min.

Rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės (RSDA) tyrimai atlikti difraktometru „D8 Advance“ (Bruker AXS, Karlsruhe, Vokietija). Naudota: spinduliuotė – CuK_{α} , filtras – Ni 0.02 mm, anodinė įtampa $U_a = 40\text{ kV}$ srovės stiprumas $I = 40\text{ mA}$. Difrakcinės kreivės užrašytos $2\theta = 2\div 60^{\circ}$ kampų intervale, skenavimo greitis $6^{\circ}\text{ min}^{-1}$ naudojant dvigubą $2\theta/\theta$ skenavimą, difrakcinės kreivės užrašytos naudojant Brago-Brentano geometriją.

Vienalaikės terminės analizės VTA (DSK, TG) tyrimai atlikti „Lenses PT1000“ (Vokietija) terminiu analizatoriumi. Parametrai: temperatūros kėlimo greitis – $15\text{ }^{\circ}\text{C/min}$, temperatūros intervalas – $30\text{--}1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, etalonas – tuščias Pt/Rh tигlis, atmosfera krosnyje – oras. Matavimų tikslumas $\pm 3^{\circ}\text{C}$.

Skenuojamoji elektroninė mikroskopija (SEM) atlikta naudojant prietaisą „ZEISS EVO-50“. SEM parametrai: didinimas (Mag) – 9000 ar 22000 kartų, greitinanti įtampa (ETH) – 20 kV, darbinis atstumas tarp bandinio ir paskutinės elektrooptinės lizės briaunos (WD) – 4,5 mm, detektorius – SE. Buvo dirbama aukšto vakuumo (HV) režime.

Savitasis paviršiaus plotas S_{pav} nustatytas Bleino oro pralaidumo metodu, naudojant Toni Technik Baustoffprüfsysteme GmbH Model 7201 aparatą.

3. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

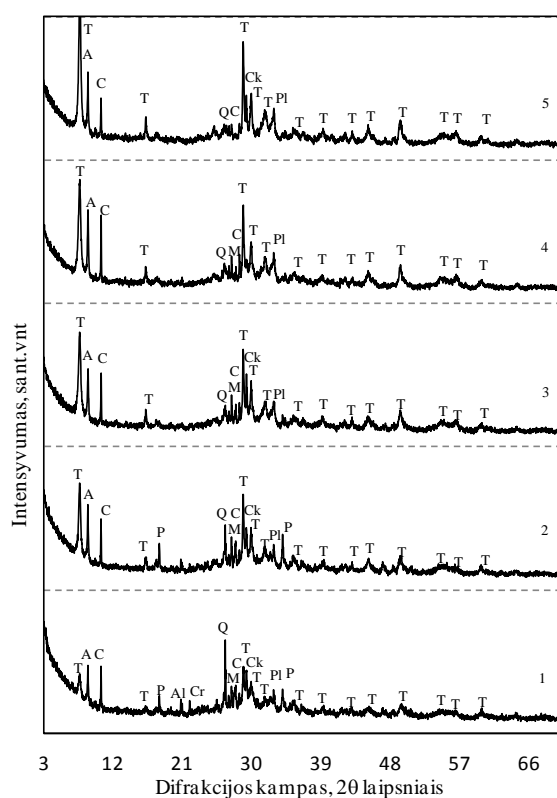
3.1. 1,13 nm tobermorito sintezė iš granito atsijų – reagentinio CaO mišinio

Iš granito atsijų ir reagentinio CaO pagaminti mišiniai, kurių CaO/SiO_2 moliniai santykiai - 0,83 ir 1,0. Siekiant nustatyti mišinių tinkamumą 1,13 tobermorito sintezei, paruoštos suspensijos ($V/K=10$) suspensijų nemaišant hidrotermiškai apdorotos 175 ir $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūroje, jų nemaišant. Izoterminio išlaikymo trukmės: 4, 8, 12, 24 ir 72 val.

3.1.1. Sinteza $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūroje

Rrengeno spinduliuotės difrakcinė analizė rezultatai parodė, kad mišiniuose, kai molinis santykis $\text{CaO/SiO}_2 = 0,83$ (3.1 pav.) 1,13 nm tobermoritas susidaro pakankamai lėtai. Po keturių izoterminio išlaikymo valandų, aptinkami tik tobermorito pėdsakai, o pagrindinis naujadaras –

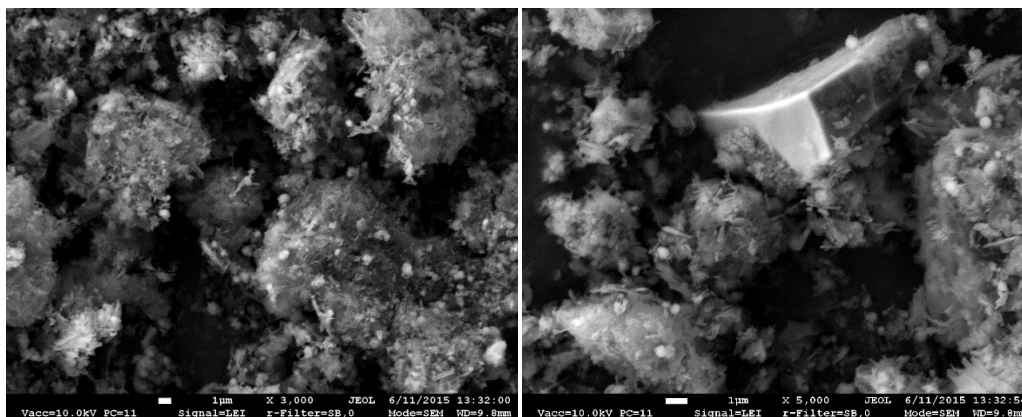
pusiau kristalinis C-S-H(I), kurį apibūdina ($d=0,304$ nm) RSDA diagramoje susidarantis kalnelis, nes tai amorfinė medžiaga. Sintezės produktuose taip pat aptinkami nesureagavę portlanditas ($d = 0,492; 0,262; 0,163; 0,311$ nm), ir karcas ($d = 0,335; 0,426; 0,182$ nm). Tai paaiškina, kodėl po 4 val. sintezės tobermorito pikai neintensyvūs. Pratęsus trukmę 8 val., stebimas ryškus tobermorito kiekio padidėjimas produktuose, tačiau aptinkami vis dar nesureagavę portlanditas ir kvarcas bei kiti pradiniam mišinyje esantys junginiai. 1,13 nm tobermoritas ($d = 1.133; 0.548; 0.308; 0.298; 0.282; 0,184$ nm), kaip pagrindinis komponentas sintezės produkte identifikuotas po 12 val. Toliau ilginant hidroterminės sintezės trukmę tobermorito kristališkumas ir kiekis nuosekliai auga. Didžiausio kristališkumo 1,13 tobermoritas gaunamas po 72 val., kuomet junginio pikai yra intensyviausi. Kvarco ir portlandito nuosekliai mažėja ir po 12 val. hidroterminės sintezės lieka tik pėdsakai. Analizuojant RSDA kreives nustatyta, kad kai kurie granito atsijose esantys mineralai, reakcijose neadalyvavo. Tai - kordieritas magnio, geležies, aliuminio silikatas, kuris priskiriamas silikatų grupės mineralams ($d = 0.845$ nm), anitas priklauso žėručių grupės mineralams, plazolitas ($d = 0,271; 0,303; 0,162$ nm) ir mikrolinas ($d=0,324; 0,323$ nm).



3.1 pav. Sintezės 180 °C temperatūroje, kai mišinio $\text{CaO/SiO}_2 = 0,83$ produktų RSDA kreivės. Čia: 1 – 4 val., 2 – 8 val., 3 – 12 val., 4 – 24 val., 5 – 72 val. Žymenys: A – anitas, C – kordieritas, Cr – kristobalitas, Ck – kalcitas, T – 1,13 nm tobermoritas, P – portlanditas, Pl – plazolitas, Q – kvarcas, Al – natrio magnio aliuminio silikatas, M – mikrolinas.

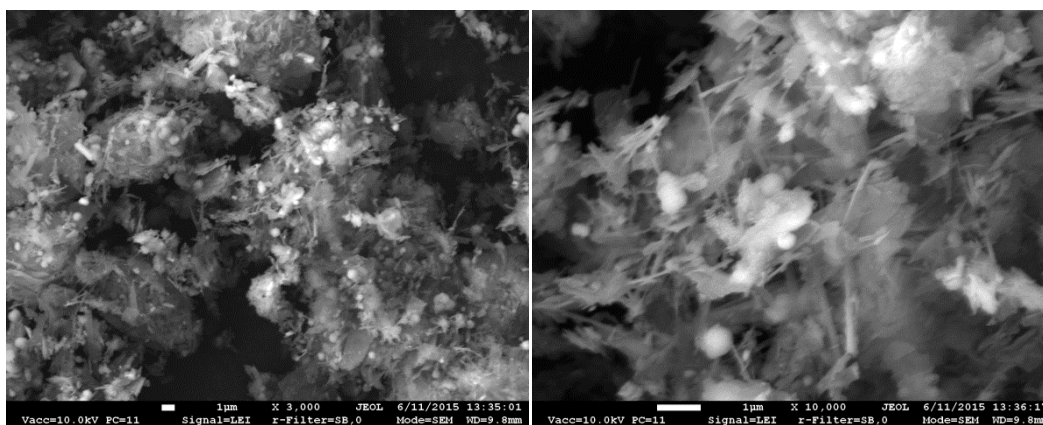
Skenuojamosios elektroninės mikroskopijos nuotraukose (3.2 pav) matome, kad po 8 sintezės valandų dar tik pradeda formuotis tobermoritui būdingos plokštelės. Didžioji dalis naujadarų susidaro beveik amorfinėse sankaupose, kurias greičiausiai sudaro C-S-H(I) tipo kalcio hidrosilikatai. Be to, aiškiai matosi taisyklingos formos nesureagavusių pradinių žaliavų grūdeliai. Visgi negalime teigti, kad po 8 val. hidroterminės sintezės tobermoritas tampa

dominuojančiu junginiu. Aplink plokšteles matomi ir kitokios formos dariniai, kas gali reikšti, kad reakcijos tik prasideda ir sistemoje dar yra daug įvairių junginių. Vis dėlto, remiantis RSDA ir SEM analizės duomenimis galima teigti, jog 1,13 tobermoritas pradeda formuotis po 8 valandų hidroterminės sintezės.



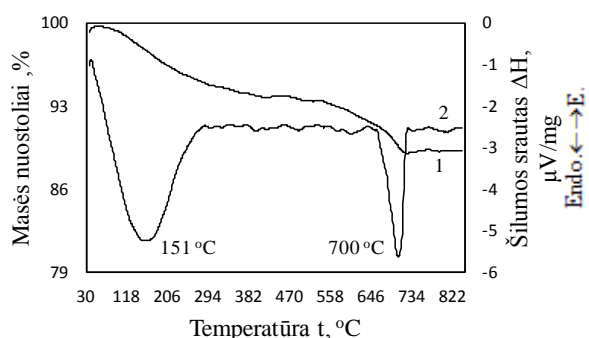
3.2 pav. Sintezės 180 °C, mišinių $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 0,83$ po 8 val. bandinių SEM nuotraukos

Pratęsus sintezės trukmę iki 72 valandų SEM nuotraukose (3.3 pav.) matome, kad nebėra atskirų aglomeratų, o susidaro vientisas, tiesa porėtas darinys. Todėl galima teigti, jog didžioji dalis žaliavų sureaguoja ir matomos 1,13 nm tobermorito plokštelės, kurios susiformuoja visame tūryje. Paveikslo antroje nuotraukoje matome priartintą vaizdą. Šiame paveiksle galime geriau įžiūrėti tobermorito plokšteles, kurios išsidėsčiusios visame tūryje. Lyginant SEM nuotraukas po 8 ir 72 val. sintezės ir RSDA rezultatus galima teigti, kad tobermoritas pradeda formuotis po 4 val. hidroterminės sintezės (3.1 pav. 1 kreivė), tačiau po 8 val. hidroterminio apdorojimo, šis junginys susidaro tik aplink žaliavų granules ir tik 72 valandų izoterminio išlaikymo reakcijos produktuose, matome gerai išsikristalinusį 1,13 nm tobermoritą kuris pasiskirsto visame medžiagos tūryje.

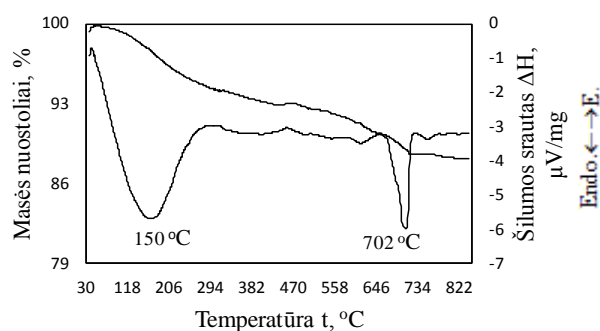


3.3 pav. Sintezės 180 °C, mišinių $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 0,83$ po 72 val. bandinių SEM nuotraukos

Atlikta bandinių vienalaikė terminė analizė (3.4 ir 3.5 pav.) daug papildomos informacijos nesuteikė. Paskaičiuoti susidariusio 1,13 nm tobermorito kiekį pagal dehidratacijos efektą 200 – 230 °C temperatūroje pagal DSK kreivę nėra galimybių, nes jį uždengia platus endoterminis efektas, kurį iššaukia šilumos srauto išsilyginamo ant kontrolinės ir bandinio termoporų. Taip pat negalima spręsti apie susidariusio C-S-H(I) tipo kalcio hidrosilikato kiekį pagal jo perėjimą į volastonitą 840-860 °C temperatūroje intervale egzoterminį efektą. Tai susiję su tuo, kad granito atsijose yra daug kalio ir natrio mineralų, kurie veikia kaip stiprus flusus. Dėl šio priežasties sintezės produktai jau kiek aukštesnėje kaip 800 °C temperatūroje pradeda lydintis ir kad išvengti tiglių sugadinimo, eksperimentą tenka nutraukti ties 820 °C temperatūra. Taigi, DSK kreivėje pastebėtas vienintelis ryškus efektas – 700 °C temperatūroje vyksta CaCO₃ dekarbonizacija. Termogravimetrinė analizė parodė, kad masės nuostoliai yra 40 – 250 °C temperatūroje (tobermorito ir C-S-H(I) dehidratacija) susidaro 6 % (8 val.) ir 8 (12 val.), o 650-720 °C temperatūroje (kalcito skilimas) susidaro apie 1,5 % (8 val.) ir 1 % (12 val.).



