



**Kauno technologijos universitetas**

Cheminės technologijos fakultetas

**Dolomito ir granito atsijų įtaka kalcio hidrosilikatų  
( $\text{CaO/SiO}_2=1,5$ ) susidarymui**

Baigiamasis magistro projektas

---

**Greta Kazlauskaitė**

Projekto autorė

**Doc. dr. Tadas Dambrauskas**

Vadovas

---

**Kaunas, 2023**



**Kauno technologijos universitetas**

Cheminės technologijos fakultetas

**Dolomito ir granito atsijų įtaka kalcio hidrosilikatų  
( $\text{CaO}/\text{SiO}_2=1,5$ ) susidarymui**

Baigiamasis magistro projektas

Chemijos inžinerija (6211EX020)

---

**Greta Kazlauskaitė**

Projekto autorė

**Doc. Dr. Tadas Dambrauskas**

Vadovas

**Doc. Dr. Anatolijus Eisinis**

Recenzentas

---

**Kaunas, 2023**



**Kauno technologijos universitetas**

Cheminės technologijos fakultetas

Greta Kazlauskaitė

## **Dolomito ir granito atsijų įtaka kalcio hidrosilikatų (CaO/SiO<sub>2</sub>=1,5) susidarymui**

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.

Greta Kazlauskaitė

*Patvirtinta elektroniniu būdu*



## Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Tvirtinu:  
Cheminės technologijos fakulteto dekanas  
prof. K. Baltakys

Suderinta:  
Silikatų technologijos katedra  
Prof. Raimundas Šiaučiūnas

Dekano potvarkis Nr. V25-02-11  
2023 m. gegužės mėn. 15 d.

2023 m. vasario mėn. 24 d.

### Baigiamojo magistro projekto užduotis

Projekto tema

Funkcinių hidrosilikatų sintezė

Darbo tikslas ir uždaviniai

Darbo tikslas – ištirti pramonių atliekų, dolomito ir granito atsijų, įtaką kalcio hidrosilikatų susidarymui  $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$  sistemoje.

Darbo uždaviniai:

1. ištirti hidroterminės sintezės trukmės ir temperatūros įtaką kalcio hidrosilikatų susidarymui mišiniuose, su  $\text{CaO/SiO}_2=1,5$ ;
2. nustatyti dolomito ir granito atsijų (0–10%) įtaką kalcio hidrosilikatų susidarymui mišiniuose, su  $\text{CaO/SiO}_2=1,5$ ;
3. išnagrinėti sintetinių bandinių įtaką OPC hidratacijos metu išskiriamai šilumai;
4. Pasiūlyti kalcio hidrosilikatų gamybos ir panaudojimo principinę technologinę schemą.

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 Cheminė technologija ir inžinerija ir antrosios pakopos Chemijos inžinerija studijų programų baigiamųjų projektų rengimo ir gynimo metodiniuose reikalavimuose“.

Vadovas

Doc. dr. Tadas Dambrauskas

2023-02-04

(vadovo pareigos, vardas, pavardė, parašas)

(data)

Užduotį gavau: Greta Kazlauskaitė

(studento vardas, pavardė)

2023-02-04

(parašas, data)

Kazlauskaitė, Greta. Dolomito ir granito atsijų įtaka kalcio hidrosilikatų ( $\text{CaO/SiO}_2=1,5$ ) susidarymui. Magistro baigiamasis projektas / vadovas Doc. dr. Tadas Dambrauskas; Kauno technologijos universitetas, Cheminės technologijos fakultetas.

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

Reikšminiai žodžiai: kalcio hidrosilikatai, hidroterminė sintezė, autoklavas.

Kaunas, 2023. 59 p.

### **Santrauka**

Baigiamojo magistro projekto tikslas – nustatyti pramoninių atliekų įtaką kalcio hidrosilikatų kristalizacijai hidroterminės sintezės sąlygomis.

