



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

**Amorfinio SiO_2 priedo įtaka kalcio hidroaluminatų
susidarymui bei jų fizikinėms savybėms**

Baigiamasis magistro projektas

Andželika Aleinikovaite

Projekto autorė

Doc. Dr. Anatolijus Eisinas

Vadovas

Kaunas, 2023



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

**Amorfinio SiO_2 priedo įtaka kalcio hidroaluminatų
susidarymui bei jų fizikinėms savybėms**

Baigiamasis magistro projektas

Chemijos inžinerija (6211EX020)

Andželika Aleinikovaite

Projekto autorė

Doc. Dr. Anatolijus Eisinas

Vadovas

Lekt. Dr. Agnė Grinevičienė

Recenzentė

Kaunas, 2023



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Andželika Aleinikovaitė

Amorfinio SiO₂ priedo įtaka kalcio hidroaluminatų susidarymui bei jų fizikinėms savybėms

Akademinio sąžiningumo deklaracija

Patvirtinu, kad:

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

Andželika Aleinikovaitė

Patvirtinta elektroniniu būdu



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Tvirtinu:
Cheminės technologijos fakulteto dekanas
prof. K. Baltakys

Suderinta:
Silikatų technologijos katedros
vedėjas prof. Raimundas Šiaučiūnas

Dekano potvarkis Nr. V25-02-11 (2023 m. gegužės 15 2023 m. vasario mėn. 24d.
d.)

Baigiamojo magistro projekto užduotis

Projekto tema Amorfino SiO_2 priedo įtaka kalcio hidroaluminatų susidarymui bei jų fizikinėms savybėms

Darbo tikslas ir uždaviniai	Darbo tikslas: ištirti amorfinio SiO_2 priedo kiekio įtaką junginių susidarymui $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ sistemoje hidroterminės sintezės 130°C temperatūroje metu bei įvertinti gautų produktų savybes. Uždaviniai: 1. nustatyti junginių susidarymą ir stabilumą $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ sistemoje hidroterminės sintezės 130°C temperatūroje metu, esant skirtingam amorfinio SiO_2 priedo kiekiui; 2. ištirti amorfinio SiO_2 priedo įtaką sintetinių produktų terminiam stabilumui bei nustatyti terminio skilimo metu susidarančius junginius; 3. įvertinti amorfinio SiO_2 priedo įtaką termiškai apdorotų junginių hidratacijos proceso metu išsiskiriančiam šilumos kiekiui bei susidarančių produktų sudėčiai; 4. apskaičiuoti reikalingą energijos kiekį, sunaudojamą hidroterminės sintezės metu, naudojant Aspen HYSYS programinę įrangą.
Reikalavimai ir sąlygos	Turi būti visos privalomos baigiamojo projekto sudėtinės dalys kaip nurodyta dekanu 2023 m. kovo 17 d. potvarkiu Nr. V25-02-4 patvirtintuose „Pirmosios pakopos studijų programos Cheminė technologija ir inžinerija ir antrosios pakopos studijų programos Chemijos inžinerija baigiamųjų projektų rengimo ir gynimo metodiniuose reikalavimuose“.

Vadovas	Doc. Dr. Anatolijus Eisinas	2023-02-04
	(vadovo pareigos, vardas, pavardė, parašas)	(data)

Užduotį gavau: <u>Andželika Aleinikovaitė</u>	<u>2023-02-04</u>
(studento vardas, pavardė)	(parašas, data)

Aleinikovaitė, Andželika. Amorfinio SiO_2 priedo įtaka kalcio hidroaluminatų susidarymui bei jų fizikinėms savybėms. Magistro baigiamasis projektas / vadovas doc. Anatolijus Eisinis; Kauno technologijos universitetas, Cheminės technologijos fakultetas.

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

Reikšminiai žodžiai: kalcio hidroaluminatai, hidroterminė sintezė, hidratacija.

Kaunas, 2023. 73 p.

Santrauka

Ištirta amorfinio SiO_2 priedo kiekio įtaka junginių susidarymui $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ sistemoje hidroterminės sintezės $130\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje metu bei įvertintos gautų produktų savybės. Nustatyta, kad po 1–72 val. hidroterminės sintezės esant skirtingam SiO_2 priedo kiekiui, kai $C/(S+A)$ santykis lygus 2,8, rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės (RSDA) kreivėse identifikuojamas katoitas, kalcio monokarboaluminatas, kuris galėjo susidaryti džiovinimo metu, nesureagavęs portlanditas bei kalcio karbonato pėdsakai. Taip pat identifiкуotas katoitas su įsiterpusiais Si jonais net ir esant mažiausiam priedo kiekiui. Atliktos viena laikės terminės analizės (VTA), kurios patvirtino RSDA rezultatus. Nustatyta, kad tirtose sistemose pagrindiniai kristalizacijos procesai pilnai įvyksta jau po 1 val. izoterminio apdorojimo $130\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje. O izoterminio išlaikymo trukmės ilginimas turi įtakos tik kristalinių fazių virsmams: katoitas gali iš dalies persikristalizuoti į kalcio monokarboaluminatą, todėl buvo susintetintas didelis kiekis medžiagos ištirti gautų sintezės produktų terminiam stabilumui. Produktai buvo išdegti 1 val. skirtingose temperatūrose. Pagal gautas RSDA kreives galima pasakyti, kad $350\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje katoitas persikristalيزuoja į majenito ir portlandito mišinį, pilnai suskilo kalcio monokarboaluminatas bei stebimi kalcio karbonato pėdsakai. Po atlikto terminio apdorojimo $550\text{ }^\circ\text{C}$ ir $900\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūrose RSDA kreivėse identifiкуojamas kalcio oksidas ir majenitas, nes kalcio hidroksidas pilnai suskilo jau $550\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje. Nustatyta SiO_2 priedo įtaka po degimo gautų produktų hidratacijos kinetikai, panaudojus skirtingą priedo kiekį galima keisti hidratacijos pradžią ir patį hidratacijos mechanizmą bei sumažinti arba padidinti išsiskyrusį šilumos kiekį.

Aleinikovaitė, Andželika. The Influence Amorphous SiO₂ Additive on the Calcium Hydroaluminate Formation Process and Their Physical Properties. Master's Final Degree Project / supervisor doc. Anatolijus Eisinas; Faculty of Chemistry and Technology, Kaunas University of Technology.

Study field and area (study field group): Engineering science, Chemical Engineering.

Keywords: calcium hydroaluminates, hydrothermal synthesis, hydration.

Kaunas, 2023. 73 pages

Summary

The influence of amorphous SiO₂ additive on the formation of compounds in the CaO-Al₂O₃-H₂O system during hydrothermal synthesis at a temperature of 130 °C was investigated and the properties of the obtained products were evaluated. It was found that both after 1 hour and after 72 hours of hydrothermal synthesis at different amounts of SiO₂ additive, when the C/(S+A) ratio is equal to 2,8, X-ray diffraction analysis curves identify katoite, calcium monocarboaluminate, which could have formed during drying, unreacted portlandite and traces of calcium carbonate. Katoite with intercalated Si ions was also identified even at the lowest amount of additive. Simultaneous thermal analyzes were performed, which confirmed the X-ray diffraction analysis results. It was established that in the studied systems the main crystallization processes fully occur after 1 hour isothermal treatment at 130 °C. And the extension of the isothermal holding time affects only the transformations of the crystalline phases: katoite can partially recrystallize into calcium monocarboaluminate, so a large amount of material was synthesized to study the thermal stability of the obtained synthesis products. The products were burned for 1 hour at different temperatures. According to the obtained X-ray diffraction analysis curves, it can be said that at a temperature of 350 °C, katoite recrystallizes into a mixture of mayenite and portlandite, calcium monocarboaluminate is completely decomposed, and traces of calcium carbonate are observed. After heat treatment, calcium oxide and mayenite are identified in the X-ray diffraction analysis curves at 550 °C and 900 °C, since calcium hydroxide was completely decomposed already at 550 °C. The influence of SiO₂ additive on the hydration kinetics has been determined after calcination of the obtained products, by using different amounts of the additive it is possible to change the start and mechanism of hydration and reduce or increase the amount of released heat.

Turinys

Lentelių sąrašas	8
Paveikslų sąrašas	9
Santrumpų sąrašas	12
Įvadas.....	13
1. LITERATŪROS APŽVALGA.....	14
1.1. Kalcio hidroaluminatai ir jų klasifikacija	14
1.2. Kalcio hidroaluminatų gavimo būdai	18
1.2.1. Kalcio aliuminatinų klinkerio junginių hidratacija	18
1.2.2. Zolių – gelio bei mechanocheminės sintezės metodai	22
1.2.3. Hidroterminė ir mikrobanginė sintezė.....	24
1.3. Priedų įtaka kalcio hidroaluminatams	26
2. TIRIAMOJI DALIS.....	29
2.1. Naudotos medžiagos.....	29
2.2. Tyrimų metodika	32
2.3. Kalcio hidroaluminatų susidarymas, kai C/(S+A) santykis lygus 2,8.....	35
2.4. Gautų sintezės produktų terminis stabilumas	47
3. INŽINERINĖ DALIS.....	58
3.1. Rekomenduojama kalcio hidroaluminatų gamybos principinė technologinė schema	58
3.2. Autoklave vykstančių procesų parametrų skaičiavimai naudojant Aspen HYSYS programinę įrangą	60
4. DARBUOTOJŲ SAUGA IR SVEIKATA.....	65
Išvados	68
Literatūros sąrašas	69

Lentelių sąrašas

1.1 lentelė. Kalcio hidroaluminatų fizikinės savybės [5,6]	14
1.2 lentelė. Vandens ir cemento santykio įtaka pilnai CA hidratacijos trukmei [8]	14
2.1 lentelė. Pradinių mišinių sudėtis moliais	32
2.2 lentelė. Skirtingos sudėties grynų KAH bei su įsiterpusiais Si jonais junginių atstumai tarp atominių plokštumų	36
2.3 lentelė. Sintezės produktų terminių efektų duomenys, kai izoterminio išlaikymo trukmė 1h 130 °C temperatūroje	38
2.4 lentelė. Skirtingos sudėties gryno majenito bei su įsiterpusiais Si jonais junginių atstumai tarp atominių plokštumų	39
2.5 lentelė. Sintezės produktų terminių efektų duomenys, kai izoterminio išlaikymo trukmė 2h 130 °C temperatūroje	43
2.6 lentelė. Pagrindinių katoito ($d = 5,13$ nm), kalcio monokarboaluminato ($d = 7,57$ nm) smailių intensyvumai pagal gautus RSDA rezultatus po 2 val. izoterminio išlaikymo 130 °C temperatūroje ir po plovimo	44
2.7 lentelė. Sintezės produktų terminių efektų duomenys, kai izoterminio išlaikymo trukmė 2h 130 °C temperatūroje (po plovimo)	45
2.8 lentelė. Majenito, paveikto terminio apdorojimo skirtingomis sąlygomis ir katoito šiluminės talpos	49
2.9 lentelė. Gryno majenito ir majenito su silicio dioksido priedu išsiskyrusios šilumos kiekis	51
2.10 lentelė. Sintezės produktų po 1 val. hidratacijos, kai buvo atliktas terminis apdorojimas 350 °C temperatūroje, terminių efektų duomenys	53
2.11 lentelė. Sintezės produktų po 1 val. hidratacijos, kai buvo atliktas terminis apdorojimas 550 °C temperatūroje, terminių efektų duomenys	55
2.12 lentelė. Sintezės produktų po 1 val. hidratacijos, kai buvo atliktas terminis apdorojimas 900 °C temperatūroje, terminių efektų duomenys	56
3.1 lentelė. Reikiamų žaliavų kiekiai	58
3.2 lentelė. Įtekančio srauto sudėtis	60
3.3 lentelė. Izoliacinio sluoksnio parametrai	60
3.4 lentelė. Reikalingas energijos kiekis vienam ciklui, kai izoterminio išlaikymo temperatūra – 130 °C, o izoliacinio sluoksnio storis – 3 cm	61
3.5 lentelė. Sunaudotas energijos kiekis E1 keičiantis izoterminio išlaikymo temperatūrai	61
4.1 lentelė. Ca(OH)_2 pavojingumo ir atsargumo frazės	65
4.2 lentelė. Asmeninių apsaugos priemonių ženklavimas	66

Paveikslų sąrašas

1.1 pav. CAH ₁₀ keturių kristalinės struktūros vienetinių elementų ab plokštumoje projekcija [10] ...	15
1.2 pav. C ₂ AH ₈ struktūrinė formulė. Tarpsluoksnius (a) ir tetraedrinio tarpsluoksniu išsidėstymas virš pagrindinio oktaedrinio sluoksniu (b) [12]	16
1.3 pav. CA hidratuotos fazės SEM nuotrauka esant 20 °C: a – CAH ₁₀ ; b – C ₂ AH ₈ [5]	16
1.4 pav. C ₃ AH ₆ SEM nuotrauka [18]	17
1.5 pav. Katoito struktūrinė formulė. Čia: mažas raudonas rutulys – O; didelis pilkas rutulys – Ca; mažas baltas rutulys – H; oktaedrai – AlO ₆ [19]	17
1.6 pav. DSK analizė be priedo ir su priedu. Čia: C0 – 0 % BaO priedo; C3 – 3 % BaO priedo; C7 – 7 % BaO priedo; C11 – 11 % BaO priedo; C15 – 15 % BaO priedo [35]	21
1.7 pav. Sluoksniuoto dvigubo hidroksido struktūra [39]	22
1.8 pav. CaO–Al ₂ O ₃ –SiO ₂ trinarė SCM diagrama (A), hidrato fazės CaO–Al ₂ O ₃ –SiO ₂ sistemoje (B) [54]	26
1.9 pav. E. Passaglia ir R. Rinaldi siūloma hidrogranditų grupės mineralų nomenklatūra [3]	27
2.1 pav. Pradinio reagentinio Al(OH) ₃ rentgeno spindulių difrakcinės analizės kreivė (a) (čia G – gibsitai; B – bajeritai) ir VTA (b) kreivės – DSK (1) ir TGA (2). Temperatūros kėlimo greitis – 15 °C/min; krosnies aplinka – oras; etalonas – tuščias tiglio	29
2.2 pav. Išdegus Al(OH) ₃ 525 °C temperatūroje 1h rentgeno spindulių difrakcinės analizės kreivė. Čia: A – aliuminio oksidas	29
2.3 pav. Al(OH) ₃ (a) ir Al ₂ O ₃ (b) dalelių pasiskirstymas pagal dydį	30
2.4 pav. Pradinio reagentinio Ca(OH) ₂ rentgeno spindulių difrakcinės analizės kreivė (a) (čia: P – portlanditas) ir VTA (b) kreivės – DSK (1) ir TGA (2). Temperatūros kėlimo greitis – 15 °C/min; krosnies aplinka – oras; etalonas – tuščia	30
2.5 pav. Išdegus Ca(OH) ₂ 550 °C temperatūroje 1h rentgeno spindulių difrakcinės analizės kreivė. Čia: P – portlanditas; O – kalcio oksidas; L – kalcio karbonatas	31
2.6 pav. Ca(OH) ₂ (a) ir CaO (b) dalelių pasiskirstymas pagal dydį	31
2.7 pav. SiO ₂ · nH ₂ O rentgeno spindulių difrakcinės analizės kreivė (a) ir ir VTA (b) kreivės – DSK (1) ir TGA (2). Temperatūros kėlimo greitis – 15 °C/min; krosnies aplinka – oras; etalonas – tuščia ..	32
2.8 pav. SiO ₂ · nH ₂ O dalelių pasiskirstymas po malimo pagal dydį	32
2.9 pav. Sintezės produktų RSDA kreivės, gautų iš mišinių, kurių molinis santykis, CaO/(SiO ₂ + Al ₂ O ₃) = 2,8 , po 1 val. izoterminio išlaikymo 130 °C temperatūroje esant skirtingam SiO ₂ kiekiui, mol: 1 – 0; 2 – 0,1; 3 – 0,15; 4 – 0,2; 5 – 0,25. Čia: K – katoitas; P – portlanditas; K* – katoitas su įsiterpusiais Si jonais; C – kalcio monokarboaliuminatas; L – kalcio karbonatas	35
2.10 pav. Sintezės produktų VTA kreivės – DSK (1) ir TGA (2), gautų iš mišinių, kurių molinis santykis, CaO/(SiO ₂ + Al ₂ O ₃) = 2,8 , po 1h izoterminio išlaikymo 130 °C temperatūroje esant skirtingam SiO ₂ kiekiui, mol: a – 0; b – 0,1; c – 0,15; d – 0,20; e – 0,25	37
2.11 pav. Sintezės produktų SEM nuotrauka, gautų iš mišinių, kurių molinis santykis, CaO/(SiO ₂ + Al ₂ O ₃) = 2,8 , po 1 val. izoterminio išlaikymo 130 °C temperatūroje esant skirtingam SiO ₂ kiekiui, mol: a – 0; b – 0,25. Vaizdo didinimas 20 000 kartų	38
2.12 pav. 1 val. 320 °C temperatūroje degtų sintezės produktų, gautų iš mišinio, kurio molinis santykis, CaO/(SiO ₂ + Al ₂ O ₃) = 2,8, izoterminio išlaikymo trukmė 130 °C temperatūroje 1h, esant skirtingam SiO ₂ kiekiui, mol: 1 – 0; 2 – 0,1; 3 – 0,15; 4 – 0,25. Čia: K – katoitas; M – majenitas; P – portlanditas; M* – majenitas su įsiterpusiais Si jonais	39

2.13 pav. 1 val. 320 °C temperatūroje degtų sintezės produktų SEM nuotraukos, gautų iš mišinio, kurio molinis santykis, $\text{CaO}/(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3) = 2,8$, izoterminio išlaikymo trukmė 130 °C temperatūroje 1h, esant skirtingam SiO_2 kiekiui, mol: $a - 0$; $b - 0,25$	40
2.14 pav. Sinezės produktų RSDA kreivės, gautų iš mišinių, kurių molinis santykis, $\text{CaO}/(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3) = 2,8$, po 2 val. izoterminio išlaikymo 130 °C temperatūroje esant skirtingam SiO_2 kiekiui, mol: 1 – 0; 2 – 0,1; 3 – 0,15; 4 – 0,2; 5 – 0,25. Čia: K – katoitas; P – portlanditas; K* – katoitas su įsiterpusiais Si jonais; C – kalcio monokarboaluminatas; L – kalcio karbonatas	41
2.15 pav. Sinezės produktų VTA kreivės – DSK (1) ir TGA (2), gautų iš mišinių, kurių molinis santykis, $\text{CaO}/(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3) = 2,8$, po 2h izoterminio išlaikymo 130 °C temperatūroje esant skirtingam SiO_2 kiekiui, mol: $a - 0$; $b - 0,1$; $c - 0,15$; $d - 0,20$; $e - 0,25$	42
2.16 pav. Sinezės produktų RSDA kreivės, gautų iš mišinių, kurių molinis santykis, $\text{CaO}/(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3) = 2,8$, po 2 val. izoterminio išlaikymo 130 °C temperatūroje ir po plovimo (1val., $V/K = 100$) esant skirtingam SiO_2 kiekiui, mol: 1 – 0; 2 – 0,1; 3 – 0,15; 4 – 0,2; 5 – 0,25. Čia: K – katoitas; K* – katoitas su įsiterpusiais Si jonais; C – kalcio monokarboaluminatas; L – kalcio karbonatas	44
2.17 pav. Sinezės produktų VTA kreivės – DSK (1) ir TGA (2), gautų iš mišinių, kurių molinis santykis, $\text{CaO}/(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3) = 2,8$, po 2h izoterminio išlaikymo 130 °C temperatūroje ir po plovimo esant skirtingam SiO_2 kiekiui, mol: $a - 0$; $b - 0,1$; $c - 0,15$; $d - 0,20$; $e - 0,25$	45
2.18 pav. Sinezės produktų RSDA kreivės, gautų iš mišinių, kurių molinis santykis, $\text{CaO}/(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3) = 2,8$, po 4 val. izoterminio išlaikymo 130 °C temperatūroje esant skirtingam SiO_2 kiekiui, mol: 1 – 0; 2 – 0,1; 3 – 0,15; 4 – 0,2; 5 – 0,25. Čia: K – katoitas; P – portlanditas; K* – katoitas su įsiterpusiais Si jonais; C – kalcio monokarboaluminatas; L – kalcio karbonatas	46
2.19 pav. Sinezės produktų RSDA kreivės, gautų iš mišinių, kurių molinis santykis, $\text{CaO}/(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3) = 2,8$, po 48 val. (a) ir 72 val. (b) izoterminio išlaikymo 130 °C temperatūroje esant skirtingam SiO_2 kiekiui, mol: 1 – 0; 2 – 0,1; 3 – 0,15; 4 – 0,2; 5 – 0,25. Čia: K – katoitas; P – portlanditas; K* – katoitas su įsiterpusiais Si jonais; C – kalcio monokarboaluminatas; L – kalcio karbonatas	47
2.20 pav. 1 val. 350 °C degtų sintezės produktų RSDA kreivės, gautų iš mišinių, kurių molinis santykis, $\text{CaO}/(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3) = 2,8$, po 1 val. izoterminio išlaikymo 130 °C temperatūroje esant skirtingam SiO_2 kiekiui, mol: 1 – 0; 2 – 0,1; 3 – 0,15; 4 – 0,25. Čia: M – majenitas; P – portlanditas; M* – majenitas su įsiterpusiais Si jonais; L – kalcio karbonatas	48
2.21 pav. 1 val. 550 °C (a) ir 900 °C (b) degtų sintezės produktų RSDA kreivės, gautų iš mišinių, kurių molinis santykis, $\text{CaO}/(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3) = 2,8$, po 1 val. izoterminio išlaikymo 130 °C temperatūroje esant skirtingam SiO_2 kiekiui, mol: 1 – 0; 2 – 0,1; 3 – 0,15; 4 – 0,25. Čia: M – majenitas; O – kalcio oksidas; M* – majenitas su įsiterpusiais Si jonais	48
2.22 pav. Po terminio apdorojimo 350 °C, 550 °C ir 900 °C temperatūrose išsiskyres šilumos srauto kiekis bandiniuose, gautų iš mišinių, kurių molinis santykis, $\text{CaO}/(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3) = 2,8$, po 1 val. izoterminio išlaikymo 130 °C temperatūroje esant skirtingam SiO_2 kiekiui, mol: $a - 0$; $b - 0,1$; $c - 0,15$; $d - 0,25$	50
2.23 pav. Po terminio apdorojimo 350 °C, 550 °C ir 900 °C temperatūrose išsiskyres šilumos kiekis bandiniuose, gautų iš mišinių, kurių molinis santykis, $\text{CaO}/(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3) = 2,8$, po 1 val. izoterminio išlaikymo 130 °C temperatūroje esant skirtingam SiO_2 kiekiui, mol: $a - 0$; $b - 0,1$; $c - 0,15$; $d - 0,25$	51
2.24 pav. Po 1 val. hidratacijos, kai buvo atliktas terminis apdorojimas 350 °C temperatūroje, produktų RSDA kreivės, gautų iš mišinių, kurių molinis santykis, $\text{CaO}/(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3) = 2,8$, 1 val. izoterminio išlaikymo 130 °C temperatūroje esant skirtingam SiO_2 kiekiui, mol: 1 – 0; 2 – 0,1; 3 –	

0,15; 4 – 0,25. Čia: K – katoitas; P – portlanditas; K* – katoitas su įsiterpusiais Si jonais; L – kalcio karbonatas; C – kalcio monokarboaluminatas	52
2.25 pav. Sintezės produktų po 1 val. hidratacijos, kai buvo atliktas terminis apodorojimas 350 °C temperatūroje, VTA kreivės – DSK (1) ir TGA (2), gautų iš mišinių, kurių molinis santykis, $\text{CaO}/(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3) = 2,8$, 1h izoterminio išlaikymo 130 °C temperatūroje esant skirtingam SiO_2 kiekiui, mol: $a - 0$; $b - 0,1$; $c - 0,15$; $d - 0,25$	53
2.26 pav. Po 1 val. hidratacijos, kai buvo atliktas terminis apodorojimas 550 °C temperatūroje, produktų RSDA kreivės, gautų iš mišinių, kurių molinis santykis, $\text{CaO}/(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3) = 2,8$, 1 val. izoterminio išlaikymo 130 °C temperatūroje esant skirtingam SiO_2 kiekiui, mol: $1 - 0$; $2 - 0,1$; $3 - 0,15$; $4 - 0,25$. Čia: K – katoitas; P – portlanditas; K* – katoitas su įsiterpusiais Si jonais; L – kalcio karbonatas; C – kalcio monokarboaluminatas	54
2.27 pav. Sintezės produktų po 1 val. hidratacijos, kai buvo atliktas terminis apodorojimas 550 °C temperatūroje, VTA kreivės – DSK (1) ir TGA (2), gautų iš mišinių, kurių molinis santykis, $\text{CaO}/(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3) = 2,8$, 1h izoterminio išlaikymo 130 °C temperatūroje esant skirtingam SiO_2 kiekiui, mol: $a - 0$; $b - 0,1$; $c - 0,15$; $d - 0,25$	55
2.28 pav. Po 1 val. hidratacijos, kai buvo atliktas terminis apodorojimas 900 °C temperatūroje, produktų RSDA kreivės, gautų iš mišinių, kurių molinis santykis, $\text{CaO}/(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3) = 2,8$, 1 val. izoterminio išlaikymo 130 °C temperatūroje esant skirtingam SiO_2 kiekiui, mol: $1 - 0,1$; $2 - 0,15$. Čia: K – katoitas; P – portlanditas; K* – katoitas su įsiterpusiais Si jonais; L – kalcio karbonatas; C – kalcio monokarboaluminatas	56
2.29 pav. Sintezės produktų po 1 val. hidratacijos, kai buvo atliktas terminis apodorojimas 900 °C temperatūroje, VTA kreivės – DSK (1) ir TGA (2), gautų iš mišinių, kurių molinis santykis, $\text{CaO}/(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3) = 2,8$, 1h izoterminio išlaikymo 130 °C temperatūroje esant skirtingam SiO_2 kiekiui, mol: $a - 0,1$; $b - 0,15$	56
3.1 pav. Kalcio hidroaluminatų gamybos principinė technologinė schema. Čia: 1, 2, 7, 8, 9, 22, 25 – bunkeriai; 3, 4, 11, 12, 13 – svoriniai dozatoriai; 5 – krosnis; 6, 24 – ciklonai; 10 – talpykla; 14 – tūrinis dozatorius; 15 – maišytuvas; 16, 18, 20 – siurbliai; 17 – autoklavas; 19 – būgninis vakuumfiltras; 21 – sraigtinis transporteris; 23 – purkštuvinė džiovykla	59
3.2 pav. Aspen HYSYS kaitintuvo modelis	60
3.3 pav. Autoklavo paviršiaus temperatūros (a) ir energijos nuostolių (b) priklausomybė nuo izoliacinio sluoksnio storio esant sintezės kėlimo trukmei – 2h bei skirtingoms temperatūroms. Čia: $1 - 210\text{ }^\circ\text{C}$; $2 - 190\text{ }^\circ\text{C}$; $3 - 170\text{ }^\circ\text{C}$; $4 - 150\text{ }^\circ\text{C}$; $5 - 130\text{ }^\circ\text{C}$; $6 - 110\text{ }^\circ\text{C}$	62
3.4 pav. Autoklavo paviršiaus temperatūros (a) ir energijos nuostolių (b) priklausomybė nuo izoliacinio sluoksnio storio esant izoterminio išlaikymo trukmei – 1h bei skirtingoms temperatūroms. Čia: $1 - 210\text{ }^\circ\text{C}$; $2 - 190\text{ }^\circ\text{C}$; $3 - 170\text{ }^\circ\text{C}$; $4 - 150\text{ }^\circ\text{C}$; $5 - 130\text{ }^\circ\text{C}$; $6 - 110\text{ }^\circ\text{C}$	63
3.5 pav. Energijos kiekio priklausomybė nuo izoterminio išlaikymo trukmės esant izoterminio išlaikymo temperatūrai – $130\text{ }^\circ\text{C}$ bei skirtingam izoliacinio sluoksnio storiui. Čia: $1 - 0\text{ cm}$; $2 - 3\text{ cm}$; $3 - 6\text{ cm}$; $4 - 9\text{ cm}$; $5 - 10\text{ cm}$	64

Santrumpų sąrašas

Santrumpos:

KAH – kalcio hidroaluminatai

CAH₁₀ – mono kalcio aluminato dekahidratas

CA – kalcio aluminatas

V/CA – vandens ir kalcio aluminato molinis santykis

C₂AH₈ – dikalcio aluminato oktahidratas

C₃AH₆ – trikalcio aluminato heksahidratas

KAC – kalcio aluminato cementas

AH₃ – gipsitas

LDH – sluoksniuoti dvigubi hidratatai

RSDA – rentgeno spinduliuotės difrakcinė analizė

VTa – vienalaikė terminė analizė

DSK – diferencinė skenuojamoji kalorimetrija

TGA – termogravimetrinė analizė

KASH – kalcio aluminato silikato hidratas

Įvadas

Gryni kalcio aluminato hidratai (KAH) gamtinėse uolienose randami retai. Kalcio aluminato hidratai, taip pat žinomi kaip hidratuoti kalcio aluminatai, yra junginiai, kurie gali būti susintetinami laboratorijoje: dažniausiai hidratuojantis kalcio aluminatams arba sintetinant iš pradinių žaliavų (CaO ir Al_2O_3) hidroterminės sintezės metu. Taip pat naudojami ir kiti sintezės būdai, tokie kaip: zolių – gelio, machanocheminė bei mikrobanginė sintezės.

Kalcio hidroaluminatai yra vieni iš pagrindinių kalcio aluminatinio cemento (KAC) ir iš dalies portlandcemenčio hidratacijos produktų. Lyginant portlandcementį su KAC, KAC turi didesnę stiprumą, atsparumą aukštai temperatūrai, cheminį atsparumą sulfatams ir rūgštims. Dėl šių savybių kalcio aluminatinis cementas yra plačiai naudojamas šildymo įrenginiams gaminti, požeminėms konstrukcijoms, tokioms kaip tuneliai ir požeminiai pereinamieji takai, ugniai atsparių medžiagų gamybai bei tiltų ir viadukų gamybai. Tačiau norint dar labiau pagerinti KAC savybes, dažnai pridedami priedai, kurie turi teigiamos įtakos formuojant kalcio aluminato hidratus. Tai daroma, nes gerinami aluminatinio cemento hidratacijos procesai, tokie kaip: hidratacijos trukmė, sukietėjimo laikas.

Priedai veikia kaip modifikatoriai hidratacijos proceso metu, kontroliuodami kristalų augimą ir formavimąsi. Naudojant priedus, yra pakeičiama kristalų mikrostruktūra: ji tampa tankesnė su mažesniu poringumu. Tai pagerina mechanines savybes, tokias kaip stiprumą, atsparumą cheminiam poveikiui. Priedai taip pat gali paveikti hidratų sukietėjimo laiką bei išsiskiriančios šilumos kiekį hidratacijos metu. Todėl mokslininkai bando ištirti amorfinio silicio dioksido priedo įtaką kalcio hidroaluminatų susidarymui. Daroma prielaida, kad naudojant šį priedą gerinamos KAH savybės. Amorfinis silicio dioksidas pagreitina hidratacijos procesą ir modifikuoja hidratuotų produktų mikrostruktūrą. Tikėtina, kad naudojant šį priedą pradinuose mišiniuose, galima valdyti junginių sudėtį (t. y. sistemose su priedais keičiasi junginių susidarymo seka). Naudotas priedas turi įtakos ne tik junginių susidarymui, bet ir jų savybėms – terminiam stabilumui ir dehidratacijos/hidratacijos procesui.

Darbo tikslas: ištirti amorfinio SiO_2 priedo kiekio įtaką junginių susidarymui $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ sistemoje hidroterminės sintezės $130\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje metu bei įvertinti gautų produktų savybes.

Uždaviniai:

1. nustatyti junginių susidarymą ir stabilumą $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ sistemoje hidroterminės sintezės $130\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje metu, esant skirtingam amorfinio SiO_2 priedo kiekiui;
2. ištirti amorfinio SiO_2 priedo įtaką sintetinių produktų terminiam stabilumui bei nustatyti terminio skilimo metu susidarancius junginius;
3. įvertinti amorfinio SiO_2 priedo įtaką termiškai apdorotų junginių hidratacijos proceso metu išsiskiriančiam šilumos kiekiui bei susidarancių produktų sudėčiai;
4. apskaičiuoti reikalingą energijos kiekį, sunaudojamą hidroterminės sintezės metu, naudojant Aspen HYSYS programinę įrangą.

1. LITERATŪROS APŽVALGA

1.1. Kalcio hidroaluminatai ir jų klasifikacija

Gryni kalcio hidroaluminatai gamtinėse uolienose yra randami labai retai. Dažniausiai randama daug mineralų, kurie struktūriškai artimi kalcio hidroaluminatams, tačiau juose pagrindiniai kationai (Ca^{2+} , Al^{3+}) yra iš dalies pakeisti K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Fe^{3+} , Si^{4+} kationais arba šie kationai yra papildomai įsiterpę į kalcio hidroaluminatų struktūrą [1,2]. Kitas svarbus veiksnys, kuris mažina galimybę susidaryti gamtiniams kalcio hidroaluminatams, t. y. didžioji dalis minėtų junginių termodinamiškai nestabilūs ir yra linkę reaguoti su giminingomis uolienomis, todėl daugiausia kalcio hidroaluminatų (KAH) susidaro kietėjant aluminatiniam cementui, o jų bendrą formulę galima išreikšti juos sudarančių komponentų tarpusavio santykiu: $x\text{CaO} \cdot y\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ (čia: x , y , z – molių skaičius). Dažnai naudojama sutrumpinta kalcio hidroaluminatų formulė, juos sudarančius oksidų formules pakeitus į pirmąsias raides, gaunama tokia išraiška: $\text{C}_x\text{A}_y\text{H}_z$. Vykstant cemento hidratacijai susidarančių kalcio hidroaluminatų tipas priklauso nuo pradinių cemento mineralų – kalcio aluminatų sudėties ir nuo hidratacijos sąlygų: vandens kiekio, temperatūros, pašalinių jonų tipo, kiekio ir t. t. Taip pat minėti junginiai gali būti gauti hidroterminės sintezės, zolių-gelio bei kitų plačiai taikomų sintezės metodų. Remiantis struktūros ypatumais pagrindiniai kalcio hidroaluminatai yra šie: CAH_{10} ; C_2AH_8 ; C_4AH_{13} , C_3AH_6 [3,4]. Lentelėje (žr. 1.1 lentelę) pateikiamos šių hidratų pagrindinės fizikinių savybių charakteristikos.

1.1 lentelė. Kalcio hidroaluminatų fizikinės savybės [5,6]

Kalcio hidroaluminatas	Tankis, g/cm^3	Molinė masė, g/mol	Entalpija, kJ/mol
CAH_{10}	1,72	338,1	–
C_2AH_8	1,96	358,2	–5433
C_4AH_{13}	2,08	560,5	–8318
C_3AH_6	2,52	378,3	–5551

Nestabilus mono kalcio aluminato dekahidratas (CAH_{10}) paprastai susidaro kalcio aluminatui reaguojant su vandeniu, kai proceso temperatūra yra iki 15°C [7]. Šio junginio susidarymo greitis priklauso nuo pradinio kalcio aluminato parametrų bei hidratacijos sąlygų, kuris buvo ištirtas daugelio mokslininkų. Vieni iš tokių buvo F. Guirado'as ir kt., kurie atliko CA hidrataciją skirtingomis sąlygomis, siekdami nustatyti optimalias sąlygas CAH_{10} susidarymui (žr. 1.2 lentelę) [8].