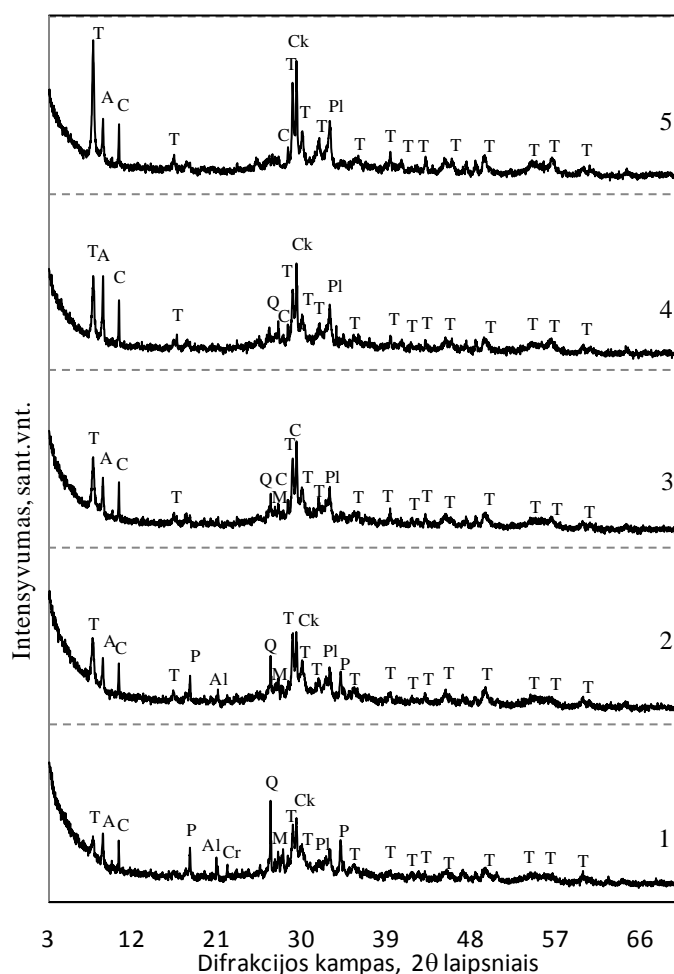
3.4 pav. Sintezės 180 °C, CaO/SiO₂ = 0,83 po 8 val. bandinių VTA kreivės. Čia: 1 – DSK, 2 – TG



3.5 pav. Sintezės 180 °C, CaO/SiO₂ = 0,83 po 12 val. bandinių VTA kreivės. Čia: 1 – DSK, 2 – TG

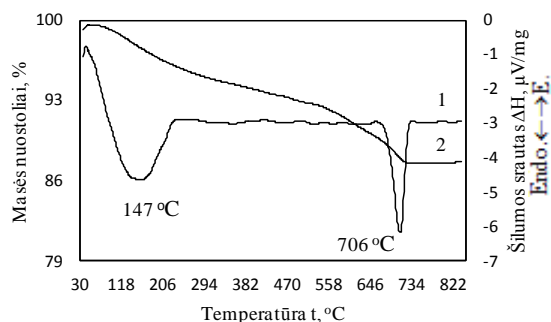
Tomis pačiomis sąlygomis ištirtos hidroterminės reakcijos, naudojant mišinius, kurių molinis santykis CaO/SiO₂ = 1,0. RSDA kreivės rodo, jog padidinus CaO kiekį mišiniuose, hidroterminis 1,13 nm tobermotito susidarymas taip pat vyksta lėtai. Po 4 valandų sintezės bandiniuose aptinkama daug nesureagavusio kvarco, kristobalito ir portlandito, tai elementai reikalingi KHS susidarymui. Ilginant sintezės trukmę stebimas tobermorito pikų intensyvėjimo augimas, tačiau po 8 val. izoterminio išlaikymo dar lieka nesureagavusio portlandito bei kvarco. Po 12 valandų sintezės matoma, jog portlanditas beveik visas sureagavęs ir RSDA kreivėse stebimi tik jo pėdsakai. Tuo tarpu, tobermorito smailių intensyvėjimas, lyginant su sinteze, naudojant mišinius, kurių molinis santykis mažesnis (CaO/SiO₂ = 0,83), esant toms pačioms izoterminio išlaikymo trukmėms, yra gerokai mažesnis. Visas kvarcas sureaguoja tik po 72 valandų hidroterminės sintezės, nes RSDA kreivėse, kuomet sintezės trukmė 24 val. dar aptinkami šio oksido pėdsakai.

Tobermorito kiekis yra didžiausias po 72 val. izoterminio išlaikymo, nes RSDA kreivių smailės intensyviausios. Vis dėlto, lyginant su $\text{CaO/SiO}_2 = 0,83$ mišiniais toje pačioje temperatūroje matome, kad pastaruoju atveju gaunamos gerokai didesnio intensyvumo smailės, iš ko galime daryti išvadą, jog ir tobermorito kiekis yra gerokai didesnis. Kadangi pradiniai mišiniai buvo gaminami iš tų pačių žaliavų, dėl šios priežasties aptinkami tie patys nesureagavę pradiniai junginiai: kordieritas ($d = 0.845$ nm), anitas ($d = 1.01$ nm), mikrolinas ($d=0,324; 0,323$ nm), kalcitas ($d = 0.304$ nm). Ir naujai susidaręs plazolitas ($d = 0,271; 0,303; 0,162$ nm). Kalcito smailės šioje bandinių serijoje yra gerokai intensyvesnės, lyginant su mišiniais, kurių $\text{CaO/SiO}_2 = 0,83$. Karbonizacijos procesams mažinti yra naudojamas acetonas, kuomet išimti iš autoklavo bandiniai juo apliejami. Tačiau distiliuotame vandenyje yra šiek tiek ištirpusio CO_2 , kuris vykstant lėtai tobermorito sintezei galimai sureaguoja su CaO ir susidaręs junginys išlieka stabilus. Taigi, mišiniuose, kurių sudėtis nusakoma moliniu santykiu $\text{CaO/SiO}_2 = 1,0$. Todėl, 1,13 nm tobermoritas ($d = 1.133; 0.548; 0.308; 0.298; 0.282; 0,184$ nm) kaip pagrindinis sintezės komponentas produkte identifikuotas po 24 val. Gerai išsikristalinęs 1,13 tobermoritas gaunamas tik po 72 val., kuomet junginio smailės yra intensyviausios. Reiškia sistema palaipsniui darėsi tvarkingesnė, pusiau kristaliniai dariniai persikristalino į stabilios kristalinės gardelės junginius.

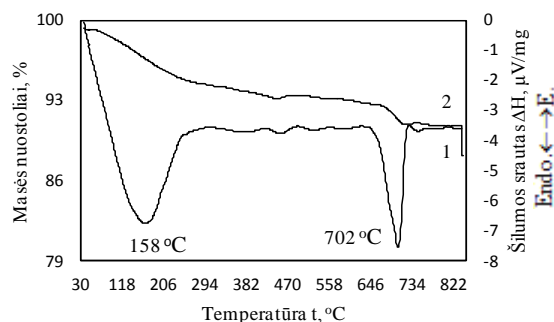


3.6 pav. Sintezės 180 °C, kai mišinio $\text{CaO/SiO}_2 = 1,0$ produktų RSDA kreivės. Čia: 1 – 4 val., 2 – 8 val., 3 – 12 val., 4 – 24 val., 5 – 72 val. Žymenys: A – anitas, C – kordieritas, Cr – kristobalitas, Ck – kalcitas, T – 1,13 nm tobermoritas, P – portlanditas, Pl – plazolitas, Q – kvarcas, Al – natrio magnio aluminio silikatas, M – mikrolinas.

Atlikta produktų, gautų vykdant hidroterminę reakciją, naudojant mišinius, kai molinis santykis 1,0, viena laikė terminė analizė (3.7 ir 3.8 pav.). Tobermorito dehidratacijos efektas, kuris vyksta 200 – 230 °C temperatūroje, matome kalnelį, kuriame pasislepia vykstantys endoterminiai procesai. Tačiau, DSK kreivėje matome aiškiai išreikštą endoterminį procesą, kuris vyksta apie 700 °C temperatūroje, šis procesas rodo kalcito skilimą. Sprendžiant iš TG kreivės, produktuose yra apie 1 % kalcito.



3.7 pav. Sintezės 180 °C, CaO/SiO₂ = 1,0 po 8 val. bandinių VTA kreivės. Čia: 1 – DSK, 2 – TG

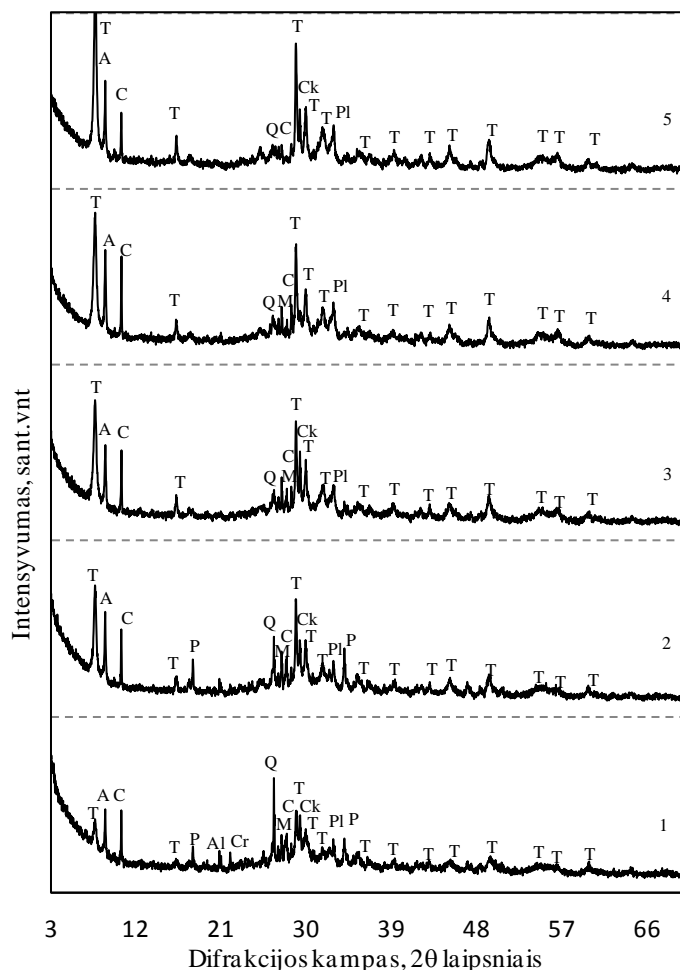


3.8 pav. Sintezės 180 °C, CaO/SiO₂ = 1,0 po 72 val. bandinių VTA kreivės. Čia: 1 – DSK, 2 – TG

3.1.2. Sintezė 200 °C temperatūroje

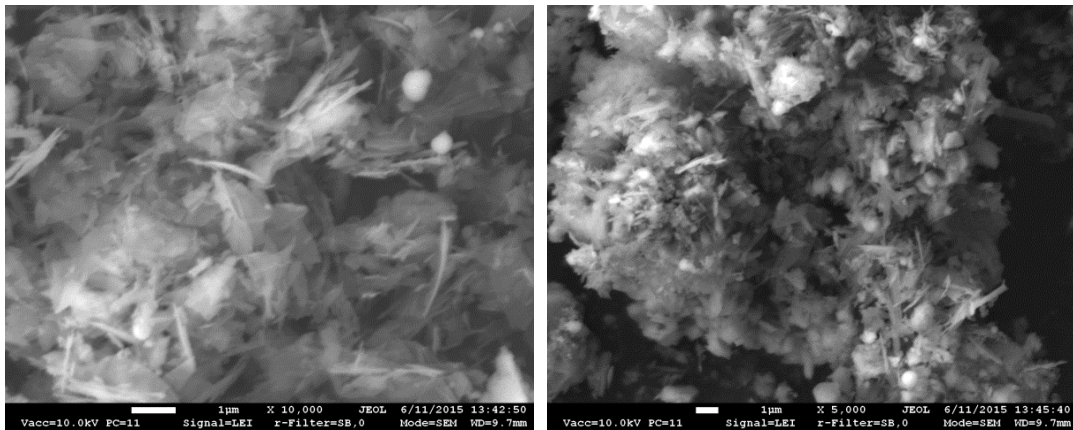
Kaip žinoma, daugelis hidroterminių reakcijų, didinant sočiųjų vandens garų slėgį, paspartėja. Kadangi 1,13 nm tobermoritas susidarymas 180 °C temperatūroje vyksta pakankamai lėtai, nuspręsta ištirti jo susidarymo kinetiką 200 °C temperatūroje. Vykdant hidroterminę sintezę iš mišinio, kurio sudėtis nusakoma molinių santykiu CaO/SiO₂ = 0,83 per pirmąsias izoterminio išlaikymo 4 valandas susidaro tobermoritas, tačiau sprendžiant iš šio junginio smailių intensyvumo galima teigti, jog jo kiekis yra nedidelis. Be to, RSDA kreivėje matomos intensyvios kvarco ir kitų pradinių žaliavų smailės, šie junginiai dar tik pradeda reaguoti todėl, negalėjo susidaryti didesnis tobermorito kiekis. Lyginant šią kreivę su 3.1 pav. 1 kreive, galima teigti, jog temperatūros padidėjimas nuo 180 °C iki 200 °C didelės įtakos neturi. Tačiau, situacija pasikeičia pratęsus sintezės izoterminio išlaikymo trukmę iki 8 val. 200 °C temperatūroje gauto tobermorito smailės intensyvumas yra gerokai didesnis, nei produkto, kuris gautas 180 °C temperatūroje (3.1 pav., 2 kreivė). Taigi, kai sintezė vykdoma 200 °C temperatūroje, 1,13 nm tobermoritas tampa dominuojančiu junginiu jau po 8 val., o smailių intensyvumas prilygsta produktui, susintetintam 180 °C temperatūroje, per 72 val. Nebeaptinkama pradinių žaliavų: kvarco, kristobalito ir portlandito (3.9 pav. 2 kreivė). Ilginant sintezės trukmę (3.9 pav.), didelių pokyčių nevyksta ir tobermorito pikai beveik nesikeičia. Reiškia susidaręs 1,13 tobermoritas po 8 val. hidroterminės sintezės yra galutinai išsikristalinęs

ir yra dominuojantis junginys. Iš šių duomenų galime daryti prielaidą, jog pilnai kristalinis 1,13 tobermoritas susidaro 9 kartus greičiau nei vykdant hidroterminę sintezę 180 °C temperatūroje. Taipogi, reikia pažymėti, kad dalis junginių patenka su pradinėmis žaliavomis, kurios aptinkamos granito atsijose, tai yra kordieritas ($d = 0.845$ nm) bei anitas ($d = 1.01$ nm).