Siekiant ištirti sintezės temperatūros bei trukmės įtaką kalcio hidrosilikatų susidarymui, buvo vykdytos hidroterminės sintezės 175 °C, 200 °C ir 225 °C temperatūroje, kai izoterminio išlaikymo trukmė – nuo 16 h iki 72 h. Paruošti 5 mišiniai, kurių sudėtinės dalys buvo kalcio karbonatas, kvarcinis smėlis bei pramoninės atliekos – granito ir dolomito atsijos. Norint nustatyti dolomito bei granito atsijų bei jų kiekio įtaką kalcio hidrosilikatų sintezei, antrame ir ketvirtame mišinyje atitinkamai 5 % ir 10 % kalcio karbonato buvo pakeista dolomito atsijomis, o trečiame ir penktame mišinyje – 5 % ir 10 % kvarco pakeista granito atsijomis. Sintezės vykdytos suspensijos nemaišant, kai sočiųjų vandens garų temperatūra 175 °C, 200 °C ir 225 °C, o izoterminio išlaikymo trukmė iki 72 h. Gauti rezultatai analizuoti instrumentinės analizės metodais, skirtais miltelinio tipo medžiagų identifikavimui ir savybių tyrimams (RSFA, RSDA, VTA, DSK, FTIR).

Nustatinėjant sintetinių gaminių kiekio įtaką OPC hidratacijos metu išsiskiriančiai šilumai, 5 %, 10 % ir 15 % portlandcemenčio buvo pakeista sintetiniu gaminiu (175 °C, 16 h, 5% granito arba dolomito atsijų). Siekiant ištirti degto (600 °C, 800 °C, 1000 °C) priedo įtaką OPC hidratacijos metu išsiskiriančiai šilumai, 10 % OPC pakeista degtais sintetiniais priedais. Mišiniai tirti mikrokalorimetrinės analizės metodu.

Kazlauskaitė, Greta. Influence of Dolomite and Granite Wastes on the Formation of Calcium Silicate Hydrates ( $\text{CaO}/\text{SiO}_2=1.5$ ). Master's Final Degree Project / supervisor Doc. dr. Tadas Dambrauskas; Faculty of Chemical Technology, Kaunas University of Technology.

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

Keywords: Calcium hydrosilicates, hydrothermal synthesis, autoclave.

Kaunas, 2023. 59 pages.

### **Summary**

The aim of the final master's project is to determine the influence of industrial waste on the crystallization of calcium hydro silicates under hydrothermal synthesis conditions.

To investigate the effect of synthesis temperature and duration on the formation of calcium hydro silicates, hydrothermal syntheses were conducted at temperatures of 175 °C, 200 °C, and 225 °C, with isothermal holding times ranging from 16 hours to 72 hours. Five mixtures were prepared, consisting of calcium carbonate, quartz sand, and industrial waste (granite and dolomite sieves). In order to determine the influence of dolomite and granite sieves and their quantity on the synthesis of calcium hydro silicates, in the second and fourth mixtures, 5% and 10% of calcium carbonate were respectively replaced with dolomite sieves, while in the third and fifth mixtures, 5% and 10% of quartz were replaced with granite sieves. The synthesis suspensions were carried out without stirring, with saturated water vapor temperatures of 175 °C, 200 °C, and 225 °C, and isothermal holding times of up to 72 hours. The obtained results were analyzed using instrumental analysis methods for the identification and characterization of powdered materials (RSFA, RSDA, VTA, DSK, FTIR).

To determine the influence of the quantity of synthetic products on the heat released during OPC hydration, 5%, 10%, and 15% of portland cement were replaced with synthetic products (175 °C, 16 h, 5% granite or dolomite sieves). To investigate the effect of burned additives (600 °C, 800 °C, 1000 °C) on the heat released during OPC hydration, 10% of OPC was replaced with burned synthetic additives. The mixtures were analyzed using a microcalorimetric analysis method.