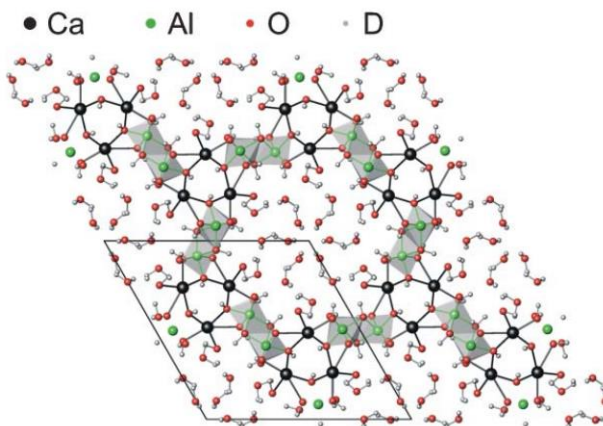
1.2 lentelė. Vandens ir cemento santykio įtaka pilnai CA hidratacijos trukmei [8]

Bandinio nr.	Pradinis komponentas	V/CA	Hidratacijos produktas	T, $^\circ\text{C}$	Hidratacijos trukmė, paromis
1	CA	48	CAH_{10}	5	9
2		50			7
3		80			46
4		200			13

Gauti tyrimų rezultatai parodė, kad visame V/CA intervale (48–200) susidarė vienintelis hidratacijos produktas – CAH_{10} . CA hidratacija vyko 5°C temperatūros aplinkoje, galutinis produktas buvo filtruojamas, plaunamas acetonu ir apibūdintas rentgeno spinduliuotės difrakcine analize. Šio tyrimo

metu buvo nustatyta V/CA įtaka pilnai CA hidratacijos trukmei. Ištirta, kad greičiausiai CA visiškai hidratavosi (7 paros), kai vandens ir cemento molinis santykis buvo 50. Reikia paminėti, kad tolimesnis vandens pokytis keičia hidratacijos trukmę, bet nėra tiesioginio dėsningo: kai vandens / cemento molinis santykis padidėja nuo 80 iki 200, hidratacija trumpėja nuo 46 dienų iki 13 dienų [8].

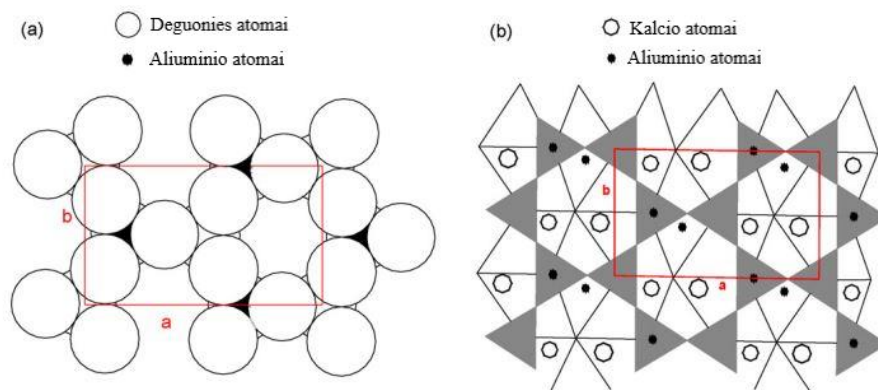
CAH₁₀ struktūrą sudaro nedideli šešiakampiai kristalai, kurie yra sujungti silpnu ryšiu su vandens molekulėmis, todėl minėta struktūra kinta, kai keičiasi aplinkos drėgmė bei CAH₁₀ pasižymi nedideliu kristališkumu. Dėl šių priežasčių junginio struktūros identifikavimas rentgeno spinduliuotės difrakcine analize yra sudėtingas [7]. Buttler'is ir Taylor'as 1979 metais [9] pirmieji identifikavo CAH₁₀ struktūros modelį, kuris yra heksagoninis, sudarytas iš [Al(OH)₆]³⁻ oktaedrų ir kalcio jonų, esančiais tarp jų. Taip pat buvo nustatyta minėto junginio struktūrinė (Ca[Al₂(OH)₈]·6H₂O) formulė ir apskaičiuoti gardelės parametrai (a = 16,44 Å, c = 8,31 Å). Vėliau panaudojant neutronų ir rentgeno spinduliuotės difrakcines analizes buvo patikslintos vandens molekulių padėties CAH₁₀ struktūroje (atitinkamai formulė: CaAl₂(OH)₈(H₂O)₂·1,84H₂O) (žr. 1.1 pav.) bei gardelės parametrai (a = 16,3323 Å, c = 8,2926 Å) [10].



1.1 pav. CAH₁₀ keturių kristalinės struktūros vienetinių elementų ab plokštumoje projekcija [10]

Kaitinant CAH₁₀ 65–130 °C temperatūroje vyksta dehidratacija, kuri yra priskiriama endoterminiai reakcijai, todėl CAH₁₀ galima paprasčiausiai identifikuoti naudojant terminę analizę [7]. Aukštesnėje nei 110 °C temperatūroje junginys vis dar yra iš dalies kristalinis, tačiau kristalinės fazės kiekis sumažėja susidarant amorfinei fazei. Šis virsmas yra siejamas su vandens netekimu, t. y. vandens dehidratacija tiesiogiai lemia kristalinės fazės sumažėjimą. Pirmieji skilimo požymiai buvo pastebėti esant 65 °C temperatūrai, kurių intensyvumas didėja didėjant temperatūrai ir visiškai įvyksta 130 °C temperatūrai [10].

Dikalcio aluminato oktahidratas (C₂AH₈) yra dar vienas nestabilus kalcio aluminato hidratas. Šis junginys gali susidaryti tiesiogiai hidratuojantis kalcio aluminatams arba persikristalizuojant kalcio hidroaluminatams. C₂AH₈ yra „sluoksniuotų dvigubų hidroksidų“ grupės narys ir susideda iš pagrindinio [Ca₂Al(OH)₆]⁺ sluoksnio ir tarpsluoksnio [Al(OH)₄·nH₂O], kurio vandens kiekis skiriasi priklausomai nuo temperatūros, santykinės drėgmės ir slėgio [11].



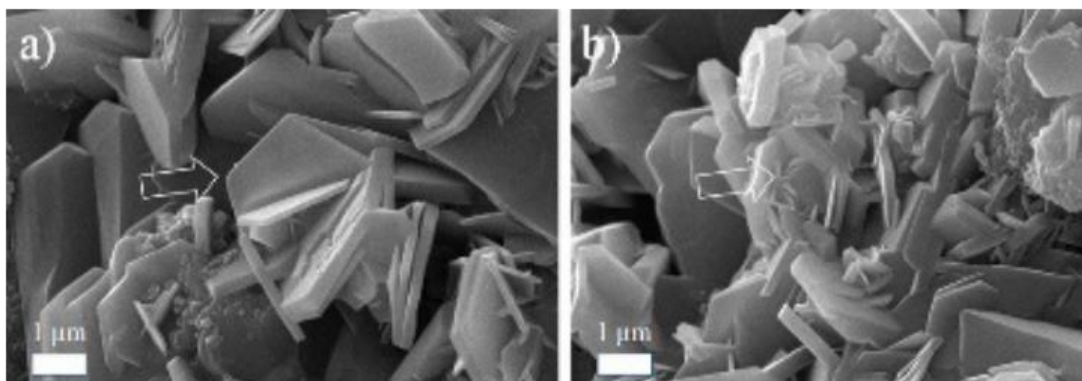
1.2 pav. C_2AH_8 struktūrinė formulė. Tarpsluoksnis (a) ir tetraedrinio tarpsluoksnio išsidėstymas virš pagrindinio oktaedrinio sluoksnio (b) [12]

C_2AH_8 , kurio $[Ca_2Al(OH)_6]^+[Al(OH)_4 \cdot 3H_2O]^-$ struktūra (žr. 1.2 pav.) yra iš pagrindinio sluoksnio, gauto naudojant portlanditą bei pakeičiant trečdalį Ca^{2+} jonų su Al^{3+} (molinis santykis: $Ca^{2+} / Al^{3+} = 2 / 1$). Šiame teigiamai įkrautame sluoksnyje skirtingi valentiniai katijonai pasiskirsto taip, kad kiekvienas Al^{3+} katijonas būtų sujungtas su šešiais Ca^{2+} bei kiekvienas Ca^{2+} sąveikautų su trimis Al^{3+} . Kitas sluoksnis susideda iš $[Al(OH)_6]^{3-}$ – oktaedrų, kurie pasiskirstę šešiakampėje primityvioje struktūroje ir sujungti Ca atomais. Kalcio prisijungimas tarpsluoksnyje vandens molekulėmis padidėja iki septynių. Pusė aliuminio atomų yra pagrindiniame sluoksnyje ir yra oktaedriškai koordinuoti. Kita pusė aliuminio atomų yra tarpsluoksnio struktūroje [12].

C_2AH_8 hidratas gali susidaryti ne tik hidratuojantis CA ar kitiems gryniems kalcio aluminatų junginiams, bet ir su CaO mišiniais. Kalcio aluminatų bei CaO mišinių pagrindinės hidratacijos reakcijos yra šios [12]:

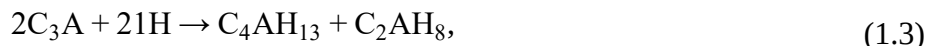


C_2AH_8 hidrato struktūra yra labai panaši į CAH_{10} , todėl šiuos hidratų sunku atskirti naudojant rentgeno spindulių difrakcinę analizę. Tačiau hidratai atskiriami iš vienalaikės terminės analizės, nes C_2AH_8 dehidratacija vyksta aukštesnėje temperatūroje (170–195 °C) [7]. Iš SEM nuotraukos (žr. 1.3 pav.) galima matyti, kad hidratų forma panaši, visų kristalų storis mažesnis nei 0,5 μm [5].

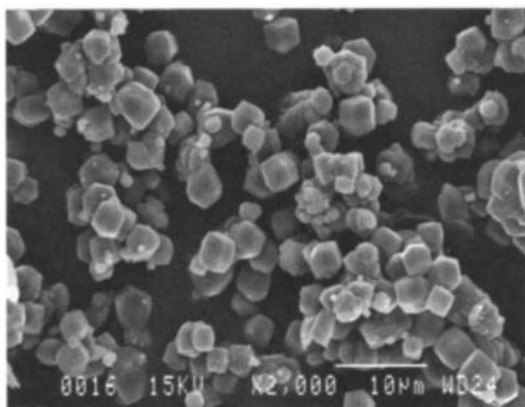


1.3 pav. CA hidratuotos fazės SEM nuotraukos esant 20 °C: a – CAH_{10} ; b – C_2AH_8 [5]

Kitas iš dalies kintančios struktūros dažniausiai meta stabilus kalcio hidroaluminatas – C_4AH_{13} , kurio tikslus vandens kiekis gali kisti plačiame intervale. Pirmuosius tyrimus, susijusius su šiuo junginiu (dar vadinamu „ C_4A hidratu“) struktūrinius dėsningumus nustatė Ahmed’as ir kt. [13] bei Buttler’is ir kt. [14]. Šiam junginiui būdinga kintanti struktūra, kurios formulė yra C_4AH_{7+x} , kur tarpsluoksnio vandens kiekis x svyruoja nuo 0 iki 12. C_4AH_{13} dažniausiai susidaro, kaip tarpinis produktas C_3A hidratacijos metu [15,16]. Vykstant reakcijai, C_4AH_{13} kartu su kitu gautu produktu C_2AH_8 , paverčiami į stabilesnę fazę C_3AH_6 , t.y. abu minėti tarpiniai junginiai reaguoja tarpusavyje [17]:

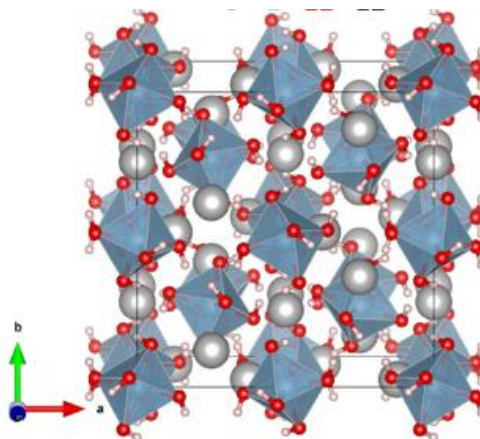


Hidrogranatas (katoitas) arba trikalcio aluminato heksahidratas (C_3AH_6) yra stabiliausias tarp visų kalcio aluminato hidratų. Šis junginys gali susidaryti tiesiogiai hidratuojantis daugeliui kalcio aluminatų. Taip pat daugelis tarpinių KAH esant palankioms sąlygoms (temperatūra, drėgmė bei trukmė) persikristalizuoja į šį termodinamiškai stabiliausią junginį [7].



1.4 pav. C_3AH_6 SEM nuotrauka [18]

C_3AH_6 dalelės yra suaugusios į didelius aglomeratus, kurie stebimi SEM nuotraukoje (žr. 1.4 pav.), taigi šis eksperimentas parodė, kad didėjant vandens ir cemento santykiui tiesiogiai didėja katoito kristalų sankaupos. Kadangi C_3AH_6 kristalinė struktūra yra kubinė, todėl ji turi briaunuotų kristalų morfologiją [18].



1.5 pav. Katoito struktūrinė formulė. Čia: mažas raudonas rutulys – O; didelis pilkas rutulys – Ca; mažas baltas rutulys – H; oktaedrai – AlO_6 [19]

Plačiausias katoito struktūros bei formulės aiškinimas vyksta per bendrąją hidrogranato formulę, kuri gaunama laipsniškai keičiant Si su laisvomis H vietomis, išlaikant krūvio balansą, prijungiant po vieną H^+ prie kiekvieno iš keturių gretimų deguonies (taigi iš viso $4H^+$) kiekvienam prarastam Si^{4+} [20]. Hidrogranatų keitimas į katoitą pateikiamas pagal šią lygtį [21]:



Katoitas yra stabilus ir nėra linkęs persikristalizuoti į kitos sudėties kalcio hidroaluminatus, kaip yra CAH_{10} ir C_2AH_8 atveju. C_3AH_6 dehidracija vyksta nuo $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ iki $350\text{ }^{\circ}\text{C}$, susidaro majenitas bei portlanditas, o po to visiškai dehidratuojamas (suskyla portlanditas) $450\text{--}500\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūroje. Šis majenito ir portlandito mišinys yra stabilus iki $1150\text{ }^{\circ}\text{C}$, o po to prasideda kietafazė reakcija, kurios metu susidaro C_3A [7].

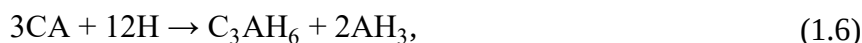
Dalis tarpinių produktų (KAH) persikristalizuoja į visai kitokius junginius, nes tarpinių junginių egzistavimui ir jų persikristalizavimui į galutinius produktus turi įtakos ir cemento esančių priemaišų tipas, jų kiekis bei hidratacijos sąlygos (vandens pH, ištirpęs CO_2 kiekis ir t. t.). Todėl dažniausiai dalis tarpinių junginių, tokių kaip C_2AH_8 , į kurių struktūrą terpiasi pašaliniai jonai, padidina naujai susidarantios cemento akmens struktūros stabilumą. Pagrindiniai susidarantys naujadarai yra kalcio monokarboaluminatas ($C_4A\bar{C}H_{11}$), kurio struktūroje yra įsiterpę CO_3^{2-} jonai, bei hidrotalcitas (M_4ACH_{12}), kuriame yra įsiterpusių Mg^{2+} jonų [22].

1.2. Kalcio hidroaluminatų gavimo būdai

Plačiausiai ir daugiausiai ištirtas kalcio hidroaluminatų susidarymas – hidratuojantis kalcio aluminatinio cemento mineralui CA [22]. Šios medžiagos naudojamos daugelyje pramonės sričių: statybos, civilinės inžinerijos ir ugniai atsparių medžiagų gamybai, nes jos greitai kietėja ir yra atsparios agresyviai aplinkai bei aukštai temperatūrai [23]. Kalcio hidroaluminatai susidaro vykstant tiek kitų kalcio aluminatinių cemento junginių hidratacijai (CA_2 ; $C_{12}A_7$ ir kt.), tiek ir portlandcemenčio klinkerio mineralo C_3A hidratacijos metu. Šių hidratacijos procesų metu galimas tiesioginis stabilių KAH junginių susidarymas arba per tarpinius KAH junginius, kurie vėliau tarpusavyje reaguoja. Taip pat KAH galima gauti hidroterminės sintezės metu, zolių-gelio, cheminio nusodinimo bei kitais sintezės metodais [22,24,25].

1.2.1. Kalcio aluminatinių klinkerio junginių hidratacija

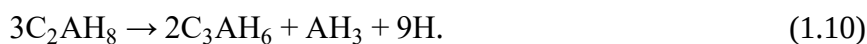
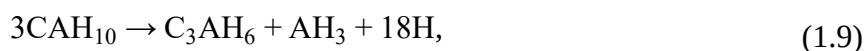
Daugiausiai kalcio hidroaluminatai susidaro kaip galutiniai produktai kalcio aluminatinio cemento klinkerio junginių hidratacijos metu. Kalcio aluminatinio cemento (KAC) hidratacijos produktai bei susidarantis KAH tipas tiesiogiai priklauso nuo hidratacijos temperatūros [26]. Esant žemesnei nei $15\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūrai, hidratacijos metu susidaro nepatvarus CAH_{10} . Esant temperatūrai nuo $15\text{--}35\text{ }^{\circ}\text{C}$, hidratacijos produktai yra dažniausiai nepatvarus C_2AH_8 ir AH_3 (gibsitai), o kai temperatūra yra nuo $35\text{--}60\text{ }^{\circ}\text{C}$, hidratacijos produktai yra stabili atmaina C_3AH_6 ir AH_3 [5,27,28]. Šie produktai gaunami kalcio aluminatiniame cementui reaguojant su vandeniu pagal šias lygtis [18]:



Kambario sąlygomis ($23 \pm 0,2$ °C temperatūroje) CA greitai hidratuojasi (iki 10h), išsiskrystalizuoja C_2AH_8 , kuris suteikia cemento akmeniui stiprumą. $Al(OH)_3$ išsiskiria gelio pavidalu, kuris apvelka C_2AH_8 kristalus ir didina cemento akmens tankį. Jeigu kalcio aluminatiniame cemente yra CA_2 ($23 \pm 0,2$ °C temperatūroje), tai hidratuojantis šiam mineralui susidaro tie patys hidratai, kaip ir hidratuojantis CA, tačiau susiformuoja daugiau AH_3 . Kai kalcio aluminatiniame cemente yra susiformavusio $C_{12}A_7$, jis hidratuojasi lėčiau už CA arba CA_2 (per 7–16h) ir susidaro du KAH hidratai: CAH_{10} bei C_2AH_8 . Jeigu kietėjimo metu kalcio aluminatinio cemento temperatūra pakyla daugiau kaip 23 °C, tada šie junginiai persikristalizuoja į C_3AH_6 . Šios dvi reakcijos vadinamos konversijos reakcijomis [22,29].

KAC hidratacijos metu gauta stabili atmaina C_3AH_6 yra mažiausiai tirpi, šio hidrato nusodinimas iš tirpalo vyksta per tarpinius junginius. Tokių termodinaminių reakcijų negalima išvengti ir jos turi dvi pasekmes. Pirma, stabilios atmainos yra tankesnės už nepatvarius hidrataus, kai vyksta konversija, jų poringumas didėja. Antra, stabilų atmainų hidratuose yra mažiau vandens, konversijos metu išsiskiria laisvas vanduo, kuris reaguoja su nehidratuotais cemento mineralais ir taip didėja poringumas. Dėl šios priežasties mechaninės savybės konversijos būdu paveikto KAC bandinio blogėja [30].

Pirmą kartą KAC hidratų konversija sulaukė didelio dėmesio 1973–1974 m., nes 3 skirtinguose Jungtinės Karalystės pastatuose įgriuvo stogai, o vienas iš 3 gedimų buvo tiesiogiai susijęs su gelžbetoninių sijų stiprumo sumažėjimu. Vėliau buvo nustatyta, kad deformaciją sukėlė nepatvarių CAH_{10} ir C_2AH_8 hidratų virsmas stabiliais C_3AH_6 ir AH_3 , nes šis procesas įvyko jau eksploatuojamame gaminyje [31]:



Buvo atlikti įvairūs tyrimai, siekiant sumažinti KAC hidratų konversiją. Vienas iš metodų yra KAC pradinė hidratacija aukštoje temperatūroje, šio metodo esmė sumažinti nestabilių hidratų kiekį. Taigi esant didesnei pradiniai hidratacijos temperatūrai stabili fazė suformuota tiesiogiai (C_3AH_6 ir AH_3), tokiu būdu pagerėja KAC mechaninės savybės eksploatacijos metu, nes gautas susidarantis bandinys yra termodinamiškai stabilesnis. Sumažintas vandens ir cemento santykis bei aukštesnė kietėjimo temperatūra gali paveikti C_3AH_6 susidarymą po ankstyvosios hidratacijos stadijos. Šiame tyrime buvo ištirtas nano silicio dioksido poveikis kalcio aluminato hidratacijai ir konversijai. Mėginiai buvo veikiami 60 °C temperatūroje, kad paspartėtų hidratų perkristalizavimas po KAC pradinės hidratacijos 20 °C temperatūroje. Ankstyvoje hidratacijos stadijoje nano silicio dioksido priedas sumažino KAC bandiniuose susidarančių C_3AH_6 ir AH_3 kiekius. Praėjus 1 dienai po reakcijos 60 °C temperatūroje, pastebėta, kad gniuždymo stipris sumažėjo visuose mėginiuose, ir tai buvo susiję su CAH_{10} konversija. Visuose mėginiuose konversija įvyko praėjus 28 dienoms po reakcijos, todėl sumažėjo stiprumas. Dar viena prielaida, tai kad nano-silicio dioksido pridėjimas sumažino konversiją iš nestabilių fazių (CAH_{10} ir C_2AH_8) į stabilias fazes (C_3AH_6 ir AH_3). Ir paskutinė prielaida, kad gniuždymo stipris padidėjo dėl stratlingito (C_2ASH_8) susidarymo, kai pridedama 4 % nano silicio dioksido. Apibendrinant, nano silicio dioksido pridėjimas į KAC buvo veiksmingas dėl struktūrinio vientisumo, taip pat palaiko ilgalaikį KAC stiprumą, kai susidaro stratlingitas [32].

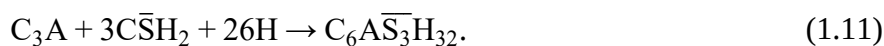
Kitas plačiai nagrinėjamas C_3A hidratacijos procesas, kuris yra vienas iš keturių portlandcemenčio klinkerio mineralų. Šio mineralo hidratacija skirstoma į dvi dalis, sistemoje su bei be gipso priedo.

Dažniausiai C_3A hidratacijai naudojamas gipso priedas, kuris lėtina cemento gaminių formavimą ir pakeičia C_3A hidratacijos procesą [22], hidratacijos mechanizmas tiesiogiai kinta nuo gipso kiekio. Tačiau minėtas priedas naudojamas ne visuomet arba jo kiekis yra labai mažas [22].

Paprastai trikalcio aluminatas sudaro mažą kiekį portlandcemenčio klinkeryje (2–10 %), tačiau jis turi reikšmingą poveikį cemento kietėjimui bei šilumos išsiskyrimui, nes reakcijos pusiausvyra yra pasiekama labai greitai. C_3A tiesiogiai reaguojant su vandeniu greitai sustingsta. Kietėjimo laikui kontroliuoti naudojamas gipsas ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$: CSH_2), kuris pridedamas klinkerio malimo metu. Malimo metu padidėjusios temperatūros gipsas iš dalies suskyla į basanitą ($CSH_{0,5}$) arba anhidritą (CS) [17].

Kai C_3A hidratacijos metu nėra gipso, susidaro C_4AH_{13} ir C_2AH_8 (1.3 lygtis). C_4AH_{13} gali susidaryti vietoj C_4AH_{13} , priklausomai nuo santykinės drėgmės. Nepaisant to, šios nepatvarios fazės vėliau paverčiamos į patvarų C_3AH_6 (hidrogranatą) (1.4 lygtis) vykstant endoterminei reakcijai. O jeigu yra pašalinių jonų, formuojasi LDH. Fazės, priklausančios sluoksniuotųjų dvigubų hidratų (LDH) šeimai, sudarytos iš teigiamo krūvio pagrindinių sluoksnių ($[Ca_2Al(OH)_6]^+$) ir neigiamą krūvį turinčių tarpsluoksnių ($[X \cdot nH_2O]^-$). Portlandcemente, X paprastai yra OH^- , SO_4^{2-} arba CO_3^{2-} anijonai, sudarantys atitinkamai monosulfato ir monokarboaluminato fazes. [17].

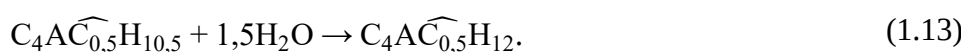
Kai C_3A hidratuojasi esant kalcio sulfatams, susidaro etringitas ($C_6AS_3H_{32}$) (1.11 lygtis). Termodinaminiai skaičiavimai rodo tik etringito susidarymą tokiais sąlygomis, kai tirpalas paprastai yra prisotintas arba persotintas gipso atžvilgiu. Nustatyta, kad susidarančios fazės kiekis priklauso nuo naudojamo kalcio sulfato tipo. Pridedant gipso susidaro daugiau fazių, palyginti su panašiais basanito kiekiais. Taip pat, pridėjus nedidelį etringito kiekį, žymiai sumažėja fazės kiekis, kuris nusėda šiame etape [17]:



Sunaudojus gipsą, C_3A reaguoja su etringitu, sudarydamas monosulfoaluminatą (1.12 lygtis). Bendroji formulė žymima C_4ASH_{6+x} , kur x yra tarpsluoksnių vanduo. Priklausomai nuo santykinio drėgnumo ir temperatūros, x gali svyruoti nuo 2 iki 10. $C_4A\overline{SH}_{12}$ ir $C_4A\overline{SH}_{14}$ yra dažniausiai susidarančios fazės C_3A sistemoje [17]:



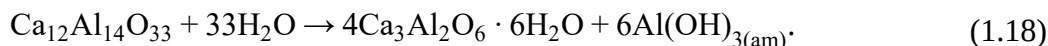
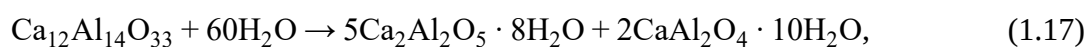
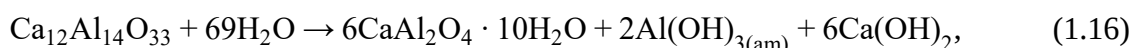
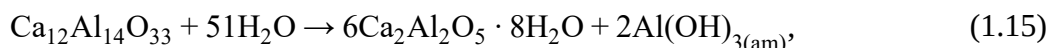
Taip pat susidaro monokarboaluminatai ir hemikarboaluminatai dėl sąveikos su CO_2 . Atliktas tyrimas keičiant temperatūrą ir santykinę drėgmę, kuriame buvo pastebėta, kad karbonizuotas hemikarboaluminatas susidaro kylant temperatūrai ir mažėjant santykiniam oro drėgnumui esant nedideliu CO_2 kiekiui. Esant 25 °C temperatūrai, karbonizuoto hemikarboaluminato susidarymas iš hemikarboaluminato gali atsirasti dėl nedidelio CO_2 užterštumo, o esant 50 °C temperatūrai CO_2 gali susidaryti hemikarboaluminatą skaidant į C_3AH_6 , portlanditą ir hidrogranatą. Stabili hidratacijos būseną esant aukštai santykiniai drėgmei bet kokiomis temperatūromis yra Hc12 (1.13 lygtis):



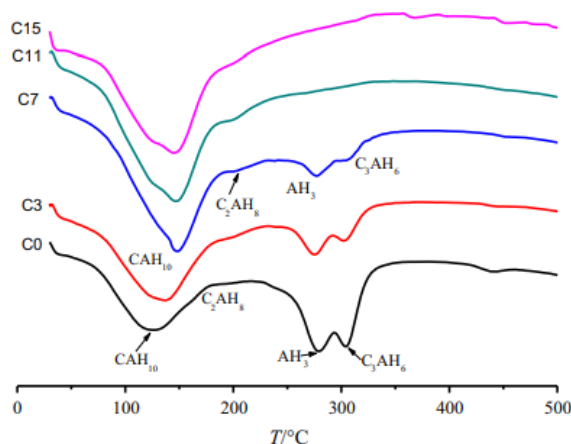
Stabiliausias tirtas hidratas buvo monokarboaluminatas Mc11, nes fazei dehidratuoti reikalinga labai maža santykinė drėgmė (arti nulio) ir/arba aukšta temperatūra (1.14 lygtis) [33]:



Dar viena svarbi kalcio aluminato cemento mineralinė fazė – $C_{12}A_7$. Damidot'as ir kt. pasiūlė $C_{12}A_7$ hidratacijos reakciją, kurioje C_2AH_8 buvo pereinamoji fazė, o ši reakcija buvo aprašyta 1.15 lygtimi. Das'as ir kt. teigė, kad CAH_{10} bus gaunamas kaip vienintelė pereinamoji fazė pagal 1.16 lygtį. Sistemingai ištyrę temperatūros įtaką pereinamųjų fazių susidarymui ir konversijai, Edmonds'as ir kt. teigė, kad C_2AH_8 ir CAH_{10} gali susidaryti hidratuojant $C_{12}A_7$ 4 °C temperatūroje (žr. 1.17 lygtį). Tačiau CAH_{10} pėdsakų nebuvo pastebėta, kai $C_{12}A_7$ buvo hidratuotas 20 °C arba 40 °C temperatūroje. CAH_{10} sureagavimas buvo susijęs su tuo, kad temperatūra paveikė pereinamųjų fazių konversiją. Be to, Edmonds'as ir kt. nurodė, kad C_2AH_8 konversija į C_3AH_6 ($3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$) buvo pagreitinta, kai temperatūra pakilo iki 40 °C [34]:



Dažnai tiriama įvairių priedų įtaka KAC hidratacijai ir ieškoma būdų, kaip būtų galima pakeisti hidratacijos eigą formuojant reikiamus KAH junginius. Vienas iš tokių tyrimų buvo atliktas, kurio metu buvo stebimas BaO poveikis hidratacijai. BaO pridėjimo kiekis buvo 0; 3; 7; 11 ir 15 %, atitinkamai junginiai pavadinti C0; C3; C7; C11 ir C15. Nustatyti, kokie junginiai susidarė, galima naudojant diferencinę skenuojamąją kalorimetriją [35].



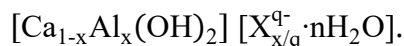
1.6 pav. DSK analizė be priedo ir su priedu. Čia: C0 – 0 % BaO priedo; C3 – 3 % BaO priedo; C7 – 7 % BaO priedo; C11 – 11 % BaO priedo; C15 – 15 % BaO priedo [35]

Paveikslėlyje (žr. 1.6 pav.) nustatyta, kad mėginio C0 DSK kreivėje buvo 4 endoterminiai efektai, kurie parodė, kad įvyko terminis skilimas į CAH_{10} , C_2AH_8 , C_3AH_6 ir AH_3 . Naudojant 7 procentus priedo hidratacijos produktuose vyrauja CAH_{10} , C_2AH_8 bei stebimi tik C_3AH_6 ir AH_3 pėdsakai (žr. 1.6 pav., C7 kreivė). Toliau didinant priedo kiekį, susidaro tik CAH_{10} , nes DSK kreivėje stebimas tik šiam junginiui būdingas terminis efektas (žr. 1.6 pav., C11 ir C15 kreivės) [35].

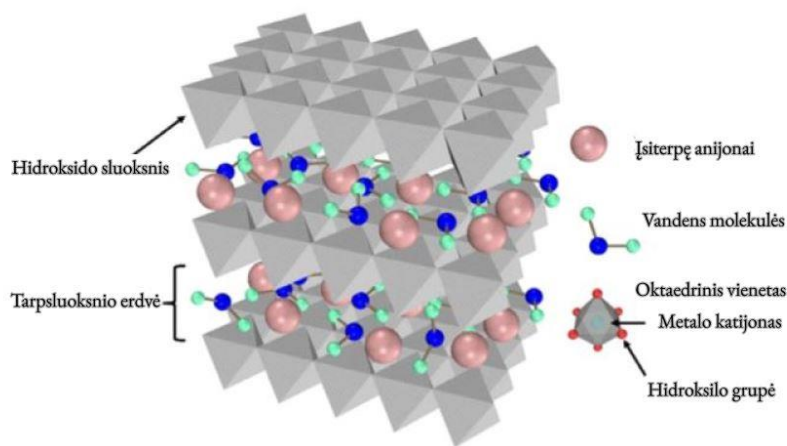
1.2.2. Zolių – gelio bei mechanocheminės sintezės metodai

Dar vienas būdas, kurio metu susidaro kalcio hidroaluminatai yra zolių – gelio sintezė. Šiuo sintezės būdu dažniausiai gaunami aliuminį turintys sluoksniuoti dvigubi hidroksidai (LDH) su kalcio arba magnio divalenčiais katijonais [36]. Zolių – gelio sintezės metu tarp metalų alkoksidų arba chloridų vyksta cheminės reakcijos ir gaunamas gelis, kuris džiovinamas bei termiškai apdorojamas [37].

Kalcio aliuminio sluoksniuoto dvigubo hidroksido bendra formulė yra:



Formulėje x yra trivalenčių ir visų katijonų santykis sluoksniuotoje dvigubo hidroksido gardelėje, X yra tarpsluoksnio anijonas (dažniausiai būna CO_2 , NO_3 ir t. t.), q jo krūvis ir n tarpsluoksnyje esančio vandens kiekis [38].



1.7 pav. Sluoksniuoto dvigubo hidroksido struktūra [39]

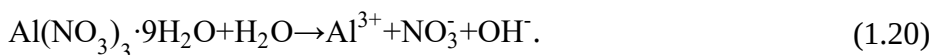
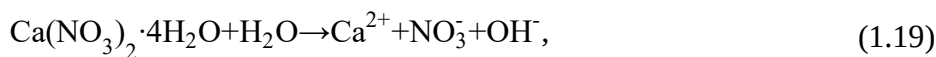
Hidroksido sluoksnis sudarytas iš daug oktaedrinio vienetų. Metalų katijonai lieka centruose ir hidroksilo grupės užima aštuonis oktaedrinio vieneto kraštus (žr. 1.7 pav.) [39].

Taigi šiuo metodu yra dažniausiai gaunami KAH giminingi junginiai, į kurių struktūrą įsiterpę skirtingo tipo anijonai: CO_2 , NO_3 ir t. t. Tačiau šios sintezės metu dažniausiai kaip šalutinis produktas susidaro KAH. Vieną tokį eksperimentą atliko S. Muráth'as ir kt., kurie zolių–gelio sintezę vykdė tokiu būdu: į vandeninį natrio nitrato tirpalą buvo įdėta kalcio ir aliuminio alkoksido, o po greitos reakcijos pirmą kartą zolių – gelio metodu susidarė kietas produktas, grynas, kristalinis CaAl-LDH , turintis išskirtinai taisyklingą morfologiją be priemaišų. Dėl druskos trūkumo hidrolizei naudojamame tirpale susidarė šalutinis produktas – katoitas. Tačiau katoito perteklius, gautas reakcijoje su grynu vandeniu, gali būti sumažintas su ištirpintu NaNO_3 tirpalu. Šios sintezės pranašumas yra paprastesnis atliekų tvarkymas [36].

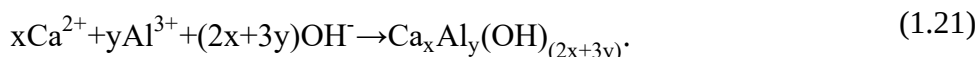
Dar vienas zolių – gelio metodas buvo panaudotas gaminant majenito pagrindu naujus mezoporinius katalizinius sorbentus. Mezoporinio kalcio oksido majenito ($\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}@\text{mCaO}$) paruošimas buvo atliktas dviem etapais. Pirmasis etapas buvo $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ sintezė. Sintzei zolių – gelio metodas buvo naudojamas taip: 3 g $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ir 5,56 g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ buvo tiksliai pasverti ir ištirpinti 50 ml dejonizuotame vandenyje. Po 1 val. magnetinio maišymo 60 °C temperatūroje į jį lėtai įpilamas vandeninis tirpalas (20 ml), kuriame yra 5,78 g $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, ir toliau maišoma 90 °C temperatūroje apie 4 valandas, kol susidarė gelis. Įvyko lygtys (žr. 1.19 – 1.21 lygtis) nurodytos hidrolizės ir

polimerizacijos reakcijos. Abi šios reakcijos yra bimolekulinės nukleofilinės prisijungimo reakcijos. Tada gelis džiovinamas 120 °C temperatūroje 24 valandas, tuo metu mėginys buvo purus ir panašus į duoną. Tada mėginys buvo sumaltas ir kaitintas mufelinėje krosnyje 900 °C temperatūroje 4 valandas, kad būtų gautas $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$. Antrasis etapas buvo mezoporinio $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}@\text{mCaO}$ paruošimas.