3.9 pav. Sintezės 200 °C , $\text{CaO/SiO}_2 = 0,83$ produktų RSDA kreivės. Čia: 1 – 4 val., 2 – 8 val., 3 – 12 val., 4 – 24 val., 5 – 72 val. Žymenys: A – anitas, C – kordieritas, Cr – kristobalitas, Ck – kalcitas, T – 1,13 nm tobermoritas, P – portlanditas, Pl – plazolitas, Q – kvarcas, Al – natrio magnio aluminio silikatas, M – mikrolinas.

Skenuojančiosios elektroninės mikroskopijos nuotraukose, hidroterminės sintezės produkte susintetinto per 200 °C temperatūroje po 72 valandų hidroterminės sintezės, o pradinio mišinio molinis santykis $\text{CaO/SiO}_2 = 0,83$, matyti gerai išsikristalinęs 1,13 nm tobermoritas, kurio kristalai pasklidę per visą medžiagos turį. Kai hidroterminė sintezė buvo vykdoma žemesnėje 180 °C temperatūroje (3.3 pav.) matome beveik identišką vaizdą lyginant su (3.10 pav.), kuomet reakcijos vykdytos aukštesnėje temperatūroje. Vadinasi tobermorito kristalai, kurie suformuoti esant 180 °C temperatūroje yra pilnai išsikristalinę ir padidinus hidroterminės sintezės temperatūrą, gauname tokius pačius rezultatus. Taigi, remiantis tyrimų rezultatais, galima teigti, jog 1,13 nm tobermorito kristalai 200 °C (matomi 3.10 pav.) temperatūroje formuojasi greičiau nei 180 °C nes, šio junginio smailės po hidroterminės sintezės, kai izoterminio išlaikymo trukmė 8 val. nesikeičia ir lyginant sintezės trukmę nekinta.

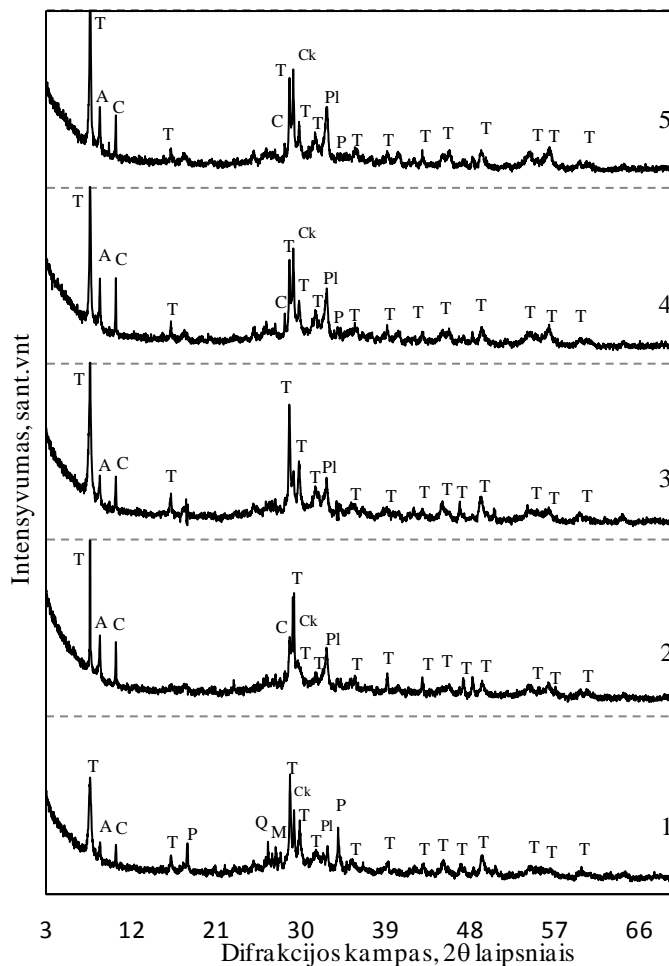


3.10 pav. Sintezės 200 °C, mišinių $\text{CaO/SiO}_2 = 0,83$ po 72 val. bandinių SEM nuotraukos

Analizuojant produktus, kurių molinis santykis $\text{CaO/SiO}_2 = 1,0$ gauti rezultatai (3.11 pav.) rodo dėsningus duomenų atsikartojamus lyginant su 3.1 pav. duomenimis. Po keturių valandų vykdytos hidroterminės sintezės susiformuoja 1,13 nm tobermoritas, kuris aptinkamas RSDA kreivėje kaip pagrindinis komponentas produktuose. Taip pat, aptinkamos ir nesureagavusios žaliavos: kvarcas ir portlanditas. Lyginant su produktu, kuris gautas hidroterminę sintezę vykdant 4 val. 180 °C temperatūroje, matome, jog temperatūros padidinimas pagreitina reakcijas ir tobermorito pikai yra intensyvesni. Taigi, reakcijos tarp žaliavų vyksta greičiau ir tobermorito susiformuoja daugiau, todėl smailių intensyvumai didesni. Pratęsus sintezės trukmę 8 val. stebint tobermorito smailių intensyvėjimo augimą, sureaguoja kvarco ir portlandito žaliavos, kurių nebeaptinkame 2 kreivėje. Ilginant hidroterminių sintezių trukmę, tobermorito smailių dydis nesikeičia. Po 24 val. hidroterminės sintezės RSDA 4 kreivėje matome, nežymų tobermorito smailės sumažėjimą ir stebime gana intensyvių kalcito ($d = 0,304$ nm) susidarymą. Kalcio hidrosilikatai yra labai jautrūs CO_2 oksidui. Veikiant aplinkoje esančiam CO_2 prasideda karbonizacija ir yra ardoma kristalinė kalcio hidrosilikatų struktūra. Lyginant duomenis gautus 180 °C temperatūroje, kai $\text{CaO/SiO}_2 = 1,0$ tai pat aptinkamas intensyvios kalcito smailės. Galime daryti prielaidą, jog produktai susintetinti iš žaliavų mišinių, kurių molinis santykis $\text{CaO/SiO}_2 = 1,0$ jautresni karbonizacijos procesams nei produktai susintetinti iš mišinių, kurių molinis santykis $\text{CaO/SiO}_2 = 0,83$, pastaruosiuose kalcito smailių intensyvumas mažesnis. Tikriausiai, taip yra todėl, kad pradiniame mišinyje yra daugiau CaO.

Net ir po 72 val. hidroterminio apdoravimo produktuose neaptinkamas ksonotlitas. Reiškia, tobermortas nepradeda persikristalizuoti šiomis sąlygomis į termodinamiškai stabilų kalcio hidrosilikatą – ksonotlitą, kurio sudėtis nusakoma moliniu santykiu $\text{CaO/SiO}_2 = 1,0$ t.y. atitinka pradinio mišinio stechiometrinę sudėtį. Spėjama, taip atsitinka dėl granito atsijose esančio 15,4

% Al₂O₃. Literatūroje pateikiami duomenys, kad Al³⁺ jonai, izomeriškai įsiterpia į 1,13 nm tobermorito kristalų gardelę, ją stabilizuoja ir trukdo jos perkristalinimui į kitus junginius.



3.11 pav. Sintezės 200 °C, CaO/SiO₂ = 1,0 produktų RSDA kreivės. Čia: 1 – 4 val., 2 – 8 val., 3 – 12 val., 4 – 24 val., 5 – 72 val. Žymenys: A – anitas, C – kordieritas, Cr – kristobalitas, Ck – kalцитas, T – 1,13 nm tobermoritas, P – portlanditas, Pl – plazolitas, Q – kvarcas, Al – natrio magnio aliuminio silikatas, M – mikrolinas.

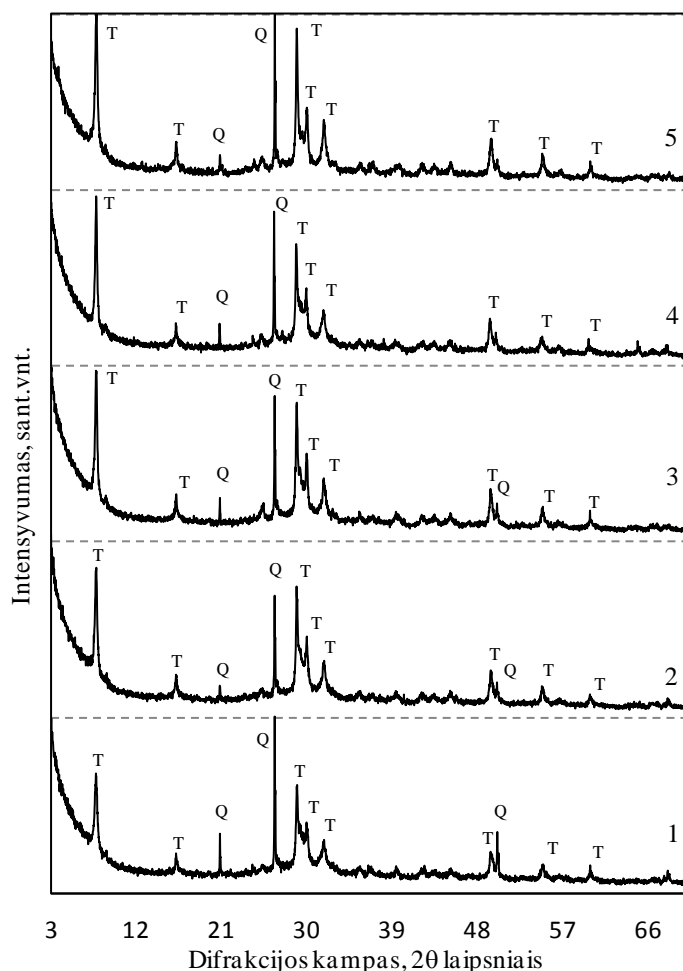
3.2. 1,13 nm tobermorito sintezė iš opokos – klintis mišinio

Iš degtos opokos ir degtų klintių pagaminti mišiniai, kurių CaO/SiO₂ moliniai santykiai yra 0,83 ir 1,0. Siekiant nustatyti mišinių tinkamumą 1,13 nm tobermorito sintezei, paruoštos suspensijos (V/K=10) hidrotermiškai apdorotos 180 ir 200 °C temperatūroje. Izoterminis išlaikymas – 4, 8, 12, 24 ir 72 valandos.

3.2.1. Sintezė 180 °C temperatūroje

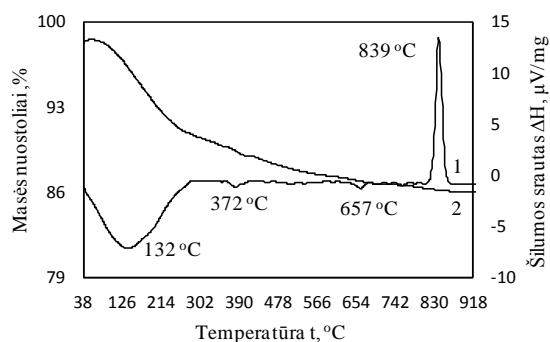
Dekarbonizuota opoka sumaišyta su išdegtomis klintimis, moliniu santykiu CaO/SiO₂ = 0,83. Vykdytos hidroterminės reakcijos su šiuo mišiniu 180 °C temperatūroje nemaišomose

suspensijose. Gauti produktai analizuoti rentgeno difrakcinės analizės metodu (3.12 pav.). Po 4 valandų hidroterminės sintezės 1,13 nm tobermoritas ($d = 1,133; 0,548; 0,308; 0,298; 0,282; 0,184$ nm) tampa pagrindiniu junginiu sintezės produkuotuose, kuris identifikuotas 1 kreivėje. Šioje RSDA kreivėje taip pat aptinkamas ir kvarcas ($d = 0,425; 0,334; 0,180$ nm). Lyginant RSDA kreives, kurios darytos tiriant produktus sintetintus iš granito atsijų, gauname daug švaresnę sistemą, kurioje identifikuojami du junginiai: tobermoritas ir nesureagavęs su kalciumo kvarcas. Taigi, jau per pirmąsias 4 sintezės valandas (3.12 pav., 1 kreivė) visiškai sureaguoja žaliavose buvęs CaO, kaip ir degtoje opokoje buvę tridimitas bei kristobalitas. Kadangi susidariusio tobermorito smailės yra intensyvios, galima daryti prielaidą, jog po 4 val. hidroterminės sintezės junginio kiekiai susidaro daug didesni, lyginant su bandinių rezultatais, gautais naudojant mišinius su granito atsijomis. Ilginant izoterminio išlaikymo trukmę iki 72 val. (3.12 pav., 2-5 kreivės), dideli pokyčiai neįvyksta: nors ir palengva, tačiau nuosekliai didėja 1,13 nm tobermorito smailių intensyvumas bei stebimas kvarco smailių mažėjimas. Deja, pastarosios lieka pakankamai intensyvios, o tai reiškia, kad ne visas kvarcas nebuvo sunaudotas tobermorito susidarymui.

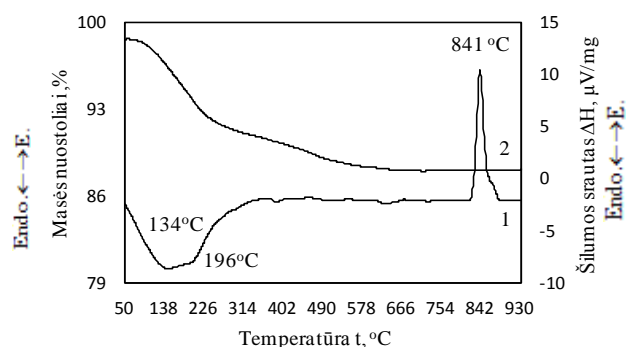


3.12 pav. Sintezės 180 °C , CaO/SiO₂ = 0,83 produktų RSDA kreivės. Čia: 1 – 4 val., 2 – 8 val., 3 – 12 val., 4 – 24 val., 5 – 72 val. Žymenys: T – 1,13 nm tobermoritas, Q – kvarcas.

Atlikta bandinių, gautų vykdant hidroterminę reakciją po 4 ir 72 val., viena laikė terminė analizė (3.13 ir 3.14 pav.). Tobermorito dehidratacijos efektas, kuris turėtų atspindėti 200 – 230 °C temperatūroje vykstantį procesą, neiškiai išreikštas DSK kreivėje. Deja, dėl lėto temperatūros išsilygino etalono ir bandinio termoporose, termogramos pradžioje matomas kalnelis, kuris užstoja 1,13 nm tobermorito dehidratacijos efektą. Reikia pažymėti, kad dėl šios priežasties mums nepavyko paskaičiuoti tikslų susidariusių šio junginio kiekių. Tačiau DSK kreivėje matomas aiškiai išreikštas egzoteriminis procesas, kuris vyksta 839 °C temperatūroje bandiniuose, kurie suformuoti po 4 val. hidroterminės sintezės ir 841 °C bandiniuose, kurie suformuoti po 72 val. sintezės. Šis efektas rodo C-S-H(I) tipo kalcio hidrosilikato persikristalizavimą į volastonitą. Sprendžiant iš šių smailių intensyvumo, pusiau kristalinių kalcio hidrosilikatų susidaro daugiau, kai hidroterminės reakcijos trukmė trumpesnė (3.13 pav). Mažas išlinkis DSK kreivėje, kuris yra ties 657 °C rodo dekarbonizacijos procesą. Termogravimetrinė analizė parodė, kad masės nuostoliai 40 – 250 °C temperatūroje (tobermorito ir C-S-H(I) dehidratacija) susidaro apie 10 % (4 val.) ir 12 % (72 val.), o 650-720 °C temperatūroje (kalcito skilimas) susidaro apie 1 % (4 val.) ir 0 % (72 val.).