## Turinys

<b>Lentelių sąrašas .....</b>	<b>8</b>
<b>Paveikslų sąrašas .....</b>	<b>9</b>
<b>Santrumpų ir terminų sąrašas .....</b>	<b>11</b>
<b>Įvadas.....</b>	<b>12</b>
<b>1. Literatūros apžvalga .....</b>	<b>13</b>
1.1. Rišamųjų medžiagų gamybos problematika.....	13
1.2. Cemento gamybos metu kylančių problemų sprendimo būdai .....	14
1.2.1. Alternatyvus kuras ir žaliavos .....	14
1.2.2. Alternatyvūs cemento klinkerio pakaitai.....	15
1.2.3. Alternatyvios rišamosios medžiagos .....	17
1.3. Kalcio hidrosilikatai .....	19
1.3.1. Kalcio hidrosilikatų klasifikacija.....	19
1.3.2. Kalcio hidrosilikatų sintezė .....	21
<b>2. Tiriamoji dalis.....</b>	<b>23</b>
2.1. Naudotos medžiagos.....	23
2.2. Tyrimų metodika .....	25
2.3. Kalcio hidrosilikatų susidarymas $1,5\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ mišiniuose $175\text{--}225\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūros aplinkoje .....	27
2.4. Dolomito atsijų įtaka kalcio hidrosilikatų susidarymui $1,5\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ mišiniuose $175\text{--}225\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūros aplinkoje .....	31
2.5. Granito atsijų įtaka kalcio hidrosilikatų susidarymui $1,5\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ mišiniuose $175\text{--}225\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūros aplinkoje .....	35
2.6. Sintetinių gaminių su dolomito atsijomis priedo įtaka OPC hidratacijai .....	40
2.7. Sintetinių gaminių su granito atsijomis priedo įtaka OPC hidratacijai .....	44
<b>3. Kalcio hidrosilikatų gamybos technologinės rekomendacijos.....</b>	<b>49</b>
<b>4. Darbuotojų sauga ir sveikata .....</b>	<b>52</b>
<b>Išvados .....</b>	<b>55</b>
<b>Literatūros sąrašas .....</b>	<b>56</b>

## Lentelių sąrašas

<b>1.1 lentelė.</b> Savitasis elektros energijos suvartojimas sausame ir šlapiame gamybos būduose .....	14
<b>1.2 lentelė.</b> Naudojamų arba PCM laikomų medžiagų apžvalga .....	16
<b>1.3 lentelė.</b> Alternatyvios rišamosios medžiagos .....	17
<b>1.4 lentelė.</b> Pagrindinės kalcio hidrosilikatų grupės .....	20
<b>2.1 lentelė.</b> Laisvo CaO kiekio nustatymo tyrimo rezultatai.....	23
<b>2.2 lentelė.</b> Dolomito ir granito atsijų kaitmenys.....	25
<b>2.3 lentelė.</b> Pradinių mišinių (20 g) sudėtis.....	25
<b>2.4 lentelė.</b> Priedo, po degimo, masės pokyčiai .....	42
<b>2.5 lentelė.</b> Priedo, po degimo, masės pokyčiai .....	46
<b>3.1 lentelė.</b> Sintetinių gaminių sintezės įkrovos balansas .....	49
<b>4.1 lentelė.</b> Saugos duomenys dirbant su kalcio karbonatu .....	53
<b>4.2 lentelė.</b> Saugos duomenys dirbant su kvarcu .....	53
<b>4.3 lentelė.</b> Saugos duomenys dirbant su acetonu .....	54