Hidrolizės reakcijos:



Polimerizacijos reakcija:



Naudojant majenito pagrindu naujus mezoporinius katalizinius sorbentus infuzinio vamzdelio pirolizės proceso metu buvo gauta didesnė H_2 išeiga ir didelis HCl pašalinimo efektyvumas. Taikant tokį metodą, atliekas galima paversti atsinaujinančia ir tvaria energija [40].

Kitas būdas gauti KAH yra mechanocheminės sintezės būdas. Mechanochemija paprastai buvo naudojama kaip medžiagų mokslo modifikavimo metodas, siekiant gauti labai išsklaidytas, didelio paviršiaus daleles. Mechanocheminiu metodu buvo pasiūlyta alternatyva LDH sintezei [41]. J. Qu ir kt. atliko tyrimą, kurio metu buvo gautos LDH fazės naudojant dviejų pakopų mechanocheminės sintezės būdą. Rutulinis malimas buvo atliktas su planetariniu rutuliniu malūnu, kuriame yra du malimo indai, pagaminti iš cirkonio oksido ir 7 cirkonio rutuliukai. Šiame darbe sukimosi greitis buvo vienodas 600 aps./min. Per pirmąjį sauso malimo etapą buvo sumalti $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaCO_3 ir $\text{Al}(\text{OH})_3$ arba $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ir $\text{Al}(\text{OH})_3$ mišiniai skirtingu moliniu santykiu. Antrame, šlapio malimo etape į sumaltus mėginius buvo įpilta 0,8 ml vandens Ca-Al-CO_3 LDH ir 0,4 ml vandens Ca-Al-Cl LDH. Paruošti bandiniai buvo malami dar vieną valandą. Atlikus RSDA, buvo pastebėta, kai karbonato ir chlorido kiekis buvo lygus 0, susidarė katoitas. O didinant karbonato ir chlorido kiekį bandiniuose, mažinant kalcio hidroksido kiekį, susidariusio katoito intensyvumas sumažėjo bei buvo pastebėti Ca-Al-CO_3 LDH ir Ca-Al-Cl LDH pėdsakai. Šio tyrimo rezultatai aiškiai patvirtina, kad grynos Ca-Al-Cl/CO_3 LDH fazės gali būti susintetintos dviejų pakopų mechanocheminės sintezės būdu be tirpiklių [42].

Mechanocheminę sintezę atliko ir L. Sha ir kt., šio tyrimo metu naudojant katoitą iš vandeninio tirpalo buvo pašalinamas arsenas (III). Katoito fazių pokyčiai rutulinio malimo proceso metu, taip pat termodinaminiai duomenys parodė, kad katoito įterpimas gali būti naudojamas įvairiems anijonams, sudarantiems Ca-Al-LDH . Katoitas buvo susintetintas rutulinio malimo būdu pagal mokslininkų ankstesnį darbą. 2 g $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ir $\text{Al}(\text{OH})_3$ mišinio (molinis santykis 2/1) supiltas į 50 ml nerūdijančio plieno šlifavimo indelį, kuris užpildytas skirtingo dydžio nerūdijančiais plieno rutuliais. Malimo operacija buvo atliekama planetariniame rutuliniame malūne 3 valandas, o šlifavimo greitis svyravo nuo 100 aps./min. iki 600 aps./min. Sumaltas mėginys buvo paimtas ir sijojamas per 100 akučių (15 mm) sietą. Paruoštas mišinys buvo supilamas į arsenito tirpalą. Sumaišius $\text{Ca}(\text{OH})_2$ su $\text{Al}(\text{OH})_3$, atlikta RSDA parodė grynos fazės katoitą. Po maišymo arsenito tirpale, RSDA parodė keletą naujų smailių, kurios atitiko ankstesniuose tyrimuose arsenite įterptą Ca-Al LDH. Didėjant arsenito

koncentracijai, LDH ir katoito smailių intensyvumas sumažėjo, o kalcio arsenito ir kalcito – padidėjo. Kalcio arsenito susidarymas esant didelei arsenito koncentracijai sunaudojo didelę dalį kalcio iš katoito (Ca/Al molinio santykio pokyčiai adsorbente), dėl to katoito struktūra buvo suardyta į $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ir $\text{Al}(\text{OH})_3$. Po to $\text{Ca}(\text{OH})_2$ džiovinant ore sureagavo su CO_2 , sudarydamas kalcitą. Priešingai, katoitas tiesiogiai virstų LDH faze esant žemai arsenito koncentracijai, o nesureagavęs katoitas išlaikė savo kristalinę fazę. Atlikus iki galo tyrimą paaiškėjo, kad arsenitas gali būti pašalintas iš vandeninio tirpalo naudojant katoito įterpimą [43].

1.2.3. Hidroterminė ir mikrobanginė sintezė

KAH junginių sintezei naudojami pagrindiniai metodai kai pradinės žaliavos reaguoja tarpusavyje sočiųjų vandens garų aplinkoje. Plačiausiai naudojami tiesioginis šildymas (hidroterminė sintezė) bei šildymas mikrobangomis (mikrobanginė sintezė).

Mikrobangomis patobulinta chemija tampa vis svarbesnė, nes ji gali panaudoti būdingas skysčių, kietųjų medžiagų ir jų mišinių savybes mikrobangų energijai paversti šiluma, skatinančia reakcijas. [44] Mikrobangų sintezė yra palyginti ekonomiškai ir nekenksminga aplinkai dėl mažo energijos poreikio, labai trumpo reakcijos laiko ir didelio reakcijos greičio. Be to, atliekant mikrobangų sintezę, medžiagos gali sugerti mikrobangų energiją dėl kintančių dielektrinių savybių ir mažėjančio atstumo sparčiai didėjant temperatūrai. Dėl to mikrobangų sintezė buvo aktyviai tiriama nuo 1992 m. [45].

A. Jimenez'as ir kt. atliko tyrimą, kurio metu buvo susintetintas hidrokalumitas naudojant mikrobanginę sintezę (2 val., 125 °C arba 130 °C). Atliekant šią sintezę 90–110 °C susidarė kietųjų fazių mišinys – hidrokalumitas, katoitas ir kalcitas. Atlikus RSDA ir lyginant gautus duomenis su duomenų baze, buvo gauta kieta medžiaga sudaryta iš gryno katoito, o pagal VTA rezultatus bendras masės praradimas buvo 28,55 % nuo 75–1100 °C temperatūrų intervale. Katoito kristališkumas nebuvo didelis, nes jis buvo paruoštas naudojant paprastą sintezės būdą be kaitinimo. Pagal RSDA kalcitas pasižymėjo dideliu kristališkumu, labai intensyviomis ir siauromis smailėmis, VTA rezultatai parodė vieną skilimo efektą 700 °C temperatūroje, o masės praradimas buvo 43,96 %, nes išsiskyrė CO_2 dujos [46].

Tie patys mokslininkai atliko dar vieną tyrimą, kurio metu hidrokalumitas ($\text{Ca}/\text{Al} = 2$) buvo susintetintas bendro nusodinimo metu, naudojant šio metalo perdirbimo proceso metu susidarantį druskos šlaką kaip aliuminio šaltinį, iš kurio aliuminis buvo tirpinamas stipriai bazinėje terpėje. Toliau buvo atliekama mikrobanginė sintezė: 90–130 °C temperatūra, išlaikymas 2 val. Sintezę atliekant skirtingose temperatūrose iš RSDA kreivės nustatyta, kad hidrokalumito yra visose kietosiose medžiagose, tačiau susidarė ir katoitas, kai temperatūra buvo 100 °C, 110 °C ir 120 °C bei kalcitas (90 °C temperatūroje). Grynas didelio kristališkumo hidrokalumitas, sudarytas iš LDH, buvo gautas 125 °C temperatūroje [47].

Hidroterminės sintezės metodas yra paprastas, didelio našumo ir labiau kontroliuojamas procesas, kurio metu užtikrinamas susintetintos medžiagos didesnis paviršiaus plotas ir sukepinimas žemoje temperatūroje. Šiuo metodu dažniausiai yra gaunamas katoitas, tačiau buvo atlikta nemažai tyrimų esant mažesniai C/A santykiui, t. y. $\text{C}/\text{A} = 1,7$. Minėtas santykis buvo naudotas siekiant gauti susintetintą KAH panaudoti kalcio aluminatui gauti, kurio molinis santykis ir yra 1,7. Todėl šiuose tyrimuose buvo vertinamas ne tik KAH susidarymas bet ir jų terminis stabilumas [48].

Vienas iš tokių buvo K. Khan'as ir kt., kurie atliko hidroterminę sintezę, kurios metu pradinių medžiagų santykis buvo $\text{Ca}(\text{OH})_2 : \text{Al}(\text{OH})_3 = 12:14$, autoklavo temperatūra $150\text{ }^\circ\text{C}$, išlaikymo trukmė – 5 ir 10 val. Po 5 val. sintezės produktus sudarė $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$ ir $\text{Al}(\text{OH})_3$, o po 10 val. sintezės aliuminio hidroksidas persikristalizavo į $\text{AlO}(\text{OH})$. Po hidroterminės sintezės mėginiai buvo termiškai apdorojami nuo $250\text{ }^\circ\text{C}$ iki $800\text{ }^\circ\text{C}$ 5 val., po to atvėsunami kambario temperatūroje. Žemiausioje temperatūroje ($250\text{ }^\circ\text{C}$) RSDA kreivės smailė parodė C_{12}A_7 ir ties 15° pradinį junginį $\text{AlO}(\text{OH})$. C_{12}A_7 kristališkumas padidėjo didėjant kaitinimo temperatūrai, o $\text{AlO}(\text{OH})$ smailės išnyko ir grynas majenitas buvo gautas esant $300\text{ }^\circ\text{C}$. Tai yra žemesnė temperatūra nei buvo ištirta ankstesniuose tyrimuose ($600\text{ }^\circ\text{C}$). Apibendrinant galima teigti, kad po 5 – 10 val. hidroterminės sintezės gautas $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$ terminio apdorojimo metu skyla ir buvo gautas majenitas žemesnėje temperatūroje [49].

A. Eisinas ir kt. nustatė, kad nemaišomose $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ suspensijose, kai pirminio mišinio $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ molinis santykis buvo lygus 1,714, esant $130\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūrai vykstantys kristalizacijos procesai yra gana intensyvūs, nes jau po 1 h izoterminio išlaikymo RSDA kreivėje identifikuoti susidarę naujadarai: kalcio monokarboaliuminatas ir kalcio hidroaliuminatas – katoitas. Taip pat šiomis sintezės sąlygomis lieka nesureagavusio gipsito bei identifikuoti kalcito pėdsakai. Po 4 val. hidroterminio apdorojimo gauto produkto RSDA kreivėje stebimas ženklus pagrindinės $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_6\text{CO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ smailės intensyvumo padidėjimas. Tuo tarpu kitų junginių intensyvumas, lyginant su sintezės produktais, gautais po 1 h, išliko beveik nepakitęs. Autoriai nustatė, kad pailginus izoterminio išlaikymo trukmę iki 16 val. kalcio monokarboaliuminatu būdingų difrakcinių maksimumų intensyvumas sumažėja apie 2 kartus, nes vyksta minėto junginio skilimas į CaCO_3 ir $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$. Taip pat gipsitas pradeda persikristalizuoti į bemitą ($\text{AlO}(\text{OH})$) ir po 24 h hidroterminio apdorojimo šis virsmas visiškai įvyksta [50].

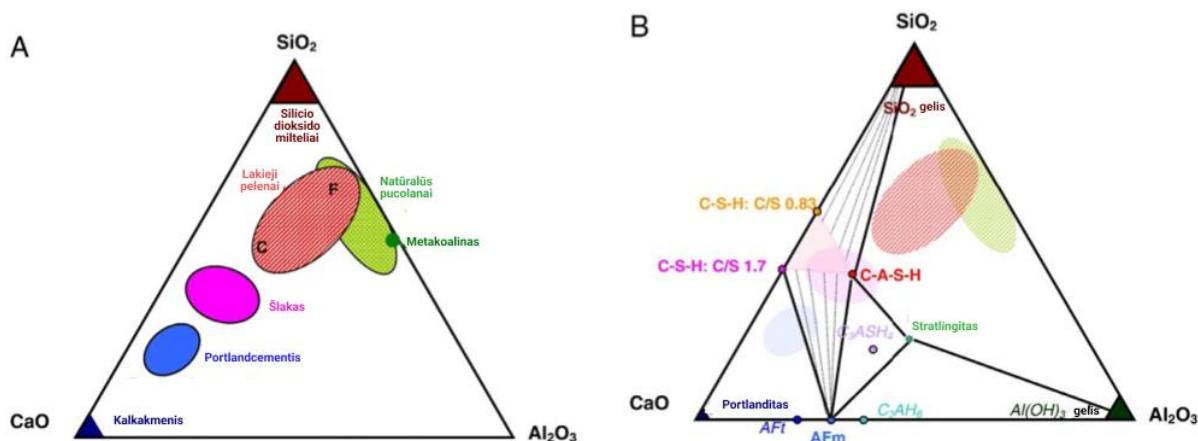
C. Li su kitais tyrimo autoriais ištyrė $\text{Ca}(\text{OH})_2-\text{Al}(\text{OH})_3-\text{H}_2\text{O}$ sistemą, kur pradinių medžiagų $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ir $\text{Al}(\text{OH})_3$ molinis santykis 1:1 ($\text{C}/\text{A} = 2$), o hidroterminės sintezės sąlygos: autoklavo temperatūra $150\text{ }^\circ\text{C}$, išlaikymo trukmė 5 valandos. Susidarę produktai buvo džiovinami 8 val. $120\text{ }^\circ\text{C}$. Sintezės produktus sudarė $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$ ir $\text{Al}(\text{OH})_3$. Po hidroterminės sintezės junginiai buvo kaitinami $200, 400, 600, 800$ bei $1000\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūrose 4 val. RSDA parodė, kad hidroterminė sintezė metu gauti $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$ ir $\text{Al}(\text{OH})_3$ junginiai pagreitina majenito susidarymą, nes $400\text{ }^\circ\text{C}$ jau buvo susidaręs C_{12}A_7 [51].

K. Baltakys ir kt. nustatė $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ sistemoje ($\text{C}/\text{A}=2,8$) hidroterminio išlaikymo ($130\text{ }^\circ\text{C}$) trukmės įtaką susidarančių junginių sekai bei gautų produktų terminį stabilumą. Gauti rezultatai parodė, kad jau po 1 h izoterminio išlaikymo susiformuoja katoitas, tačiau stebimi nesureagavusio portlandito pėdsakai. Be katoito ir nesureagavusio portlandito RSDA duomenyse stebime ir kalcio monokarboaliuminată, kuris galimai susidarė džiovinimo metu. Nustatyta, prailginus hidroterminio apdorojimo trukmę (16–72 val.), ne tik sumažėja katoitui būdingų smailių intensyvumas, bet ir gautuose bandiniuose stebimi katoitui būdingi skilimo produktai – bemitas ir kalcio monokarboaliuminatas, kurie sintezės produkte nepageidaujami. Taigi labiausiai tinkamos sąlygos katoito sintezei yra 4 valandų hidroterminio apdorojimo trukmė. Todėl sekančiame etape mokslininkai tyrė sintezės produkto, kuris gautas minėtomis sąlygomis terminį stabilumą aukštos temperatūros kameroje $25-1150\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūrų intervale. Tyrimai parodė, kad katoitas išlieka stabilus iki $275\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūros, nes jam būdingos difrakcinės smailės išlieka nepakitusios. Aukštesnėje temperatūroje $350\text{ }^\circ\text{C}$ stebimas katoito persikristalizavimas į majenito ir portlandito mišinį, be to matomas nežymus portlanditui būdingos smailės padidėjimas [52].

1.3. Priedų įtaka kalcio hidroaluminatams

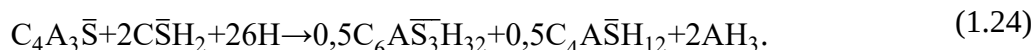
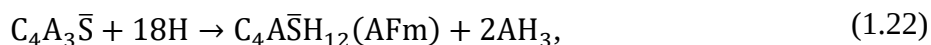
Į kalcio aluminato hidratų struktūrą gali įsiterpti skirtingi elementai. Plačiausiai tyrinėti KAH su įsiterpusiais Fe, Si jonais bei CO₂, NO₃ ir SO₄ anijonais. Šie priedai dažniausiai yra randami gamtoje, ir turi įtakos sintetinant KAH [53].

Priedų įtaką galima būti susiskirstyti į kelias pagrindines grupes. Pirmoji didžiausia yra Fe, Si bei SO₄ komponentų panaudojimas gaminant/sintetinant kalcio aluminatų bei minėtų priedų mišinių junginius kietafazių reakcijų būdu. Ši grupė yra didžiausia, nes taip gauti junginiai yra naudojami įvairių cementų bei jų priedų gamybai. Minėti priedai yra naudojami atskirai arba visi kartu, šių priedų tipas ir kiekis tiesiogiai priklauso nuo cementui naudojamų žaliavų. Sistemoje Ca-Al-Si didėjant Si kiekiui degimo metu formuojasi kalcio aliumosilikai (KAS, kuriuose silicio kiekis priklauso nuo pradinės naudojamos žaliavos (žr. 1.8 pav., a)). Šie KAS junginiai hidratacijos metu reaguoja su vandeniu ir formuojasi kalcio hidroaliumo silikatai (žr. 1.8 pav., b). Geležies įtaka tiek junginių susidarymui, tiek ir jų hidratacijai yra labai panaši kaip ir silicio atveju [54].



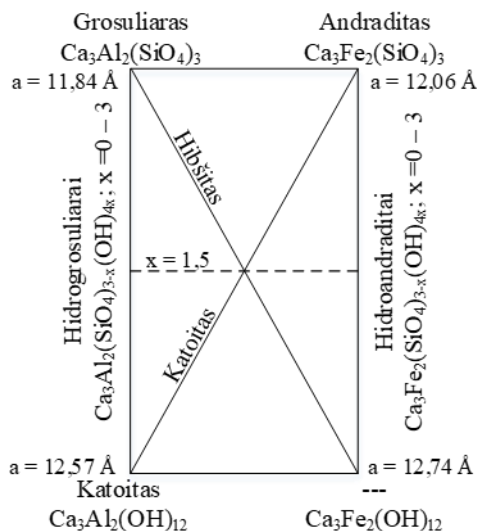
1.8 pav. CaO–Al₂O₃–SiO₂ trinarė SCM diagrama (A), hidrato fazės CaO–Al₂O₃–SiO₂ sistemoje (B) [54]

Kita didelė junginių klasė, kurios metu plačiai analizuojami kalcio sulfoaluminatiniai cementai, yra sulfatai. Dažniausiai susidarantis ir tyrinėtas junginys yra jelemitas – C₄A₃ $\bar{S}$. Pagrindinė KAS cemento reakcija yra jelemito reakcija su vandeniu ir kalcio sulfatu. KAS cemento hidratacijos produktai ir savybės priklauso nuo kalcio sulfato kiekio ir reaktyvumo. Šiame tyrime M vertė nustato hidratacijos produktų tipą ir kiekį (M yra gipso molinis santykis su jelemitu). Kai M vertė yra 0, jelemitas tiesiogiai reaguoja su vandeniu, sudarydamas AFm fazę ir aliuminio hidroksidą (žr. 1.22 lygtį). Kai M vertė yra 2, jelemitas reaguoja su gipsu, sudarydamas AFt ir aliuminio hidroksidą (žr. 1.23 lygtį). Jei M vertė yra nuo 0 iki 2, hidratacijos produktuose yra ir AFt, ir AFm fazės (žr. 1.24 lygtį) [55].



Išvardintose sistemose dažniausiai susidaro tik KAH giminingi junginiai, tačiau dalis jų yra termodinamiškai nestabilūs ir tolimesnės hidratacijos metu skyla į stabilus junginius iš kurių dalis būna KAH [3].

Kita grupė junginių, kurioje visi aptarti priedai dalyvauja hidroterminėje sintezėje arba formuojantis natūraliai gamtinėse uolienose. Dažniausiai tokiuose procesuose dalyvauja silicio bei geležies jonai arba jų junginiai. Junginių susidarymas bei priedo kiekis priklauso nuo šių veiksnių: sudėties, sintezės sąlygų, trukmės ir t. t. Plačiausiai paplitęs galimų junginių susidarymas, kurį pasiūlė E. Passaglia ir R. Rinaldi's (žr. 1.9 pav.) [3].



1.9 pav. E. Passaglia ir R. Rinaldi siūloma hidrogranditų grupės mineralų nomenklatūra [3]

Hidrogranditai yra hidratuotos izomorfinės grupės nariai tarp gamtinės kilmės grosuliaro ir andradito [3]. Granatų mineralai turi kubinę struktūrą, kurios bendra formulė yra $X_3Y_2(SiO_4)_3$. Čia X yra divalenčiai katijonai (Ca^{2+} , Mg^{2+} ir Fe^{2+}), o Y trivalenčiai katijonai (Al^{3+} , Fe^{3+} ir Cr^{3+}) oktaedrinėje/tetraedrinėje sistemoje, kai $[SiO_4]^{4-}$ užima tetraedrinės pozicijas. Hidrogrosuliaras ($Ca_3(Al,Fe)_2(SiO_4)_y(OH)_{4(3-y)}$) (čia $y = 0 < y < 3$) apima mineralų grupę, kurioje $[SiO_4]^{4-}$ tetraedrai iš dalies arba visiškai pakeisti OH^- , t. y. dėl kristalinės gardelės struktūros jis gali virsti į grosuliarą arba katoitą. O hidroandraditai gali virsti į andraditus ($Ca_3Fe_2(SiO_4)_3$) arba į $Ca_3Fe_2(OH)_{12}$ (žr. 1.9 pav.) [3,56]. Atlikti keli tyrimai parodė, kad hidrogrosuliario ($Ca_3Al_2(SiO_4)_y(OH)_{4(3-y)}$) (čia $y = 0 < y < 3$), susintetinto 95 °C ar aukštesnėje temperatūroje, buvo gauti tokie produktai: $C_3AS_{0.76}H_{4.48}$ iki $C_3AS_{0.42}H_{5.16}$ [57]. O didžiausias pastebėtas Si santykis buvo 0,99: $C_3AS_{0.99}H_{4.02}$, kai buvo atlikta sintezė tarp C_3AH_6 ir C_3AS_3 esant skirtingoms temperatūroms ir slėgiams [56].

Taip pat KAH susidarymo sekai bei vyraujančiam hidratacijos KAH junginiui turi įvairūs priedai, kurie yra naudojami pagrindinių cementų hidratacijos metu (ypač aluminatinio), tai gali būti labai mažų dalelių (dažniausiai nano matmenų) aliuminio, titano bei silicio dioksido priedai. Vienas iš plačiausiai naudojamų itin smulkių priedų cemente yra nano dalelių silicio dioksidas (SiO_2), kuris pagreitina hidratacijos procesą ir modifikuoja hidratuotų produktų mikrostruktūrą. Buvo atlikti keli tyrimai n- SiO_2 poveikiui nustatyti trikalčio silikatui (C_3S) arba grynai portlandcementui, tačiau apie n- SiO_2 poveikį aluminatams daug informacijos nėra surinkta. Labai svarbu suprasti aluminato fazijų hidratacijos mechanizmą esant n- SiO_2 , nes šios fazės daro didelę įtaką kai kurioms pagrindinėms cemento rūšių savybėms: kietėjimo laikui, suderinamumui su cheminiais priedais ir kt. [58].

Ištirta nano matmenų aliuminio priedo įtaka kalcio aluminatinio cemento hidratacijai. Šis priedas turi teigiamos įtakos tiek KAH junginių susidarymui, tiek ir jų stabilumui. Siekiant išspręsti kalcio aluminatinio cemento mechaninio stiprumo sumažėjimą aukštoje temperatūroje, į jį buvo pridėtas

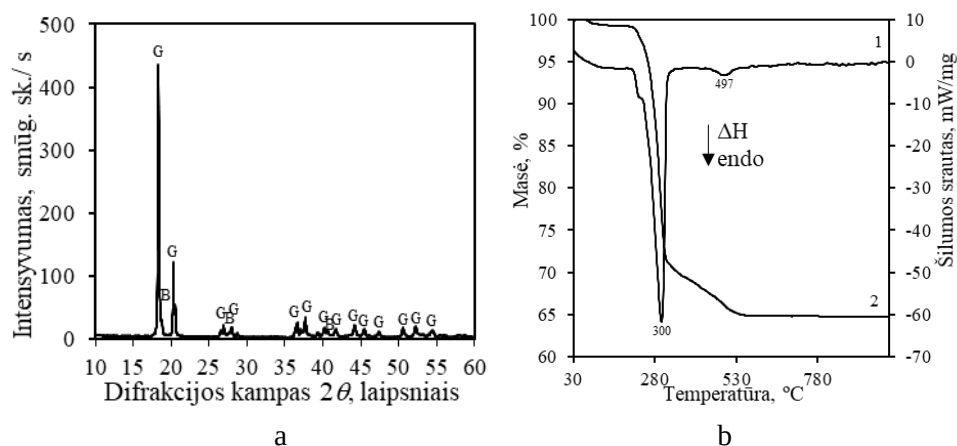
nano aliuminio oksido priedas, kurio kiekis yra nuo 0,5 % iki 1,5 %, o vandens ir cemento molinis santykis (V/CA) atitinkamai buvo 0,36. Priedo įtaka hidratacijos šilumai tirta izoterminė kalorimetrija. Atlikta analizė rodo, kad nano aliuminio priedas padidina šilumos išsiskyrimo greitį ir sutrumpina hidratacijos trukmę. Pagal RSDA kreives ir terminę analizę nustatyta, kad pagrindiniai hidratacijos produktai yra CAH_{10} ir C_2AH_8 , o jų kiekis didėja naudojant nano aliuminio priedą. Naudojant šį priedą gali susidaryti daug mažesnių hidrato kristalų ir tokiu būdu susidaro tankesnė kristalinės gardelės struktūra [59].

Kita sritis, kalcio aluminatų arba jau hidratuotų KAH junginių sąveika su priedų turinčiais junginiais bei vandeniu. R.N.Edmonds'as ir A.J.Mujumdar'as ištyrė hidratuotus monokalcio aluminato ir grunto, granuliuoto aukštakrosnių šlako, mišinius ir buvo pastebėta, kad esant 20 °C, pagrindinis hidratuotas produktas buvo katoitas, o esant 40 °C – gehlenito hidratas (C_2ASH_8). Dar buvo pastebėta, kad gehlenito fazės susidarymas pašalina kalcio jonus iš porų tirpalo ir todėl apribojo CAH_{10} ir C_2AH_8 pavertimą stabiliu kubiniu hidratu C_3AH_6 [58]. Kiti atlikti tyrimai parodė, kad sintetinis majenitas vandeninėse terpėse adsorbuoja Cu^{2+} ir SO_4^{2-} jonus bei reaguoja su terpėje esančiu vandeniu sudarydamas kalcio monokarboaluminatą, kalcito bei katoito mišinį [60].

2. TIRIAMOJI DALIS

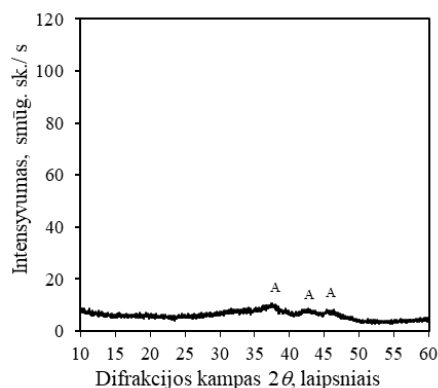
2.1. Naudotos medžiagos

1. $\text{Al}(\text{OH})_3$ (Tiekėjas „Honeywell“, Vokietija) – kuriame vyrauja gibsitas, tai parodo gauti RSDA duomenys ($d = 4,853; 4,380; 3,328; 3,365; 3,318$; PDF Nr. 00-029-0041) ir bajerito pėdsakai ($d = 4,710; 4,350; 4,140; 3,290; 3,200$; PDF Nr. 00-020-0011) (žr. 2.1 pav., a). Norint patvirtinti gautus RSDA rezultatus bei nustatyti reikiamą degimo temperatūrą, kurioje susidaro Al_2O_3 , buvo atlikta VTA analizė. Minėtos analizės DSK kreivėje stebimi du endoterminiai efektai: pirmasis ($250\text{--}316^\circ\text{C}$) būdingas gibsito skilimui, kurio šiluma - $1089,88\text{ J/g}$. Šiame intervale TGA kreivėje stebimi 29,1% masės nuostoliai. Antrasis ($463\text{--}526^\circ\text{C}$) efektas būdingas bajerito dehidratacijai, kurio šiluma $-31,66\text{ J/g}$. Šiame intervale TGA kreivėje stebimi 2,4% masės nuostoliai.



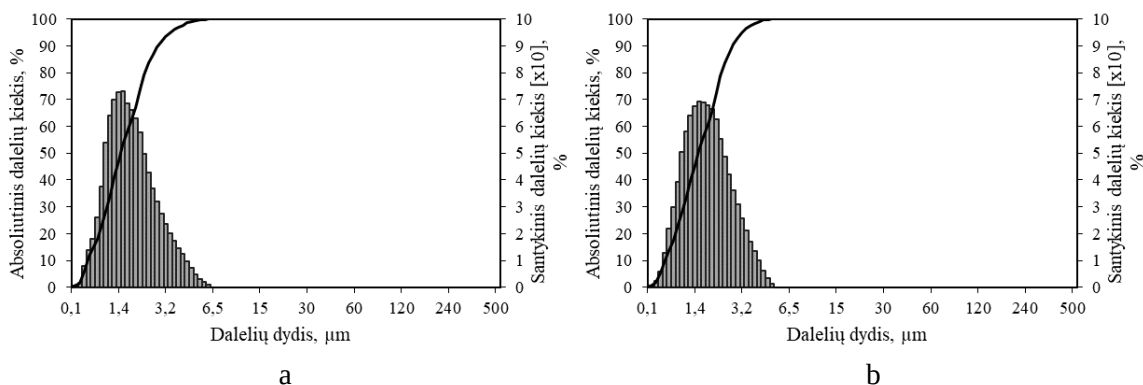
2.1 pav. Pradinio reagentinio $\text{Al}(\text{OH})_3$ rentgeno spindulių difrakcinės analizės kreivė (a) (čia G – gibsitai; B – bajeritas) ir VTA (b) kreivės – DSK (1) ir TGA (2). Temperatūros kėlimo greitis – 15°C/min ; krosnies aplinka – oras; etalonas – tuščias tiglio

Pagal gautus VTA rezultatus buvo parinkta degimo temperatūra 525°C , ši temperatūra buvo pasiekta per 1,5 h, o išlaikymo trukmė 1 h. Po degimo gautas bandinys buvo apibūdintas RSDA analize, kuri patvirtino, kad degimo metu aliuminio hidroksidas pilnai suskilo, nes degimo produkte identifikuoti tik aliuminio oksidui būdingi difrakciniai maksimumai (žr. 2.2 pav., $d = 2,270; 2,110; 1,980$; PDF Nr. 00-004-0880).



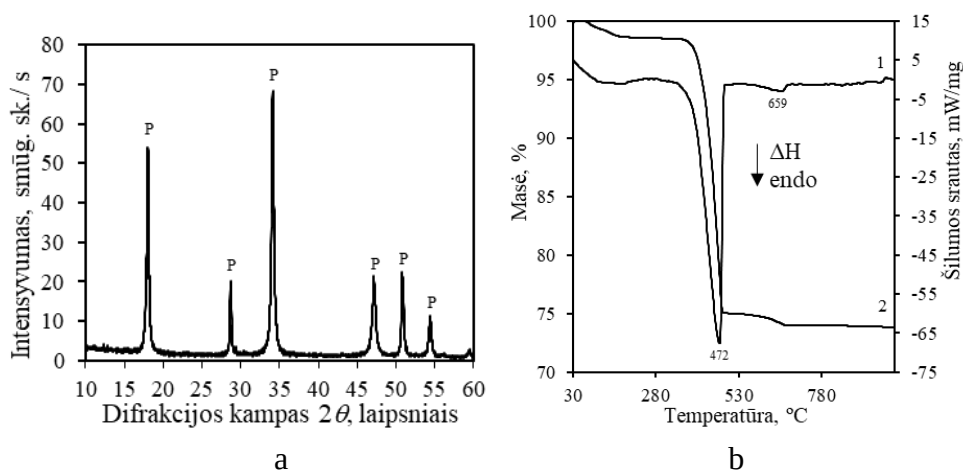
2.2 pav. Išdegus $\text{Al}(\text{OH})_3$ 525°C temperatūroje 1h rentgeno spindulių difrakcinės analizės kreivė. Čia: A – aliuminio oksidas

Žaliavos prieš degimą granulimetrinė sudėtis parodė, kad aliuminio hidroksido dalelių dydis svyruoja nuo 0,1–6,5 μm (žr. 2.3 pav., a). Po degimo padidėjo mažesnių dalelių kiekis bei sumažėjo didžiausių dalelių dydis iki $\sim 5 \mu\text{m}$ (žr. 2.3 pav., b).



2.3 pav. $\text{Al}(\text{OH})_3$ (a) ir Al_2O_3 (b) dalelių pasiskirstymas pagal dydį

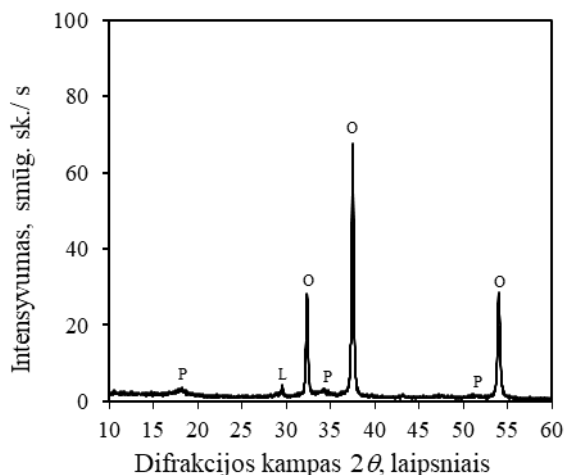
- 2. $\text{Ca}(\text{OH})_2$** (Tiekėjas „Honeywell“, Vokietija, grynumas 96 %) – kuriame nustatytas vienintelis kristalinis junginys portlanditas iš RSDA duomenų (žr. 2.4 pav., a; d – 4,922; 3,111; 2,627; 1,927; 1,795; 1,686; PDF Nr. 00-044-1481). Atlikta VTA analizė patvirtino RSDA rezultatus bei buvo nustatyta reikiama degimo temperatūra. Minėtos analizės DSK kreivėje stebimi du endoterminiai efektai: pirmasis (397–484 $^{\circ}\text{C}$) būdingas portlandito skilimui, kurio šiluma – 1427,33 J/g. Šiame intervale TGA kreivėje stebimi 23,4 % masės nuostoliai. Antrasis (605–659 $^{\circ}\text{C}$) efektas neįvertinamas, nes masės nuostoliai yra labai maži (0,8 %), tačiau galima jį priskirti kalcito skilimui.