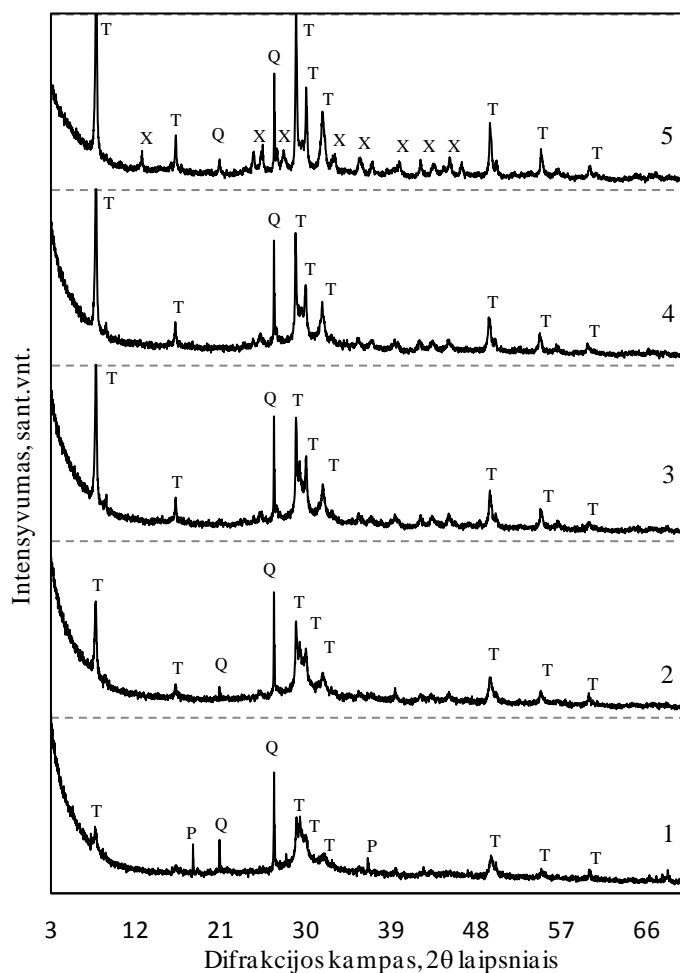
3.13 pav. Sintezės 180 °C, CaO/SiO₂ = 0,83 po 4 val. bandinių VTA kreivės. Čia: 1 – DSK, 2 – TG



3.14 pav. Sintezės 180 °C, CaO/SiO₂ = 0,83 po 72 val. bandinių VTA kreivės. Čia: 1 – DSK, 2 – TG

Vykdamas mišinių, kurių molinis santykis CaO/SiO₂ = 1,0 hidroterminę sintezę nustatyta, jog tobermoritas formuojasi lėčiau. Gantuose produktuose, kuriuos nusakantis molinis santykis CaO/SiO₂ = 1,0 o izoterminio išlaikymo trukmė 4 val., šio junginio smailės (3.15 pav., 1 kreivė) yra labai mažo intensyvumo. Tai rodo jog 1,13 nm tobermoritas po 4 val. hidroterminės sintezės tik pradeda formotis. Didžioji dalis pradinių medžiagų (išskyrus amorfinį SiO₂, tridimitą ir kristabolitą) dar nedalyvavo reakcijoje ir aptinkamas RSDA kreivėje: kvarcas (d = 0,425; 0,334; 0,180 nm) bei portlanditas (d = 0,492; 0,262 nm). Dėl šios priežasties stebimas toks mažas tobermorito pikų intensyvumas, lyginant su 3.12 pav. 1 kreive, kur visas portlanditas sureagavo jau po 4 val. Ilginant hidroterminės sintezės trukmę, stebimas 1,13 nm tobermorito smailių intensyvėjimas ir 8 val. sintezės produktų intensyvumas atitinka 3.12 pav. 1 kreivę, kas reiškia,

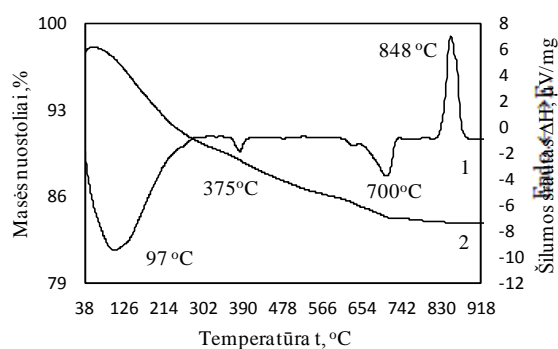
jog reakcijos vyksta du kartus lėčiau. Tačiau 12 ir 24 val. hidroterminės sintezės bandinių RSDA kreivėse matomos smarkiai išaugusios tobermorito smailės, kurios byloja apie intensyvias reakcijas. Ilgiausioje izoterminio išlaikymo 72 val. trukmėje, aptinkamas naujai susidaręs junginys ksonotlitas. Ksonotlito susidarymo mechanizmas sudėtingas ir kompleksinis, nes jis susidaro per tarpinius produktus, visų pirma per žemo baziškumo kalcio hidrosilikatą C-S-H(I). Ksonotlitas nesunkiai gaunamas sintetinant hidroterminėmis sąlygomis nuo 180 iki 400 °C temperatūros CaO-SiO₂ mišinius su moliniu santykiu CaO/SiO₂ = 1,0. Apatinė šio temperatūros intervalo vertė yra riba, nuo kurios tobermoritas pradeda pereiti į stabilesnę kristalinę struktūrą – ksonotlitą, todėl jis aptiktas ilgiausioje sintezės trukmėje. Taigi, nieko stebėtino, kad pastarasis junginys susidarė ir mūsų tirtoje sistemoje.



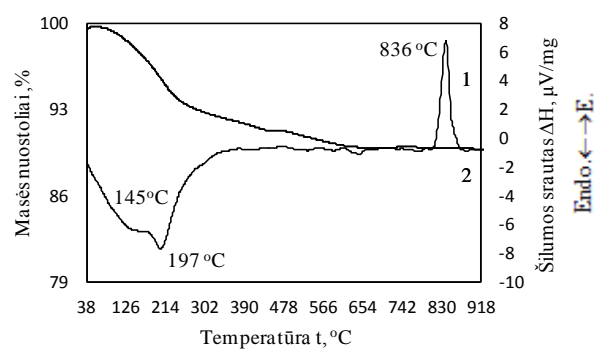
3.15pav. Sintezės 180 °C , CaO/SiO₂ = 1,0 produktų RSDA kreivės. Čia: 1 – 4 val., 2 – 8 val., 3 – 12 val., 4 – 24 val., 5 – 72 val. Žymenys: T – 1,13 nm tobermoritas, Q – kvarcas., P – portlanditas.

Atlikta bandinių viena laikė terminė analizė (3.16 ir 3.17 pav.), kurios rezultatai yra labai artimi mišinių su moliniu santykiu CaO/SiO₂ = 0,83 analizės duomenims. Vykstantys procesai temperatūrų intervale nuo 40 iki 230 °C persidengę ir dėl šios priežasties negalima išskirti tobermorito dehidratacijos proceso. Ryškus egzoterminis procesas ties 848 °C (4 val.) ir 836 °C (72 val.) rodo hidroterminių reakcijų metu susidariusį C-S-H(I) junginį, kuris persikristalizuoja į

volastonitą. Bandiniuose, kurie susintetinti per 4 izoterminio išlaikymo valandas, matyti, kad prie 700 °C temperatūros vyksta endoterminis procesas, kurio metu skyla karbonatai. Termogravimetrinė analizė parodė, kad masės nuostoliai 40 – 250 °C temperatūros intervale (tobermorito ir C-S-H(I) dehidratacija) susidaro apie 10 % (4 val.) ir 12 % (72 val.), o 650-720 °C temperatūros intervale (kalcito skilimas) susidaro apie 1 % (4 val.) ir 0 % (72 val.). Reiškia, kas ilginant izoterminio apdorojimo trukmę, sureagoja ne tik CaO, bet ir visas CaCO₃.



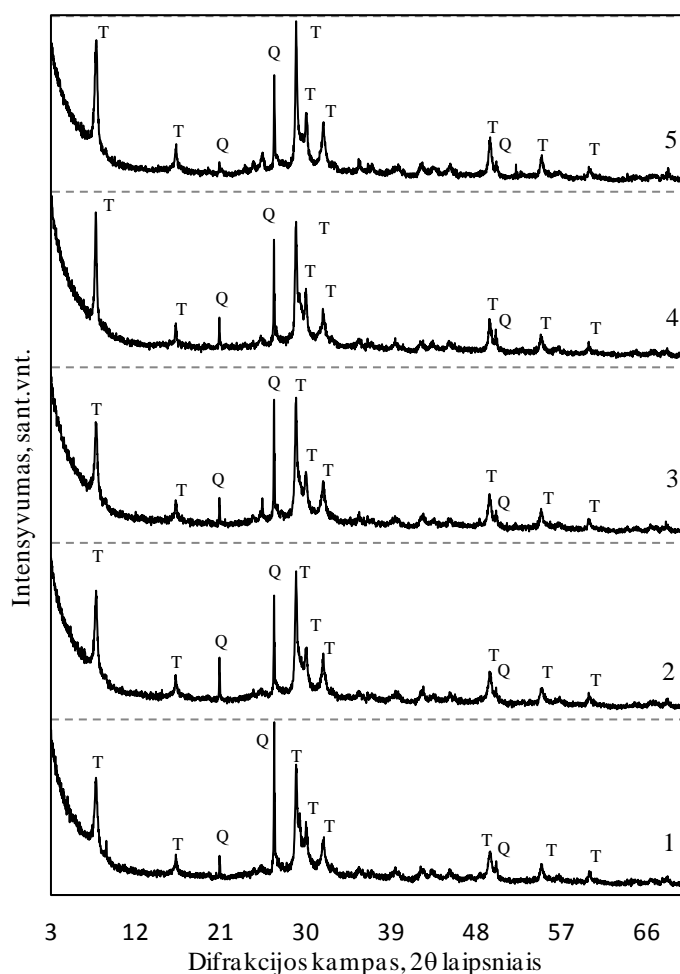
3.16 pav. Sintezės 180 °C, CaO/SiO₂ = 1,0 po 4 val. bandinių VTA kreivės. Čia: 1 – DSK, 2 – TG



3.17 pav. Sintezės 180 °C, CaO/SiO₂ = 1,0 po 72 val. bandinių VTA kreivės. Čia: 1 – DSK, 2 – TG

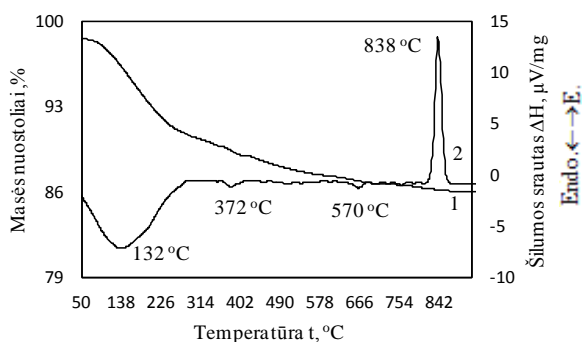
3.2.2. Sintezė 200 °C temperatūroje

Didinant temperatūrą reakcijos turėtų pagreitėti, tačiau šį dėsningumą sunku konstatuoti remiantis RSDA tyrimais (3.18 pav., 1 kreivė). Gauti rezultatai labai panašūs į 180 °C temperatūroje vykdytas hidrotermines reakcijas. Kreivėje matome, jog 1,13 nm tobermoritas tampa pagrindiniu komponentu sintezės produkte po 4 val. Neaptinkami portlandito pėdsakai, kas byloja apie greitą reakciją, kurioje šis komponentas sunaudojamas tobermorito susidarymui. Ilginant izoterminio išlaikymo trukmę, tobermorito smailės intensyvėja. Lyginant šiuos rezultatus su 3.11 paveiksle pateiktais, t.y. su vykdytų sintezių iš granito atsijų, (kai temperatūros padidėjimas turėjo didžiulį poveikį tobermorito susidarymo greičiui), tai šioje sistemoje (sintezė vykdyta iš dekarbonizuotos opokos), matome, jog temperatūros pakėlimas didelės reikšmės neturi. Tai būtų galima paaiškinti tuo, jog mišiniai pagaminti naudojant opoką gaunami aktyvesni, nes juose yra amorfinio SiO₂, kuris greičiau reaguoja su CaO. Tad, pirmosiomis valandomis šie junginiai sureagoja ir gaunamas maksimalus tobermorito kiekis, nes jam didėti nebėra pradinių medžiagų. Ilgiausioje izoterminio išlaikymo trukmėje, tobermoritas nepradeda persikristalizuoti į ksonotlitą. Be to, ksonotlitui šios sintezės sąlygos nėra palankios. Šiam junginiui būdingas molinis santykis CaO/SiO₂ = 1,0.

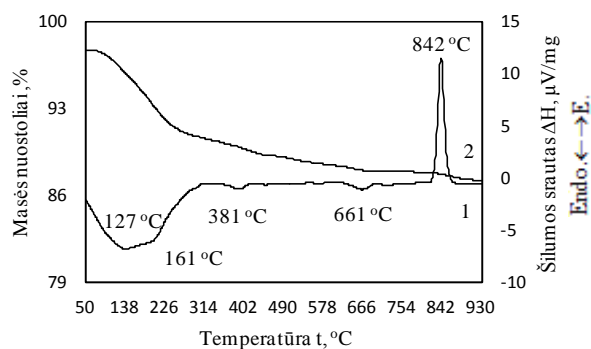


3.18 pav. Sintezės 200 °C , CaO/SiO₂ = 0,83 produktų RSDA kreivės. Čia: 1 – 4 val., 2 – 8 val., 3 – 12 val., 4 – 24 val., 5 – 72 val. Žymenys: T – 1,13 nm tobermoritas, Q – kvarcas.