## Paveikslų sąrašas

<b>2.1 pav.</b> SiO <sub>2</sub> dalelių pasiskirstymas pagal dydį .....	23
<b>2.2 pav.</b> Granito atsijų rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės kreivė. .....	24
<b>2.3 pav.</b> Dolomito atsijų rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės kreivė. .....	24
<b>2.4 pav.</b> Sintezės produktų RSDA kreivės kai temperatūra 175 °C.....	27
<b>2.5 pav.</b> Sintezės produktų susidariusių pirmajame mišinyje TGA (1) ir DSK (2) kreivės, kai sintezės trukmė 175 °C temperatūroje 72 valandos .....	28
<b>2.6 pav.</b> Sintezės produktų RSDA kreivės, kai temperatūra 200 °C.....	28
<b>2.7 pav.</b> Sintezės produktų TGA (1) ir DSK (2) kreivės, kai sintezės trukmė 200 °C temperatūros aplinkoje 72 valandos .....	29
<b>2.8 pav.</b> Sintezės produktų RSDA kreivės, kai temperatūra 225 °C.....	30
<b>2.9 pav.</b> Sintezės produktų TGA (1) ir DSK (2) kreivės, kai sintezės trukmė 225 °C temperatūros aplinkoje 72 valandos .....	30
<b>2.10 pav.</b> Sintezės produktų RSDA kreivės, kai aplinkos temperatūra 175 °C .....	31
<b>2.11 pav.</b> Sintezės produktų TGA (1) ir DSK (2) kreivės, kai sintezės trukmė 175 °C temperatūros aplinkoje 72 valandos .....	32
<b>2.12 pav.</b> Sintezės produktų RSDA kreivės, kai aplinkos temperatūra 200 °C .....	32
<b>2.13 pav.</b> Sintezės produktų RSDA kreivės, kai aplinkos temperatūra 225 °C .....	33
<b>2.14 pav.</b> Sintezės produktų RSDA kreivės, kai aplinkos temperatūra 175 °C .....	34
<b>2.15 pav.</b> Sintezės produktų RSDA kreivės, kai aplinkos temperatūra 200 °C .....	34
<b>2.16 pav.</b> Sintezės produktų RSDA kreivės, kai aplinkos temperatūra 225 °C .....	35
<b>2.17 pav.</b> Sintezės produktų RSDA kreivės, kai aplinkos temperatūra 175 °C .....	36
<b>2.18 pav.</b> Sintezės produktų RSDA kreivės, kai aplinkos temperatūra 200 °C .....	36
<b>2.19 pav.</b> Sintezės produktų TGA (1) ir DSK (2) kreivės, kai sintezės trukmė 200 °C temperatūros aplinkoje 16 h (a) ir 72 h (b).....	37
<b>2.20 pav.</b> Sintezės produktų RSDA kreivės, kai aplinkos temperatūra 225 °C .....	37
<b>2.21 pav.</b> Sintezės produktų RSDA kreivės, kai aplinkos temperatūra 175 °C .....	38
<b>2.22 pav.</b> Sintezės produktų RSDA kreivės, kai aplinkos temperatūra 200 °C .....	39
<b>2.23 pav.</b> Sintezės produktų TGA (1) ir DSK (2) kreivės, kai sintezės trukmė 200 °C temperatūros aplinkoje 16 h (a) ir 72 h (b).....	39
<b>2.24 pav.</b> Sintezės produktų RSDA kreivės, kai aplinkos temperatūra 225 °C.....	40
<b>2.25 pav.</b> Šilumos srauto (A) ir šilumos (B) kiekiai grynoje OPC sistemoje .....	41
<b>2.26 pav.</b> OPC hidratacijos šilumos srauto vertės, esant skirtingam priedo kiekiui .....	41
<b>2.27 pav.</b> Išsiskyrusios šilumos kiekis, esant skirtingam priedo kiekiui.....	42
<b>2.28 pav.</b> Degtų sintezės produktų (175 °C; 16 h; 5 % dolomito atsijų) RSDA kreivės .....	43
<b>2.29 pav.</b> OPC hidratacijos šilumos srauto vertės, esant skirtingoms priedo terminio apdorojimo temperatūroms .....	43
<b>2.30 pav.</b> Išsiskyrusios šilumos kiekis, esant skirtingom terminio apdorojimo temperatūroms.....	44
<b>2.31 pav.</b> OPC hidratacijos šilumos srauto vertės, esant skirtingam priedo kiekiui .....	45
<b>2.32 pav.</b> Išsiskyrusios šilumos kiekis, esant skirtingam priedo kiekiui.....	45
<b>2.33 pav.</b> Degtų sintezės produktų (175 °C; 16 h; 5 % granito atsijų) RSDA kreivės .....	46
<b>2.34 pav.</b> OPC hidratacijos šilumos srauto vertės, esant skirtingoms priedo terminio apdorojimo temperatūroms .....	47