2.4 pav. Pradinio reagentinio $\text{Ca}(\text{OH})_2$ rentgeno spindulių difrakcinės analizės kreivė (a) (čia: P – portlanditas) ir VTA (b) kreivės – DSK (1) ir TGA (2). Temperatūros kėlimo greitis – 15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$; krosnies aplinka – oras; etalonas – tuščia

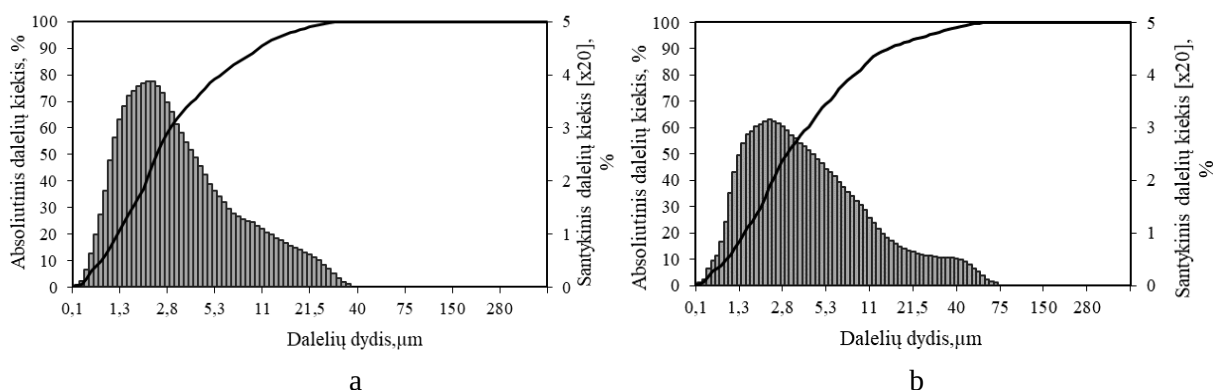
Pagal gautus VTA rezultatus buvo parinkta degimo temperatūra 550 $^{\circ}\text{C}$, ši temperatūra buvo pasiekta per 1,5 h, o išlaikymo trukmė 1 h. Po degimo gautas bandinys buvo apibūdintas RSDA analize, kuri patvirtino, kad degimo metu kalcio hidroksidas suskilo, identifikuoti kalcio oksidui būdingi difrakciniai maksimumai (žr. 2.5 pav.; d – 2,778; 2,405; 1,701; PDF Nr. 00-048-1467) ir identifikuojami dviejų kitų junginių pėdsakai. Portlanditas atsiranda dėl to, nes maža dalis kalcio oksido sureaguoja su esančia ore drėgme arba pradinis junginys pilnai nesuskilo, tačiau tai mažai

tikėtina, nes pagal VTA analizę terminio išlaikymo temperatūra buvo parinkta teisingai. Kitas junginys – kalcio karbonatas (žr. 2.5 pav.; $d = 3,855; 3,036; 2,843; 2,495$; PDF Nr. 00-066-0867), kuris stebimas VTA, tačiau jo kiekis taip pat nėra didelis.



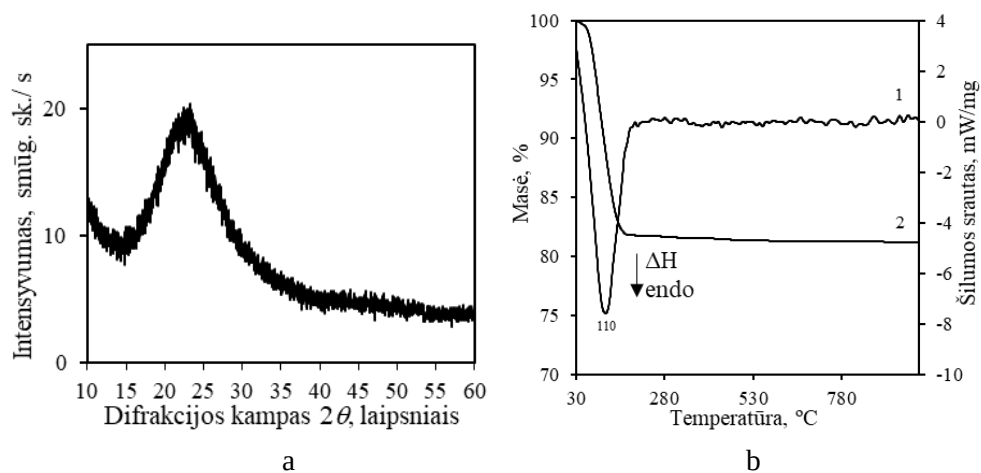
2.5 pav. Išdegus Ca(OH)_2 550 °C temperatūroje 1h rentgeno spindulių difrakcinės analizės kreivė. Čia: P – portlanditas; O – kalcio oksidas; L – kalcio karbonatas

Žaliavos prieš degimą granulimetrinė sudėtis parodo, kad kalcio hidroksido dalelių dydis svyruoja nuo 0,1–39,0 μm , o vyraujančių dalelių dydis 1,3–2,8 μm (žr. 2.6 pav., a). Po degimo padidėjo stambiosios frakcijos dalelių kiekis bei maksimalus dalelių dydis, tai galima pastebėti iš grafiko (žr. 2.6 pav., b).



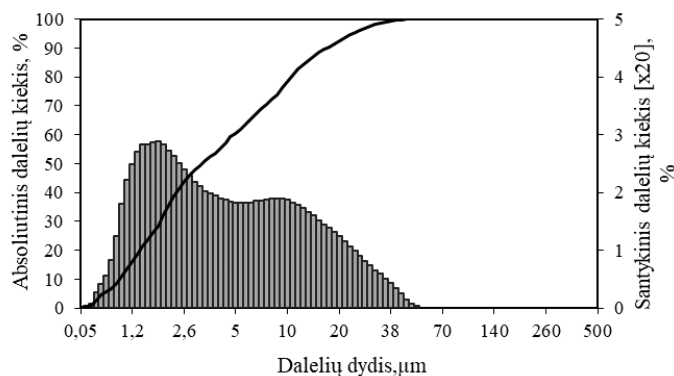
2.6 pav. Ca(OH)_2 (a) ir CaO (b) dalelių pasiskirstymas pagal dydį

3. Amorfinis $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Tiekėjas UAB „Reachem“, Rusija) naudojant vibracinį diskinį „Pulverisette 9“ malūną buvo maltas 4 min. 900 aps./min greičiu. RSDA kreivė vaizduoja tik šiam junginiui būdingą bukį 15–40 laipsnių intervale (žr. 2.7 pav., a). Atlikta VTA analizė patvirtino, kad nėra papildomų amorfinių priemaišų, nes stebimas tik vandens pasišalinimui būdingas terminis efektas (30–220 °C temperatūros intervale) bei TGA gauti masės nuostoliai intervale nuo 25–1000 °C yra labai artimi, kurie gauti nustatinėjant kaitmenis laboratorijoje, t. y. 18,35 % (žr. 2.7 pav., b).



2.7 pav. $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ rentgeno spindulių difrakcinės analizės kreivė (a) ir ir VTA (b) kreivės – DSK (1) ir TGA (2). Temperatūros kėlimo greitis – $15^\circ\text{C}/\text{min}$; krosnies aplinka – oras; etalonas – tuščia

Amorfinio silicio dioksido po malimo granulimetrinę sudėtį vaizduoja grafikas (žr. 2.8 pav.), dalelių dydis svyruoja nuo 0,1–59,0 μm .



2.8 pav. $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ dalelių pasiskirstymas po malimo pagal dydį

2.2. Tyrimų metodika

Pradinių mišinių paruošimas ir hidroterminės sintezės sąlygos. Lentelėje (žr. 2.1 lentelę) pateikiama penkių pradinių mišinių sudėtis, kuri atitiko šiuos pradinių junginių molinius santykius.

2.1 lentelė. Pradinių mišinių sudėtis moliais

Žaliavos	Mišinio Nr.				
	1	2	3	4	5
	Žaliavos kiekis, mol				
CaO	2,8				
Al_2O_3	1	0,9	0,85	0,8	0,75
SiO_2	0	0,1	0,15	0,2	0,25

Pradinių mišinių sudėtis moliais buvo perskaičiuota į gramus, kiekvienas mišinio komponentas pasveriamas ir suberiamas į sandarius plastmasinius indelius ir buvo įdėti 4 porcelianiniai malimo kūnai (tai daroma dėl medžiagų homogenizavimo). Mišiniai homogenizuojami 45 min 49 aps./min greičiu „Turbula Type T2F“ įrenginiu. Tada homogenizuoti mišiniai buvo užpilti distiliuotu

vandeniui, kad suspensijoje vandens ir kietųjų medžiagų santykis būtų lygus 10. Vykdoma sintezė nemaišant suspensijos 25 ml PTFE indeliuose, sudėtuose į autoklavą „Parr instruments“ (Vokietija), kai sočiųjų vandens garų temperatūra yra lygi 130 °C, o izoterminio išlaikymo trukmė – 1, 2, 4, 16, 24, 48 ir 72 val., reikiama temperatūra buvo pasiekta per 2 val. Sintezės produktai praplaunami acetonu, kad mažiau karbonizuotųsi, išdžiovinti 50 °C temperatūroje 24 val. ir persijoti per sietą.

Aktyvaus CaO nustatymas. Naudojant analitines svarstyklės buvo pasvertas 1g kalcio oksido, kuris suberiamas į 250 cm³ talpos kūginę kolbutę, užpilamas 150 cm³ distiliuotu vandeniu ir įmetami 5 stikliniai karoliukai. Kolbutė per asbesto tinklėlį kaitinama 5 min, po to suspensija ataušinama iki kambario temperatūros. Į ataušintą suspensiją įlašinami 2–3 lašai indikatoriaus (fenolftaleino tirpalo). Nuolat maišant, suspensija buvo titruojama 1N HCl tirpalu tol, kol dingo rausva spalva. Aktyviojo CaO kiekis apskaičiuotas pagal formulę:

$$X = \frac{N \cdot V \cdot 28,4 \cdot 100}{G \cdot 1000} \%;$$

Čia: N – HCl normalingumas, N; V – titravimui sunaudotas HCl kiekis, cm³; 28,4 – CaO ekvivalentas, g; G – bandinio masė, g.

Kaitmenų nustatymas. Naudojant analitines svarstyklės buvo pasverta 4–5g amorfinio silicio dioksido. Pasvertas kiekis suberiamas į porcelianinę lėkštelę ir kaitinama 1h 1000 °C temperatūroje iki pastovios masės. Atvėsintas tiglio buvo pasvertas ir apskaičiuoti kaitmenys pagal formulę:

$$K = \frac{m - m_1}{m} \cdot 100\%;$$

Čia: m – pradinė bandinio masė, g; m₁ – bandinio masė po kaitinimo, g; K – bandinio kaitmenys.

Dalelių dydis, jų pasiskirstymas ir medžiagų savitojo paviršiaus ploto nustatymas . Pradinių ir išdegtų medžiagų dalelių dydis, granulometrija ir savitasis paviršiaus plotas buvo nustatytas naudojant lazerinį granulimetrą „CILAS 1090 LD“ 0,05–500 μm intervale. Dispersinė fazė – suspaustas oras (2500 mbar), kietų dalelių pasiskirstymas oro sraute 12–15 %, matavimo trukmė 15 s.

Piltnio tankio nustatymas. Bandinių piltnis tankis buvo nustatytas naudojant automatinį tankio matuoklį „Ultrapy 1200 e“ (Quantachrome instruments, JAV). Analizei naudojamos helio dujos. Dujų piknometro kalibravimas atliekamas naudojant mažą (7,0699 cm³) sferą. Analitinėmis svarstyklėmis 0,1 μg tikslumu buvo pasverta tiriamoji medžiaga ir suberiama į 10 cm³ tūrio bandinio celę, kuri įleidžiama į palyginamąją celę, esančią dujų piknometro viduje. Pasverto bandinio tūris turi sudaryti bent trečdalį viso celės tūrio, bet ne daugiau kaip pusė. Bandinio tankis ir tūris išreiškiamas trijų matavimų aritmetiniu vidurkiu. Tankio matavimo nuokrypis yra lygus ± 0,003 %.

Rentgeno spinduliuotės difrakcinė analizė (RSDA). Prieš atliekant rentgeno spinduliuotės difrakcinę analizę išdžiovintas medžiagas reikia susmulkinti. Tai atliekama naudojant sietą, kurio akelių skersmuo yra 80 μm. Susmulkintų medžiagų analizė atliekama difraktometru „D8 Advance“ (Bruker AXS, Vokietija). Naudojama CuK_α spinduliuotė ir grafito monochromatorius, detektoriaus judėjimo žingsnis – 0,02°, intensyvumo matavimo trukmė žingsnyje – 0,5 s, anodinė įtampa U_a = 40 kV, srovės stiprumas I = 40 mA ir matuojant intensyvumą žingsnyje = 1 s.

Terminio stabilumo tyrimai. Krosnyje Nabertherm Model L5/11 (Nabertherm GmbH, Vokietija) buvo degti bandiniai 1 val. 350, 550 ir 900 °C temperatūroje (± 1 °C), temperatūros kėlimo greitis buvo atitinkamai priklausomas nuo krosnies temperatūros.

Vienalaikė terminė analizė (VTA). Analizė atliekama naudojant „Linseis instrument STA PT1000“ (Linseis Messgeraete GmbH, Vokietija) terminį analizatorių, naudojama S tipo termopora. Temperatūros kėlimo greitis – 15 °C/min, temperatūros intervalas – 30–950 °C, etalonas – tuščias Pt tiglis, atmosfera krosnyje – oras.

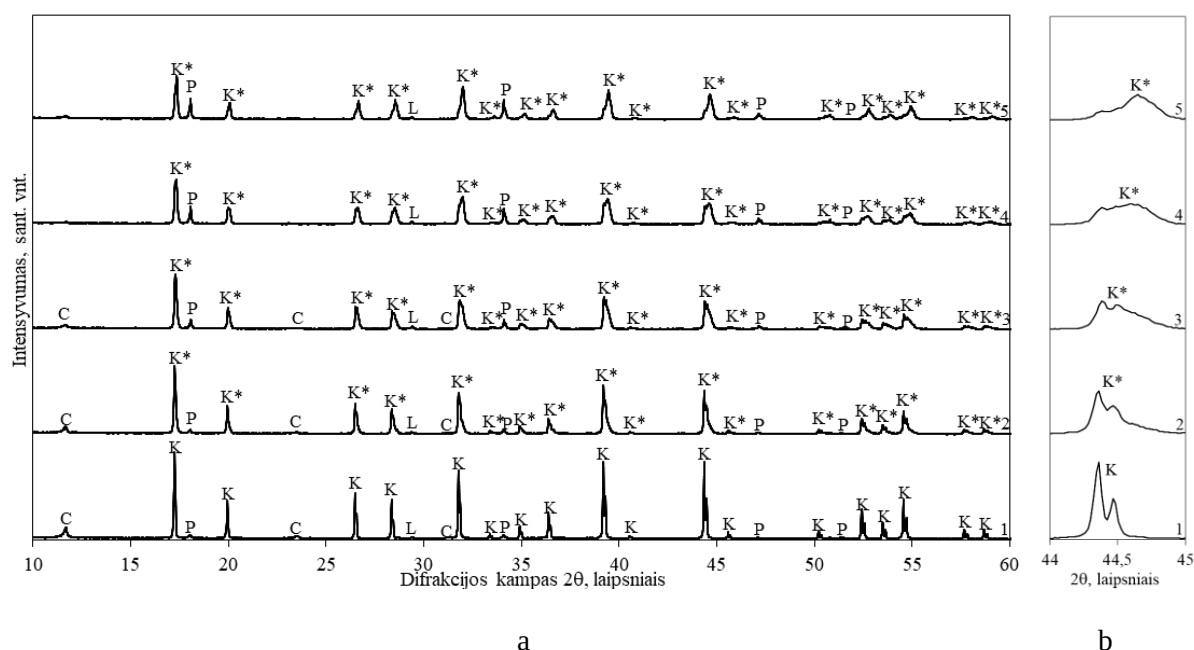
Diferencinė skenuojamoji kalorimetrija (DSK). Analizė atlikta su Netzsch DSC 214 Polyma (NETZSCH-Gerätebau GmbH, Vokietija) analizatoriumi. DSK parametrai: temperatūros didinimo greitis – 10 °C/min, temperatūros intervalas – 30–600 °C, naudoti keraminiai bandinių laikikliai, etalonas – tuščias Al tiglis, atmosfera krosnyje – oras.

Sintezės produktų stabilumas vandeninėje terpėje. Ši reakcija vykdyta su bandiniais, kurie buvo 2 val. išlaikyti izotermiškai 130 °C temperatūroje. Pasverti bandiniai (po 0,5 g) buvo suberti į 50 ml stiklines ($V/K = 100$) ir laikomi 1 val. 20 min. Po to bandiniai buvo nufiltruoti ir paliekami džiovykloje 50 °C temperatūroje. Išdžiūvus bandiniams, jie buvo susmulkinti ir buvo atlikta RSDA bei VTA analizės.

Mikrokalorimetrinė analizė. Šis metodas skirtas išmatuoti bandinių, kurie buvo veikiami hidratacijos, išsiskyrusį šilumos srautą (W/g) ir bendrą išsiskyrusį šilumos kiekį (J/g). Tam naudojamas TAM AIR III mikrokalorimetras. Eksperimentui atlikti buvo reikalingos stiklinės ampulės (20 ml), kurios užpildytos ~1,1 g sausomis medžiagomis ir įstatomos į mikrokalorimetrą. Nusistovėjus tai pačiai ($25 \pm 0,1$ °C) temperatūrai į ampulės supilamas ~1,6 g distiliuotas vanduo ($V/K = 1,5$). Susidariusi suspensija ~20 s maišoma 2 – 3 aps./s dažniu. Ši analizė buvo vykdoma 72 h.

2.3. Kalcio hidroaluminatų susidarymas, kai C/(S+A) santykis lygus 2,8

Ištirta, kad $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ sistemoje po 1 val. izoterminio išlaikymo 130°C temperatūroje susidarė katoitas – $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$ (empirinis žymėjimas – C_3AH_6), kuriam būdingi šie tarpplokštuminiai atstumai: $d = 5,13; 4,44; 3,36; 3,14; 2,81$ nm (PDF Nr. 04-007-2666) bei stebimi kalcio monokarboaluminato pėdsakai, kurio $d = 7,55; 3,77; 2,86$ nm (PDF Nr. 04-011-4223). Taip pat identifikuojami nesureagavusios pradinės žaliavos pėdsakai – $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $d = 4,92; 2,62; 1,92; 1,79$ nm (PDF Nr. 00-044-1481) (žr. 2.9 pav., a, 1 kr.) bei kalcio karbonato pėdsakai, kurio $d = 3,03; 2,49; 2,28; 2,09$ nm (PDF Nr. 00-066-0867). Nustatyta, kad net mažiausias SiO_2 kiekis turi įtakos produktų sudėčiai, nes RSDA kreivėje stebimi mažesnio intensyvumo $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$ būdingi difrakciniai maksimumai (žr. 2.9 pav., a, 2 kr.). Taip pat reikia paminėti, kad stebimas visų katoito maksimumų praplatėjimas, kurio metu atsiranda petys didesnių kampų pusėje (žr. 2.9 pav., b). Šio fakto priežastis gali būti dvejopa: pirma, kad dalis SiO_2 terpiasi į katoito struktūrą ir formuojasi KASH bei antra – formuojasi kito tipo KAH junginys. Šie abu procesai gali vykti kartu, t. y. vienu metu formuojantis tiek skirtingo tipo KAH, tiek ir KASH. Minėtų junginių tarpusavio atskyrimas, identifikuojant pagal jiems būdingus tarpplokštuminius atstumus yra labai sudėtingas, nes tiek gryną KAH, tiek su įsiterpusiu Si kiekiu d vertės yra labai artimos (žr. 2.2 lentelę). Todėl iš minėtos analizės rezultatų, kuris iš KAH/KASH susidarė ir ar lieka gryno KAH be SiO_2 pasakyti negalima.



2.9 pav. Sintezės produktų RSDA kreivės, gautų iš mišinių, kurių molinis santykis, $\text{CaO}/(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3) = 2,8$, po 1 val. izoterminio išlaikymo 130°C temperatūroje esant skirtingam SiO_2 kiekiui, mol: 1 – 0; 2 – 0,1; 3 – 0,15; 4 – 0,2; 5 – 0,25. Čia: K – katoitas; P – portlanditas; K* – katoitas su įsiterpusiais Si jonais; C – kalcio monokarboaluminatas; L – kalcio karbonatas

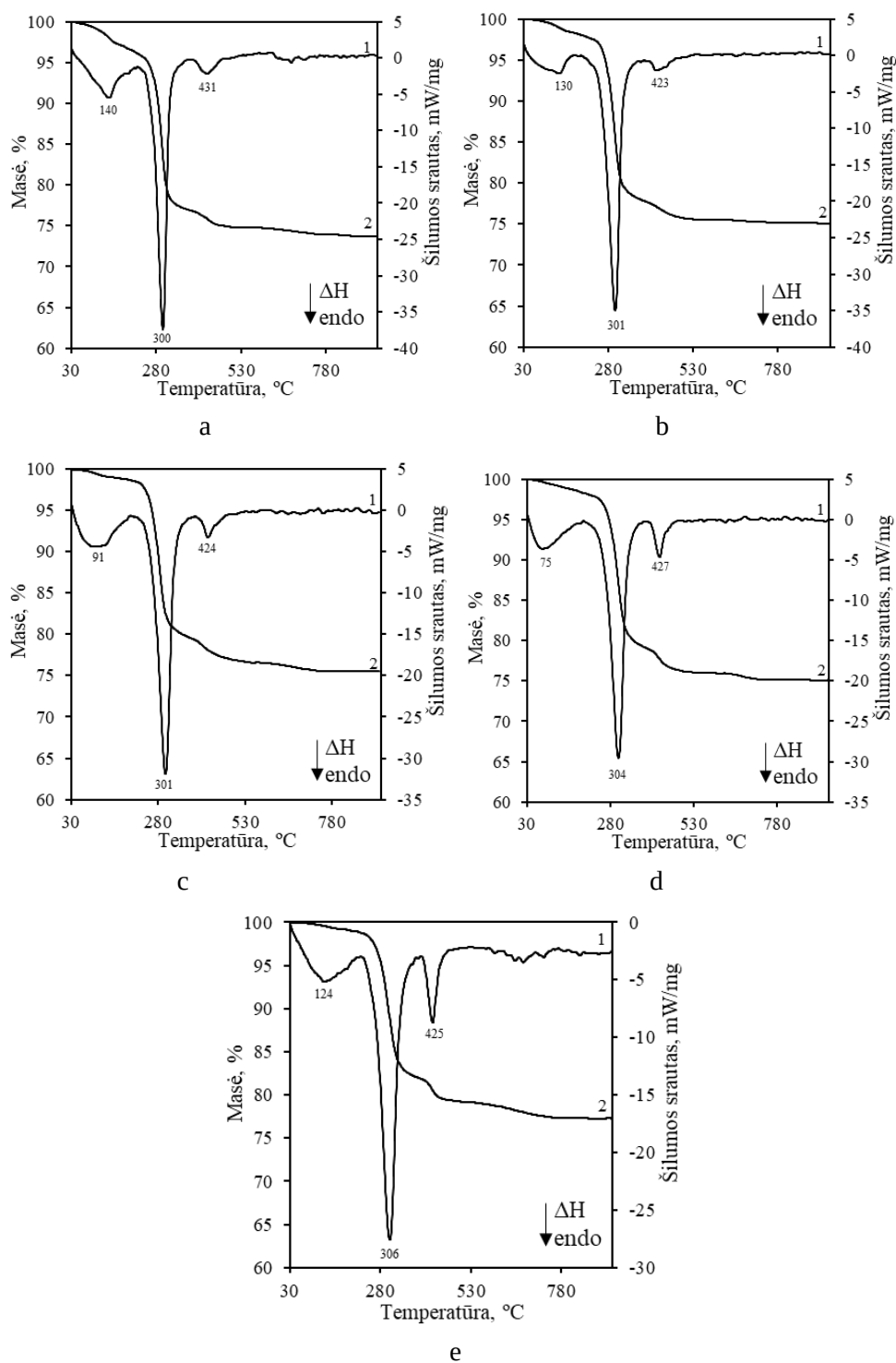
Taip pat RSDA kreivėje stebimi mažesnio intensyvumo kalcio monokarboaluminato maksimumai, o $\text{Ca}(\text{OH})_2$ smailių intensyvumas lyginant su gryna sistema lieka toks pat. Didėjant SiO_2 kiekiui, C_3AH_6 ir kalcio monokarboaluminato tarpplokštuminių atstumų intensyvumai toliau mažėja, o $\text{Ca}(\text{OH})_2$ maksimumų intensyvumas didėja (žr. 2.9 pav., a, 3 kr.). Ištirta, kad padidinus SiO_2 kiekį iki 0,2 mol, sintezės produktuose stebimas tolimesnis katoitui būdingų difrakcinių maksimumų intensyvumo mažėjimas. Minėtomis sąlygomis didėja portlandito tarpplokštuminių atstumų

intensyvumas bei nesusidaro kalcio monokarboaluminatas, nes RSDA kreivėje nėra identifikuojami šiam junginiui būdingi difrakciniai maksimumai (žr. 2.9 pav., a, 4 kr.). Esant didžiausiam SiO₂ kiekiui (0,25 mol) katoito difrakcinių maksimumų intensyvumas šiek tiek sumažėjo lyginant su 4 kreive, o portlandito difrakcinių smailių intensyvumas didėja (žr. 2.9 pav., a, 5 kr.). Verta paminėti, kad visose kreivėse identifikuojami kalcio karbonato pėdsakai, kurių intensyvumas didėjant SiO₂ priedo kiekiui didėja (žr. 2.9 pav.).

2.2 lentelė. Skirtingos sudėties grynų KAH bei su įsiterpusiais Si jonais junginių atstumai tarp atominių plokštumų

d-atstumai	Junginių pagrindiniai tarp sluoksnių atstumai pagal PDF-4 duomenų bazę						
	Ca _{2,93} Al _{1,97} (Si _{0,64} O _{2,5}) _{9,44} (OH) _{9,44} (PDF Nr. 01-077-1713)	Ca ₃ Al ₂ (SiO ₄) _{0,64} (OH) _{9,44} (PDF Nr. 04-017-1483)	Ca ₃ Al ₂ (SiO ₄)(OH) ₈ (PDF Nr. 04-014-1869)	Ca ₃ Al ₂ (SiO ₄) _{1,53} (OH) _{5,88} (PDF Nr. 04-014-9841)	Ca ₃ (Al(OH) ₆) ₂ (PDF Nr. 01-076-0557)	Ca ₃ Al _{2,85} O _{2,55} (OH) _{9,45} (PDF Nr. 04-017-1504)	(CaO) ₃ (Al ₂ O ₃) _{1,425} (H ₂ O) _{4,8} (PDF Nr. 01-076-2505)
0,51					0,5131		
0,44	0,4377	0,4377	0,4377		0,4444	0,4404	0,4404
0,33	0,3309	0,3309	0,3309	0,3254	0,3359	0,3329	0,3329
0,31	0,3095	0,3095	0,3095		0,3142	0,3114	0,3114
0,28	0,2769	0,2769	0,2769		0,2810		
0,26	0,2639	0,2639	0,2639		0,2679	0,2656	0,2656
0,25	0,2527	0,2527	0,2527	0,2596	0,2565	0,2542	0,2542
0,24	0,2428	0,2428	0,2428	0,2485	0,2465	0,2443	0,2443
0,23				0,2387	0,2949		
0,22	0,2260	0,2260	0,2260	0,2223	0,2222	0,2202	0,2202
0,20	0,2008	0,2008	0,2008		0,2039	0,2020	0,2020

Siekiant patvirtinti RSDA rezultatus buvo atlikta VTA analizė. DSK analizės kreivėse stebimi trys endoterminiai efektai: pirmasis (30–170 °C) būdingas adsorbcinio ir tarp sluoksninio vandens pašalinimui iš sintezės produktų bei kalcio monokarboaluminato skilimui, proceso šiluma kinta netolygiai (žr. 2.3 lentelę), tačiau šio efekto maksimali temperatūra didėjant priedo kiekiui slenkasi į mažesnių temperatūrų pusę (žr. 2.10 pav.). TGA analizės duomenys parodo, kad esant mažiausiam SiO₂ kiekiui ir lyginant su gryna sistema masės nuostoliai sumažėja apie 2 kartus, t. y. nuo ~4 % iki ~2 %. Tolimesnis SiO₂ kiekio didėjimas neturi ženklios įtakos, nes visame tirtame sudėčių intervale buvo apie 1,2–1,7 % (žr. 2.3 lentelę). Antrasis endoterminis efektas (260–330 °C) būdingas katoito skilimui, šio proceso maksimali temperatūra didinant priedo kiekį neženkliai didėja, nuo 300 °C grynoje sistemoje iki 306 °C sistemoje su didžiausiu SiO₂ kiekiu (žr. 2.10 pav.). DSK ir TGA analizių duomenys parodo, kad mažiausią priedo kiekį įdėjus į gryną sistemą, masės nuostoliai ir proceso šiluma padidėjo (žr. 2.3 lentelę, 1 ir 2 kr.). Tačiau toliau analizuojant duomenis, galima pastebėti, kad su didžiausiu priedo kiekiu masės nuostoliai ir proceso šiluma sumažėjo (žr. 2.3 lentelę, 1 ir 5 kr.).



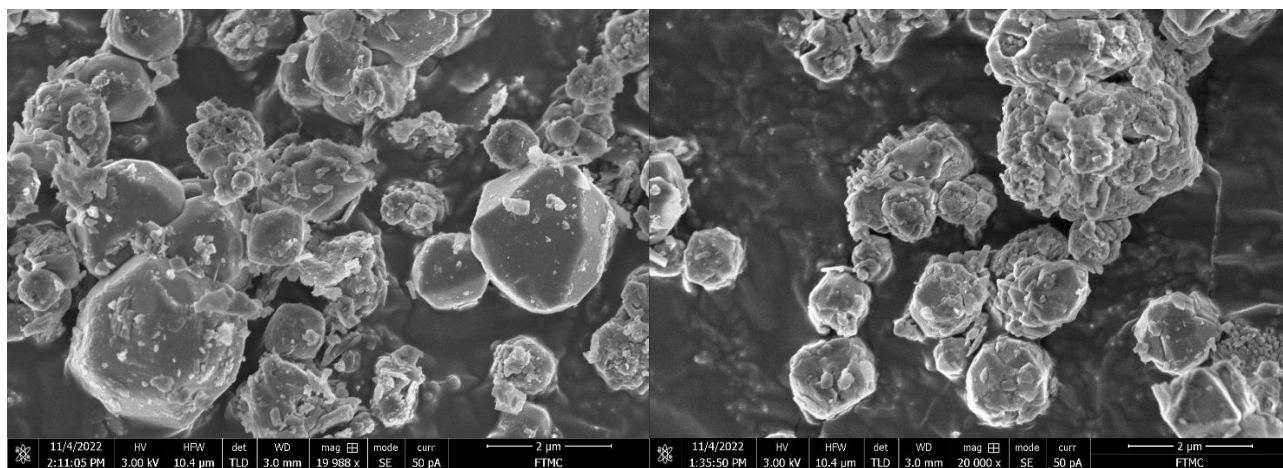
2.10 pav. Sintezės produktų VTA kreivės – DSK (1) ir TGA (2), gautų iš mišinių, kurių molinis santykis, $\text{CaO}/(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3) = 2,8$, po 1h izoterminio išlaikymo 130 °C temperatūroje esant skirtingam SiO_2 kiekiui, mol: a – 0; b – 0,1; c – 0,15; d – 0,20; e – 0,25

Trečiasis efektas 400–470 °C temperatūrų intervale būdingas portlandito skilimui, šio proceso šilumos maksimali temperatūra taip pat slenkasi į mažesnę pusę kaip ir pirmame efekte (žr. 2.10 pav.). Lyginant sistemą be priedo ir su priedu (0,1 mol), TGA ir DSK kreivėse stebimos vertės sumažėjo. O toliau didinat SiO_2 kiekį, masės nuostoliai ir proceso šiluma tolygiai didėja (žr. 2.3 lentelę). Visose DSK kreivėse ties 700 °C matomas linkis, priskiriamas kalcio karbonato skilimui, tačiau šio efekto vertė yra nedidelė, kaip ir RSDA kreivėse stebimi tik minėto junginio pėdsakai, todėl VTA analizėje šis efektas nėra išskirtas kaip atskiras endoterminis efektas.

Analizuojant masės nuostolius visame tirtame temperatūrų intervale (30–930 °C) grynoje sistemoje nustatyti 26,31 % masės nuostoliai. Bendriems masės nuostoliams turi įtakos ir priedas, nes didėjant priedo kiekiui TGA vertė mažėja nuo 24,94 % iki 22,73 % (žr. 2.3 lentelę). Apibendrinant galima teigti, kad VTA rezultatai patvirtino RSDA duomenis: SiO₂ priedas turi įtaką susidarantių produktų sudėčiai bei terminiam stabilumui.

2.3 lentelė. Sintezės produktų terminių efektų duomenys, kai izoterminio išlaikymo trukmė 1h 130 °C temperatūroje

C/(A+S) molinis santykis	Bandinys, esant skirtingam SiO ₂ kiekiui, mol	Terminių efektų temperatūriniai intervalai, °C						Bendri nuostoliai 30–930 °C intervale
		30–170 °C		260–330 °C		400–470 °C		
		TG, %	DSK, J/g	TG, %	DSK, J/g	TG, %	DSK, J/g	
2,8	0	4,01	193	19,22	775	1,80	56	26,31
	0,10	1,81	99	19,92	870	1,61	36	24,94
	0,15	1,18	203	18,86	804	2,25	56	24,38
	0,20	1,75	160	19,15	825	2,48	79	24,89
	0,25	1,24	167	16,92	726	2,42	99	22,73

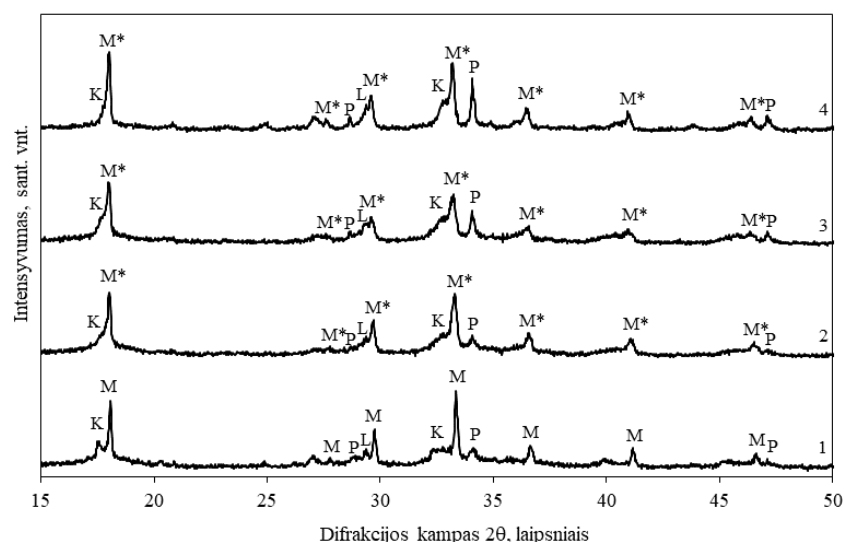


a

b

2.11 pav. Sintezės produktų SEM nuotraukos, gautų iš mišinių, kurių molinis santykis, CaO/(SiO₂ + Al₂O₃) = 2,8, po 1 val. izoterminio išlaikymo 130 °C temperatūroje esant skirtingam SiO₂ kiekiui, mol: a – 0; b – 0,25. Vaizdo didinimas 20 000 kartų

Gautus RSDA ir VTA rezultatus patvirtino SEM analizės duomenys (žr. 2.11 pav.). Pirmoje nuotraukoje matomi didesni kristalai, kurių dydis yra nuo 1 μm iki 3 μm ir vyrauja katoitui būdingi formos kristalai, t. y. kubinė struktūra, kuri turi briaunuotų kristalų morfologiją, dažniausiai atvaizduojama oktaedru bei taip pat ir aglomeratai su portlandito pėdsakais (portlanditas – plokštelės bei plokščios šešiakampės kristalo formos) (žr. 2.11 pav., a). Antroje nuotraukoje galima matyti, kad yra daugiau mažesnių kristalų (nuo 0,5 μm iki 1,5 μm), kai kurie iš jų yra katoito dalelės bei portlandito aglomeratai, t.y. kai dalelės sulipusios (žr. 2.11 pav., b).