Vienalaikė terminė analizė rodo, jog ir aukštesnėje temperatūroje vykdytose hidroterminėse reakcijose susidaro pusiau kristaliniai kalcio hidrosilikatai C-S-H(I). Tai rodo ryškus egzoterminis procesas ties 838 °C (4 val.) ir 842 °C (72 val.). Ties 650-720 °C temperatūra, kuomet vyksta dekarbonizacijos procesas (kalcito skilimas), DSK kreivėse endoterminiai procesai labai maži, beveik nesiskiria nuo bazinės linijos. Iš šių duomenų daroma išvada, kad kalcito kiekiai bandiniuose labai maži. Termogravimetrinė analizė parodė, kad masės nuostoliai 40 – 250 °C temperatūroje (tobermorito ir C-S-H(I) dehidratacija) susidaro apie 10 % (4 val.) ir 12 % (72 val.).



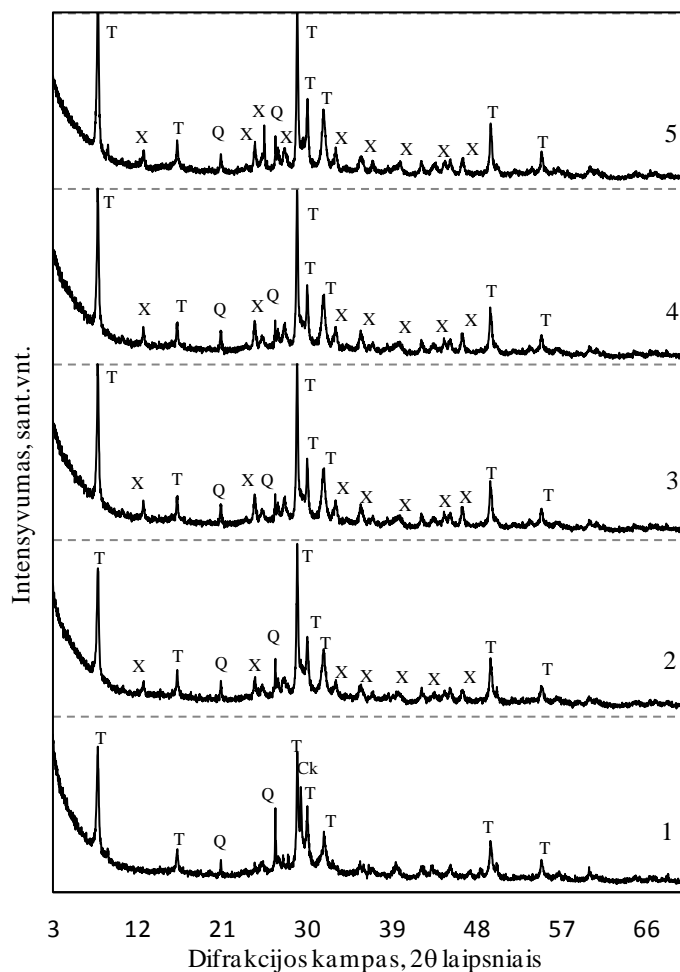
3.19 pav. Sintezės 200 °C, CaO/SiO₂ = 0,83 po 4 val. bandinių VTA kreivės. Čia: 1 – DSK, 2 – TG



3.20 pav. Sintezės 200 °C, CaO/SiO₂ = 0,83 po 72 val. bandinių VTA kreivės. Čia: 1 – DSK, 2 – TG

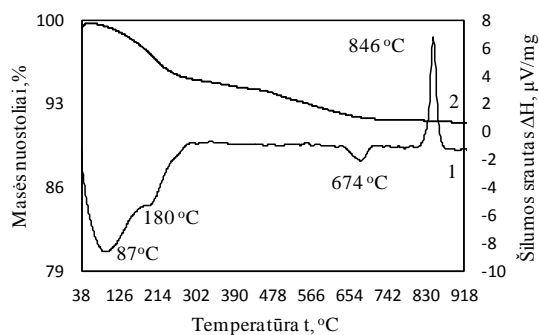
Taip pat 200 °C temperatūroje atliktos hidroterminės sintezės, naudojant žaliavų mišinį, kurio molinis santykis $\text{CaO/SiO}_2 = 1,0$. Šiomis sąlygomis 1,13 nm tobermoritas tampa dominuojančiu junginiu jau po 4 valandų izoterminio išlaikymo. Lyginant šiuos duomenis (3.21 pav., 1 kreivė) su ankstesnių sintezių 180 °C temperatūroje rezultatais (3.15 pav.), matome, jog tobermorito smailės intensyvesnės ir prilygsta netgi produktams sintezių, kurios vykdytos 24 val. Tad, temperatūros pakėlimas mišiniams, kurių molinis santykis $\text{CaO/SiO}_2 = 1,0$ turi teigiamą poveikį reakcijos greičiui. Taip teigti mums leidžia palyginimas su ankstesniais duomenimis, kai po izoterminio išlaikymo 180 °C temperatūroje vos matomos tobermoritui būdingos smailės, o amorfiniai C-S-H(I) kalneliai aiškiai matomi. Temperatūros pakėlimas hidroterminę reakciją sutrumpina net 6 kartus. Aukštesniame slėgyje sočiųjų vandens garų temperatūra yra didesnė, padidėja žaliavų tirpumas (išskyrus CaO), todėl jos gali aktyviau tarpusavyje sąveikauti. Per keturias valandas 1,13 nm tobermoritas ne tik susiformuoja, bet ir gerai išsikristalizuoja, tai rodo intensyvios smailės RSDA kreivėse. Todėl jau po 4 val. sintezės (3.21 pav., 1 kreivė) jau neaptinkamas portlanditas, o kvarco smailių intensyvumas yra gerokai mažesnis, nei visais kitais anksčiau aptartais atvejais (3.18 ir 3.12 pav.). Reiškia, reaguojančioje terpėje yra pakankamas SiO_4^{4-} jonų kiekis, kuris reaguoja su kalcio oksidu sudarydamas tobermoritą. Vykdamas hidroterminės reakcijos 8, 12, 24 ir 72 valandas, taip pat gaunamas labai didelio kristališkumo laipsnio 1,13 nm tobermoritas (3.21 pav., 2-5 kreivės).

Ksonotlitas aptinkamas bandiniuose jau po 8 valandų hidroterminio apdorojimo (3.21 pav., 2 kreivė), o ne po 72 val. sintezės, kaip buvo 180 °C temperatūroje. To galima buvo tikėtis, nes aukštesnė temperatūra pagreitina šio junginio susidarymą. Tačiau ši sąlyga nėra universali ir pakankama, nes anksčiau naudotuose mišiniuose, kurie pagaminti naudojant granito atsijas, reakcijos produktuose ksonotlitas neaptinkamas, nors sintezės sąlygos buvo identiškios. Antra būtina sąlyga – pakankamas reaguojančio mišinio komponentų cheminis aktyvumas. Galime daryti išvada, kad mišiniai reikalingi kalcio hidrosilikatams susidaryti, gaunami aktyvesni iš opokos ir klinčių, negu iš granito atsijų ir gryno CaO. Dėl šios priežasties, reakcijos produktų RSDA analizės smailės gaunamos intensyvesnės, kas reiškia susidarančių didesnius junginių kiekius. Ksonotlitas ($d = 0,710; 0,422; 0,361; 0,324; 0,268; 0,249; 0,203; 0,194$ nm) tampa vienu iš dominuojančių junginių jau po 8 val. hidroterminės sintezės. Ilginant izoterminio išlaikymo trukmę, matome kvarco mažėjimą bei kalcio hidrosilikatų junginių kiekių didėjimą, nes didėja šių junginių smailės.

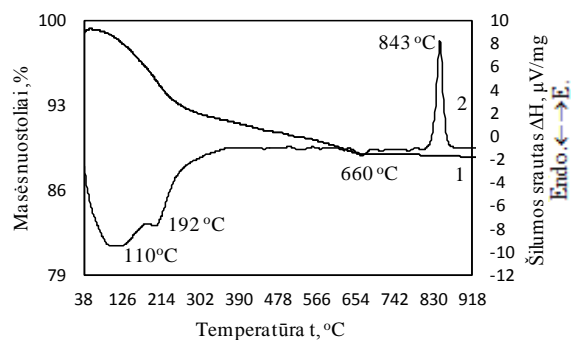


3.21 pav. Sintezės 200 °C , CaO/SiO₂ = 1,0 produktų RSDA kreivės. Čia: 1 – 4 val., 2 – 8 val., 3 – 12 val., 4 – 24 val., 5 – 72 val. Žymenys: T – 1,13 nm tobermoritas, Q – kvarcas, X – ksonotlitas.

Produktų gautų vykdant hidroterminę reakciją, naudojant mišinius, kurių molinis santykis 1,0 atlikta vienalaikė terminė analizė, kurios rezultatai pateikti 3.22 ir 3.23 paveiksluose. Tobermorito dehidratacijos efektas, kuris vyksta 200 – 230 °C temperatūroje, neiškiai išreikštas DSK kreivėje. Vis dėlto, jau aiškiau galima matyti endoterminę smailę 180 °C temperatūroje. DSK kreivėje matomas aiškiai išreikštas egzoteriminis procesas, kuris vyksta 846 °C temperatūroje, bandiniuose, kurie suformuoti po 4 val. hidroterminės sintezės ir 843 °C produktuose, kurie suformuoti po 72 val. sintezės. Šis efektas rodo C-S-H(I) tipo kalcio hidrosilikato persikristalizavimą į volastonitą. Mažas išlinkis DSK kreivėje, kuris yra ties 674 °C rodo dekarbonizacijos procesą. Termogravimetrinė analizė parodė, kad masės nuostoliai 40 – 250 °C temperatūroje (tobermorito ir C-S-H(I) dehidratacija) susidaro apie 7 % (4 val.) ir 10 % (72 val.).



3.22 pav. Sintezės 200 °C, CaO/SiO₂ = 1,0 po 4 val. bandinių VTA kreivės. Čia: 1 – DSK, 2 – TG



3.23 pav. Sintezės 200 °C, CaO/SiO₂ = 1,0 po 72 val. bandinių VTA kreivės. Čia: 1 – DSK, 2 – TG

3.3. 1,13 tobermorito sintezė iš opokos – klintys mišinio maišomose suspensijose

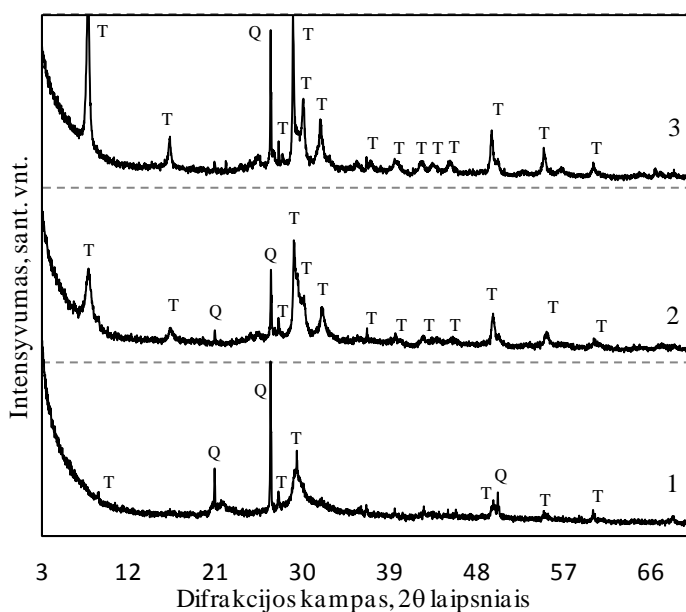
Panaudojami mišiniai, kurie buvo naudoti ankstesnėse sintezėse, kurių moliniai santykiai yra 0,83 ir 1,0. Iš šių mišinių paruoštos suspensijos (V/K=10) hidrotermiškai apdorojamos maišant 180 ir 200 °C temperatūroje. Reakcijos vykdomos izotermiškai išlaikant 4, 8 ir 12 val. Paruošta suspensija autoklaviniame įrenginyje maišoma keturių menčių maišyklė, 50 apsisukimu per minutę greičiu.

3.3.1. Sintezė 180 °C temperatūroje

Vykdomos hidroterminės reakcijos maišomose suspensijose 180 °C temperatūroje, gauti produktai ištirti RSDA metodu ir pateikti 3.24 paveiksle. Pirmojoje kreivėje vaizduojami 4 val. hidroterminės sintezės produktas, kuriame tobermoritą charakterizuojančios smailė labai žemos, netgi vos aptinkamos. Galima teigti, kad tobermoritas, maišomose suspensijose, per 4 izoterminio išlaikymo valandas nereaguoja su pradiniais komponentais. Tačiau, 1 kreivėje neaptinkamas kvarcas ($d = 0,425; 0,334; 0,180$ nm) bei portlanditas ($d = 0,492; 0,262$ nm). Kadangi rentgeno difrakcinė analizė rodo tik kristalinės struktūros medžiagas ir nerodo amorfinės būsenos medžiagų, o C-S-H(I) yra pusiau kristalinis junginys, kurį apibūdina ($d=0,304$ nm) arba rentgenogramoje matomas kilnelis ties 29° laipsnių difrakcijos 2θ kampū. Daroma prielaida, kad maišomose suspensijose, kai mišinių molinis santykis CaO/SiO₂ = 0,83 per keturias valandas hidroterminės sintezės susidaro pusiau kristaliniai kalcio hidrosilikatai, tačiau kristalinis 1,13 nm tobermoritas nesiformuoja. Pailginus hidroterminės sintezės trukmę iki 8 val., matoma, jog kalcio hidrosilikatai pereina į tvarkingesnę būseną ir formuojasi tobermoritas. Galima vertinti 1,13 nm tobermoritą ($d = 1.133; 0.548; 0.308; 0.298; 0.282; 0,184$ nm) kaip pagrindinį komponentą sintezės produkte. Palyginus su ankstesniais rezultatai, nemaišomose

suspensijose, kai hidroterminės sintezės temperatūra 180 °C buvo matoma (3.12 pav), kad intensyvios smailės gaunamos jau po 4 val. izoterminio išlaikymo. Galima teigti, kad tomis sąlygomis tobermoritas formuojasi 2 kartus greičiau nei maišomose suspensijose. Nepaisant to 3.24 pav. 2 kreivėje, tobermorito smailės yra beveik dvigubai mažesnės, negu 3.12 pav. 1 kreivėje.