<b>2.35 pav.</b> Išsiskyrusios šilumos kiekis, esant skirtingom terminio apdorojimo temperatūroms .....	47
<b>3.1 pav.</b> Hidroterminės sintezės režimas .....	49
<b>3.2 pav.</b> Kalcio hidrosilikatų mišinių gamybos technologinė schema .....	51
<b>4.1 pav.</b> Darbo saugos ženklavimas .....	52

## Santrumpų ir terminų sąrašas

### Santrumpos:

PCM – papildomos cementinės medžiagos

OPC – portlandcementas

CSA – kalcio sulfoaluminatinis cementas

KHS – kalcio hidrosilikatai

C/S – kalcio oksido ir silicio oksido santykis

VTA – Vienalaikė terminė analizė

DSK – Diferencinė skenuojamoji kalorimetrija

TGA – Termogravimetrinė analizė

RSDA – rentgeno spinduliuotės difrakcinė analizė

## Įvadas

Betono pramonei tenka tenkinti vis didesnius poreikius, dėl gyvenamųjų plotų bei gyventojų skaičiaus plėtros. Betono gamyba yra susijusi ne tik su ribotų gamtos išteklių naudojimu, bet ir didžiule CO<sub>2</sub> emisija bei energijos suvartojimu. Pasaulinė cemento pramonė susiduria su iššūkiais skatinti draugiškai aplinkai išamųjų medžiagų gamybą – anglies dioksido intensyvumo mažinimas, atsižvelgiant į gamybos procesus, kuro naudojimą ir produkto galutinį naudojimą. Kasmet atliekama vis daugiau tyrimų, kurių tikslas sumažinti cemento gamybos metu išmetamo į aplinką CO<sub>2</sub> bei reikalingos elektros energijos kiekius. Svarstomi tokie sprendimai kaip alternatyvus kuras ir žaliavos, cemento klinkerio pakaitai bei alternatyvios išamosios medžiagos (geopolimerai, belitu praturtintas portlandcementis, CSA, „Celitement“ hidraulinio kalcio hirosilikato pagrindo cementas ir t.t.).

Kalcio hidrosilikatai (KHS) – tai silicio rūgšties druskos – daugelio mokslinių darbų objektas, dėl savo galimybių panaudojant kaip vienus pagrindinių išamųjų ir statybinių medžiagų komponentų. Kalcio hidrosilikatus galima suskirstyti pagal kalcio oksido ir kvarco santykį. Yra žinoma daugiau nei keturiasdešimt kristalinių KHS, kurių C/S santykis kinta nuo 0,44 iki 3,00. Kalcio hidrosilikatai gali būti susintetinti iš daugelio medžiagų, savo sudėtyje turinčių CaO ir SiO<sub>2</sub>. Galutiniai sintezės produktai susidarantys po CaO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O sistemos apdorojimo yra nulemiami svarbiausio faktoriaus – pradinio mišinio sudėties, tiksliau, molinio CaO ir SiO<sub>2</sub> santykio. Hidroterminė sintezė yra vienas iš dažniausiai naudojamų kalcio hidrosilikatų gavimo būdų.

**Darbo tikslas** – iširti pramonių atliekų, dolomito ir granito atsijų, įtaką kalcio hidrosilikatų susidarymui CaO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O sistemoje.

Darbo tikslui pasiekti, reikia išspręsti šiuos **uždavinius**:

- 1 iširti hidroterminės sintezės trukmės ir temperatūros įtaką kalcio hidrosilikatų susidarymui mišiniuose, su CaO/SiO<sub>2</sub>=1,5;
- 2 nustatyti dolomito ir granito atsijų (0–10%) įtaką kalcio hidrosilikatų susidarymui mišiniuose, su CaO/SiO<sub>2</sub>=1,5;
- 3 išnagrinėti sintetinių bandinių įtaką OPC hidratacijai;
- 4 pasiūlyti kalcio hidrosilikatų gamybos ir panaudojimo principinę technologinę schemą.