2.12 pav. 1 val. 320 °C temperatūroje degtų sintezės produktų, gautų iš mišinio, kurio molinis santykis, $\text{CaO}/(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3) = 2,8$, izoterminio išlaikymo trukmė 130 °C temperatūroje 1h, esant skirtingam SiO_2 kiekiui, mol: 1 – 0; 2 – 0,1; 3 – 0,15; 4 – 0,25. Čia: K – katoitas; M – majenitas; P – portlanditas; M* – majenitas su įsiterpusiais Si jonais; L – kalcio karbonatas

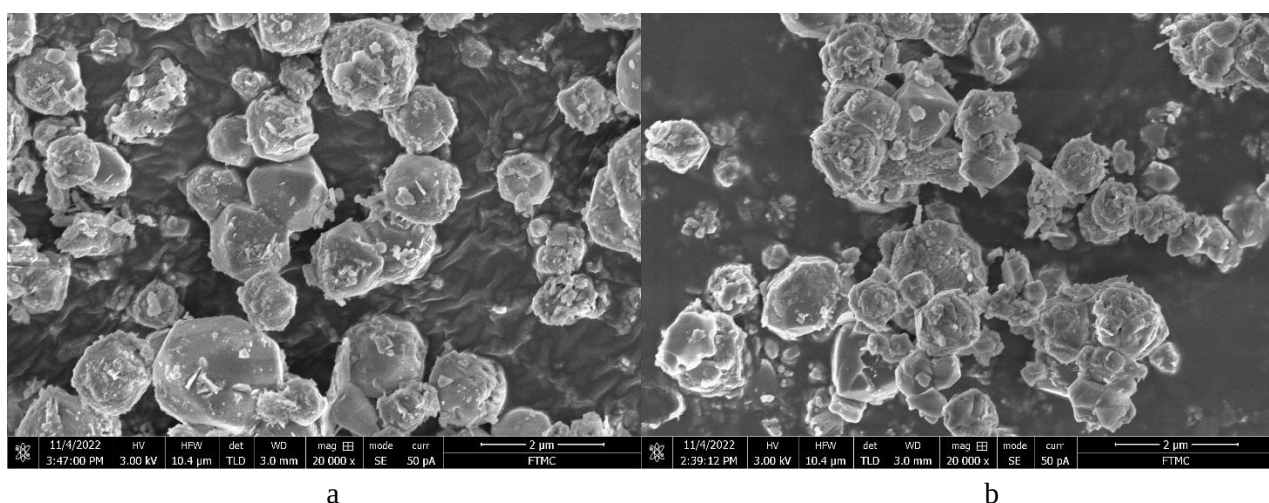
Norint detaliau ištirti terminius pokyčius, kurie stebimi VTA kreivėse, gauti hidroterminės sintezės metu susidarę produktai buvo išdegti 1 valandą 320 °C temperatūroje. Nustatyta, kad po degimo 320 °C temperatūroje RSDA kreivėje stebimi katoito ir kalcio karbonato pėdsakai, majenitui būdingi difrakciniai maksimumai, kurio tarpplokštuminiai atstumai $d = 4,89; 3,2; 2,99; 2,67; 2,44$ nm (PDF Nr. 04-015-0818) bei portlanditui būdingi difrakciniai maksimumai. Rezultatai parodė, kad katoitas nepilnai suskilo į majenitą, nes sistemoje jo turėjo nebelikti (2.12 pav., 1 kr.). Didinant SiO_2 kiekį, katoito difrakcinių maksimumų intensyvumas mažėja, o portlandito tarpplokštuminių atstumų intensyvumas didėja (2.12 pav., 1 kr. ir 5 kr.), majenito maksimumų intensyvumas išlieka panašus. 2 kreivėje galima pastebėti susidariusius bukius ties majenito maksimumais (vienas iš jų 2θ laipsnių intervalas nuo 28 iki 30), tai parodo, kad SiO_2 terpiasi į majenito struktūrą (2.12 pav., 2 kr.). Tačiau sunku pasakyti, kuris būtent junginys susidaro, nes tarpplokštuminių atstumų vertės yra artimos (2.4 lentelė).

2.4 lentelė. Skirtingos sudėties gryno majenito bei su įsiterpusiais Si jonais junginių atstumai tarp atominių plokštumų

d-atstumai	Junginių pagrindiniai tarpplauksnių atstumai pagal PDF-4 duomenų bazę				
	$\text{Ca}_{12}\text{Al}_{10}\text{Si}_4\text{O}_{35}$ (PDF Nr. 00-055-0709)	$\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32,5}$ (PDF Nr. 04-015-0819)	$\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_{2,27}(\text{OH})_2$, 92 (PDF Nr. 04-021-1769)	$\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_{1,8}(\text{O}_4\text{H}_4)_{1,2}$ (PDF Nr. 01-083-7409)	$\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_{1,52}(\text{OH})_5$, 92 (PDF Nr. 04-024-5407)
0,48	0,4888	0,4895			
0,42	0,4233	0,4239	0,4263	0,4263	
0,37	0,3786	0,3791			
0,32	0,3200	0,3204	0,3222	0,3222	0,3253
0,29	0,2993	0,2997	0,3014	0,3014	0,3043

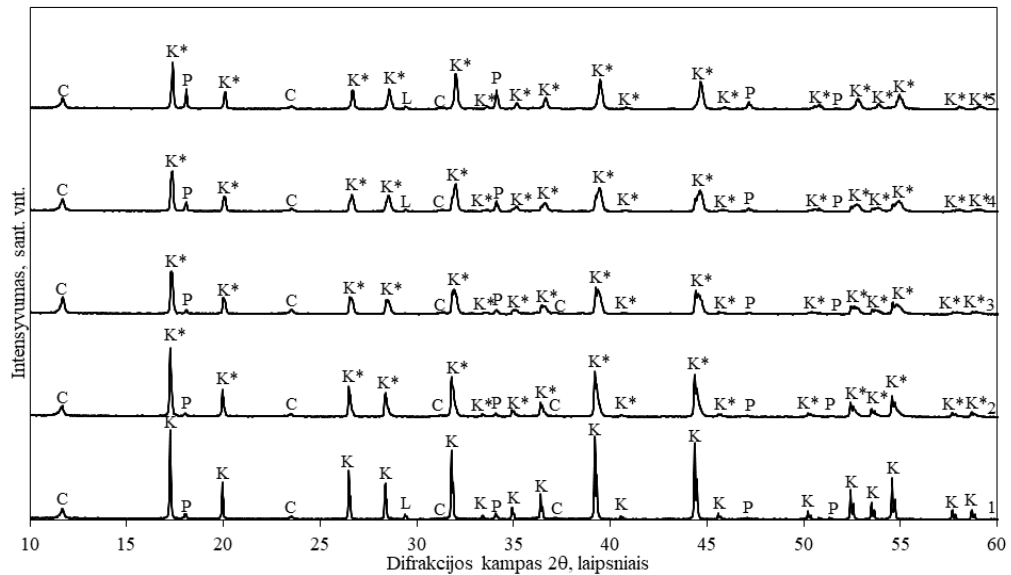
0,26	0,2677	0,2681	0,2696	0,2696	0,2595
0,25	0,2553	0,2556	0,2571	0,2571	
0,24	0,2444	0,2447	0,2461	0,2461	0,2485
0,23	0,2384	0,2351	0,2364	0,2364	0,2387
0,21	0,2186	0,2189	0,2131	0,2131	0,2152
0,20	0,2053	0,2056	0,1956	0,1956	

Po degimo 1 val. 320 °C temperatūroje pirmoje SEM nuotraukoje (žr. 2.13 pav., a) matomi oktaedro formos kristalai, tačiau atlikus degimą tiksliai pasakyti kurio junginio šie kristalai yra sudėtinga, nes tai gali būti arba majenitas, arba katoitas, o šių kristalų dydis yra mažesnis lyginant prieš degimą ir jis svyruoja nuo 1 μm iki 2 μm. Antroje nuotraukoje taip pat matomi oktaedro formos kristalai, tačiau mažesnio dydžio, t. y. iki 1,5 μm (žr. 2.13 pav., b). Tiek pirmoje, tiek antroje nuotraukose matomi nelygaus paviršiaus, apvalūs iki 1,5 μm dydžio kristalai, o pavienės iki 0,5 μm dydžio plokštelės yra portlanditas (žr. 2.13 pav.).



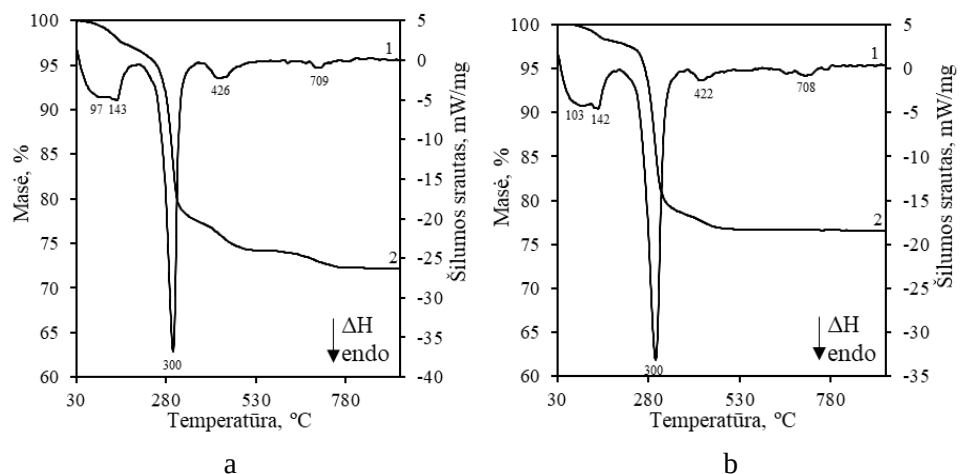
2.13 pav. 1 val. 320 °C temperatūroje degtų sintezės produktų SEM nuotraukos, gautų iš mišinio, kurio molinis santykis, $\text{CaO}/(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3) = 2,8$, izoterminio išlaikymo trukmė 130 °C temperatūroje 1h, esant skirtingam SiO_2 kiekiui, mol: *a* – 0; *b* – 0,25

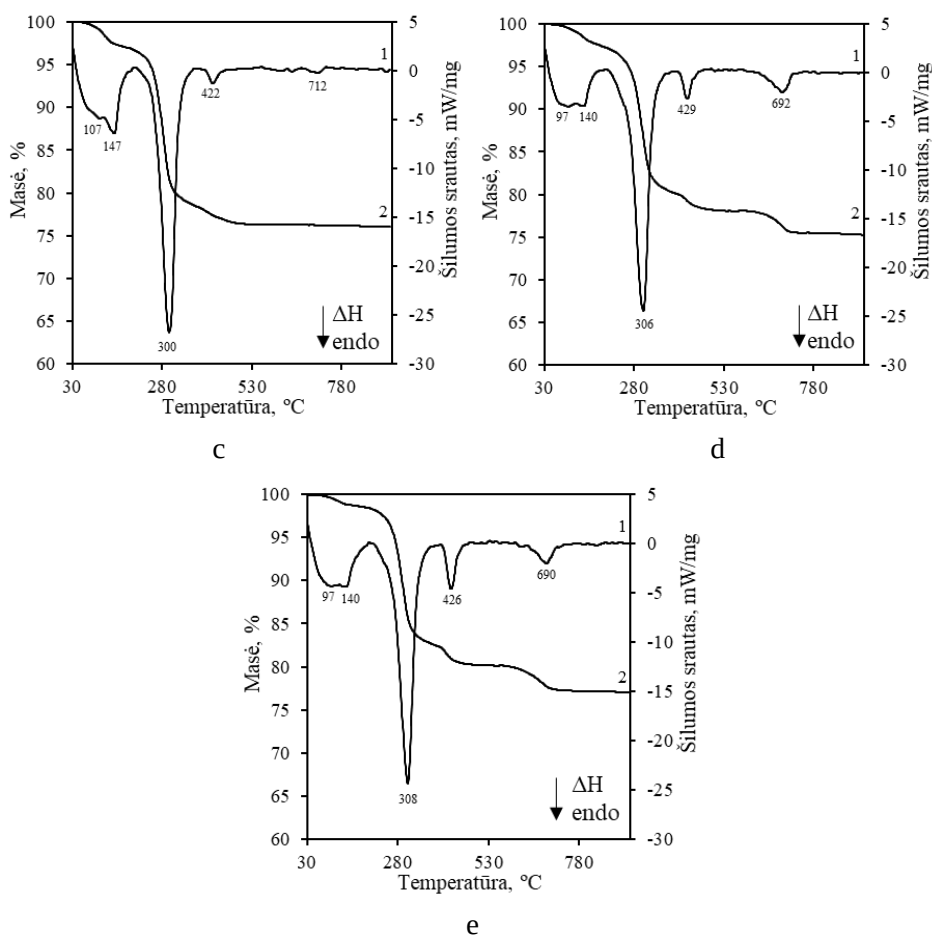
Po 2 val. izoterminio išlaikymo 130 °C temperatūroje grynoje sistemoje (žr. 2.14 pav., 1 kr.) stebimas katoito tarpplokštuminių atstumų intensyvumo padidėjimas, lyginant su bandiniu, gautu po 1 val. izoterminio išlaikymo toje pačioje sistemoje (žr. 2.9 pav., 1 kr.). Šį faktą patvirtino VTA duomenys, nes 260–335 °C intervale, kuris būdingas katoito skilimui, DSK padidėjo nuo 775 J/g (žr. 2.3 lentelę) iki 799 J/g (žr. 2.5 lentelę). Taip pat RSDA stebimas kalcio monokarboaluminato difrakcinių maksimumų intensyvumo padidėjimas bei kalcio karbonato pėdsakai (žr. 2.14 pav., 1 kr.). Į gryną sistemą pridėjus SiO_2 (0,1 mol), stebimas katoito smailių intensyvumo sumažėjimas bei portlandito difrakcinių maksimumų intensyvumo padidėjimas taip kaip ir po 1 val. izoterminio išlaikymo. Tačiau šioje RSDA kreivėje jau stebimas kalcio monokarboaluminato tarpplokštuminių atstumų intensyvumo padidėjimas lyginant su 1 val. izoterminiu išlaikymu (žr. 2.14 pav., 2 kr.).



2.14 pav. Sintezės produktų RSDA kreivės, gautų iš mišinių, kurių molinis santykis, $\text{CaO}/(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3) = 2,8$, po 2 val. izoterminio išlaikymo 130 °C temperatūroje esant skirtingam SiO_2 kiekiui, mol: 1 – 0; 2 – 0,1; 3 – 0,15; 4 – 0,2; 5 – 0,25. Čia: K – katoitas; P – portlanditas; K* – katoitas su įsiterpusiais Si jonais; C – kalcio monokarboaluminatas; L – kalcio karbonatas

Padidinus SiO_2 priedo kiekį iki 0,15 mol, toliau didėja kalcio monokarboaluminato bei portlandito difrakcinių maksimumų intensyvumai, o katoito maksimumų intensyvumas mažėja (žr. 2.14 pav. 3 kr.). Esminis skirtumas matomas tarp 2 val. ir 1 val. izoterminio išlaikymo, kai SiO_2 priedo kiekis yra 0,2 mol, nes po 2 val. sintezės RSDA kreivėje susidaro kalcio monokarboaluminatas, t. y. kreivėje yra jam būdingų difrakcinių maksimumų. Toliau stebimas portlandito tarpplėštuminių atstumų intensyvumo didėjimas, o katoito maksimumų intensyvumas mažėja (žr. 2.14 pav. 4 kr.). Kreivėje, kurioje yra didžiausias SiO_2 priedo kiekis, tiek kalcio monokarboaluminato, tiek katoito difrakcinių maksimumų intensyvumas išlieka panašus kaip ir su 0,2 mol SiO_2 kiekiu, o portlandito maksimumų intensyvumai padidėja dvigubai (žr. 2.14 pav. 5 kr.).





2.15 pav. Sintezės produktų VTA kreivės – DSK (1) ir TGA (2), gautų iš mišinių, kurių molinis santykis, $\text{CaO}/(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3) = 2,8$, po 2h izoterminio išlaikymo 130 °C temperatūroje esant skirtingam SiO_2 kiekiui, mol: a – 0; b – 0,1; c – 0,15; d – 0,20; e – 0,25

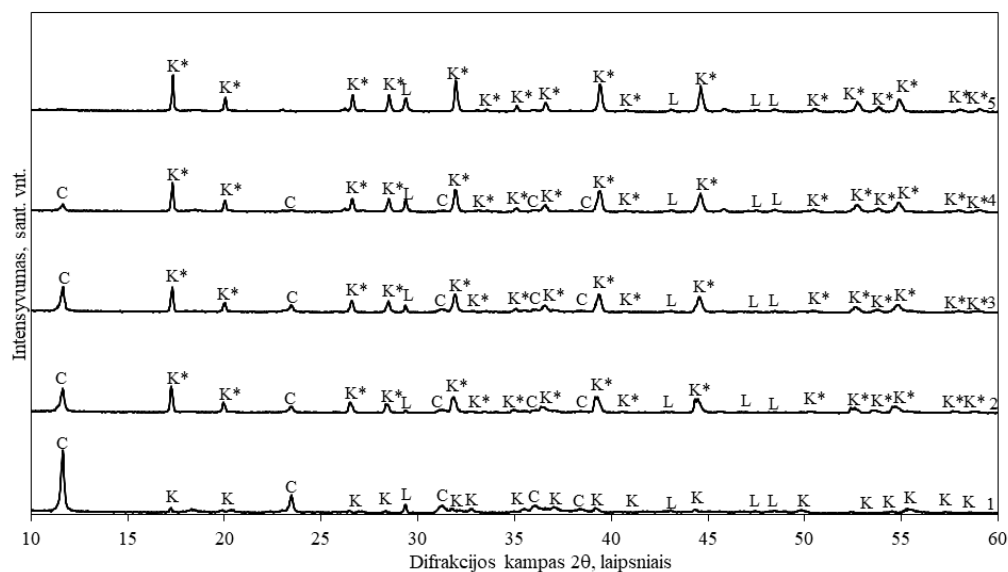
RSDA rezultatų patvirtinimui buvo atlikta VTA analizė. DSK analizės kreivėse stebimi keturi endoterminiai efektai: pirmasis (30–170 °C) efektas išsiskiria nuo kitų, nes jį sudaro dubletas, pirmas dubletas atsiskiria, o antras dubletas yra priskiriamas kalcio monokarboaluminato skilimui. Tai galima pastebėti iš RSDA kreivės, kurioje minėto junginio smailės intensyvumas yra didžiausias (žr. 2.14 pav., 3 kr.) bei VTA analizės, kurioje išskiriamas proceso šilumos kiekis taip pat yra didžiausias (330 J/g) (žr. 2.15 pav., c). Šio proceso šiluma ir efekto maksimali temperatūra kinta netolygiai (žr. 2.15 pav.). Lyginant gryną sistemą su mažiausiu pridėtu SiO_2 kiekiu (0,1 mol), stebimas masės nuostolių sumažėjimas nuo 2,96 % iki 2,09 %, kai tuo tarpu proceso šiluma padidėjo nuo 209 J/g iki 225 J/g. Padidinus SiO_2 kiekį iki 0,15 mol, TGA ir DSK padidėjo atitinkamai iki 3,27 % ir 330 J/g. Toliau didinant SiO_2 priedo kiekį, sintezės produkto masės nuostoliai mažėja, o proceso šiluma didėja. Šio efekto masės nuostoliai sumažėjo nuo 2,96 % iki 1,50 %, tai yra apie 1,5 karto (žr. 2.5 lentelę.). Antrasis efektas (260–335 °C) būdingas katoito skilimui, iš sintezės produktų VTA kreivių matyti, kad šio efekto maksimali temperatūra didėja nuo 300 °C iki 308 °C. O lyginant gryną sistemą su mažiausiu pridėtu SiO_2 kiekiu, TGA padidėja nuo 19,16 % iki 19,24 % bei proceso šiluma taip pat padidėja nuo 799 J/g iki 850 J/g. Kai į gryną sistemą buvo pridėtas 0,15 mol SiO_2 kiekis, stebimas masės nuostolių ir proceso šilumos sumažėjimas, kuris ir toliau tolygiai mažėja net ir su didžiausiu SiO_2 kiekiu (žr. 2.5 lentelę). Trečiasis efektas (390–475 °C) būdingas portlandito skilimui, šio proceso maksimali temperatūra kinta netolygiai. Grynos sistemos be priedo ir su priedu (0,15 mol) masės nuostoliai bei proceso šiluma slenkasi į mažesnę pusę atitinkamai nuo 2,80 % iki 1,37 % ir nuo 71 J/g iki 30 J/g. Tačiau didinant priedo kiekį (0,20 mol ir 0,25 mol), portlandito masės nuostoliai

didėja, taip pat ir šio efekto šiluma (žr. 2.5 lentelę). Lyginant su sinteze, kuri buvo atlikta 1 valandą, čia jau matomas ketvirtasis efektas (645–730 °C) būdingas kalcio karbonato skilimui, tačiau RSDA kreivėse yra matomi tik pėdsakai (žr. 2.14 pav. 1, 4, 5 kr.), nors pagal TGA šio junginio susidarė nuo 2 % iki 5 %. Daromos dvi prielaidos, pirma, kad tai gali būti pusiau amorfinis kalcio karbonatas. Antra prielaida, kad įvyko kalcio monokarboaluminato skilimas ir šios reakcijos metu susidarė dalis kalcio karbonato [50]. Grynoje sistemoje ir su 0,1 mol priedo kiekiu, TGA ir DSK vienodi. Toliau didinant priedo kiekį, didėja kalcio karbonato kiekis, nes tiek TGA, tiek DSK vertės didėja atitinkamai nuo 0,70 % iki 2,20 % ir nuo 17 J/g iki 51 J/g (žr. 2.5 lentelę).

2.5 lentelė. Sintezės produktų terminių efektų duomenys, kai izoterminio išlaikymo trukmė 2h 130 °C temperatūroje

C/(A+S) molinis santykis	Bandinys, esant skirtingam SiO ₂ kiekiui, mol	Terminių efektų temperatūriniai intervalai, °C								Bendri nuostoliai 30–930 °C intervale
		30–170 °C		260–335 °C		390–475 °C		645–730 °C		
		TG, %	DSK, J/g	TG, %	DSK, J/g	TG, %	DSK, J/g	TG, %	DSK, J/g	
2,8	0	2,96	209	19,16	799	2,80	71	0,91	17	27,85
	0,10	2,09	225	19,24	850	1,37	30	0,70	17	23,42
	0,15	3,27	330	18,05	759	1,26	21	1,47	12	24,05
	0,20	2,63	201	16,54	713	1,58	42	2,30	58	24,75
	0,25	1,50	265	16,03	672	2,05	79	2,20	51	22,85

Sekančiame tyrimų etape buvo ištirtos sintetintų bandinių struktūros patvarumo savybės vandeninėje terpėje, vykdant hidrolizės procesą. Šio tyrimo tikslas – įvertinti silicio priedo įtaką junginių stabilumui minėtomis sąlygomis. Tikrintas produktų stabilumas vandeninėje terpėje, detali eksperimento eiga pateikta metodikos dalyje. Nustatyta, kad grynoje sistemoje gautas katoitas po minėto proceso iš dalies kristalizuojasi į kitus junginius, nes kalcio monokarboaluminato dikrakinų maksimumų intensyvumas padidėja nuo 581 iki 3225 sant. vnt., o katoito tarpplokštuminių atstumų intensyvumas sumažėja nuo 4417 iki 337 sant. vnt. (žr. 2.6 lentelę). Šiuos rezultatus patvirtino VTA analizė: katoito skilimo metu gauti masės nuostoliai sumažėjo nuo 19,16 % iki 12,10 %, o šiluma nuo 799 J/g iki 315 J/g; kalcio monokarboaluminato TGA nuostoliai padidėjo nuo 2,96 % iki 12,58 %, o šiluma nuo 209 J/g iki 578 J/g. Taip pat padidėjo kalcitui būdingų maksimumų intensyvumas bei TGA nuostoliai nuo 0,91 % iki 6,76 %, kaip ir DSK nuo 17 J/g iki 171 J/g (žr. 2.5 lentelę; 2.7 lentelę). Ištirta, kad net mažiausias SiO₂ priedo kiekis turi teigiamos įtakos katoito stabilumui, nes smailių intensyvumas sumažėjo 2,5 karto, kai grynoje sistemoje intensyvumas buvo net 13 kartų mažesnis. Taip pat kalcio monokarboaluminato intensyvumas sumažėjo nuo 5,5 karto iki 2 kartų lyginant su gryna sistema ir bandinį su mažiausiu SiO₂ priedu (žr. 2.6 lentelę). Dar galima paminėti, kad mažiausias SiO₂ kiekis ne tik stabilizuoja katoitą, bet ir stabdo karbonizaciją, nes 2 kreivėje (žr. 2.16 pav., 2 kr.) stebimi kalcio karbonato pėdsakai ir VTA analizėje kalcio karbonato skilimas nėra identifikuojamas (žr. 2.17 pav., b).



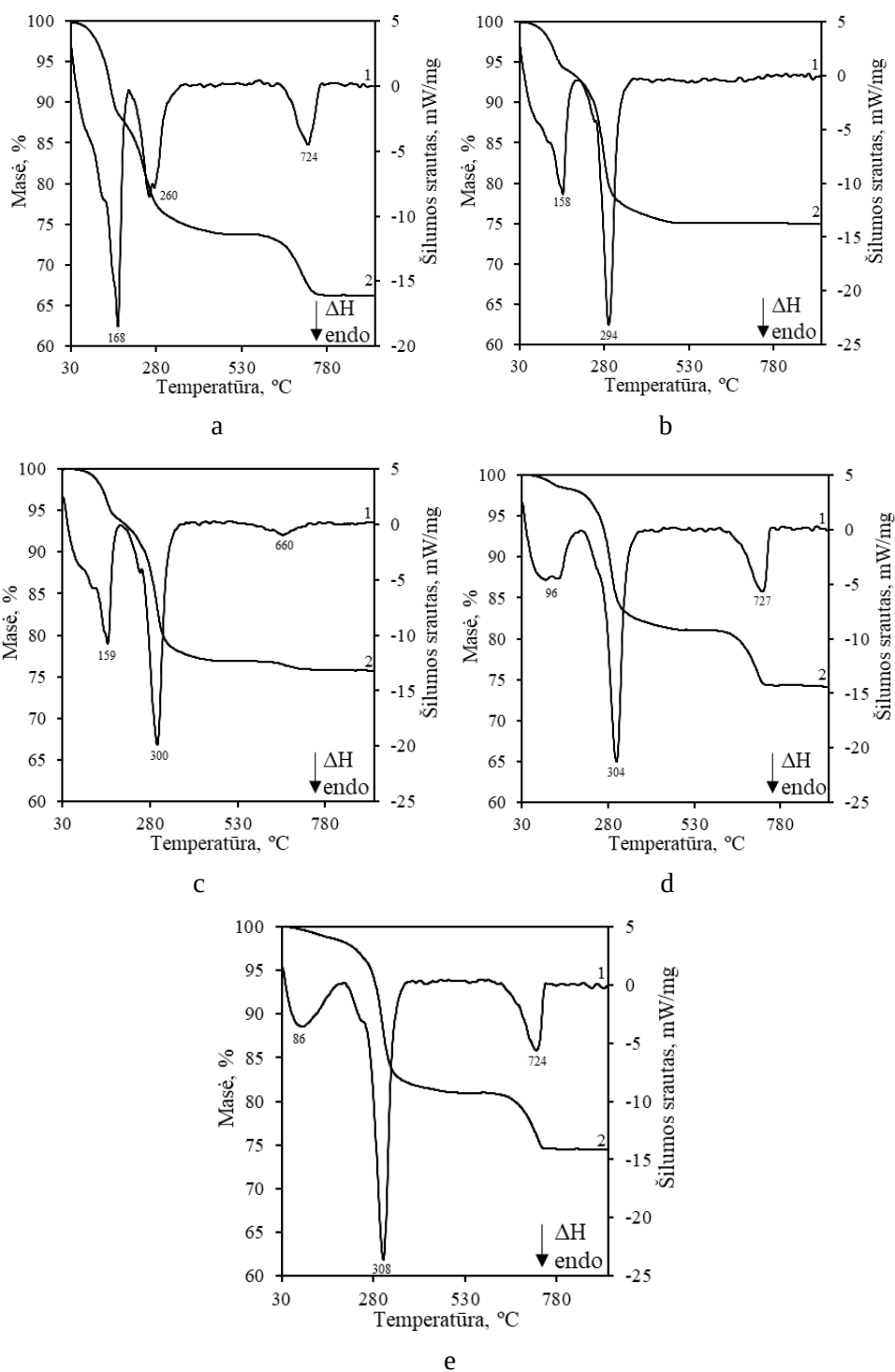
2.16 pav. Sintezės produktų RSDA kreivės, gautų iš mišinių, kurių molinis santykis, $\text{CaO}/(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3) = 2,8$, po 2 val. izoterminio išlaikymo 130°C temperatūroje ir po plovimo (1val., $V/K = 100$) esant skirtingam SiO_2 kiekiui, mol: 1 – 0; 2 – 0,1; 3 – 0,15; 4 – 0,2; 5 – 0,25. Čia: K – katoitas; K* – katoitas su įsiterpusiais Si jonais; C – kalcio monokarboaliuminatas; L – kalcio karbonatas

Padidinus priedo kiekį iki 0,15 mol, kalcio karbonato smailių intensyvumas RSDA kreivėje didėja (žr. 2.16 pav., 3 kr.) kaip ir VTA atsiranda masės nuostolių pokytis 0,94 % (žr. 2.7 lentelę). Toliau didinant SiO_2 kiekį, tiek kalcito tarpplukštuminių atstumų intensyvumas didėja (žr. 2.16 pav., 4,5 kr.), tiek VTA masės nuostoliai didėja – nuo 0,94 % iki 6,63 % bei proceso šiluma – nuo 48 J/g iki 221 J/g (žr. 2.7 lentelę).

2.6 lentelė. Pagrindinių katoito ($d = 5,13 \text{ nm}$), kalcio monokarboaliuminato ($d = 7,57 \text{ nm}$) smailių intensyvumai pagal gautus RSDA rezultatus po 2 val. izoterminio išlaikymo 130°C temperatūroje ir po plovimo

Bandinys, esant skirtingam SiO_2 kiekiui, mol	Katoito smailės intensyvumas ($d = 5,13 \text{ nm}$), sant. vnt.		Kalcio monokarboaliuminato smailės intensyvumas ($d = 7,57 \text{ nm}$), sant.vnt.	
	Prieš plovimą	Po plovimo	Prieš plovimą	Po plovimo
0	4417	337	581	3225
0,10	3412	1377	603	1297
0,15	2121	1352	901	1349
0,20	2056	1536	682	459
0,25	2331	1886	609	186

Apibendrinant galima teigti, kad SiO_2 priedas stabilizuoja katoito persikristalizavimą į kalcio monokarboaliuminatą. Kai priedo kiekis 0,1–0,15 mol, reakcijos metu karbonizacija mažėja, o toliau didinant priedo kiekį, kalcio karbonato kiekis didėja, bet su didžiausiu SiO_2 kiekiu kalcito yra mažiau nei grynoje sistemoje (žr. 2.16 pav., 2.7 lentelę).



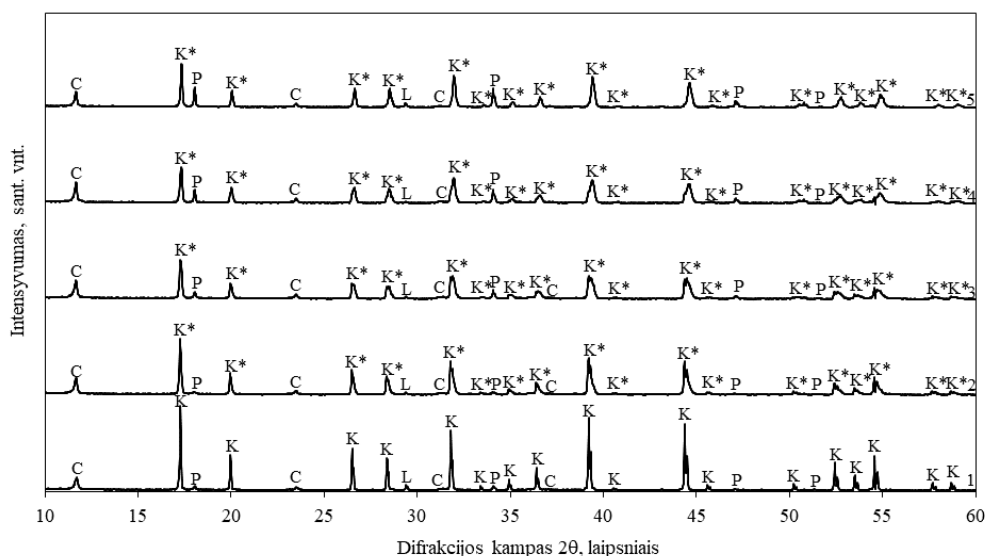
2.17 pav. Sintezės produktų VTA kreivės – DSK (1) ir TGA (2), gautų iš mišinių, kurių molinis santykis, $\text{CaO}/(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3) = 2,8$, po 2h izoterminio išlaikymo 130 °C temperatūroje ir po plovimo esant skirtingam SiO_2 kiekiui, mol: $a - 0$; $b - 0,1$; $c - 0,15$; $d - 0,20$; $e - 0,25$

2.7 lentelė. Sintezės produktų terminių efektų duomenys, kai izoterminio išlaikymo trukmė 2h 130 °C temperatūroje (po plovimo)

C/(A+S) molinis santykis	Bandinys, esant skirtingam SiO ₂ kiekiui, mol	Terminių efektų temperatūriniai intervalai, °C						Bendri nuostoliai 30–930 °C intervale
		30–190 °C		220–330 °C		600–760 °C		
		TG, %	DSK, J/g	TG, %	DSK, J/g	TG, %	DSK, J/g	
2,8	0	12,58	578	12,10	315	6,76	171	33,74

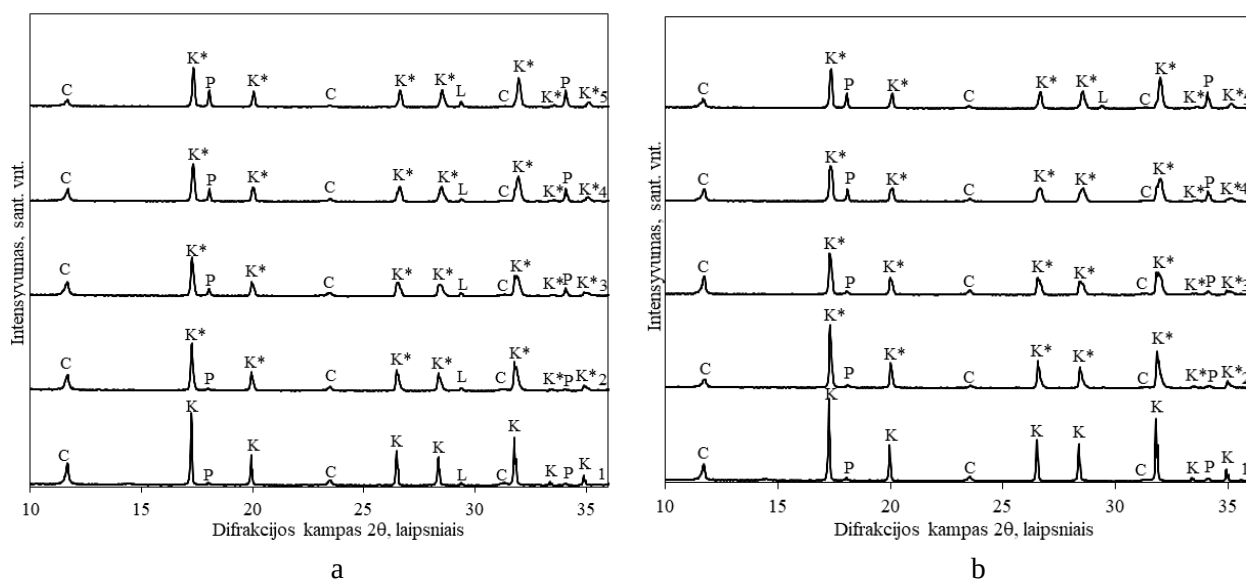
	0,10	6,94	399	16,23	605	-	-	25,03
	0,15	6,26	373	16,07	610	0,94	48	24,22
	0,20	2,00	265	15,48	633	6,63	221	25,84
	0,25	1,84	179	16,01	693	6,14	198	25,47

Po 4 val. izoterminio išlaikymo 130 °C temperatūroje grynoje sistemoje (žr. 2.18 pav., 1 kr.) stebimas katoito difraccinių maksimumų intensyvumo nežymus padidėjimas, o portlandito bei kalcio monokarboaluminato smailių intensyvumas išlieka panašus lyginant su bandiniu gautu po 2 val. izoterminio išlaikymo (žr. 2.14 pav., 1 kr.). Pridėjus mažiausią SiO₂ kiekį į gryną sistemą, kalcio monokarboaluminato tarpplokštuminių atstumų intensyvumas yra didesnis, tačiau katoito difraccinių maksimumų intensyvumas yra mažesnis nei po 2 val. izoterminio išlaikymo, portlandito smailių intensyvumas lieka panašus (žr. 2.18 pav., 2 kr.). Kai bandinyje yra 0,15 mol SiO₂, stebimas katoito smailių intensyvumo mažėjimas bei kalcio monokarboaluminato ir portlandito tarpplokštuminių atstumų didėjimas (žr. 2.18 pav., 3 kr.).