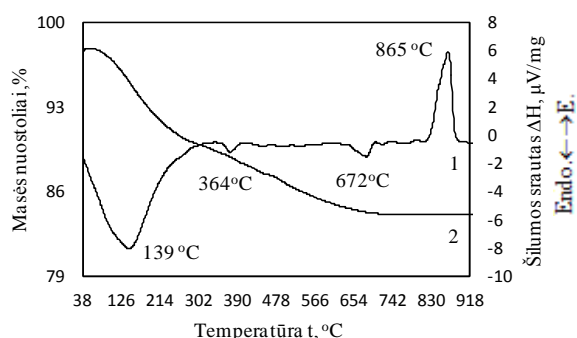
Pailginus išlaikymo trukmę iki 12 val. stebimos stipriai padidėjusios tobermorito smailės, kurios rodo, jog ir maišomose suspensijose tobermoritas susiformuoja gerai išsikristalinęs. Lyginant tobermoritui būdingas smailės, o tai daryti galima, nes išlaikytas mastelis grafikuose, kai mišinio molinis santykis $\text{CaO/SiO}_2 = 0,83$ ir hidroterminės reakcijos temperatūra 180 °C, matoma, jog nors maišomose suspensijose tobermoritas formuojasi gerokai lėčiau, tačiau charakterizuojančių smailių intensyvumas yra didesnis. Reiškia ir susidarančio tobermorito kiekis yra didesnis, nors hidroterminė reakcija vykdoma net 6 kartus trumpiau.



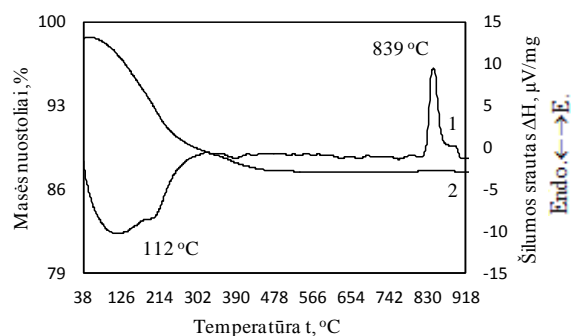
3.24 pav. Sintezės 180 °C , $\text{CaO/SiO}_2 = 0,83$ produktų RSDA kreivės. Čia: 1 – 4 val., 2 – 8 val., 3 – 12 val., 4 – 24 val., 5 – 72 val. Žymenys: T – 1,13 nm tobermoritas, Q – kvarcas.

Vienalaikė terminė analizė rodo, jog vykdytose hidroterminėse reakcijose maišant suspensijas susidaro C-S-H(I) junginys. Tai rodo ryškus egzoterminis procesas ties 865 °C (4val.) ir 839 °C (72 val.). Tobermorito dehidratacijos efektas, kuris vyksta 200 – 230 °C temperatūroje, neaiškiai išreikštas. DSK kreivėje ties 672 °C (4 val.) temperatūra vyksta dekarbonizacijos procesas (kalcito skilimas). Produktuose, kurie suformuoti po 72 val. hidroterminės analizės ties dekarbonizacijos temperatūra, endoterminiai procesai labai maži, beveik nesiskiria nuo bazinės linijos. Iš šių duomenų daroma išvada, kad kalcito kiekiai bandiniuose labai maži. Termogravimetrinė analizė parodė, kad masės nuostoliai 40 – 250 °C

temperatūroje (tobermorito ir C-S-H(I) dehidratacija) susidaro apie 12 % (4 val.) ir 14 % (72 val.).

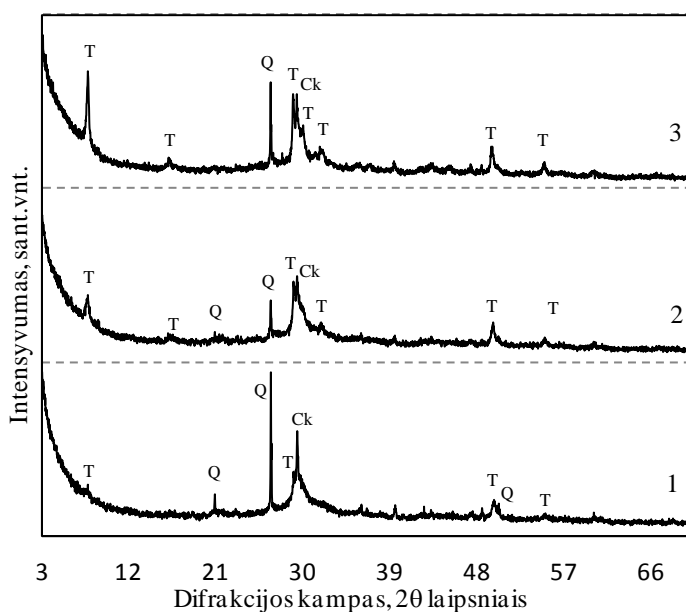


3.25 pav. Sintezės 180 °C, CaO/SiO₂ = 0,83 po 4 val. bandinių VTA kreivės. Čia: 1 – DSK, 2 – TG



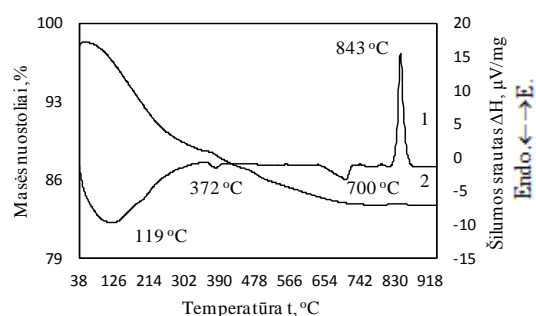
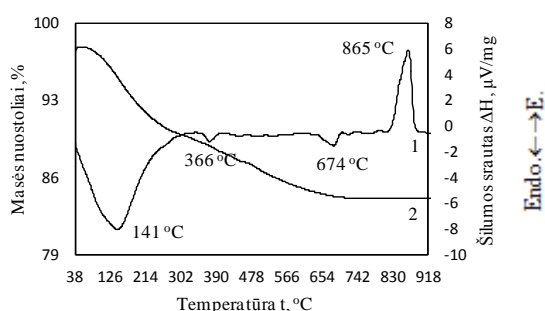
3.26 pav. Sintezės 180 °C, CaO/SiO₂ = 0,83 po 72 val. bandinių VTA kreivės. Čia: 1 – DSK, 2 – TG

Maišomose suspensijose vykdytos hidroterminės reakcijos metu gautuose produktuose, iš mišinių, kurių molinis santykis yra CaO/SiO₂ = 1,0, po 12 val. izoterminio išlaikymo ksonotlitas nesusidaro. Tobermoritas pradeda formuotis po 4 val. hidroterminės reakcijos, tačiau pėdsakai aptinkami tik RSDA kreivėje. Taip pat, šioje kreivėje aptinkama intensyvi kalcito ($d = 0,303$ nm) smailė. Sumažėjusi Ca²⁺ jonų koncentracija atsiliepia į tobermorito formavimosi procesą. Ilginant izoterminio išlaikymo trukmę, tobermorito kreivės beveik nedidėja, reiškia tobermorito kiekis taip pat produkte neaugo. Reiktų paminėti, kad pradinės žaliavos, tokios kaip kvarcas ir portlanditas, neaptinkamos. Reiškia formuojasi amorfiniai kalcio hidrosilikatai ir pusiau kristaliniai C-S-H(I), kurie kaip galima spėti rentgenogramų kreivėse matomi kaip kalniukas, o ne aštri smailė. Šis kalniukas atsikartoja ir ilgesnių hidroterminių sintezių trukmėse, kuomet tobermorito kiekis produkte nedidėja. Šie du faktoriai: amorfinių kalcio hidrosilikatų susidarymas ir CaO karbonizacija, neleidžia susidaryti gerai išsikristalinusiam 1,13 nm tobermoritui.



3.27 pav. Sintezės 180 °C, CaO/SiO₂ = 1,0 bandinių RSDA kreivės. Čia: 1 – 4h, 2 – 8h, 3 – 12h. Žymenys: T – 1,13 nm tobermoritas, Q – kvarcas.

Atlikta bandinių vienalaikė terminė analizė (3.28 ir 3.29 pav.), matoma, jog vykstantys procesai temperatūrų intervale nuo 40 iki 230 °C persidengę ir negalima išskirti tobermorito dehidratacijos proceso. Ryškus egzoterminis procesas ties 865 °C (4 val.) ir 843 °C (72 val.) rodo, hidroterminių reakcijų metu susidariusį pusiau kristalinį C-S-H(I) junginį, kuris persikristalيزuoja į volastonitą. Produktuose, kurie susintetinti po 4 ir 72 val., matoma, kad ties 674 °C ir 700 °C vyksta endoterminis procesas, kurio metu skyla karbonatai. Reiktų pažymėti, kad šis procesas neintensyvus, o TG kreivėje ties šiuo temperatūrų intervalu nepastebimi jokie pokyčiai. Termogravimetrinė analizė parodė, kad masės nuostoliai 40 – 250 °C temperatūroje (tobermorito ir C-S-H(I) dehidratacija) susidaro apie 12 % (4 val.) ir 14 % (72 val.)



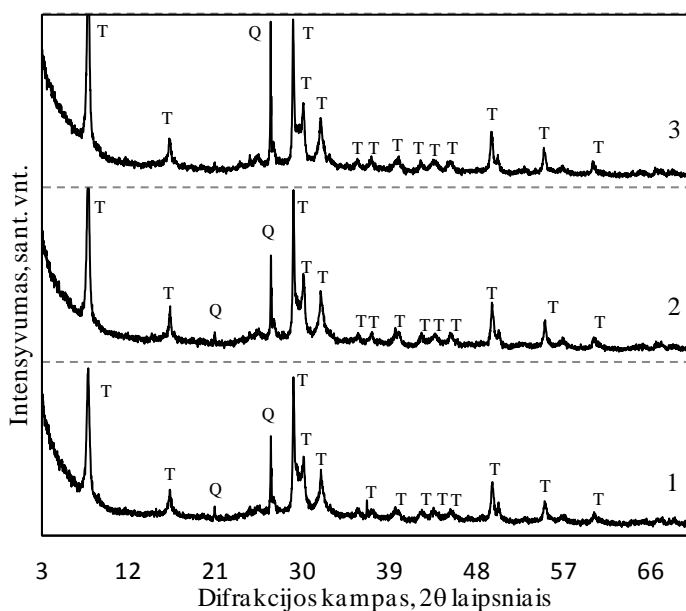
3.28 pav. Sintezės 180 °C, CaO/SiO₂ = 1,0 po 4 val. bandinių VTA kreivės. Čia: 1 – DSK, 2 – TG

3.29 pav. Sintezės 180 °C, CaO/SiO₂ = 1,0 po 72 val. bandinių VTA kreivės. Čia: 1 – DSK, 2 – TG

3.3.2. Sintezė 200 °C temperatūroje

Padidinus temperatūrą reaktoriuje, hidroterminės reakcijos vykdytos maišomose suspensijose, kai mišinio molinis santykis 0,83 (3.30 pav.). 1,13 nm tobermoritas ($d = 1.133$; 0.548; 0.308; 0.298; 0.282; 0,184 nm) kaip pagrindinis komponentas sintezės produkte

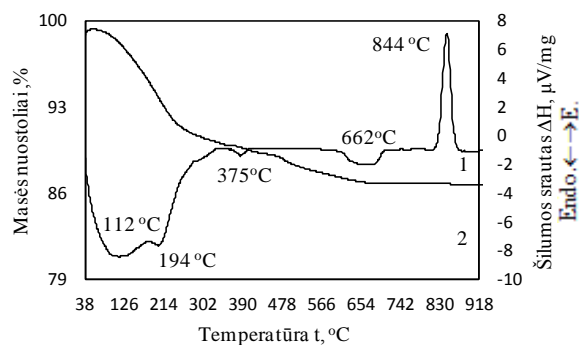
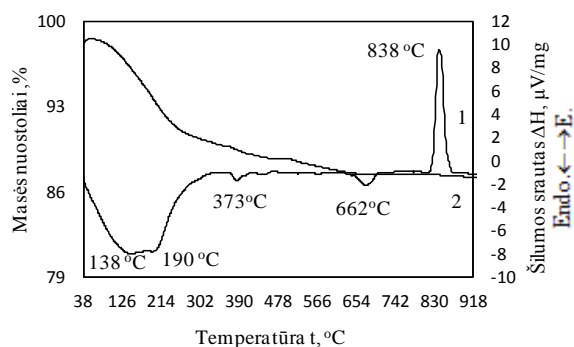
identifikuotas po 4val. hidroterminės sintezės maišomoje suspensijoje. Susidaro intensyvios, tobermoritą charakterizuojamos smailės, kurios rodo gerai susidariusį ir išsikristalinusį junginį. Tobermorito smailių intensyvumas yra gerokai didesnis negu 3.24 pav. 1 kreivėje vaizduojamo tobermorito, kur aptinkami tik jo susidarymo pėdsakai. Ilginant trukmę, smailės intensyvėja, vyksta struktūros pokyčiai, persikristalizavimas į tvarkingesnę struktūrą, nes neaptinkamas portlanditas, kuris sureaguoja per pirmas 4 val., visgi aptinkamos gana aukštos kvarco smailės. Šią prielaidą galima daryti remiantis smailės, kurią aprašo tarp plokštuminis atstumas $d = 0,308$ atsiskyrimą nuo $d = 0,297$. Kaip matoma, iš rentgenogramos hidroterminės reakcijos po 4 val. izoterminio išlaikymo, gautos smailės, kurios charakterizuoja tobermorito kokybę, jos pakankamai gerai atsiskyrusios, tačiau pailginus sintezės trukmę, matomas dar geresnis atsiskyrimas, tai rodo gerai susiformavusį 1,13 nm tobermoritą.



3.30 pav. Sintezės 200 °C , $\text{CaO/SiO}_2 = 0,83$ bandinių RSDA kreivės. Čia: 1 – 4h, 2 – 8h, 3 – 12h. Žymenys: T – 1.13 nm tobermoritas, Q – kvarcas.