## 1. Literatūros apžvalga

### 1.1. Rišamųjų medžiagų gamybos problematika

Siekiant užtikrinti didėjančius žmonijos poreikius ir pramonės plėtrą, kiekvienais metais suvartojami vis didesni medžiagų kiekiai statybų sektoriuje. Betonai yra populiariausia statybinė medžiaga visame pasaulyje, o jo gamybai 2020 m. buvo sunaudota 4,2 milijardų tonų cemento. Matomas vis didesnis medžiagų poreikis, nes 2021 m. pagaminto cemento kiekis siekė jau 4,4 milijardų tonų, tai rodo 4,5 % didesnę suvartojimą [1]. Prognozuojama, kad iki 2030 m. pagaminamo cemento kiekis augs iki 4,83 mlrd. tonų per metus [9].

Remiantis mokslinės literatūros duomenimis vienam užmiesčio gyventojui vidutiniškai sunaudojama 0,3 tonos statybinių medžiagų, o tuo tarpu vienam miesto gyventojui – 0,9 tonos. Šie skaičiai pagrįsti informacija apie statybinių medžiagų, naudojamų geležinkelių statybai ir pasaulinės geležinkelių sistemos plėtrai, kiekį, plytų ir akmenų naudojimą Vienos mieste ir kitais atsitiktiniais įrodymais [5]. Paminėtina, kad betono gamybos metu sunaudojami didžiuliai kiekiai kitų medžiagų: apie 10 milijardų tonų užpildų ir 16,6 km<sup>3</sup> vandens [2].

Betono gamyba yra susijusi ne tik su ribotų gamtos išteklių naudojimu, bet ir didžiule CO<sub>2</sub> emisija bei energijos suvartojimu. Maždaug trečdalis pasaulinio į atmosferą išmetamo anglies dioksido kiekio yra susijęs su energijos naudojimu įvairiuose pramonės sektoriuose. Šiuo metu turimais duomenimis pramonė išmetė apie 2370 milijardų tonų CO<sub>2</sub> – kas sudaro apie 43 % viso pasaulio išmetamo anglies dvideginio kiekio. Cemento krosnyje CO<sub>2</sub> išsiskiria deginant kalkakmenį (~50 %) ir deginant kurą aukštai klinkerio degimo temperatūrai palaikyti (1450 °C) (~50 %), o cemento industrija sudaro apie 7 % viso pasaulio CO<sub>2</sub> emisijos [4]. Skaičiuojama, kad gaminant 1 toną portlandcemenčio į atmosferą išskiriama apie 0,9-1 t CO<sub>2</sub> priklausomai nuo naudojamos kuro rūšies. Vėliausias duomenimis buvo nustatyta, kad 0,65–0,92 t CO<sub>2</sub> susidaro vienai tonai cemento, pagaminto gamykloje su modernia technologija ir įranga [6]. Atliktame tyrime teigiama, kad vienai tonai cemento vidutiniškai išmetama 0,79 tonos CO<sub>2</sub> [8]. Verta paminėti, kad 1990 m. cemento gamybos metu išskiriamų CO<sub>2</sub> dujų kiekis siekė 576 mln. t, 2010 m. – šis skaičius pakilo iki 1,88 mlrd. t, todėl prognozuojama, kad toliau didėjant cemento produkcijos paklausai 2050 m. pastarųjų dujų kiekis sieks 3,7–4,4 mlrd. tonų per metus [10].