2.18 pav. Sintezės produktų RSDA kreivės, gautų iš mišinių, kurių molinis santykis, $\text{CaO}/(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3) = 2,8$, po 4 val. izoterminio išlaikymo 130 °C temperatūroje esant skirtingam SiO₂ kiekiui, mol: 1 – 0; 2 – 0,1; 3 – 0,15; 4 – 0,2; 5 – 0,25. Čia: K – katoitas; P – portlanditas; K* – katoitas su įsiterpusiais Si jonais; C – kalcio monokarboaluminatas; L – kalcio karbonatas

Padidinus SiO₂ priedo kiekį iki 0,2 mol, katoito difraccinių maksimumų intensyvumas sumažėja lyginant su 0,15 mol priedo kiekio RSDA kreive, tačiau lyginant su 2 val. izoterminiu išlaikymu, intensyvumai panašūs, o portlandito ir kalcio monokarboaluminato smailių intensyvumai yra didesni nei sintezę atliekant 2 valandas (žr. 2.18 pav., 4 kr.). Kai bandinyje yra didžiausias SiO₂ kiekis, kalcio monokarboaluminato ir katoito tarpplokštuminių atstumų intensyvumas yra panašus į 4 kreivę, o portlandito difraccinių maksimumų intensyvumas šiek tiek padidėja (žr. 2.18 pav., 5 kr.). Šiose RSDA kreivėse visomis tirtomis sąlygomis taip pat stebimi kalcio karbonato pėdsakai (žr. 2.18 pav.). Kadangi po 4 val. atliktos sintezės didelis skirtumas nėra pastebėtas, todėl sintezės trukmė buvo ilginta iki 48 val. bei 72 val.



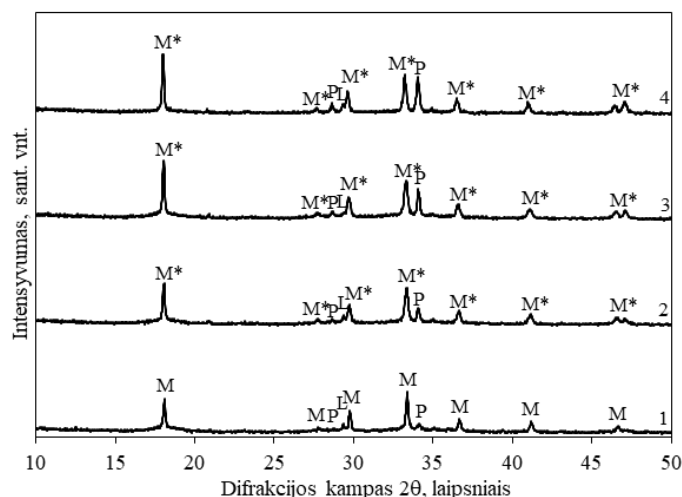
2.19 pav. Sintezės produktų RSDA kreivės, gautų iš mišinių, kurių molinis santykis, $\text{CaO}/(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3) = 2,8$, po 48 val. (a) ir 72 val. (b) izoterminio išlaikymo 130 °C temperatūroje esant skirtingam SiO_2 kiekiui, mol: 1 – 0; 2 – 0,1; 3 – 0,15; 4 – 0,2; 5 – 0,25. Čia: K – katoitas; P – portlanditas; K* – katoitas su įsiterpusiais Si jonais; C – kalcio monokarboaluminatas; L – kalcio karbonatas

Nustatyta, kad po 48 val. (žr. 2.19 pav., a) ir po 72 val. (žr. 2.19 pav., b) izoterminio išlaikymo grynoje sistemoje susidaro tie patys produktai, kurie buvo nustatyti atliekant hidroterminį apdorojimą 1–4 val. Didėjant SiO_2 kiekiui, stebimas kalcio monokarboaluminato difrakcinių maksimumų intensyvumo mažėjimas, o portlandito smaيليų intensyvumas didėja. Nors katoito tarpplėštuminių atstumų intensyvumas mažėja didinant SiO_2 , bet ilgėjant izoterminiui išlaikymui, galima pastebėti, kad katoito smaيليų intensyvumas yra didesnis. Atlikus sintezę 72 val., kalcio karbonatui būdingų identifikuojančių smaيليų lieka tik esant didžiausiam SiO_2 priedo kiekiui (2.19 pav., b). Apibendrinant galima teigti, kad tirtose sistemose pagrindiniai kristalizacijos procesai pilnai įvyksta jau po 1 val. izoterminio apdorojimo 130 °C temperatūroje. O izoterminio išlaikymo trukmės ilginimas turi įtakos tik kristalinių fazių virsmams: katoitas gali iš dalies persikristalizuoti į kalcio monokarboaluminatą.

2.4. Gautų sintezės produktų terminis stabilumas

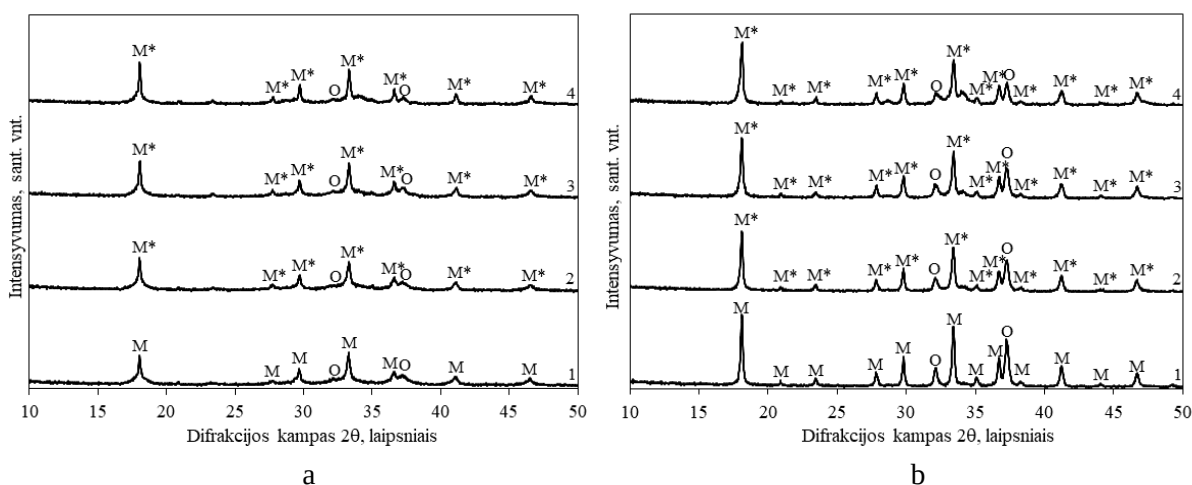
Produktų terminiam stabilumui ištirti buvo susintetintas didelis kiekis medžiagos (50 gramų). Sintzei buvo naudojamas 1 val. izoterminis išlaikymas 130 °C temperatūroje, šios sąlygos buvo parinktos, nes toliau didinant izoterminio išlaikymo trukmę nebuvo didelių pasikeitimų atliekant tiek RSDA, tiek VTA analizes 2.3 skyriuje. Po sintezės gauti produktai pagal VTA duomenis buvo išdegti 1 valandą 350 °C, 550 °C ir 900 °C temperatūroje.

Po degimo 350 °C temperatūroje iš RSDA kreivės galima pastebėti, kad kalcio monokarboaluminatas pilnai suskilo, nes nebėra šiam junginiui identifikuojamų maksimumų. Šioje temperatūroje katoito kristalinė struktūra suyra, o minėtas junginys persikristalizuoja į majenito ir portlandito mišinį.



2.20 pav. 1 val. 350 °C degtų sintezės produktų RSDA kreivės, gautų iš mišinių, kurių molinis santykis, $\text{CaO}/(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3) = 2,8$, po 1 val. izoterminio išlaikymo 130 °C temperatūroje esant skirtingam SiO_2 kiekiui, mol: 1 – 0; 2 – 0,1; 3 – 0,15; 4 – 0,25. Čia: M – majenitas; P – portlanditas; M* – majenitas su įsiterpusiais Si jonais; L – kalcio karbonatas

Lyginant gryną sistemą su mažiausiu SiO_2 kiekiu, majenito smailių maksimumų intensyvumas išlieka panašus, tačiau didinant SiO_2 priedo kiekį, didėja tiek majenito, tiek portlandito difrakcinių maksimumų intensyvumas. Toliau stebimi kalcio karbonato pėdsakai, nes RSDA kreivėse šiam junginiui priskiriami smailių maksimumai yra nežymūs (žr. 2.20 pav.).



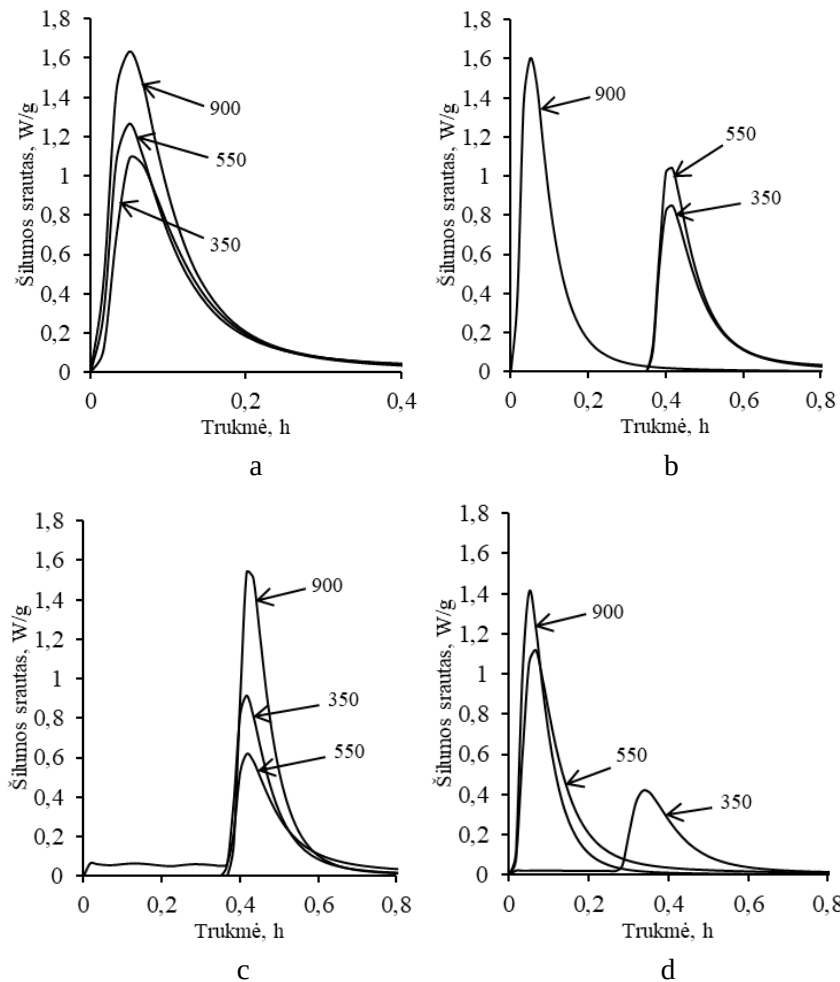
2.21 pav. 1 val. 550 °C (a) ir 900 °C (b) degtų sintezės produktų RSDA kreivės, gautų iš mišinių, kurių molinis santykis, $\text{CaO}/(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3) = 2,8$, po 1 val. izoterminio išlaikymo 130 °C temperatūroje esant skirtingam SiO_2 kiekiui, mol: 1 – 0; 2 – 0,1; 3 – 0,15; 4 – 0,25. Čia: M – majenitas; O – kalcio oksidas; M* – majenitas su įsiterpusiais Si jonais

Po degimo 550 °C ir 900 °C temperatūrose stebimi kalcio oksido difrakcinių maksimumų intensyvumai. Pakėlus temperatūrą iki 550 °C nėra stebimi kalcio hidroksido smailių maksimumai, nes šis pilnai suskilo (žr. 2.21 pav., a). O 900 °C temperatūroje stebimas majenito bei kalcio oksido tarplokštuminių atstumų intensyvumo padidėjimas lyginant su terminiu apdorojimu 550 °C temperatūroje (žr. 2.21 pav., b).

2.8 lentelė. Majenito, paveikto terminio apdorojimo skirtingomis sąlygomis ir katoito šiluminės talpos

Degimo temperatūra, °C	Bandinys, esant skirtingam SiO ₂ kiekiui, mol			
	0	0,1	0,15	0,25
	Šiluminė talpa C _p , J/g·K			
350	0,902	0,928	0,984	0,927
550	0,909	0,887	0,907	0,899
900	0,808	0,858	0,886	0,887
Katoitas (nepaveiktas terminio apdorojimo)	1,046	0,955	1,114	1,074

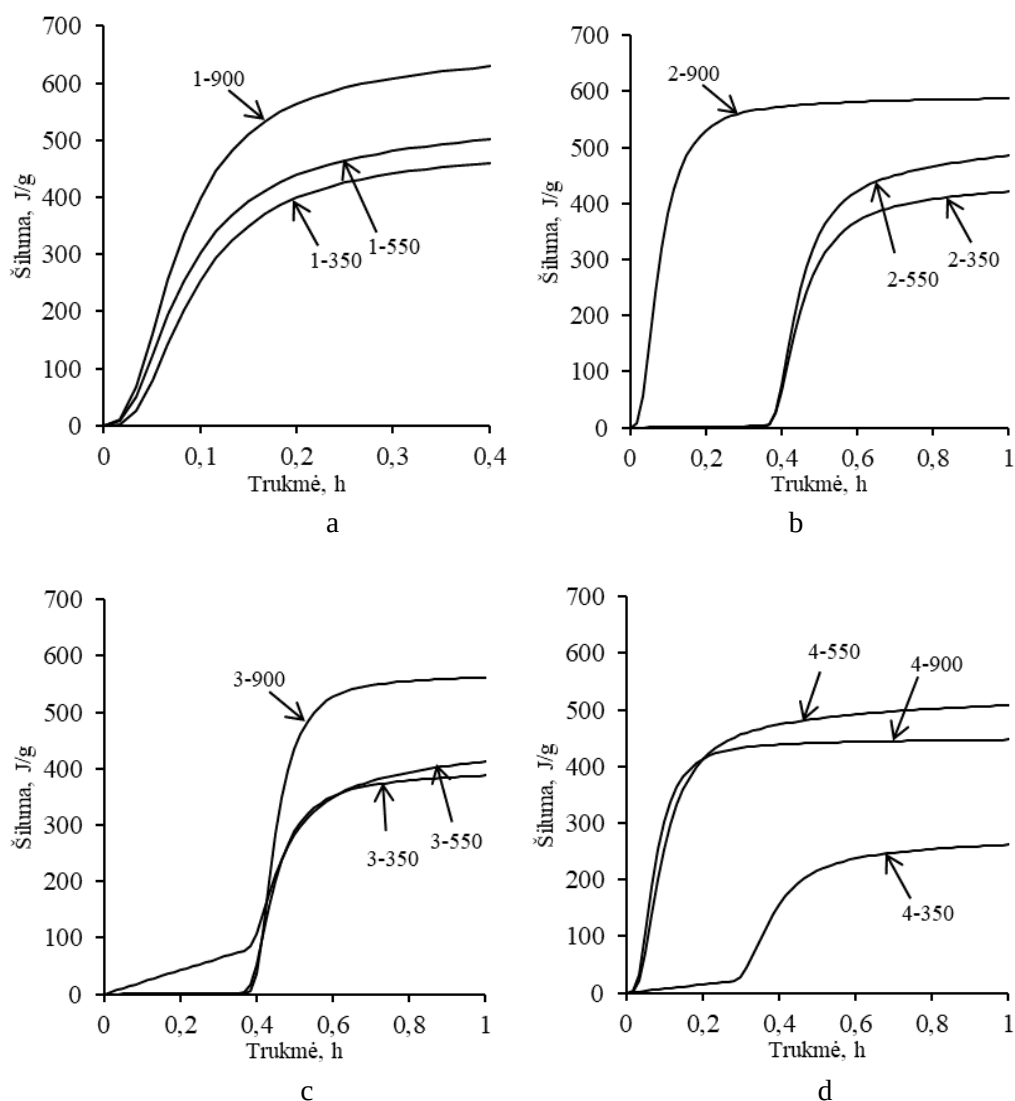
Norint įvertinti SiO₂ priedo įtaką po degimo gautų produktų hidratacijos kinetikai, bandiniai buvo hidratuoti izoterminėmis sąlygomis (25 °C; V/K = 1,5). Prieš naudojant šį metodą, buvo nustatytos bandinių šiluminės talpos C_p, kurios pateiktos lentelėje (žr. 2.8 lentelę). Naudojant mikrokolorimetrinę analizę buvo nustatytas termiškai apdorotų bandinių hidratacijos metu išsiskyręs šilumos kiekis bei šilumos srauto vertės. Grynoje sistemoje skirtingose temperatūrose hidratacijos procesas užtrunka apie 24 minutes, o maksimali šilumos srauto vertė – 1,6 W/g yra pasiekama bandinyje, kuris degtas didžiausioje temperatūroje (žr. 2.22 pav., a). Pridėjus 0,1 mol SiO₂ priedo galima pastebėti, kad 900 °C temperatūroje degto bandinio šilumos srauto maksimali vertė pasiekama per tiek pat laiko, kaip ir grynoje sistemoje, t. y. apie 2–3 minutes, tačiau 350 °C ir 550 °C temperatūrose degtuose bandiniuose hidratacijos pradžia užtrunka ilgiau, apie 22 minutes, todėl maksimali šilumos srauto vertė pasiekama tik apie 27 minutę (žr. 2.22 pav., b). Šilumos srauto vertė, pridėjus mažiausią priedo kiekį, 900 °C temperatūroje degto bandinio nesikeičia, 550 °C temperatūroje degto bandinio sumažėja nuo ~ 1,2 W/g iki ~ 1 W/g, o 350 °C temperatūroje degto bandinio sumažėja nuo ~ 1 W/g iki ~ 0,8 W/g (žr. 2.22 pav., a, b).



2.22 pav. Po terminio apdorojimo 350 °C, 550 °C ir 900 °C temperatūrose išsiskyręs šilumos srauto kiekis bandiniuose, gautų iš mišinių, kurių molinis santykis, $\text{CaO}/(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3) = 2,8$, po 1 val. izoterminio išlaikymo 130 °C temperatūroje esant skirtingam SiO_2 kiekiui, mol: *a* – 0; *b* – 0,1; *c* – 0,15; *d* – 0,25

Toliau didinant priedo kiekį, visų bandinių hidratacijos pradžia ilgėja ir prasideda apie 21 minutę bei sumažėja šilumos srautas (žr. 2.22 pav., c). Kai SiO_2 kiekis yra didžiausias, 900 °C ir 550 °C temperatūrose degtuose bandiniuose hidratacija prasideda iš karto, o 350 °C temperatūroje hidratacija prasideda apie 18 minutę, šiuo atveju hidratacijos pradžia prasideda greičiau nei kai SiO_2 kiekis buvo 0,15 mol (žr. 2.22 pav., c, d). Šilumos srauto maksimali vertė šiuose bandiniuose, kurie buvo degti 350 °C ir 900 °C temperatūrose, yra mažiausia lyginant su prieš tai minėtais bandiniais, o 550 °C temperatūroje degto bandinio ši vertė padidėja nuo ~ 0,9 W/g (žr. 2.22 pav., c) iki ~ 1,1 W/g (žr. 2.22 pav., d).

Didžiausias šilumos kiekis per trumpiausią laiką pasiekiamas, kai bandiniai yra grynoje sistemoje (žr. 2.23 pav., a), 1-900 bandinyje išsiskyrusios šilumos kiekis jau 18 minutę siekia 609 J/g, 1-350 ir 1-550 šiek tiek mažesnis, atitinkamai 441 J/g ir 480 J/g (žr. 2.9 lentelę). Pridėjus mažiausią SiO_2 priedo kiekį į sistemą, 2-550 ir 2-350 bandinių hidratacijos pradžia ilgėja (žr. 2.23 pav., b), šilumos kiekis 18 minutę yra labai mažas, t. y. ~1–3 J/g, kai tuo tarpu 2-900 bandinio šilumos kiekis tokiu pat metu yra 562 J/g.



2.23 pav. Po terminio apdorojimo 350 °C, 550 °C ir 900 °C temperatūrose išsiskyręs šilumos kiekis bandiniuose, gautų iš mišinių, kurių molinis santykis, $\text{CaO}/(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3) = 2,8$, po 1 val. izoterminio išlaikymo 130 °C temperatūroje esant skirtingam SiO_2 kiekiui, mol: a – 0; b – 0,1; c – 0,15; d – 0,25

Kai SiO_2 kiekis yra 0,15 mol, 3-900 bandinio hidratacijos pradžia ilgėja, o 3-550 reakcija jau pradeda vykti praėjus 18 minučių nuo pradžios (žr. 2.23 pav., c). Toliau didinant priedo kiekį, stebimas 4-900 bei 4-350 mišinių išsiskyrusios šilumos kiekio sumažėjimas, tačiau 4-550 bandinio šilumos kiekis padidėja lyginant su prieš tai ištirta sistema (žr. 2.9 lentelę).

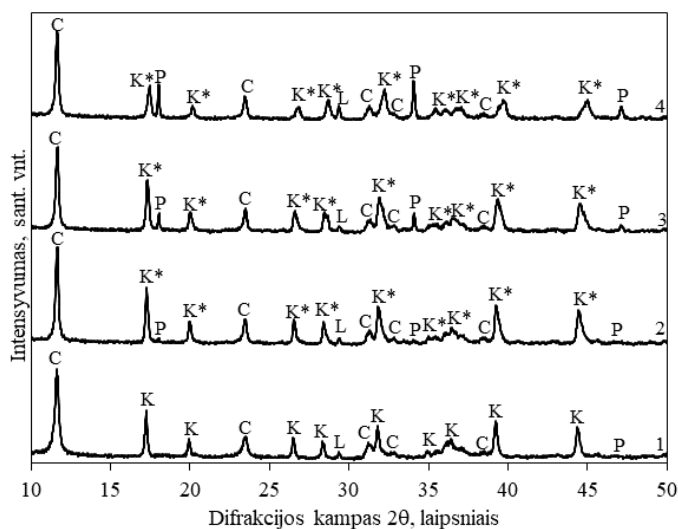
2.9 lentelė. Gryno majenito ir majenito su silicio dioksido priedu išsiskyrusios šilumos kiekis

SiO ₂ priedo kiekis, mol	Bandinio pavadinimas	Hidratacijos trukmė, h						
		0,3	1	3	10	15	24	72
		Bendra išsiskyrusi šiluma, J/g						
0	1-350	441	489	505	515	517	521	548
	1-550	480	550	587	609	612	613	601
	1-900	609	658	667	671	672	673	666
0,1	2-350	2,43	421	442	449	450	450	442
	2-550	0,84	485	557	585	587	587	577
	2-900	562	587	593	599	602	604	605

0,15	3-350	2,09	387	404	410	410	411	417
	3-550	63	412	442	446	447	447	458
	3-900	0,25	561	574	584	587	591	607
0,25	4-350	28	261	281	290	292	294	311
	4-550	456	507	527	532	531	528	508
	4-900	432	447	454	466	471	475	475

Apibendrinant, galima teigti: kuo didesnis silicio dioksido priedo kiekis, tuo labiau mažėja išsiskyrusios šilumos kiekis. Nors po terminio apdorojimo 550 °C temperatūroje, bandinių 1-550, 2-550 ir 3-550 išsiskyrusi šiluma nuosekliai mažėjo, tačiau bandinio 4-550 išsiskyrusi šiluma padidėjo (žr. 2.9 lentelę). Didinant SiO₂ kiekį, netolygiai keičiasi skirtingose degimo temperatūrose hidratacijos pradžia, todėl pridėjus skirtingą priedo kiekį, galima keisti hidratacijos pradžią. Prailginus hidrataciją iki 24 valandų, galima pastebėti, kad visų bandinių išsiskyrusi šiluma nuosekliai didėja. Panaudojus tokį sintetinį priedą cementui gaminti, būtų galima pakeisti cemento hidratacijos procesą bei jo mechanizmą.

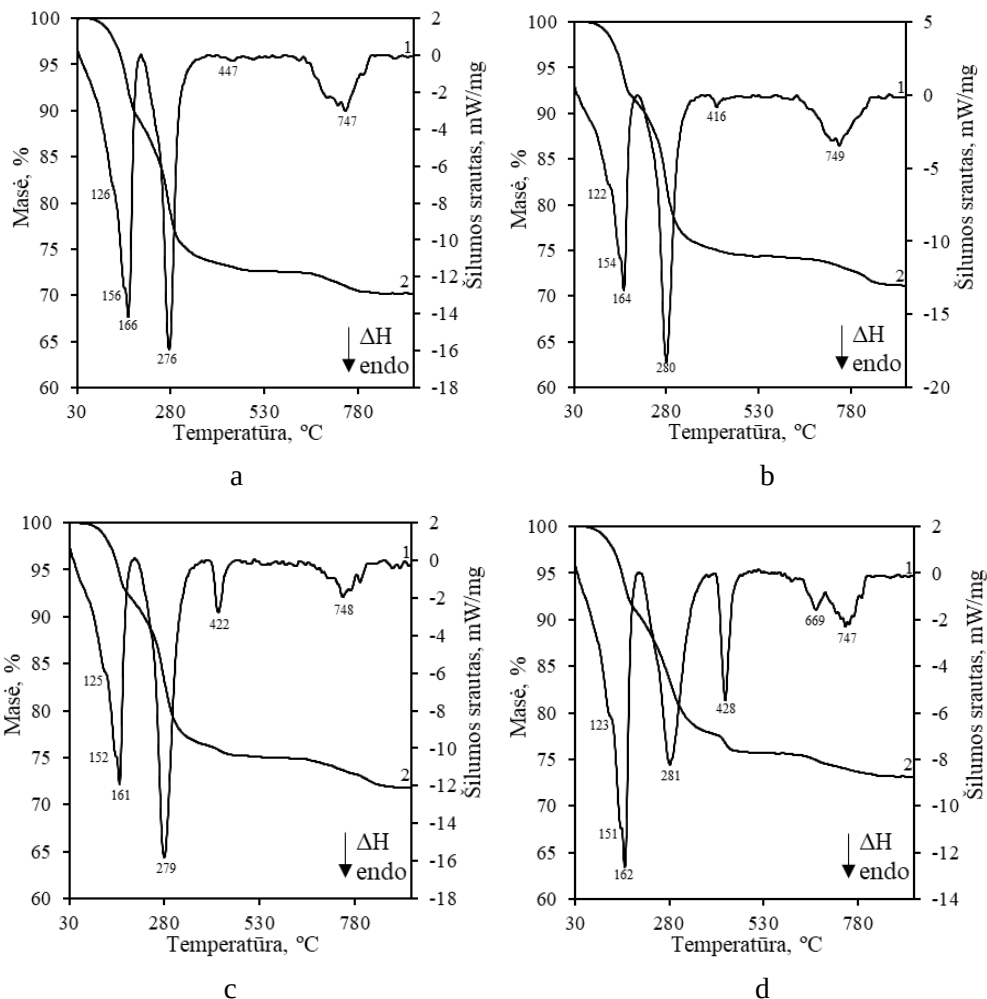
Siekiant įvertinti kaip keičiasi hidratacijos mechanizmas skirtingose degimo temperatūrose gautuose bandiniuose, bandiniai po 1 val. hidratacijos apibūdinti RSDA analize. Gauti rezultatai parodė, kai buvo atlikta 1 val. hidratacija (terminis apdorojimas 350 °C temperatūroje), sistemoje susidarė kalcio monokarboaluminatas, katoitas, kalcio karbonatas bei portlanditas (žr. 2.24 pav.).



2.24 pav. Po 1 val. hidratacijos, kai buvo atliktas terminis apdorojimas 350 °C temperatūroje, produktų RSDA kreivės, gautų iš mišinių, kurių molinis santykis, $\text{CaO}/(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3) = 2,8$, 1 val. izoterminio išlaikymo 130 °C temperatūroje esant skirtingam SiO₂ kiekiui, mol: 1 – 0; 2 – 0,1; 3 – 0,15; 4 – 0,25. Čia: K – katoitas; P – portlanditas; K* – katoitas su įsiterpusiais Si jonais; L – kalcio karbonatas; C – kalcio monokarboaluminatas

Lyginant gryną sistemą ir su skirtingu SiO₂ priedu, RSDA kreivėse kalcio monokarboaluminato smaيليų intensyvumai atrodo labai panašūs (žr. 2.24 pav.), tačiau VTA šio junginio skilimo metu (20–190 °C), kai SiO₂ priedo kiekis yra 0,15 mol lyginant su gryna sistema, masės nuostoliai sumažėja nuo 11,62 % iki 8,65 %, o toliau didinant priedo kiekį iki 0,25 mol, TGA didėja nuo 8,65 % iki 9,85 % (žr. 2.10 lentelę). Katoito difracinių maksimumų intensyvumas padidėja pridėjus mažiausią SiO₂ kiekį, o toliau didinant priedo kiekį, smaيليų intensyvumas mažėja (žr. 2.24 pav.). Tai įrodo ir VTA analizė (200–380 °C), grynoje sistemoje TGA yra 14,60 %, DSK yra 430 J/g, katoito

skilimo temperatūra – 276 °C, o pridėjus 0,1 mol priedo kiekį, tiek TGA padidėja iki 15,52 %, tiek DSK iki 515 J/g bei šio efekto temperatūra padidėja iki 280 °C (žr. 2.25 pav.; 2.10 lentelę). Toliau didinant priedo kiekį, masės nuostoliai mažėja iki 12,15 %, o DSK iki 363 J/g (žr. 2.10 lentelę). Portlandito tarpplokštuminių atstumų intensyvumas didėja didinant SiO₂ priedo kiekį, VTA analizėje taip pat masės nuostoliai padidėjo apie 4 kartus, t. y. nuo 0,46 % iki 1,82 %, o proceso šiluma nuo 3,05 J/g iki 82 J/g (žr. 2.10 lentelę).



2.25 pav. Sintezės produktų po 1 val. hidratacijos, kai buvo atliktas terminis apodorojimas 350 °C temperatūroje, VTA kreivės – DSK (1) ir TGA (2), gautų iš mišinių, kurių molinis santykis, $\text{CaO}/(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3) = 2,8$, 1h izoterminio išlaikymo 130 °C temperatūroje esant skirtingam SiO₂ kiekiui, mol: *a* – 0; *b* – 0,1; *c* – 0,15; *d* – 0,25

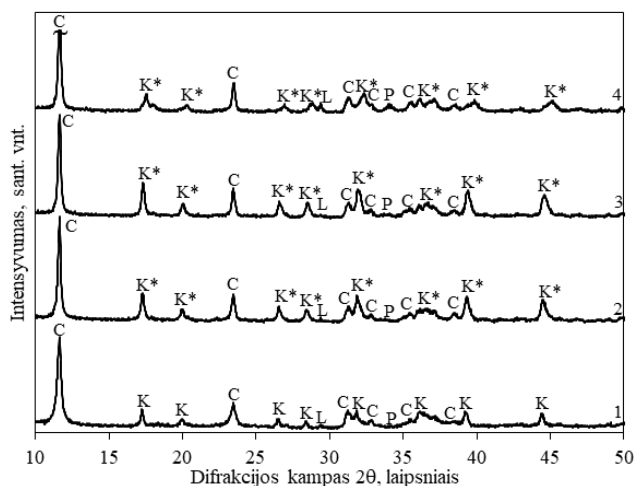
Kalcio karbonato RSDA kreivėse difrakcinių maksimumų intensyvumas išlieka panašus visuose bandiniuose esant skirtingam SiO₂ priedo kiekiui, tačiau VTA masės nuostoliai padidėja pridėjus mažiausią priedo kiekį į gryną sistemą nuo 2,11 % iki 2,45 %, o proceso šiluma padidėja nuo 178 J/g iki 205 J/g. Toliau didinant priedo kiekį, TGA mažėja, o DSK netolygiai didėja.

2.10 lentelė. Sintezės produktų po 1 val. hidratacijos, kai buvo atliktas terminis apdorojimas 350 °C temperatūroje, terminių efektų duomenys

C/(A+S) molinis santykis	Bandinys, esant skirtingam SiO ₂	Terminių efektų temperatūriniai intervalai, °C				Bendri nuostoliai 20–930 °C intervale
		20–190 °C	200–380 °C	430–480 °C	640–820 °C	

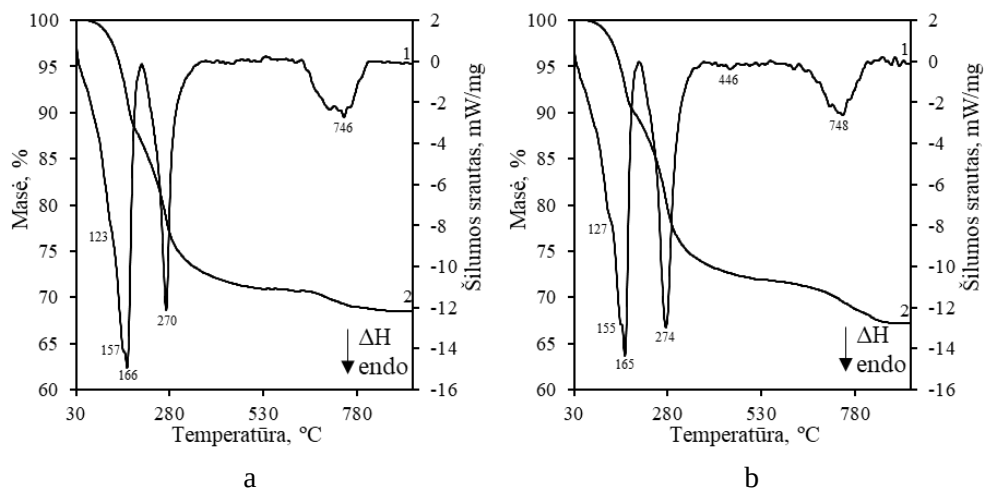
	kiekiui, mol	TG, %	DSK, J/g	TG, %	DSK, J/g	TG, %	DSK, J/g	TG, %	DSK, J/g	TG, %
2,8	0	11,62	366	14,60	430	0,46	3,05	2,11	178	29,80
	0,10	8,97	322	15,52	515	0,51	7,72	2,45	205	28,86
	0,15	8,65	298	14,97	505	0,99	40,66	1,91	69	28,22
	0,25	9,85	303	12,15	363	1,82	82	1,90	118	26,89

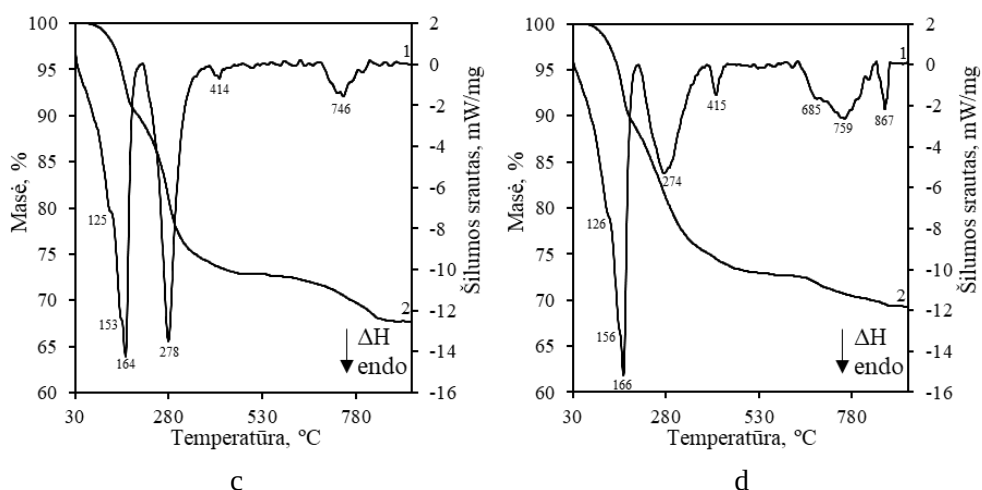
Padidinus terminio apdorojimo temperatūrą iki 550 °C ir atlikus 1 val. hidrataciją, gauti rezultatai yra labai panašūs, kai terminio apdorojimo temperatūra buvo 350 °C. Skirtumas stebimas gauto portlandito ir kalcio karbonato, nes RSDA kreivėse jau matomi tik šių junginių pėdsakai, t. y. didinant SiO₂ priedo kiekį, smailių intensyvumai nežymiai didėja (žr. 2.26 pav.).