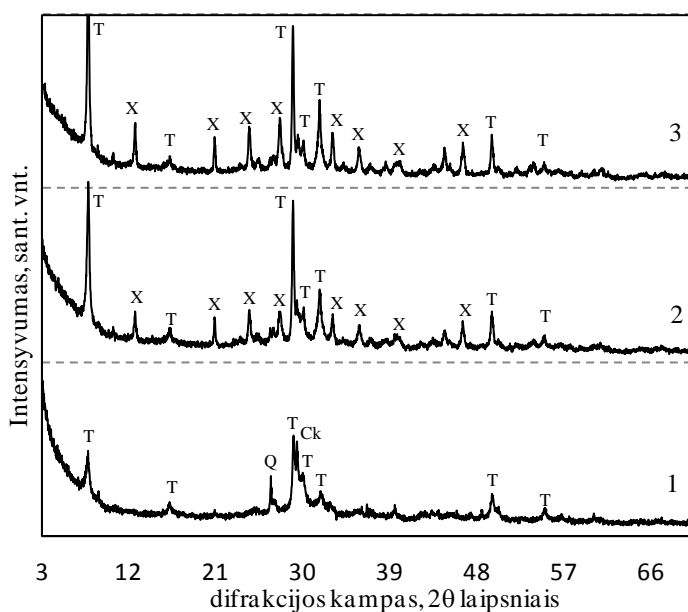
Atlikta bandinių vienalaikė terminė analizė (3.31 ir 3.32 pav.), vykstantys procesai temperatūrų intervale nuo 40 iki 230 °C persidengę, todėl tobermorito dehidratacijos proceso išskirti negalima. Tačiau galima įžiūrėti dvi smailes, kurių viršūnės yra ties 138 °C ir 190 °C. DSK kreivėje, aptinkamas intensyvus egzoterminis procesas, kurio metu 838 °C (4val.) ir 844 °C (72 val.) susidaręs C-S-H(I) junginys persikristalizuoja į volastonitą. Produktuose, kurie suformuoti po 4 val. hidroterminės sintezės, matoma, kad ties 662 °C vyksta endoterminis procesas, kurio metu skyla karbonatai, o 72 val. bandiniuose, pastebimas išplatėjęs endoterminis procesas. Kadangi didesnių pokyčių TG kreivėje nepastebima, galima daryti prielaidą, jog tai instrumentinės analizės klaida, nes vykstančio procesų kreivė labai mažai skiriasi nuo bazinės

reivės. Proceso metu sunku tiksliai išmatuoti mažus procesus, be to, analizė labai jautri aplinkos poveikiams.



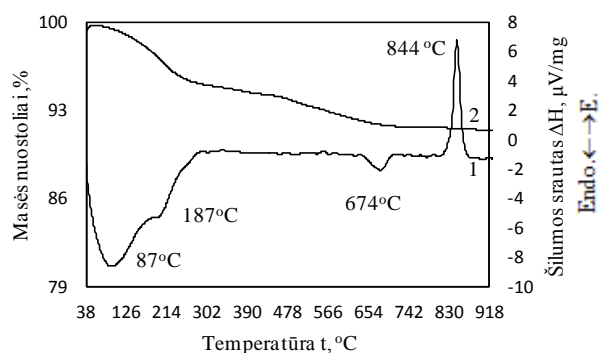
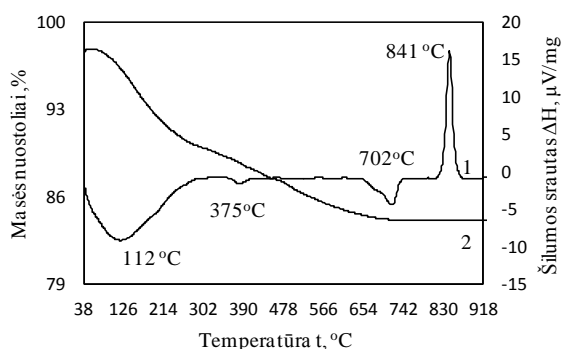
3.31 pav. Sintezės 200 °C, CaO/SiO₂ = 0,83 po 4 val. bandinių VTA kreivės. Čia: 1 – DSK, 2 – TG **3.32 pav.** Sintezės 200 °C, CaO/SiO₂ = 0,83 po 72 val. bandinių VTA kreivės. Čia: 1 – DSK, 2 – TG

Vykdytos hidroterminės reakcijos naudojant mišinius, kurių apibūdinamais molinis santykis padidintas iki CaO/SiO₂ = 1,0, gauti rezultatai pateikti 3.33 pav. Po keturių valandų hidroterminės sintezės, susiformuoja tobermoritas, tačiau prastos kristalinės struktūros. Aptinkamas susidaręs kalцитas ($d = 0,304$ nm), kuris rodo jog dėl lėtos hidroterminės reakcijos nesureagavęs portlanditas prisijungia CO₂ ir karbonizuojasi prastai susiformavęs tobermoritas. Ilginant izoterminio išlaikymo trukmę, tobermorito smailės stipriai išauga, tačiau šiomis sąlygomis tobermoritas pereina į stabilesnę būseną, persikristalina į ksonotlitą ($d = 0,710; 0,422; 0,361; 0,324; 0,268; 0,249; 0,203; 0,194$ nm), kuris aptinkamas kaip vienas iš pagrindinių komponentų, po 8 val. hidroterminės sintezės. Ilginant izoterminio išlaikymo trukmę iki 12 val. matoma, jog ksonotlito smailė intensyvėja, o tobermorito nesikeičia. Iš gautų duomenų galima daryti išvadą, kad maišomose suspensijose, kai hidroterminė reakcija vykdyta naudojant mišinių, kurių molinis santykis CaO/SiO₂ = 1,0, tobermoritas formuojasi geriau nei 180 °C temperatūroje, gaunamos smailės intensyvesnės, kas rodo, jog ir naudingo junginio kiekiai didesni. Tačiau vykdant hidrotermines sintezes, naudojant dekarbonizuotą opoką, joje nėra aliuminio jonų, kurie įsiterptų į tobermorito struktūrą, taip ją stabilizuodami ir panaikindami galimybes persikristalizuoti į ksonotlitą. Visgi, sprendžiant iš smailių, kurios priklauso ksonotlitui, po hidroterminės reakcijos, kurios vykdytos 8 val., gaunama gerai susiformavusi medžiaga, kuri taipogi turi naudingas savybes, kai kuriais aspektais netgi geresnes negu tobermorito.



3.33 pav. Sintezės 200 °C, CaO/SiO₂ = 1,0 bandinių RSDA kreivės. Čia: 1 – 4h, 2 – 8h, 3 – 12h. Žymenys: T – 1.13 nm tobermoritas, Q – kvarcas, Ck – kalcitas, X – ksonotilitas.

Atlikta bandinių viena laikė terminė analizė (3.4 ir 3.5 pav.) daug papildomos informacijos nesuteikė. Paskaičiuoti susidariusio 1,13 nm tobermorito kiekį pagal dehidratacijos efektą 200 – 230 °C temperatūrų intervalą nėra galimybių, nes jį uždengia platus endoterminis efektas. Dėl šios priežasties negalima nustatyti pusiau kristalinio C-S-H(I) kiekio pagal jo perėjimą į volastonitą 840 °C (4 val.) ir 844 (72 val.) °C temperatūros intervale egzoterminį efektą. Ties 700 °C vyksta dekarbonizacijos procesai, tačiau produktuose esančio kalcito kiekiai labai maži ir didesnių pokyčių neįvykta.



3.34 pav. Sintezės 200 °C, CaO/SiO₂ = 1,0 po 4 val. bandinių VTA kreivės. Čia: 1 – DSK, 2 – TG **3.35 pav.** Sintezės 200 °C, CaO/SiO₂ = 1,0 po 72 va. bandinių VTA kreivės. Čia: 1 – DSK, 2 – TG

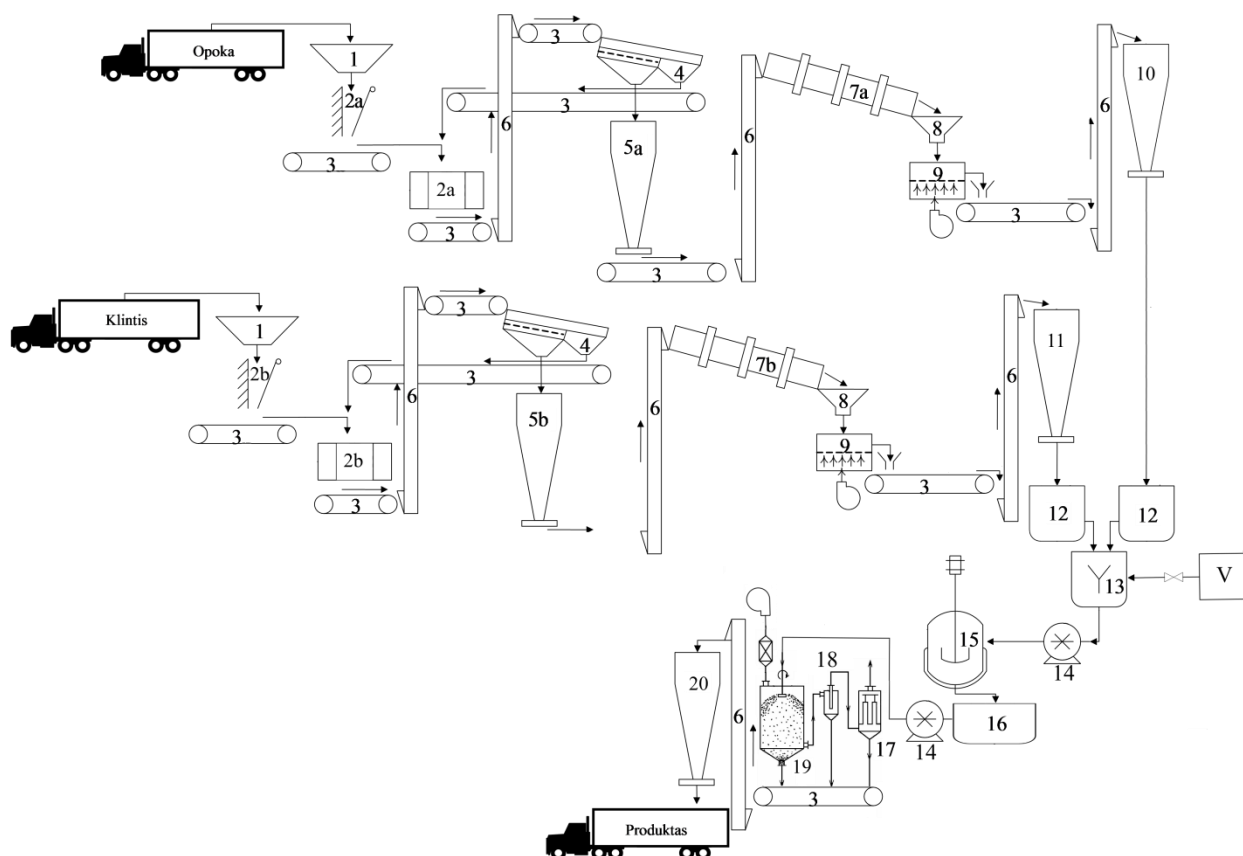
3.4. 1.13 nm tobermorito gamybos technologinė schema

Projektuojama pramoninė 1.13 nm tobermorito hidroterminės sintezės iš Stoniškių-Žemaitkiemio telkinio karbonatinės opokos ir ir Karpėnų telkinio klinties technologinė linija.

Parametrai projektavimui parinkti pagal darbe nustatytas optimalias žaliavų paruošimo ir šio junginio gavimo sąlygas.

1.13 nm tobermorito gamyba susideda iš šių etapų: pradinių žaliavų paruošimo ir sandėliavimo, opokos dekarbonizavimo ir klinties degimo sukamosiose krosnyse, žaliavų mišinio paruošimo ir homogenizavimo, hidroterminės sintezės, produkto džiovinimo ir sandėliavimo. Rekomenduojama tokios rišamosios medžiagos gamybos principinė technologinė schema pateikta 3.36 paveiksle.

Opoka ir klintis, atvežti iš karjero savivarčiais, patenka į priėmimo bunkerius (1), iš jų – į pirminio trupinimo žiauninius trupintuvus (2a), kur sutrupinamos iki <100 mm gabalų. Sutrupintos žaliavos transporteriais (3) pernešamos į rutulinius malūnus, kuriuose sumalamos iki ~0,1 mm dydžio dalelių. Susmulkintos žaliavos elevatoriumi (6) yra pakeliamos ant vibracinio sieto (4), kuriame atskiriamos <0,1 mm dalelės, kurios tiekiamos į žaliavų sandėliavimo silosus (5a ir 5b), o didesnės – grąžinamos atgal į malūnus. Iš silosų (5a ir 5b) juostiniais transporteriais ir elevatoriais tiekiamos žaliavos į sukamąsias krosnis (7a ir 7b). Sukamojoje krosnyje opoka degama taip, kad 775 °C temperatūroje išbūtų 1 valandą, o klintys kitoje krosnyje degamos taip, kad 900 °C temperatūroje išbūtų irgi 1 val. Termiškai apdorotos žaliavos per nukreipimo bunkerius (8) tiekiamos ant ardyninio aušintuvo (9), o iš jo transporteriais ir elevatoriais – į degtų žaliavų sandėliavimo silosus (10 ir 11). Po paruoštų žaliavų silosais yra sumontuotos svartyklės (12), kuriomis sudozuojamas mišinys, kurio sudėtis nusakoma moliniu santykiu $\text{CaO/SiO}_2 = 0,83$ (776 kg degtos opokos ir 224 kg degtų klinčių 1 tonai mišinio). Pasvertos žaliavos tiekiamos į propelerinį maišytuvą (13), kuriame paruošiama tinkamo praskiedimo homogeniška suspensija (vandens – kietų medžiagų santykis $V/K = 10$). Žaliavų suspensija siurbliu (14) tiekama į autoklavą (15), kuriame hidrotermiškai apdorojama 200 °C temperatūroje 4 valandas. Maišymo intensyvumas – 50 aps./min. Po sintezės suspensija tiekama į saugojimo baseiną (16), iš kurio siurbliu (14) transportuojama į purkštuvinę džiovyklą (19). Joje pašalinamas vandens perteklius ir gaunamos ~2 % drėgnio ir 1,5–2 mm skersmens 1,13 nm tobermorito granulės. Jos išbyra purkštuvinės džiovyklos apačioje ant transporterio ir elevatoriumi pernešamos į saugojimo silosą (20). Purkštuvinėje džiovykloje atidirbęs oras išvalomas ciklonuose ir rankoviniuose filtruose (19). Gauta smulkiausioji produkto frakcija gali būti naudojama hidroterminės sintezės procese kaip kristalizacijos centrai.



3.36 pav. 1,13 nm tobermorito gamyba iš opokos ir kreidos mergelio principinė technologinė schema. 1 – žaliavų priėmimo bunkeriai; 2a – pirminio trūpinimo žianuniaai trupintuvai; 2b – bugninis malūnas; 3 – juostiniai transporteriai; 4 – vibracinis sijotuvus; 5a ir 5b – žaliavų sandėliavimo silosai; 6 – elevatoriai; 7a ir 7b – sukamosios krosnys; 8 – nukreipimo bunkeris; 9 – ardyniniai aušintuvai; 10 – degtos opokos silosas; 11 – degtos klinties silosas; V – vandens talpykla; 12 – svarstyklės; 13 – maišyklė; 14 – siurbliai; 15 – autoklavas su maišykle; 16 – saugojimo baseinas; 17 – rankovinis filtras; 18 – ciklonas 19 – purkštuvinė džiovykla; 20 – sauso sintezės produkto silosas;

4. IŠVADOS

1. Karbonatinę opoką rekomenduojama degti 1 valandą 775 °C temperatūroje: šiomis sąlygomis lieka tik apie 5 % neskilusio CaCO_3 , o susidaręs CaO yra laisvas arba su SiO_2 sudaro chemiškai aktyvų junginį – pseudovalostonitą.
2. Granito atsijos yra tinkama žaliava 1.13 nm tobermorito gavimui. 180 °C temperatūroje šis junginys vyrauja produkte po 12 val., o 200 °C temperatūroje – po 8 val. hidroterminės sintezės.
3. Sintetinant 1.13 nm tobermoritą iš degtų opokos ir klinties mišinio, kurio molinis santykis $\text{CaO/SiO}_2 = 0,83$, pakankamai didelis šio junginio kiekis susidaro jau po 4 val. izoterminio

išlaikymo 180 °C temperatūroje. Prailginus hidroterminio apdorojimo trukmę arba padidinus temperatūrą iki 200 °C, jis tampa vyraujančiu produkto komponentu.