Be didžiulių CO<sub>2</sub> išmetamų kiekių, betono gamybai sunaudojama apie 4,7–6,3 GJ/t energijos (bendras energijos suvartojimas sudaro apie 3 % viso pasaulyje pagaminamo energijos kiekio) [6]. 1.1 lentelėje nurodytas specifinis elektros ir šiluminės energijos suvartojimas šlapio ir sauso portlandcemenčio gamybos proceso metu. Nustatyta, kad sausas gamybos procesas yra efektyvesnis, palyginti su šlapiuoju. Pramonės visame pasaulyje pereina prie sauso gamybos proceso, nes sunaudoja mažiau energijos nei naudojamos šlapią procesą. Sausas procesas sunaudoja apie 13 % mažiau energijos (elektros) nei drėgnas gamybos būdas [7].

Tarptautinė energetikos agentūra (IEA) nustatė CO<sub>2</sub> emisijos rodiklius 2030 m. ir 2050 m., kurie žinomi kaip „mėlynasis žemėlapis“. Pagal šį planą, kasmetinė pasaulinė antropogeninė CO<sub>2</sub> emisija 2050 m. turėtų būti sumažinta iki 14 milijardų tonų (Gt), 52 % mažesnė reikšmė nei 2007 m. rodiklius [3].

### 1.1 lentelė. Savitasis elektros energijos suvartojimas sausame ir šlapiame gamybos būduose [7]

Proceso sekcijos	Elektros energijos sąnaudos (kWh/t)	
	Sausas	Šlapias
Žaliavų apdorojimas ir smulkinimas	4	3
Trinti	44	10
Ventiliatoriai ir aušintuvai	23	25
Dulkių surinkėjas	6	8
Cemento frezavimas	45	45
Transportas	8	58
Bendra reikalinga elektros energija (kWh/t)	130	149
Krosnyse deginamas kuras (l/t)	112,5	156

### 1.2. Cemento gamybos metu kylančių problemų sprendimo būdai

Paminėtina, kad plečiantis cemento gamybai ir augant žmonijos poreikiams, kartu didėja ir poreikis plėsti aplinkai draugišką gamybą. Pasaulinė cemento pramonė susiduria su iššūkiu ją išlaikyti mažinant anglies dioksido intensyvumą, atsižvelgiant į gamybos procesus, kuro naudojimą ir produkto galutinį naudojimą. Kasmet atliekama vis daugiau tyrimų, kurių tikslas sumažinti cemento gamybos metu išmetamo į aplinką CO<sub>2</sub> bei reikalingos elektros energijos kiekius. Vis auga spaudimas, kuo greičiau imtis veiksmų, kurie pašalintų cemento pramonės iššūkius bei rastų tam reikalingas alternatyvas.

Siekiant sumažinti neigiamą cemento gamybos sukiamų problemų poveikį, dažniausiai remiamasi šiais principais [11]:

- dalintis gera gamybos praktika ir naujausiomis technologijomis globaliai;
- siekti, kad CO<sub>2</sub> mažinimas taptų neatsiejama verslo modelio dalimi;
- skatinti efektyvų medžiagų panaudojimą ir alternatyvių išsamių medžiagų kūrimą;
- raginti pereiti prie mažiau anglies išskiriančių degalų (keičiant degiomis atliekomis ar biokuru);
- išplėsti pažangių technologijų tyrimus.

#### 1.2.1. Alternatyvus kuras ir žaliavos

Įprasta moderni sukamoji cemento krosnis, kurios savitasis šilumos suvartojimas siekia 3,1 GJ/t klinkerio, deginant tradicinį anglies pagrindo kurą, pvz., anglį ar naftą, išmeta apie 0,31 kg CO<sub>2</sub>/kg klinkerio gauti. Paminint vidutinį savitąjį šilumos suvartojimą pasaulyje – 3,8 GJ/t klinkerio, iš kuro išmetamas CO<sub>2</sub> kiekis siekia 0,37 kg/kg klinkerio. Pramonėje naudojamos ir ne tokiu efektyvumu pasižyminčios sukamosios krosnys, kuriuose deginant šlapias žaliavas, sunaudojama net 6 GJ šilumos/t klinkerio gauti, o iš kuro emisija siekia 0,6 kg CO<sub>2</sub>/kg klinkerio [12].