2.26 pav. Po 1 val. hidratacijos, kai buvo atliktas terminis apdorojimas 550 °C temperatūroje, produktų RSDA kreivės, gautų iš mišinių, kurių molinis santykis, $\text{CaO}/(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3) = 2,8$, 1 val. izoterminio išlaikymo 130 °C temperatūroje esant skirtingam SiO₂ kiekiui, mol: 1 – 0; 2 – 0,1; 3 – 0,15; 4 – 0,25. Čia: K – katoitas; P – portlanditas; K* – katoitas su įsiterpusiais Si jonais; L – kalcio karbonatas; C – kalcio monokarboaluminatas

VTa analizės masės nuostolių vertė portlandito skilimo metu (430–480 °C) taip pat yra mažesnė esant didžiausiam priedo kiekiui (1,27 %) lyginant su prieš tai gautais rezultatais (1,82 %) (žr. 2.10 lentelę, 2.11 lentelę). Tačiau kalcio karbonato masės nuostoliai šiuo atveju yra didesni (2,64 %) nei prieš tai gautuose rezultatuose (1,90 %), nors ir RSDA kreivėse matomi tik šio junginio pėdsakai (žr. 2.26 pav., 2.10 lentelę, 2.11 lentelę).





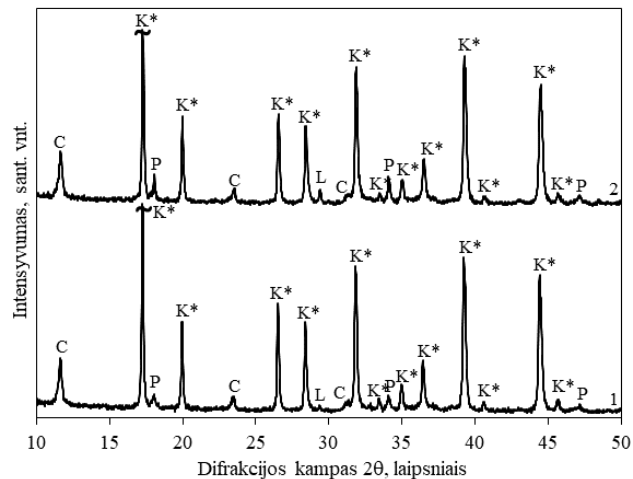
2.27 pav. Sintezės produktų po 1 val. hidratacijos, kai buvo atliktas terminis apdorojimas 550 °C temperatūroje, VTA kreivės – DSK (1) ir TGA (2), gautų iš mišinių, kurių molinis santykis, $\text{CaO}/(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3) = 2,8$, 1h izoterminio išlaikymo 130 °C temperatūroje esant skirtingam SiO_2 kiekiui, mol: $a - 0$; $b - 0,1$; $c - 0,15$; $d - 0,25$

Kalcio monokarboaluminato difrakcinių maksimumų instensyvumas didėja didinant SiO_2 priedo kiekį (žr. 2.26 pav.), tačiau VTA analizėje stebimi šio junginio masės nuostoliai ir didėja, ir mažėja keičiant priedo kiekį bei proceso šilumą taip pat netolygiai keičiasi (žr. 2.11 lentelę). Katoito tarpplokštuminių atstumų intensyvumas didėja didinant priedo kiekį iki 0,15 mol, o esant didžiausiam priedo kiekiui smailių intensyvumas sumažėja (žr. 2.26 pav.). VTA analizėje stebimas efektas (840–900 °C), kai yra didžiausias priedo kiekis (žr. 2.27 pav., d), tikėtina, kad vyksta kristalizacijos procesai, tačiau jie nėra identifikuojami.

2.11 lentelė. Sintezės produktų po 1 val. hidratacijos, kai buvo atliktas terminis apdorojimas 550 °C temperatūroje, terminių efektų duomenys

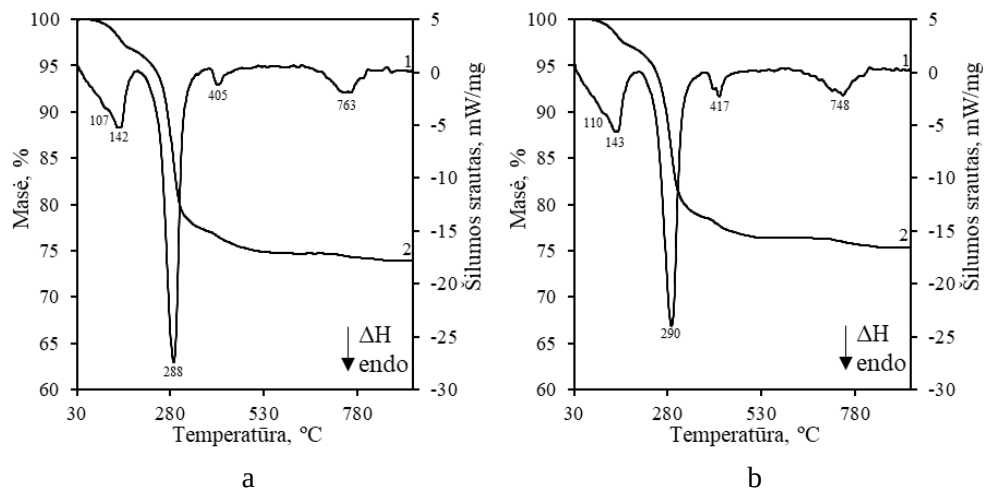
C/(A+S) molinis santykis	Bandinys, esant skirtingam SiO ₂ kiekiui, mol	Terminių efektų temperatūriniai intervalai, °C										Bendri nuostoliai 20–930 °C intervale
		20–190 °C		200–380 °C		430–480 °C		640–840 °C		840–900 °C		
		TG, %	DSK, J/g	TG, %	DSK, J/g	TG, %	DSK, J/g	TG, %	DSK, J/g	TG, %	DSK, J/g	
2,8	0	13,56	423	13,84	306	-	-	1,90	173	-	-	31,54
	0,10	11,04	377	15,20	402	0,34	2,05	3,14	140	-	-	32,78
	0,15	10,90	366	15,03	425	0,66	5,72	2,87	69	-	-	32,33
	0,25	11,97	383	12,86	289	1,27	19,43	2,64	209	0,52	29	30,66

Toliau didinant terminio apdorojimo temperatūrą iki 900 °C ir atlikus 1 val. hidrataciją, stebimas kalcio monokarboaluminato smailių intensyvumo sumažėjimas (žr. 2.28 pav.). RSDA rezultatus patvirtina ir VTA analizė, masės nuostoliai lyginant su bandiniais, kurie buvo paveikti terminio apdorojimo 550 °C temperatūroje, sumažėjo apie 3 kartus (SiO_2 0,1 mol), nuo 11,04 % iki 3,6 % (žr. 2.11 lentelę; 2.12 lentelę).



2.28 pav. Po 1 val. hidratacijos, kai buvo atliktas terminis apodorojimas 900 °C temperatūroje, produktų RSDA kreivės, gautų iš mišinių, kurių molinis santykis, $\text{CaO}/(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3) = 2,8$, 1 val. izoterminio išlaikymo 130 °C temperatūroje esant skirtingam SiO_2 kiekiui, mol: 1 – 0,1; 2 – 0,15. Čia: K – katoitas; P – portlanditas; K* – katoitas su įsiterpusiais Si jonais; L – kalcio karbonatas; C – kalcio monokarboaluminatas

Katoito smailių intensyvumas šiuose bandiniuose padidėjo (žr. 2.28 pav.), kaip ir VTA analizėje šio junginio skilimo temperatūra ir masės nuostoliai lyginant su 550 °C temperatūroje išdegtais bandiniais (žr. 2.29 pav.; 2.11 lentelę; 2.12 lentelę). Proceso šiluma (200–380 °C) padidėjo nuo 402 J/g (žr. 2.11 lentelę) iki 776 J/g (žr. 2.12 lentelę), kai priedo kiekis buvo 0,1 mol.



2.29 pav. Sintezės produktų po 1 val. hidratacijos, kai buvo atliktas terminis apodorojimas 900 °C temperatūroje, VTA kreivės – DSK (1) ir TGA (2), gautų iš mišinių, kurių molinis santykis, $\text{CaO}/(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3) = 2,8$, 1h izoterminio išlaikymo 130 °C temperatūroje esant skirtingam SiO_2 kiekiui, mol: a – 0,1; b – 0,15

Šiose sąlygose kalcio karbonato ir portlandito difrakcinių maksimumų intensyvumas didėja didinant priedo kiekį (žr. 2.28 pav.). Pagal VTA analizės rezultatus abiejų junginių masės nuostoliai bei proceso šiluma didėja didinant SiO_2 kiekį (žr. 2.12 lentelę).

2.12 lentelė. Sintezės produktų po 1 val. hidratacijos, kai buvo atliktas terminis apdorojimas 900 °C temperatūroje, terminių efektų duomenys

C/(A+S) molinis santykis	Bandinys, esant skirtingam	Terminių efektų temperatūriniai intervalai, °C				Bendri nuostoliai 20–930
		20–190 °C	200–380 °C	430–480 °C	640–820 °C	

	SiO ₂ kiekiui, mol									°C intervale
		TG, %	DSK, J/g	TG, %	DSK, J/g	TG, %	DSK, J/g	TG, %	DSK, J/g	TG, %
2,8	0,10	3,60	162	19,37	776	1,16	20	0,54	90	26,07
	0,15	3,47	173	17,88	686	1,44	39	0,88	132	24,65

Apibendrinant galima teigti, kad visiems išdegtiems skirtingose temperatūrose bandiniams atlikus 1 val. hidrataciją, susidaro tokie pat produktai: kalcio monokarboaluminatas, katoitas, kalcio karbonatas bei portlanditas, tačiau skiriasi šių junginių smailių intensyvumai. Minėtus rezultatus taip pat patvirtina VTA analizė.

3. INŽINERINĖ DALIS

Kalcio aluminato hidratų sintezei autoklave buvo parinktos šios sąlygos: izoterminio išlaikymo trukmė – 1 val., išlaikymo temperatūra – 130 °C, $V/K = 10$ ir $CaO/(Al_2O_3 + SiO_2) = 2,8$. Šios sąlygos buvo parinktos, nes ilginant išlaikymo trukmę produktų sudėtis nesikeičia ir taip gaunami mažiausi energijos nuostoliai.

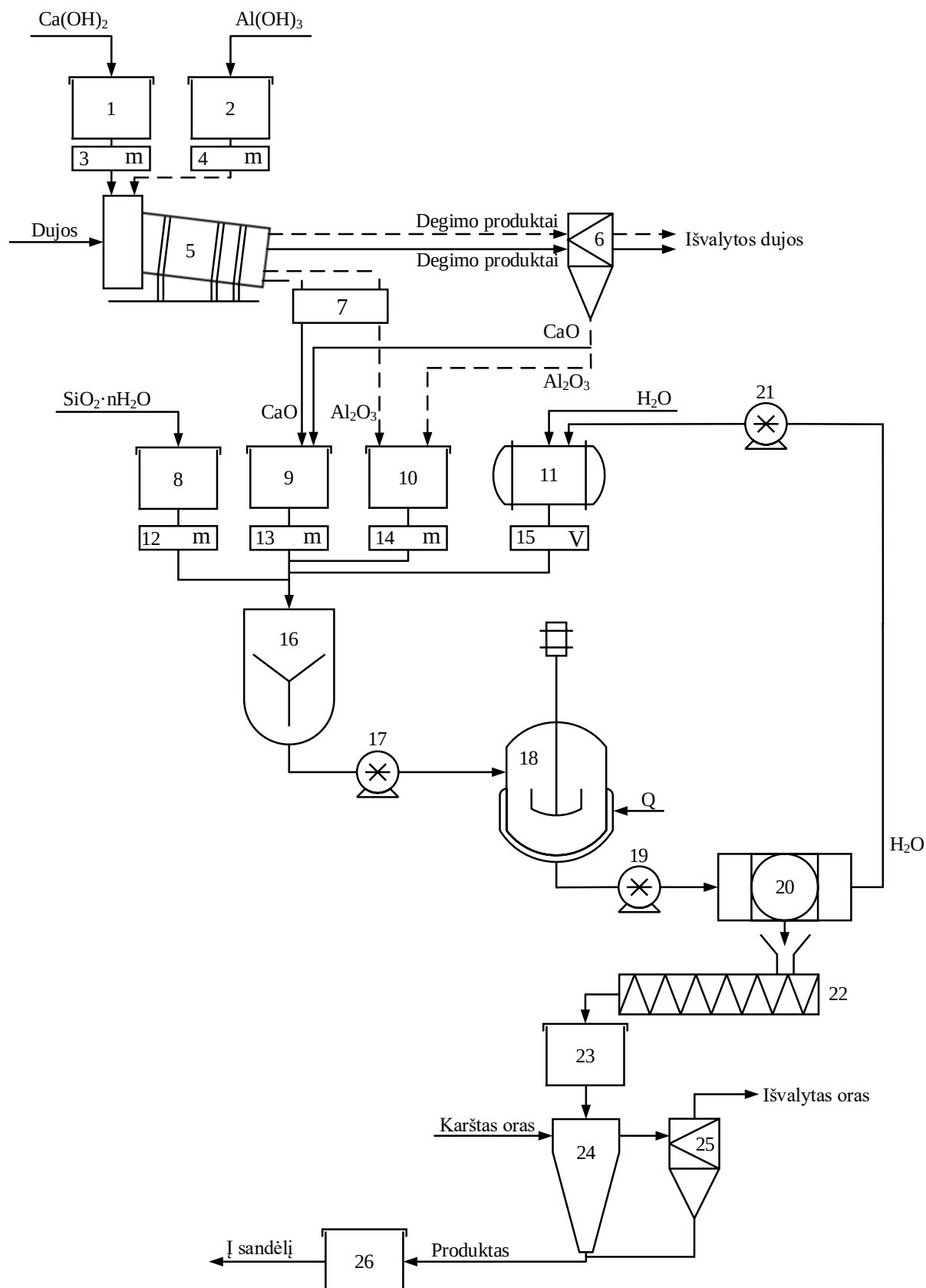
3.1. Rekomenduojama kalcio hidroaluminatų gamybos principinė technologinė schema

Rekomenduojama kalcio aluminato hidratų gamybos technologinė schema pateikiama paveikslėlyje (žr. 3.1 pav.). Šiai gamybos technologinei schemai vienam ciklui reikalingi pradiniai žaliavų kiekiai yra 333 kg kietų medžiagų (kalcio oksidas, aliuminio oksidas, amorfinis silicio dioksidas) ir 3333 kg vandens (žr. 3.1 lentelę).

3.1 lentelė. Reikiamų žaliavų kiekiai

Bandiniai	Medžiagos, kg/ciklui					
	Ca(OH) ₂	Al(OH) ₃	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂ ·nH ₂ O	H ₂ O
1	257,3	177,4	202,6	130,4	0	3333
2	260,3	161,5	204,9	118,8	9,2	
3	261,9	153,5	206,2	112,9	13,9	
4	263,5	145,3	207,5	106,9	18,7	
5	265,1	137,1	208,7	100,8	23,5	

Kalcio hidroksidas ir aliuminio hidroksidas yra laikomi žaliavų bunkeriuose (1, 2). Iš bunkerio (1) kalcio hidroksidas yra pasveriamas svoriniu dozatoriumi (3) ir tiekiamas į krosnį (5), degimo temperatūra 550 °C buvo pasiekta per 1,5 h, o išlaikymo trukmė 1 h, į krosnį yra tiekiamos dujos. Po degimo buvo pašalintas vanduo ir dujos kartu su nedideliu kiekiu degimo produktų yra tiekiamos į cikloną valymui (6) bei iš krosnies grynas kalcio oksidas ataušinamas aušintuve (7) ir yra tiekiamas į CaO žaliavos laikymo bunkerį (9). Ciklone (6) atskiriamas CaO byra taip pat į bunkerį (9). Krosnis (5) yra išvaloma ir kartojamas toks pat procesas su aliuminio hidroksidu, skiriasi tik krosnies degimo temperatūra, kuri yra 525 °C. Amorfinis silicio dioksidas, kalcio oksidas ir aliuminio oksidas atitinkamai iš bunkerių (8, 9, 10) pasveriami svoriniais dozatoriais (12, 13, 14) (reikalingi žaliavų kiekiai nurodyti lentelėje (žr. 4.1 lentelę)) ir tiekiami į maišytuvą (16), kuriame gaunamas homogeniškas mišinys. Kai sausos žaliavos paruošiamos, tūriniu dozatoriumi (15) į maišytuvą (16) iš vandens talpyklos (11) yra supilamas vanduo pagal V/K santykį. Paruoštas mišinys siurbliu (17) tiekiamas į autoklavą (18), kurio tūris 10 m³, izoterminio išlaikymo temperatūra – 130 ± 3 °C, temperatūros kėlimas trunka 2 val., izoterminio išlaikymo trukmė – 1 val, autoklavas atvėsta per 3 val. Susintetinta medžiaga išmaišoma iki homogeninės suspensijos ir siurbliu (19) yra tiekama į būgninį vakuumfiltrą (20), kuriame išvalytas ir atskirtas vanduo yra siurbliu (21) grąžinamas į vandens laikymo talpyklą (11). Gautas kalcio hidroaluminatas iš būgninio vakuumfiltro (20) sraigtiniu transporteriu (22) tiekiamas į tarpinį bunkerį (23). Toliau kalcio hidroaluminatas tiekiamas į purkštuvinę džiovyklą (24), kurioje išdžiovinamas iki 2–3 % drėgmės, šildantysis agentas – karštas oras. Oras kartu su produkto dalelėmis patenka į cikloną (25), kuriame išvalomas oras ir atskiriamos dalelės. Šios dalelės tiekiamos į produkto laikymo bunkerį (26), kaip ir iš purkštuvinės džiovyklos esantis produktas, o toliau tiekiamas į sandėlį.



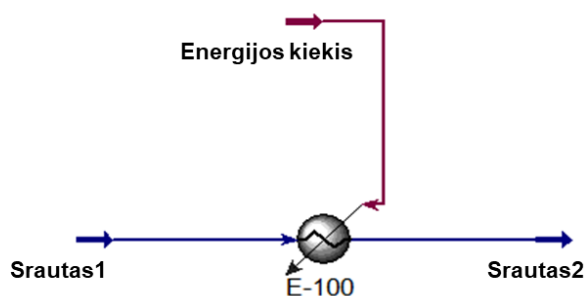
3.1 pav. Kalcio hidroaluminatų gamybos principinė technologinė schema. Čia: 1, 2, 8, 9, 10, 23, 26 – bunkeriai; 3, 4, 12, 13, 14 – svoriniai dozatoriai; 5 – krosnis; 6, 25 – ciklonai; 7 – aušintuvas; 11 – talpykla; 15 – tūrinis dozatorius; 16 – maišytuvas; 17, 19, 21 – siurbliai; 18 – autoklavas; 20 – bugninis vakuumfiltras; 22 – sraigtinis transporteris; 24 – purkštuvinė džiovykla

3.2. Autoklave vykstančių procesų parametrų skaičiavimai naudojant Aspen HYSYS programinę įrangą

Aspen HYSYS programinė įranga naudojama, kai projektuojami ir optimizuojami chemijos inžinerijos procesai. Naudojant šią programą galima sumažinti tiriamo proceso energijos suvartojimą, sumažinti atliekų gamybą, gerinti produkto gamybą, sutaupyti laiką bei išlaidas. Aspen HYSYS suteikia galimybę vartotojui imituoti realių procesų eigą naudojant tinkamus termodinaminius modelius.

Šiame darbe buvo įvertinamas sunaudojamas energijos kiekis, reikalingas temperatūros kėlimui, izoterminiui išlaikymui bei šilumos nuostolių kompensavimui. Aspen HYSYS programinėje įrangoje buvo parinktas kaitintuvo modelis (žr. 3.2 pav.), šis labiausiai panašus į autoklave vykstančius procesus (naudojant tiesioginį šildymą), o skaičiavimai buvo atlikti trimis etapais:

1. Apskaičiuotas reikalingas energijos kiekis pakelti temperatūrai nuo 25 iki 130 °C, neįvertinant nuostolių;
2. Apskaičiuotas reikalingas energijos kiekis pakelti temperatūrai nuo 25 iki 130 °C, įvertinant nuostolius;
3. Apskaičiuotas reikalingas energijos kiekis, susidarantis dėl šilumos nuostolių 130 °C izoterminėmis sąlygomis.



3.2 pav. Aspen HYSYS kaitintuvo modelis

Įtekančio srauto sudėtis pateikiama lentelėje (žr. 3.2 lentelę).

3.2 lentelė. Įtekančio srauto sudėtis

Įtekančio srauto sudėtis	Debitas, kg/h
$G_{k.m.}$	333
$G_{vand.}$	3333

Skaičiavimuose naudotas autoklavas, kuris pagamintas iš plieno. Plieno ir izoliacinio sluoksnio medžiagos parametrai pateikiami lentelėje (žr. 3.3 lentelę).

3.3 lentelė. Izoliacinio sluoksnio parametrai

Parametrai	Plieno sluoksnis	Izoliacinis sluoksnis
Sluoksnio storis, cm	1	3
C_p , kJ/kg·C	0,4730	0,82
Tankis, kg/m ³	7801	520

Laidumas, W/m·K	45	0,15
-----------------	----	------

Įtekančio srauto temperatūra buvo – 25 °C, slėgis – 100 kPa, toliau buvo skaičiuojami reikalingi energijos kiekiai aukščiau išvardintuose etapuose, rezultatai pateikiami lentelėje (žr. 3.4 lentelę).

3.4 lentelė. Reikalingas energijos kiekis vienam ciklui, kai izoterminio išlaikymo temperatūra – 130 °C, o izoliacinio sluoksnio storis – 3 cm

Sunaudota energija	Vertė, kW
E1 (pašildymui)	428,3
E2 (pašildymui+nuostoliai)	432,8
E3 (pašildymui+nuostoliai+izo)	441,6

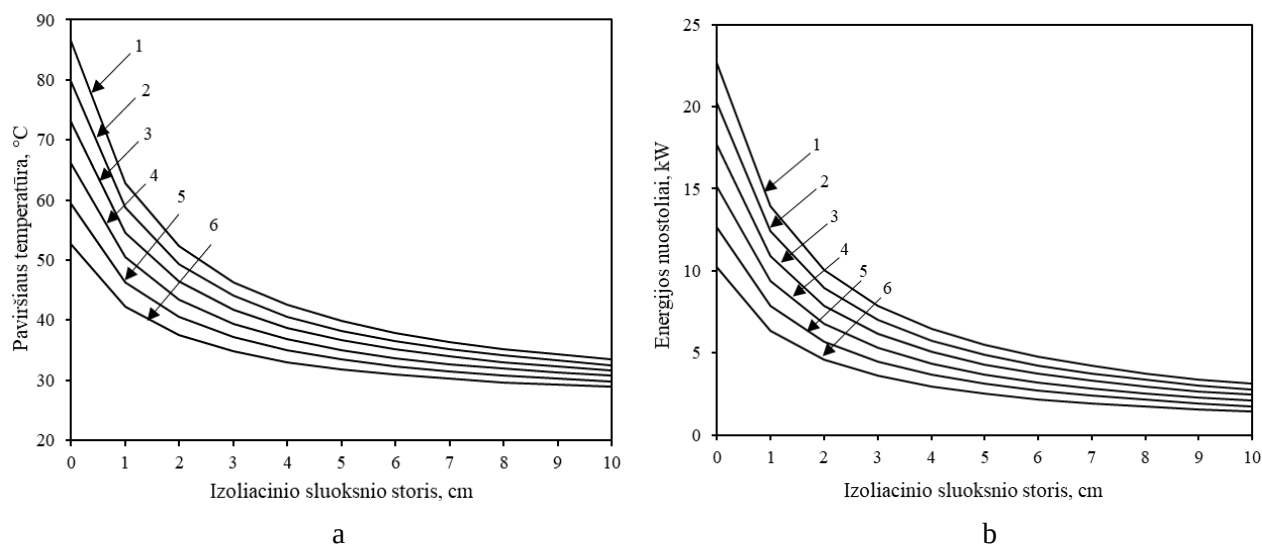
Siekiant įvertinti izoterminio išlaikymo temperatūros (110–210 °C) ir trukmės įtaką (0–10 h) proceso energetiniam balansui buvo apskaičiuotos minėtos energijos vertės. Visomis tirtomis sąlygomis E1 vertė išlieka konstanta (kinta tik nuo izoterminio išlaikymo temperatūros) (žr. 3.5 lentelę).

3.5 lentelė. Sunaudotas energijos kiekis E1 keičiantis izoterminio išlaikymo temperatūrai

Temperatūra, °C	Vertė, kW
110	344,1
130	428,3
150	514,4
170	603,4
190	695,6
210	793,8

Tuo tarpu E2 vertė tiesiogiai priklauso nuo izoliacinio sluoksnio storio. Pirmiausiai ši vertė tiesiogiai susijusi su izoliacinio sluoksnio išorinės sienelės paviršiaus temperatūra, kuri lemia autoklavo eksploatacinius bei dirbančių žmonių apsaugojimo priemonių parametrus. Todėl buvo apskaičiuota izoliacinio sluoksnio išorinės sienelės paviršiaus temperatūra bei energijos (E2) priklausomybė nuo izoliacinio paviršiaus storio (3.3 pav.).

Kai nebuvo naudojama izoliacinė medžiaga, esant 110 °C sintezės temperatūrai, išorinės sienelės paviršiaus temperatūra yra ~ 52 °C. Panaudojus 1 cm izoliacinio sluoksnio, paviršiaus temperatūra ženkliai sumažėja iki ~ 42 °C, o tolimesnis sluoksnio didėjimas taip paveikia izoliacinio sluoksnio išorinės sienelės temperatūrą: 2 cm – 38 °C; 3 cm – 35 °C; 10 cm sumažėja net iki 29 °C (žr. 3.3 pav., a, 6 kr.). Didinant sintezės temperatūrą iki 210 °C ir lyginant su 110 °C be izoliacinio sluoksnio paviršiaus temperatūra padidėja nuo 52 iki 87 °C. Panaudojus 1 cm izoliacinės medžiagos, išorinės sienelės paviršiaus temperatūra sumažėja iki 65 °C, padidinus izoliacinio sluoksnio storį iki 5 cm, paviršiaus temperatūra sumažėja net iki 42 °C. Toliau didinant izoliacinio sluoksnio storį iki 10 cm, izoliacinio sluoksnio paviršiaus temperatūra taip ženkliai nesumažėja, jos vertė ~ 34 °C (žr. 3.3 pav., a, 1 kr.).

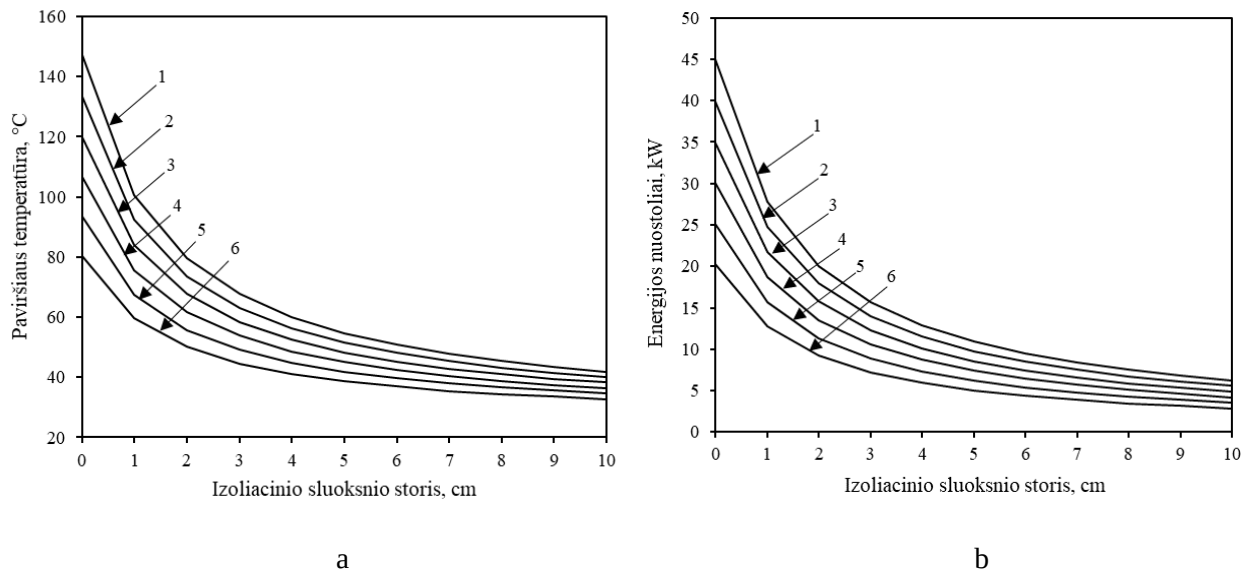


3.3 pav. Autoklavo paviršiaus temperatūros (a) ir energijos nuostolių (b) priklausomybė nuo izoliacinio sluoksnio storio esant sintezės kėlimo trukmei – 2h bei skirtingoms temperatūroms. Čia: 1 – 210 °C; 2 – 190 °C; 3 – 170 °C; 4 – 150 °C; 5 – 130 °C; 6 – 110 °C

Buvo paskaičiuoti ir energijos nuostoliai, reikalingi pakelti temperatūrą esant skirtingam izoliacinio sluoksnio storiui bei skirtingoms sintezės temperatūroms. Kai sintezės temperatūra yra 110 °C ir jeigu nenaudojama izoliacinė medžiaga, energijos nuostoliai yra ~ 11 kW. Naudojant 3 cm izoliacinio sluoksnio storį, energijos nuostoliai sumažėja nuo 11 kW iki 5 kW. Padidinus izoliacinės medžiagos storį iki 10 cm, energijos nuostoliai sumažėja iki ~ 3 kW (žr. 3.3 pav., b, 6 kr.). Pakėlus sintezės temperatūrą iki 210 °C lyginant su žemiausia sintezės temperatūra, energijos nuostoliai padidėja net nuo 11 kW iki 23 kW. O naudojant 1 cm izoliacinės medžiagos, nuostoliai sumažėja iki ~ 15 kW. Toliau padidinus izoliacinio sluoksnio storį iki 10 cm, energijos nuostoliai sumažėja net iki 4 kW (žr. 3.3 pav., b, 1 kr.).

Apibendrinat galima teigti, kad autoklavo izoliacinio sluoksnio išorinės sienelės paviršiaus temperatūra bei energijos nuostoliai, reikalingi pakelti temperatūrą, mažėja didėjant izoliacinio sluoksnio storiui. Kuo didesnė sintezės temperatūra, tuo autoklavo paviršiaus temperatūra bei energijos nuostoliai didesni ir atvirkščiai (žr. 3.3 pav.).

Toliau buvo apskaičiuota izoliacinio sluoksnio išorinės sienelės paviršiaus temperatūra bei energijos nuostoliai, kurie pasišalina per autoklavo sienelę esant izoterminio išlaikymo trukmei – 1 h keičiant sintezės temperatūrą bei izoliacinio sluoksnio storį (žr. 3.4 pav.). Jeigu sintezės temperatūra yra 110 °C nenaudojant izoliacinės medžiagos, paviršiaus temperatūra yra 80 °C. Didinant izoliacinio sluoksnio storį iki 1 cm, autoklavo išorinės sienelės temperatūra sumažėja net iki 59 °C. Kai izoliacinė medžiaga yra 5 cm, tai paviršiaus temperatūra sumažėja iki 41 °C, o kai 10 cm iki 38 °C (žr. 3.4 pav., a, 6 kr.). Atliekant sintezę 210 °C temperatūroje be izoliacinės medžiagos bei lyginant su 110 °C sintezės temperatūra, išorinės sienelės paviršiaus temperatūra padidėja nuo 80 iki 147 °C. Panaudojus 1 cm izoliacinio sluoksnio, paviršiaus temperatūra sumažėja iki 109 °C. Toliau didinant izoliacinio sluoksnio storį iki 5 cm, temperatūra nukrenta net iki 58 °C. Kai izoliacinio sluoksnio storis yra 10 cm, paviršiaus temperatūra žymiai nebesiskiria ir yra apie 49 °C (žr. 3.4 pav., a, 1 kr.).

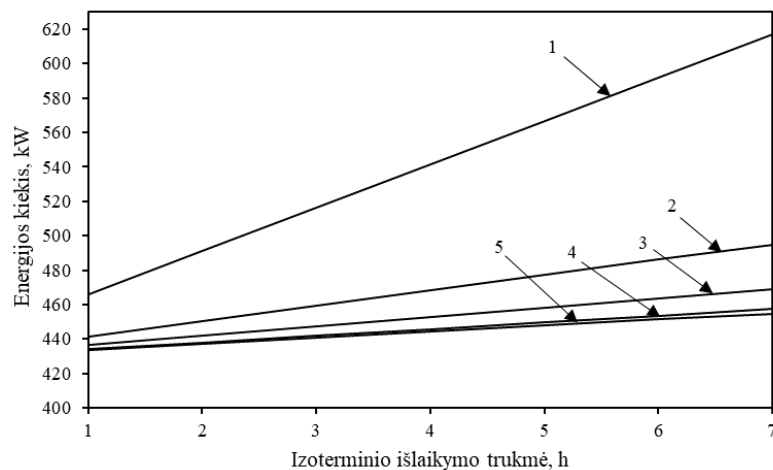


3.4 pav. Autoklavo paviršiaus temperatūros (a) ir energijos nuostolių (b) priklausomybė nuo izoliacinio sluoksnio storio esant izoterminio išlaikymo trukmei – 1 h bei skirtingoms temperatūroms. Čia: 1 – 210 °C; 2 – 190 °C; 3 – 170 °C; 4 – 150 °C; 5 – 130 °C; 6 – 110 °C

Energijos nuostoliai, vykdant sintezę žemiausioje temperatūroje be izoliacinio sluoksnio, yra apie 20 kW. Toliau atitinkamai didinant izoliacinio sluoksnio storį, energijos nuostoliai mažėja: 1 cm – 13 kW; 2 cm – 9 kW; 5 cm – 7 kW; 8 cm – 5 kW, 10 cm – 3 kW (žr. 3.4 pav., b, 6 kr.). Atliekant sintezę aukščiausioje temperatūroje bei lyginant su sinteze, kuri atliekama žemiausioje temperatūroje be izoliacinės medžiagos, energijos nuostoliai padidėja nuo 20 kW iki 45 kW. Pridėjus 1 cm izoliacinio sluoksnio, energijos nuostoliai sumažėja iki 32 kW. Jeigu izoliacinio sluoksnio storis yra 5 cm, energijos nuostoliai sumažėja iki 13 kW, beveik du kartus mažiau, nei kai izoliacinio sluoksnio storis yra 1 cm. Dar padidinus izoliacinio sluoksnio storį iki 10 cm, energijos nuostolių vertė yra 7 kW (žr. 3.4 pav., b, 1 kr.).