4. Mišiniuose su moliniu santykiu $\text{CaO/SiO}_2 = 1,0$ pradinės 1.13 nm tobermorito susidarymo stadijos yra lėtesnės, tačiau vėliau cheminė sąveika paspartėja ir šis junginys pradeda persikristalinti į ksonotlitą.
5. Suspensijų, paruoštų iš opokos ir klinties mišinio, maišymas 200 °C temperatūroje su intensyvina tiek 1.13 nm tobermorito, tiek ksonotlito susidarymo reakcijas.

LITERATŪROS SĄRAŠAS

1. Šiaučiūnas R., Baltakys k., kalcio hidrosilikatai: filosilikatų grupės junginių sintezė, savybės ir naudojimas. Kaunas, 2010
2. Martusevičius m., Kaminskas R., Mituzas J.A. Rišamųjų medžiagų cheminė technologija. Kaunas: Technologija, 2002.
3. Mitchell, Roger H., and Peter C. Burns. "The structure of fedorite: a re-appraisal." *The Canadian Mineralogist* 39.3 (2001): 769-777.
4. Constantinides G., Ulm F. J. The nanogranular nature of C-H-S // *Journal of the Mechanics and Physics of solids*. 2007: 64-90.
5. Taylor H. F. W. Cement chemistry. San Diego DA: Academic press. 1997. 459p.
6. Taylor H. F. W. Roy D.M. Structure and composition of hydrates // *Proceeding of 7th international Symposium*. Paris. 1980. Vol. 1. P 112/1-112/3.
7. Zulumyan N., et al. "A low-temperature method of the β -wollastonite synthesis." *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 122.1 (2015): 97-104.
8. Mathur L., et al. "Effect of Wollastonite on the Physico-Mechanical and Optical Properties of Bone-China Ceramics." *Journal of Emerging Technologies and Innovative Research*. Vol. 3. No. 4 (April-2016). JETIR, 2016.
9. Ksonotlito sin
10. Jianxin C., et al. "Hydrothermal synthesis of xonotlite from carbide slag." *Progress in Natural Science* 18.9 (2008): 1147-1153.
11. Richardson, I. G. "The calcium silicate hydrates." *Cement and concrete research* 38.2 (2008): 137-158 p.
12. Merlino, S., et al. "The Real Structures of Tobermorite 11 Å: Normal and Anomalous Forms, OD Character and Polytypic Modifications," *Eur. J. Mineral.*, 13, 577–90 (2001).
13. J. D. C. McConnell, "The Hydrated Calcium Silicates Riversideite, Tobermorite, and Plombierite," *Mineral. Mag.*, 30, 293–305 (1954).
14. Kantautas A., K. Sasnauskas, and V. Žilinskaitė. "Kalcio hidrosilikatiniai užpildai gumos mišiniuose.
15. Laukinaitis A., Silinca M., "Beautoklavinis aktytasis betonas ir kompoziciniai gaminiai" Vilnius. 2006
16. Hirotaka M., et al. "Adsorption behavior of proteins on calcium silicate hydrate in Tris and phosphate buffer solutions." *Materials Letters* 167 (2016): 112-114.
17. Megaw, Helen D, C. H. Kelsey. "Crystal structure of tobermorite." (1956): 390-391
18. J.D. Bernal The structure of cement hydration compounds Proc. 3rd Int. Symp. Chem. Cem., London, 1952, Cement and Concrete Association, London (1954), pp. 216–236
19. Shpynova, L.G., et al. Microstructure of alite cement stone (hydrated tricalcium silicate) *Sov. Phys. Crystallogr.*, 11 (6) (1967), pp. 747–751 (English translation of Krystallografiya)

20. Bernal J.D., Jeffery J.W., Taylor H.F.W., Crystallographic research on the hydration of Portland cement. A first report on investigations in progress *Mag. Concr. Res.*, 4 (11) (1952), pp. 49–54.
21. Richardson, I. G. "The calcium silicate hydrates." *Cement and concrete research* 38.2 (2008): 137-158.
22. Kurczyk H.G., Schwiete H.E., Concerning the hydration products of C_3S and $\beta-C_2S$ Proc 4th Int. Symp. Chem. Cem., vol. 1 (1962), pp. 349–358
23. Sylvain 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* 52 (2013): 31-37.
24. Taylor H.F.W. Proposed structure for calcium silicate hydrate gel *J. Am. Ceram. Soc.*, 69 (6) (1986), pp. 464–467
25. Grangeon, Sylvain, et al. "On the nature of structural disorder in calcium silicate hydrates with a calcium/silicon ratio similar to tobermorite." *Cement and Concrete Research* 52 (2013): 31-37.
26. Nuno C., et al. "Effect of calcium content on soil stabilisation with alkaline activation." *Construction and Building Materials* 29 (2012): 167-174.
27. Blakeman E.A., et al. Studies on the system sodium oxide-calcium oxide-silica-water *J Appl Chem Biotechnol*, 24 (1974), pp. 239–245
28. Criado, M., "Alkali activation of fly ash: effect of the SiO_2/Na_2O ratio: Part I: FTIR study." *Microporous and mesoporous materials* 106.1 (2007): 180-191.
29. Blakeman, Elizabeth A., et al. "Studies on the system sodium oxide-calcium oxide-silica-water." *Journal of Applied Chemistry and Biotechnology* 24.4-5 (1974): 239-245.
30. Baltakys, K., Siauciunas R., "The influence of $\gamma-Al_2O_3$ and Na_2O on the formation of calcium silicate hydrates in the CaO -quartz- H_2O system." *Materials Science-Poland* 25.1 (2007).
31. Shawa S., et Al. "Hydrothermal synthesis of cement phases: An in situ synchrotron, energy dispersive diffraction study of reaction kinetics and mechanisms." Zhang, Ran, et al. "Research on $NaCaHSiO_4$ decomposition in sodium hydroxide solution." *Hydrometallurgy* 108.3 (2011): 205-213. Kalousek, George L. "Crystal chemistry of hydrous
32. Zhang, Ran, et al. "Research on $NaCaHSiO_4$ decomposition in sodium hydroxide solution." *Hydrometallurgy* 108.3 (2011): 205-213. Kalousek, George L. "Crystal chemistry of hydrous"
33. Šiaučiūnas R. Ir kiti. "Elimination of Heavy Metals from Water by Modified Tobermorite."
34. Asaga, K., et al. "Effect of KOH and $Al(OH)_3$ on the morphology of tobermorite." *Gypsum and Lime* 196 (1985): 22-30.
35. Faucon, P., et al. Aluminum incorporation in calcium silicate hydrates (CSH) depending on their Ca/Si ratio. *The Journal of Physical Chemistry B*, 1999, 103.37: 7796-7802.
36. Andersen, Morten Daugaard, Hans J. Jakobsen, and Jørgen Skibsted. "Incorporation of aluminum in the calcium silicate hydrate (CSH) of hydrated Portland cements: a high-field ^{27}Al and ^{29}Si MAS NMR investigation." *Inorganic Chemistry* 42.7 (2003): 2280-2287.
37. Mitsuda, T., Taylor H. F. W., "Influence of aluminium on the conversion of calcium silicate hydrate gels into 11 \AA tobermorite at 90 C and 120 C." *Cement and Concrete Research* 5.3 (1975): 203-209.
38. Mitsuda, T., Taylor H. F. W., "Normal and anomalous tobermorites." *Mineral. Mag* 42.322 (1978): 229-35.
39. Manzano H., J. S. Et al.. "Aluminum incorporation to dreierketten silicate chains." *The Journal of Physical Chemistry B* 113.9 (2009): 2832-2839.

40. NocuŃ-Wczelik, Wiesława. "Effect of Na and Al on the phase composition and morphology of autoclaved calcium silicate hydrates." *Cement and Concrete Research* 29.11 (1999): 1759-1767.
41. Andersen, Morten Daugaard, et al. "Incorporation of aluminum in the calcium silicate hydrate (CSH) of hydrated Portland cements: a high-field ²⁷Al and ²⁹Si MAS NMR investigation." *Inorganic Chemistry* 42.7 (2003): 2280-2287.
42. Kalousek, G. L. et Al. "Crystal chemistry of hydrous calcium silicates: I, substitution of aluminum in lattice of tobermorite." *Journal of the American Ceramic Society* 40.3 (1957): 74-80.
43. Masamichi T., et al. "Substituted tobermorites: ²⁷Al and ²⁹Si MASNMR, cation exchange, and water sorption studies." *Journal of the American Ceramic Society* 74.2 (1991): 274-279.
44. Siauciunas, R., et al. The sorption properties of tobermorite modified with Na⁺ and Al³⁺ ions. *Ceramics-Silikaty*, 2004, 4: 876-882
45. Shrivastava, O. P., S. Komarneni, and E. Breval. "Mg 2+ uptake by synthetic tobermorite and xonotlite." *Cement and concrete research* 21.1 (1991): 83-90.
46. NocuŃ-Wczelik, Wiesława. "Effect of Na and Al on the phase composition and morphology of autoclaved calcium silicate hydrates." *Cement and Concrete Research* 29.11 (1999): 1759-1767.
47. Al-Wakeel, E. I., et al. "Divalent ion uptake of heavy metal cations by (aluminum+ alkali metals)-substituted synthetic 1.1 nm-tobermorites." *Journal of materials science* 36.10 (2001): 2405-2415.
48. Hanečka K., et al. "The carbonation of autoclaved aerated concrete." *Cement and concrete research* 27.4 (1997): 589-599.
49. Matsushita F., et al. "Carbonation degree of autoclaved aerated concrete." *Cement and concrete research* 30.11 (2000): 1741-1745.
50. Yuping S. G. Et. al. "CARBONATION OF AUTOCLAVED AERATED CONCRETE (AAC) AND ITS HYDRATION PRODUCTS [J]." *Journal of The Chinese Ceramic Society* 4 (1985): 003.
51. Šauman, Z. "Carbonization of porous concrete and its main binding components." *Cement and Concrete Research* 1.6 (1971): 645-662.
52. Rupšytė, E., R. Šiaučiūnas, and S. Kitrys. "TOBERMORITO GRUPĖS MINERALŲ KARBONIZACIJOS PROCESO TYRIMAS."
53. Assarsson, G.O. "Hydrothermal Reactions between Calcium Hydroxide and Amorphous Silica. The Reactions between 120 and 160°." *The Journal of Physical Chemistry* 62.2 (1958): 223-228.
54. Assarsson, Gunnar O. "Hydrothermal Reactions between Calcium Hydroxide and Amorphous Silica: the Reactions between 180 and 220°." *The Journal of Physical Chemistry* 61.4 (1957): 473-479.
55. Zhang, Zhao. "Kinetics and mechanism of adsorption of phosphate on fluorine-containing calcium silicate." *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.* 31, no. 2 (2016): 321-327..
56. Komarneni, Sridhar, and Della M. Roy. "New tobermorite cation exchangers." *Journal of materials science* 20, no. 8 (1985): 2930-2936.
57. Siauciunas, R., E. Rupsyt, S. Kitrys, and V. Galeckas. "Influence of tobermorite texture and specific surface area on CO₂ chemisorption." *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 244, no. 1 (2004): 197-204.
58. Shrivastava, O. P., and Rashmi Shrivastava. "Cation exchange applications of synthetic tobermorite for the immobilization and solidification of cesium and strontium in cement matrix." *Bulletin of Materials Science* 23.6 (2000): 515-520.
59. Huang, Xiang, Dongliang Jiang, and Shouhong Tan. "Novel hydrothermal synthesis method for tobermorite fibers and investigation on their thermal stability." *Materials*

- research bulletin 37, no. 11 (2002): 1885-1892.
60. Zheng, Qijun, and Wei Wang. "Calcium silicate based high efficiency thermal insulation." *British ceramic transactions* 99, no. 4 (2000): 187-190. Zhang Y K, Kang C H, Li X. *The Treatment and Reutilization of Carbide Slag*. Poly. Chl., 2001, 1: 52-54
 61. L. Fei, Z. Lingke, C. Jianxin, L. Jing, *Preparation of Ultra-light Xonotlite Thermal Insulation Material Using Carbide Slag*, 2010.
 62. Z. Jing, F. Jin, T. Hashida, N. Yamasaki, Emile H. Ishida *Influence of additions of coal fly ash and quartz on hydrothermal solidification of blast furnace slag*, 2008 Japan.
 63. J. Ding, Z. Tang, S. Ma, Y. Wang, S. Zheng, Y. Zhang, S. Shen, Z. Xie, *A novel process for synthesis of tobermorite fiber from high-alumina fly ash* 2016. China
 64. Interaktyvus šaltinis žiūrėta [2016 05]
http://www.lgt.lt/index.php?option=com_content&view=article&id=695:2014-m-pranesimai-spaudai&catid=145:pranesimai-spaudai&Itemid=1095&lang=lt
 65. Richet, Pascal, Bjorn O. Mysen, and Jannick Ingrin. "High-temperature X-ray diffraction and Raman spectroscopy of diopside and pseudowollastonite." *Physics and Chemistry of Minerals* 25.6 (1998): 401-414.

Mokslinių publikacijų darbo tema sąrašas:

1. Smalakys, Giedrius; Šiaučiūnas, Raimundas. *The synthesis of 1.13 nm tobermorite from granite polish waste* // International conference of Lithuanian Society of Chemistry : Lithuanian Academy of Sciences, Vilnius, Lithuania, April 28-29, 2016 : book of abstracts / Fizinių ir technologijos mokslų centras, Vilniaus universitetas, Lietuvos mokslų akademija, Kauno technologijos universitetas. [S.l.: s.n., 2016], ISBN 9786099551135. p. 223.
2. Smalakys, Giedrius; Šiaučiūnas, Raimundas. *The synthesis of 1.13 nm tobermorite from carbonated opoka* // The international conference on Silicate Materials, Kaunas, Lithuania, May 26-27, 2016: book of abstracts / BaltSilica 2016, Kauno technologijos universitetas. ISSN 2243-6057 p. 37.