Apibendrinant galima teigti, kad šiomis sąlygomis taip pat tiek autoklavo paviršiaus temperatūra, tiek energijos nuostoliai mažėja didėjant izoliacinio sluoksnio storiui ir kuo didesnė izoterminio išlaikymo temperatūra, tuo šie parametrai yra didesnių verčių (žr. 3.4 pav.). Tačiau šiuose grafikuose gautų parametrų vertės yra didesnės nei esant sintezės kėlimo trukmei – 2 h, kol nusistovį pusiausvyra (žr. 3.3 pav.).

Taip pat buvo apskaičiuotas visas reikalingas energijos kiekis (pilnam ciklui), kai izoterminio išlaikymo temperatūra – 130 °C esant skirtingam izoliacinio sluoksnio storiui bei skirtingai izoterminio išlaikymo trukmei (žr. 3.5 pav.). Jeigu nenaudojama izoliacinė medžiaga ir izoterminio išlaikymo trukmė yra 1 h, tai sunaudotas energijos kiekis yra ~ 465 kW. Jeigu izoterminio išlaikymo trukmė yra 6 h, tai energijos kiekio vertė yra žymiai didesnė – 590 kW (žr. 3.5 pav., 1 kr.). Padidinus izoliacinio sluoksnio storį iki 10 cm, kai izoterminio išlaikymo trukmė yra 1 h, sunaudotas energijos kiekis nežymiai skiriasi, kai nebuvo naudojama izoliacinė medžiaga, t.y. sumažėjo nuo 465 kW iki 430 kW (žr. 3.5 pav., 1 ir 5 kr.). Toliau didinant išlaikymo trukmę iki 6 h, energijos kiekis šiek tiek padidėja iki ~ 450 kW (žr. 3.5 pav., 5 kr.), tai 1,3 karto mažiau nei kai izoliacinio sluoksnio storis yra 0 cm (žr. 3.5 pav.).



3.5 pav. Energijos kiekio priklausomybė nuo izoterminio išlaikymo trukmės esant izoterminio išlaikymo temperatūrai – 130 °C bei skirtingam izoliacinio sluoksnio storiui. Čia: 1 – 0 cm; 2 – 3 cm; 3 – 6 cm; 4 – 9 cm; 5 – 10 cm

Taigi, iš grafiko galima pastebėti, kad sunaudotas energijos kiekis didėja ilginant izoterminio išlaikymo trukmę ir mažėjant izoliacinio sluoksnio storiui (žr. 3.5 pav.).

Apibendrinant galima teigti, kad reikalingas energijos kiekis pasiekti autoklavo temperatūrai nuo 25 °C iki 130 °C, be nuostolių, kai izoliacinio sluoksnio storis – 3 cm, yra 428,3 kW; reikalingas energijos kiekis pasiekti autoklavo temperatūrai nuo 25 °C iki 130 °C bei įvertinant energijos nuostolius, kol nusistovi pusiausvyra, kai izoliacinio sluoksnio storis – 3 cm, yra 432,8 kW; reikalingas energijos kiekis pasiekti autoklavo temperatūrai nuo 25 °C iki 130 °C ir įvertinant energijos nuostolius, kol nusistovi pusiausvyra bei energijos nuostolius, kurie pasišalina per reaktoriaus sienelę izoterminio išlaikymo metu (izoterminio išlaikymo trukmė – 1 h), kai izoliacinio sluoksnio storis – 3 cm, yra 441,6 kW. Autoklavo izoliacinio sluoksnio storis buvo parinktas 3 cm, nes pagal Aspen HYSYS gautus skaičiavimus visas sunaudotas energijos kiekis, reikalingas sintezei bei išorinės sienelės temperatūra keičiasi nežymiai.

4. DARBUOTOJŲ SAUGA IR SVEIKATA

Pradedant darbus laboratorijoje, reikia susipažinti su saugos ir sveikatos instrukcija bei pasirašyti registravimo lape. Atliekant baigiamojo magistro projekto tiriamąjį darbą buvo nustatyti fizikiniai ir cheminiai pavojaus veiksniai. Dirbant su cheminėmis medžiagomis, nustatomi pavojingi cheminiai veiksniai, įvertinama saugai ir sveikatai keliama rizika, numatomos ir įgyvendinamos tinkamos prevencinės priemonės.

Šiems veiksmams atlikti yra naudojami saugos duomenų lapai (SDL). SDL – tai dokumentas, kuriame yra informacijos apie pavojų darbuotojų saugai ir sveikatai, pavojingumą aplinkai bei pateikiamos rekomendacijos dėl saugos priemonių.

Atliekant baigiamojo darbo tiriamąją dalį buvo naudojamos šios cheminės medžiagos: kalcio hidroksidas, aliuminio hidroksidas ir amorfinis silicio dioksidas. Visoms cheminėms medžiagoms yra naudojamos specifinės pavojingumo ir atsargumo frazės pagal CLP reglamentą. CLP (angl. classification, labelling and packaging) – tai reglamentas (EB) Nr. 1272/2008, kuriame pateiktas cheminių medžiagų ir mišinių klasifikavimas, ženklinimas ir pakavimas. Jis įsigaliojo 2009 m. sausio 20 d. ir taikomas visoje Europos Sąjungoje. Šio reglamento tikslas – nustatyti, ar cheminei medžiagai arba mišiniui būdingosios savybės yra tokios, dėl kurių juos reikia klasifikuoti kaip pavojingus [61].

Lentelėje (žr. 4.1 lentelę) pateikiamos kalcio hidroksido (CAS Nr. 1305-62-0) pavojingumo ir atsargumo frazės bei piktogramos [62–64].

4.1 lentelė. Ca(OH)_2 pavojingumo ir atsargumo frazės

Pavojingumo frazės	
H315	Gali dirginti odą (odos ėsdinimas)
H319	Sukelia smarkų akių dirginimą
H335	Gali dirginti kvėpavimo takus
Atsargumo frazės	
P234	Laikyti tik originalioje talpykloje
P261	Stengtis neįkvėpti dulkių
P264	Po naudojimo kruopščiai nuplauti
P280	Mūvėti apsaugines pirštines/ naudoti akių apsaugos priemones
P305+P351+P338	Patekus į akis, kelias minutes atsargiai plauti vandeniu. Išimti kontaktinius lęšius, jeigu jie yra. Toliau plauti akis.
P310	Skambinti į apsinuodijimų kontrolės ir informacijos biurą/kreiptis į gydytoją
P405	Laikyti užrakintą
Piktogramos	

Jeigu medžiaga vis dėl to patektų į kvėpavimo takus (įkvėpus), reiktų nedelsiant išeiti ar išnešti nukentėjusį į gryną orą. Jeigu medžiaga patektų ant odos ir jaučiamas dirginimas, sudirginta vieta turėtų būti plaunama vandeniu su muilu bei esant reikalui reikia kreiptis į medikus. Jeigu medžiaga patenka į burną arba į akis, reikia gausiai skalauti/plauti su vandeniu kelias minutes. Taigi, dirbant su šiuo reagentu, reikia naudoti apsauginius akinius, pirštines ir kaukę, kuri apsaugos kvėpavimo takus (žr. 4.2 lentelę).

4.2 lentelė. Asmeninių apsaugos priemonių ženklavimas

		
Naudoti apsaugines pirštines	Naudoti apsauginius akinius	Būtina naudoti kvėpavimo takų apsaugos priemones

Kitas naudotas reagentas yra aliuminio hidroksidas (CAS Nr. 21645-51-2). Pagal reglamentą šis reagentas nėra priskiriamas į pavojingų medžiagų kategoriją. Tačiau dirbant su aliuminio hidroksidu yra rekomenduojama naudoti kolektyvines ir asmenines apsaugos priemones. Rankoms apsaugoti naudoti apsaugines pirštines. Vietose, kuriose susidaro dulkės, reikia įmontuoti ištraukiamąją ventiliaciją.

Dar viena naudota medžiaga – amorfinis $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (CAS Nr. 10279-57-9). Ši medžiaga pagal reglamentą (EB) Nr. 1272/2008 nėra klasifikuojama kaip pavojinga. Tačiau siekiant sumažinti pavojus sveikatai, rekomenduojama laikytis saugumo taisyklių. Dirbant su šia medžiaga rekomenduojama naudoti apsaugines kaukes (respiratorius su P tipo filtru, kuris atitinka DIN EN 143 standartą), nes įkvėpus dulkių gali būti pažeidžiami kvėpavimo takai. Amorfinis silicio dioksidas gali sukelti alerginių reakcijų, jeigu patenka ant odos (reiktų plauti su gausiu vandens kiekiu), todėl rekomenduojama dirbti su darbo chalatu ir apsauginėmis pirštinėmis. Rekomenduojama naudoti apsauginius akinius, nes patekus į akis, gali pasireikšti stiprus akių dirginimas. Jeigu patenka į akis, reiktų plauti gausiu vandens kiekiu. Ši medžiaga yra nedegi. Patariama ją laikyti originaliose pakuotėse, sausoje vietoje ir naudoti gerai vėdinamoje patalpoje. Jeigu kyla gaisras ir aplinkoje yra ši medžiaga, gaisrui gesinti gali būti naudojamos visos gesinimo priemonės.

Šiame tiriamajame darbe buvo naudojamas įrengimas, kuris gali sukelti fizikinius veiksnus, pavojingus sveikatai, t. y. autoklavas. LR ūkio ministro įsakyme „Dėl slėginių indų naudojimo taisyklių DT 12-02 patvirtinimo“ nurodomas slėginių indų tikrinimo dažnumas [65]. Įsakymo taisyklės nurodo, kokiems atvejams atsitikus, dirbti su slėginiais indais ir tolimesnis indų naudojimas turi būti nutraukiamas, t. y. jeigu slėgis induose didesnis už darbinį; sugenda bent vienas įtaisas, kuris riboja slėgį induose; jeigu induose atsiranda įtrūkimų, nesandarumų; sugenda temperatūros ar slėgio matavimo įtaisas ir kt. Apsaugos priemonės dirbant su autoklavu yra pirštinės, kurios apsaugo nuo karščio, nes atliekant sintezę yra pasiekama 130 °C temperatūra. Tam, kad būtų užtikrintas saugus

darbas su slėginiais indais, į juos yra įmontuojama termopora, kuria matuojama proceso temperatūra. Taip pat yra įrengiama aušinimo sistema.

Išvados

1. Ištirta amorfinio SiO_2 priedo kiekio įtaka junginių susidarymui $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ sistemoje hidroterminės sintezės 130°C temperatūroje metu. Nustatyta, kad po 1–72 val. hidroterminės sintezės esant skirtingam SiO_2 priedo kiekiui, sintezės produktuose identifikuojamas katoitas, kalcio monokarboaliuminatas, nesureagavęs portlanditas bei kalcio karbonato pėdsakai. Nustatyta, kad tirtose sistemose pagrindiniai kristalizacijos procesai pilnai įvyksta jau po 1 val. izoterminio apdorojimo 130°C temperatūroje. O izoterminio išlaikymo trukmės ilginimas turi įtakos tik neženkliam kristalinių fazių virsmams: katoitas gali iš dalies persikristalizuoti į kalcio monokarboaliuminatą.
2. Ištirta, kad amorfinis SiO_2 priedas neturi įtakos katoito stabilumui, nes katoitas iš dalies suskyla 320°C temperatūroje, padidinus degimo temperatūrą iki 350°C , identifikuojamas majenito ir portlandito mišinys bei kalcio karbonato pėdsakai visomis tirtomis sąlygomis. Ištirta, kad didinant degimo temperatūrą, keičiasi produktų sudėtis, nes po atlikto terminio apdorojimo 550°C ir 900°C temperatūrose RSDA kreivėse identifikuojamas tik kalcio oksidas ir majenitas, nes portlanditas pilnai suskilo jau 550°C temperatūroje.
3. Nustatyta, kad amorfinio SiO_2 priedo kiekis turi įtakos termiškai apdorotų junginių hidratacijos procesui. Ištirta, kad didinant amorfinio silicio dioksido priedo kiekį, mažėja išsiskyrusios šilumos kiekis. Nustatyta, kad priedo kiekis ir degimo temperatūra taip pat turi įtakos hidratacijos eigai: grynoje sistemoje skirtingose temperatūrose hidratacijos šilumos srauto maksimali vertė pasiekama per 2–3 minutes. Tuo tarpu bandiniuose su mažiausiu priedo kiekiu galima pastebėti, kad 350°C ir 550°C temperatūrose degtuose bandiniuose maksimali šilumos srauto vertė pasiekama tik po 27 min. proceso. Didinant priedo kiekį, hidratacijos pradžia keičiasi netolygiai, todėl pridėdant amorfinio SiO_2 skirtingą priedo kiekį į sistemą, galima keisti hidratacijos pradžią. Gauti rezultatai parodė, kad po 1 val. hidratacijos visuose bandiniuose buvo identifikuoti tie patys junginiai – kalcio monokarboaliuminatas, katoitas, kalcio karbonatas bei portlanditas, tačiau skyrėsi šių junginių difrakcinių maksimumų intensyvumas.
4. Apskaičiuotas reikalingas energijos kiekis, sunaudojamas hidroterminės sintezės metu, naudojant Aspen HYSYS programinę įrangą. Reikalingas energijos kiekis pasiekti autoklavo izoterminį režimą (su šilumos nuostoliais), temperatūrai didėjant nuo 25°C iki 130°C ir kai izoliacinio sluoksnio storis – 3 cm, yra 432,8 kW. Tuo tarpu bendras viso ciklo reikalingas energijos kiekis, kai izoterminio išlaikymo trukmė yra 1 val., padidėja iki 441,6 kW. Taip pat buvo apskaičiuotas reikalingas energijos kiekis, kai izoterminio išlaikymo temperatūra – 130°C esant skirtingam izoliacinio sluoksnio storiui bei skirtingai izoterminio išlaikymo trukmei: nenaudojant izoliacinės medžiagos ir esant izoterminio išlaikymo trukmei – 1 h, reikalingas energijos kiekis yra ~ 465 kW. Jeigu izoterminio išlaikymo trukmė yra 6 h, tai energijos kiekio vertė yra žymiai didesnė – 590 kW. Padidinus izoliacinio sluoksnio storį iki 10 cm, kai izoterminio išlaikymo trukmė yra 6h, sunaudotas energijos kiekis ženkliai sumažėja iki 450 kW.

Literatūros sąrašas

1. Mineral. (2022). [žiūrėta 2022-02-13]. Prieiga per internetą: <https://en.wikipedia.org/wiki/Mineral>
2. Monocalcium aluminate (2022). [žiūrėta 2022-02-13]. Prieiga per internetą: https://en.wikipedia.org/wiki/Monocalcium_aluminate
3. Pertlik, F., (2003). [žiūrėta 2022-02-13]. Bibliography of Hibschite , a Hydrogarnet of Grossular Type. GeoLines. 15:113–9. Prieiga per internetą: <https://citeseerx.ist.psu.edu/document?repid=rep1&type=pdf&doi=13a55001d5f61e3d815215876739bf8caaf67738>
4. Gameiro, A.,L., Silva, A., S., Veiga, M., do R., Velosa, A., L. (2012). [žiūrėta 2022-02-18]. Lime-Metakaolin hydration products: a microscopy analysis. Materials and Technologies. 46(2):145–8. Prieiga per internetą: https://www.researchgate.net/publication/236279287_Limemetakaolin_hydration_products_a_microscopy_analysis
5. Zapata, J.,F., Azevedo, A., Fontes, C., Monteiro, S.,N. (2022). [žiūrėta 2022-02-18]. Environmental Impact and Sustainability of Calcium Aluminate Cements. Prieiga per internetą: <https://www.mdpi.com/2071-1050/14/5/2751>
6. Thermodynamics (2020). [žiūrėta 2022-02-18]. Prieiga per internetą: <https://thermoddem.brgm.fr/species/c4ah13>
7. Azo materials (2022). [žiūrėta 2022-02-18]. Prieiga per internetą: <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=1636>
8. Guirado, F., Gali, S., Chinchon, J.,S. (1998). [žiūrėta 2022-02-25]. Thermal decomposition of hydrated alumina cement (CAH10). Cement and Concrete Research. 28:381–90. Prieiga per internetą: <https://core.ac.uk/reader/16365210>
9. Buttlar, F., G., Taylor, H., F., W. (1978). [žiūrėta 2022-02-25]. Monocalcium aluminate decahydrate: unit cell and dehydration behaviour. Cement 3. 147–52.
10. Christensen, A., N., Jensen, T., R., Lebech, B., Hanson, J., C., Jakobsen, H., J., Skibsted, J., (2007). [žiūrėta 2022-02-25]. Thermal decomposition of monocalcium aluminate decahydrate (CaAl₂O₄·10H₂O) investigated by in-situ synchrotron X-ray powder diffraction, thermal analysis and ²⁷Al, ²H MAS NMR spectroscopy. 2(4):455–62. Prieiga per internetą: https://www.researchgate.net/publication/5664599_Thermal_decomposition_of_monocalcium_aluminate_decahydrate_CaAl_2_O_4_10H_2_O_investigated_by_in-situsynchrotron_X-ray_powder_diffraction_thermal_analysis_and_27_Al_2_H_MAS_NMR_spectroscopy
11. Mangabhai, R., J. (1990). [žiūrėta 2022-03-10]. CRC Press; 396 p. Prieiga per internetą: <https://doi.org/10.1201/9781482288872>
12. Ukrainczyk, N., Matusinovic, T., Kurajica, S., Zimmermann, B., Sipusic, J. (2007). [žiūrėta 2022-03-10]. Dehydration of a layered double hydroxide-C₂AH₈. 464(1–2):7–15. Prieiga per internetą: <https://doi.org/10.1016/j.tca.2007.07.022>
13. Ahmed, S.,J., Taylor, H., F., W. (1967). [žiūrėta 2022-03-10]. Crystal Structures of the Lamellar Calcium Aluminate Hydrates. Nature. 215(5101):622–3. Prieiga per internetą: <https://www.nature.com/articles/215622a0>
14. Buttlar, F., G., Dent, Glasser, L., S., Taylor, H., F., W. (1959). [žiūrėta 2022-03-10]. Studies on 4CaOAl₂O₃·13H₂O and the Related Natural Mineral Hydrocalumite. 42(3):121–6. Prieiga per internetą: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.1151-2916.1959.tb14078.x>
15. Janotka, I. (2001). [žiūrėta 2022-03-10]. Hydration of the cement paste with Na₂CO₃ addition. Ceramics Silikaty. 45(1):16–23. Prieiga per internetą: https://www.researchgate.net/publication/292662948_Hydration_of_the_cement_paste_with_Na2CO3_addition
16. Iliushchenko, V., Kalina, L., Sedlačík, M., Cába, V., Másilko, J., Novotný, R. (2022). [žiūrėta 2022-05-12]. Effect of Alkali Salts on the Hydration Process of Belite Clinker. Prieiga per internetą: <https://doi.org/10.3390/ma15103424>

17. Joseph, S., Skibsted, J., Cizer, Ö. (2019). [žiūrėta 2022-05-12]. A quantitative study of the C3A hydration. Cement and Concrete Research. Prieiga per internetą: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.10.017>
18. Edited by Newman, J., Choo, B., S. (2003). [žiūrėta 2022-05-12]. Advanced Concrete Technology, 1st Edition. 288 p. Prieiga per internetą: https://books.google.lt/books?hl=lt&lr=&id=IMdF-QR_8mkC&oi=fnd&pg=SA2-PA1&dq=Advanced+Concrete+Technology+Calcium+aluminate+cements&ots=nbbDME573t&sig=IT_ch_hTJoQU7mPi66arts7Poy8&redir_esc=y#v=onepage&q=Advanced Concrete Technology Calcium aluminate cemen
19. Adhikari, P., Dharmawardhana, C., C., Ching, W., Y. (2017). [žiūrėta 2022-05-12]. Structure and properties of hydrogrossular mineral series. Journal of the American Ceramic Society., 100(9):4317–30. Prieiga per internetą: https://www.researchgate.net/publication/317138566_Structure_and_properties_of_Hydrogrossular_mineral_series
20. Katoite. (2022). [žiūrėta 2022-05-21]. Prieiga per internetą: <https://www.mindat.org/min-2167.html>
21. Rosso, J., J. (2012). [žiūrėta 2022-05-21]. Applied Mineralogy of Cement & Concrete. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 74(1):74. Prieiga per internetą: <https://pubs.geoscienceworld.org/rimg/article/74/1/iii/140919>
22. Kaminskas, R., Baltakys, K., Eisinas, A., Barauskas, I. (2021). [žiūrėta 2022-05-21]. Cemento chemija ir technologija. KTU leidykla „Technologija“. Prieiga per internetą: <https://www.ebooks.ktu.lt/einfo/1559/cemento-chemija-ir-technologija/>
23. Chotard, T., Gimet-Breart, N., Smith, A., Fargeot, D., Bonnet, J., P., Gault, C. (2001). [žiūrėta 2022-05-21]. Application of ultrasonic testing to describe the hydration of calcium aluminate cement at the early age. Cement and Concrete Research, 31(3):405–12. Prieiga per internetą: [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(00\)00446-4](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(00)00446-4)
24. Nair, P., A., K., Vasconcelos, W., L., Paine, K., Calabria-Holley, J. (2021). [žiūrėta 2022-05-28]. A review on applications of sol-gel science in cement. Construction and Building Materials, 291:123065. Prieiga per internetą: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.123065>
25. Čolović, B., Janković, O., Živković, S., Žižak, Ž., Žižak, I., B., Jokanović, V. (2019). [žiūrėta 2022-05-28]. A new endodontic mixture based on calcium aluminate cement obtained by hydrothermal synthesis. Ceramics International, 45(7):9211–8. Prieiga per internetą: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.01.266>
26. Mostafa, N., Y., Zaki, Z., I., Abd Elkader, O., H. (2012). [žiūrėta 2022-05-28]. Chemical activation of calcium aluminate cement composites cured at elevated temperature. Cement and Concrete Composites, 34(10):1187–93. Prieiga per internetą: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2012.08.002>
27. Pacewska, B., Nowacka, M. (2014). [žiūrėta 2022-05-28]. Studies of conversion progress of calcium aluminate cement hydrates by thermal analysis method. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 117(2):653–60. Prieiga per internetą: https://www.researchgate.net/publication/271948107_Studies_of_conversion_progress_of_calcium_aluminate_cement_hydrates_by_thermal_analysis_method
28. Li, N., Wang, X., Mu, Y., Zhang, R., Zhu, L., Ye, G. (2021), [žiūrėta 2022-05-28]. Mechanical property and phase evolution of the hydrates of CAC-bonded alumina castables during drying at 110 °C. Construction and Building Materials, 266:120962. Prieiga per internetą: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0950061820329676>
29. Klaus, S., Buhr, A., Schmitdmeier, D., Kuiper, S., Goetz-Neunhoeffler, F. (2015). [žiūrėta 2022-05-28]. Hydration of calcium aluminate cement phases Ca and Ca₂ in refractory applications. The Unified International Technical Conference on Refractories. Prieiga per internetą: https://www.researchgate.net/publication/284028632_Hydration_of_calcium_aluminate_cem

- ent_phase_CA_and_CA2_in_refractory_applications
30. Gosselin, C., Gallucci, E., Scrivener, K. (2010). [žiūrėta 2022-09-09]. Influence of self heating and Li₂SO₄ addition on the microstructural development of calcium aluminate cement. *Cement and Concrete Research*, 40(10):1555–70. Prieiga per internetą: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.06.012>
 31. Zhang, Y., Ye, G., Gu, W., Ding, D., Chen, L., Zhu, L. (2018). [žiūrėta 2022-09-09]. Conversion of calcium aluminate cement hydrates at 60°C with and without water. *Journal of the American Ceramic Society*, 101(7):2712–7. Prieiga per internetą: <https://ceramics.onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1111/jace.15505>
 32. Son, H., M., Park, S., M., Jang, J., G., Lee, H., K. (2018). [žiūrėta 2022-09-09]. Effect of nano-silica on hydration and conversion of calcium aluminate cement. *Construction and Building Materials*, 169:819–25. Prieiga per internetą: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.03.011>
 33. Baquerizo, L., G., Matschei, T., Scrivener, K., L., Saeidpour, M., Wadsö, L. (2015). [žiūrėta 2022-09-09]. Hydration states of AFm cement phases. *Cement and Concrete Research*, 73:143–57. Prieiga per internetą: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.02.011>
 34. He, Z., Li, Y. (2018). [žiūrėta 2022-09-18]. The influence of mayenite employed as a functional component on hydration properties of Ordinary Portland Cement. *Materials*, 11(10). Prieiga per internetą: https://www.researchgate.net/publication/328256341_The_Influence_of_Mayenite_Employed_as_a_Functional_Component_on_Hydration_Properties_of_Ordinary_Portland_Cement
 35. Zhang, W., Wang, S., Li, S., Lu, L., Cheng, X. (2019). [žiūrėta 2022-09-18]. Effect of BaO on the calcination and hydration characteristic of CA. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 136(4):1481–8. Prieiga per internetą: <https://doi.org/10.1007/s10973-018-7795-5>
 36. Muráth, S., Somosi, Z., Kukovecz, Á., Kónya, Z., Sipos, P., Pálinkó, I. (2019). [žiūrėta 2022-09-23]. Novel route to synthesize CaAl- and MgAl-layered double hydroxides with highly regular morphology. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 89(3):844–51. Prieiga per internetą: <http://dx.doi.org/10.1007/s10971-018-4903-8>
 37. Matović, B., Prekajski, M., Pantić, J., Bräuniger, T., Rosić, M., Zagorac, D., et al. (2016). [žiūrėta 2022-09-23]. Synthesis and densification of single-phase mayenite (C₁₂A₇). *Journal of the European Ceramic Society*, 36(16):4237–41. Prieiga per internetą: https://www.researchgate.net/publication/304143346_Synthesis_and_densification_of_single-phase_mayenite_C12A7
 38. Gevers, B., R., Labuschagné, F., J., W., J. (2020). [žiūrėta 2022-09-30]. Green synthesis of hydrocalumite (CaAl-oh-ldh) from ca(oh)₂ and al(oh)₃ and the parameters that influence its formation and speciation. 10(8):1–26. Prieiga per internetą: <https://doi.org/10.3390/cryst10080672>
 39. Cao, Y., Zheng, D., Zhang, F., Pan, J., Lin, C. (2022). [žiūrėta 2022-09-30]. Layered double hydroxide (LDH) for multi-functionalized corrosion protection of metals: A review. *Journal of Materials Science and Technology*, 102:232–63. Prieiga per internetą: <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2021.05.078>
 40. Jis, Y., Wang, Y., Jiang, C., Wang, X., Hu, Z., Xiao, B., et al. (2022). [žiūrėta 2022-09-30]. Simultaneous enhancement of the H₂ yield and HCl removal efficiency from pyrolysis of infusion tube under novel mayenite-based mesoporous catalytic sorbents. *Energy*, 244:123067. Prieiga per internetą: <https://doi.org/10.1016/j.energy.2021.123067>
 41. Qu, J., Zhang, Q., Li, X., He, X., Song, S. (2016). [žiūrėta 2022-09-30]. Mechanochemical approaches to synthesize layered double hydroxides: A review. *Applied Clay Science*, 119:185–92. Prieiga per internetą: <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2015.10.018>
 42. Qu, J., Zhong, L., Li, Z., Chen, M., Zhang, Q., Liu, X. (2016). [žiūrėta 2022-10-07]. Effect of anion addition on the syntheses of Ca-Al layered double hydroxide via a two-step mechanochemical process. *Applied Clay Science*, 124–125:267–70. Prieiga per internetą:

- <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2016.02.026>
43. Sha, L., Zou, Z., Qu, J., Li, X., Huang, Y., Wu, C., et al. (2020). [žiūrēta 2022-10-07]. As(III) removal from aqueous solution by katoite ($\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$). *Chemosphere*, 260:127555. Prieiga per internetą: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127555>
 44. Chang, Y., P., Chang, P., H., Lee, Y., T., Lee, T., J., Lai, Y., H., Chen, S., Y. (2014). [žiūrēta 2022-10-07]. Morphological and structural evolution of mesoporous calcium aluminate nanocomposites by microwave-assisted synthesis. *Microporous Mesoporous Mater*, 183:134–42. Prieiga per internetą: <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2013.09.013>
 45. Hwang, J., B., Mahadik, M., A., Anushkaran, P., Choi, S., H., Chae, W., S., Lee, H., H., et al. (2022). [žiūrēta 2022-10-07]. Detonated growth and functionalization of iron (III) oxyhydroxide nanorod array templates via microwave-assisted synthesis for photoelectrochemical water splitting. *Applied Surface Science*, 596(January):153609. Prieiga per internetą: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.153609>
 46. Jiménez, A., Rives, V., Vicente, M., A. (2022). [žiūrēta 2022-10-07]. Thermal study of the hydrocalumite–katoite–calcite system. *Thermochimica Acta*, 713(April):179242. Prieiga per internetą: <https://doi.org/10.1016/j.tca.2022.179242>
 47. Jiménez, A., Misol, A., Morato, Á., Rives, V., Vicente, M., A., Gil, A. (2021). [žiūrēta 2022-10-07]. Optimization of hydrocalumite preparation under microwave irradiation for recovering aluminium from a saline slag. *Applied Clay Science*, 212. Prieiga per internetą: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2021.106217>
 48. Jeong, Y., J., Balamurugan, C., Lee, D., W. (2016). [žiūrēta 2022-10-07]. Enhanced CO₂ gas-sensing performance of ZnO nanopowder by la loaded during simple hydrothermal method. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 229:288–96. Prieiga per internetą: <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2015.11.093>
 49. Khan, K., Li, J., Zou, W., Xu, W., Yang, Y., Song, W. (2016). [žiūrēta 2022-10-14]. Low temperature synthesis of nano porous $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ powder by hydrothermal method. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater Sci Ed*, 31(6):1201–5. Prieiga per internetą: https://www.researchgate.net/publication/304379542_Low_temperature_synthesis_of_nano_porous_12CaO7Al2O3_powder_by_hydrothermal_method
 50. Eisinas, A., Dambrauskas, T., Baltakys, K., Ruginyte, K. (2019). [žiūrēta 2022-10-14]. The peculiarities of mayenite formation from synthetic katoite and calcium monocarboaluminate samples in temperature range 25–1150 °C. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 138(3):2275–82. Prieiga per internetą: <https://doi.org/10.1007/s10973-019-08482-4>
 51. Li, C., Hirabayashi, D., Suzuki, K. (2011). [žiūrēta 2022-10-14]. Synthesis of higher surface area mayenite by hydrothermal method. *Materials Research Bulletin*, 46(8):1307–10. Prieiga per internetą: <http://dx.doi.org/10.1016/j.materresbull.2011.03.023>
 52. Baltakys, K., Eisinas, A., Vasiliauskiene, K., Palou, M., T., Dambrauskas, T. (2022). [žiūrēta 2022-10-14]. The effect of calcined mayenite on the hydration of ordinary Portland cement. *Ceramics International*. Prieiga per internetą: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.06.151>
 53. Geiger, C., A., Rossman, G., R. (2020). [žiūrēta 2022-10-14]. Micro- And nano-size hydrogarnet clusters in calcium silicate garnet: Part II. Mineralogical, petrological, and geochemical aspects. *American Mineralogist*, 105(4):468–78. Prieiga per internetą: https://www.researchgate.net/publication/340414920_Micro-and_nano-size_hydrogarnet_clusters_in_calcium_silicate_garnet_Part_II_Mineralogical_petrological_and_geochemical_aspects
 54. Amran, M., Murali, G., Khalid, N., H., A., Fediuk, R., Ozbakkaloglu, T., Lee, Y., H., et al. (2021). [žiūrēta 2022-10-14]. Slag uses in making an ecofriendly and sustainable concrete: A review. *Construction and Building Materials*, 272:121942. Prieiga per internetą: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.121942>
 55. Ma, J., Wang, H., Yu, Z., Shi, H., Wu, Q., Shen, X. (2022). [žiūrēta 2022-10-14]. A systematic review on durability of calcium sulphoaluminate cement-based materials in chloride

- environment. *Journal of Sustainable Cement-Based Materials*, 0(0):1–12. Prieiga per internetą: <https://doi.org/10.1080/21650373.2022.2113569>
56. Jappy, T., G., Glasser, F., P. (1991). [žiūrėta 2022-10-21]. Synthesis and stability of silica-substituted hydrogarnet $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_{3-x}\text{O}_{12-4x}(\text{OH})_{4x}$. *Advances in Cement Research*, 4(13):1–8. Prieiga per internetą: <https://www.icevirtuallibrary.com/doi/10.1680/adcr.1991.4.1.1>
 57. Dilnesa, B., Z., Lothenbach, B., Renaudin, G., Wichser, A., Kulik, D. (2014). [žiūrėta 2022-10-21]. Synthesis and characterization of hydrogarnet $\text{Ca}_3(\text{Al}_x\text{Fe}_{1-x})_2(\text{SiO}_4)_y(\text{OH})_{4(3-y)}$. *Cement and Concrete Research*, 59:96–111. Prieiga per internetą: https://www.researchgate.net/publication/260913291_Synthesis_and_Characterization_of_Hydrogarnet_Ca3AlxFe1-x2SiO4yOH43-y
 58. Solanki, A., Singh, L., P., Karade, S., R., Sharma, U. (2022). [žiūrėta 2022-10-21]. Mineralogy of tricalcium aluminate hydration with silica nanoparticles. *Construction and Building Materials*, 340(October 2021):127707. Prieiga per internetą: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.127707>
 59. Chen, J., Liang, C., Li, B., Wang, E., Li, G., Hou, X. (2018). [žiūrėta 2022-10-21]. The effect of nano- $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ additive on early hydration of calcium aluminate cement. *Construction and Building Materials*, 158:755–60. Prieiga per internetą: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.10.071>
 60. Eisinas, A., Ruginyte, K., Baltakys, K., Demcak, S., Dambrauskas, T., Balintova, M., et al. (2020). [žiūrėta 2022-10-21]. Cu^{2+} ion adsorption by synthetic mayenite and its thermal stability. *Ceramics International*, 46(18):29429–35. Prieiga per internetą: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.05.028>
 61. CLP reglamentas (2022). [žiūrėta 2023-05-10]. Prieiga per internetą: <https://aaa.lrv.lt/lt/veiklos-sritys/chemines-medziagos-ir-misiniai/clp-reglamentas-klasifikavimas-zenklinimas-ir-pakavimas>
 62. CLP reglamente patvirtintos pavojingumo frazės (2020). [žiūrėta 2023-05-10]. Prieiga per internetą: <https://www.aplinkosvadyba.lt/index.php/reach-reglamento-gyvendinimo-pagalba/clp-reglamentas/103-clp-reglamente-patvirtintos-pavojingumo-frazes>
 63. CLP reglamente patvirtintos atsargumo frazės (2020). [žiūrėta 2023-05-10]. Prieiga per internetą: <https://www.aplinkosvadyba.lt/index.php/reach-reglamento-gyvendinimo-pagalba/clp-reglamentas/102-clp-reglamente-patvirtintos-atsargumo-frazes>
 64. CLP reglamente patvirtintos pavojaus piktogramos (2020). [žiūrėta 2023-05-10]. Prieiga per internetą: <https://www.aplinkosvadyba.lt/index.php/reach-reglamento-gyvendinimo-pagalba/clp-reglamentas/101-clp-reglamente-patvirtintos-pavojaus-piktogramos>
 65. „Dėl slėginių indų naudojimo taisyklių DT 12-02 patvirtinimo“ (2002). [žiūrėta 2023-05-10]. Prieiga per internetą: <https://e-seimas.lrs.lt/portal/legalAct/lt/TAD/TAIS.196494>