Apibendrinant galima teigti, jog bendras CO<sub>2</sub> išmetamųjų teršalų kiekis iš krosnių, deginančių įprastą kurą ir žaliavas, svyruoja nuo 0,84 iki 1,15 kg/kg klinkerio gauti [12]. Be pastangų gerinti krosnių ir aušintuvų sistemų šiluminį efektyvumą, kurios optimaliomis sąlygomis gali sumažinti šilumos suvartojimą iki 2,9 GJ/t klinkerio, pirmasis CO<sub>2</sub> išmetimo mažinimo būdas yra surasti pakaitalus įprastam anglies pagrindo kurui.

Globaliu mastu yra žengiami pirmieji žingsniai link mažesnės taršos gamybos. Egipte „Cemex“ gamyklos švarios plėtros mechanizmo projektas buvo patvirtintas 2014 m. Jungtinių Tautų bendrojoje klimato kaitos konvencijoje. Projekto tikslas – išmetamųjų teršalų mažinimas iš dalies pakeičiant iškastinį kurą atsinaujinančia biomase. 2015 m. Lengfurte, Vokietijoje, cemento gamykloje net 90 % anglies pagrindo kuro buvo pakeista alternatyvomis [13].

Šiuo metu yra pateikiama daug skirtingų tipų alternatyviųjų kūrų, tačiau populiariausi ir naudojami cemento krosnyse yra alyvos, susmulkintos liekanos, plastiko ar padangų atliekos, nuotekų dumblas.

Paprastai pramoninės ir buitinės atliekos, naudojamos kaip alternatyvus kuras, gali būti suskirstytos į dvi pagrindines grupes [13]:

- skystas alternatyvus kuras (naudota alyva, tirpikliai, gyvuliniai riebalai ir nuotekų dumblas);
- kietas alternatyvus kuras (padangos (smulkintos arba ne), gyvūnų kaulų miltai, džiovintas nuotekų dumblas, medienos laužas ir kitų pramonės šakų atliekos, pvz. plaušiena, popierius, kartonas, plastikai, pakuotės ir tekstilė).

Pagrindiniai parametrai, lemiantys kietųjų atliekų kaip alternatyvaus kuro pasirinkimą, yra didesnė kaitinimo vertė (energijos sąnaudos), pelenų likučių sudėtis ir išsiskiriančių dujų toksiškumas [14]. Verta paminėti, kad daugumą šių atliekų sudaro anglies pagrindu pagamintos organinės medžiagos, kurios reaguodamos arba degdamos su deguonimi išskiria energiją ir anglies dvideginį.

### **1.2.2. Alternatyvūs cemento klinkerio pakaitai**

Cemento gamybos metu kylančių problemų šaltiniai yra ne tik karbonatinių žaliavų naudojimas, bet ir didelis klinkerio ir cemento kiekis, kuris įprastai svyruoja nuo 0,5 iki 0,95 [7]. Todėl dar viena plačiai tyrinėjama CO<sub>2</sub> emisijos bei energijos sąnaudų cemento gamybos metu mažinimo galimybė yra susijusi su alternatyvių klinkerio pakaitalų tyrimu ir naujų aplinkai draugiškų cementų klasių kūrimu.

Siekdami gauti didelį betono atsparumą tempimui ir lankstumą, bei turintį mažą poveikį aplinkai rišamąją medžiagą, mokslininkai eksperimentavo su papildančiomis cementinėmis medžiagomis. Kurtas betonai su mažesniu vandens ir rišiklio santykiu bei įvairiomis medžiagomis, tokiomis kaip įvairiausios natūralios medžiagos, atliekos ir šalutiniai gamybų produktai [15]. Terminas „papildomos cementinės medžiagos“ (PCM) apima visus EN 197 [17] pripažintus „mineralinius priedus“ ir apima visus mineralinius neorganinius priedus, galinčius sudaryti hidraulinį rišiklį, vandens terpėja su tinkamu šarmu ir sulfatų aktyvatoriumi (Ca(OH)<sub>2</sub>, NaOH, KOH, CaSO<sub>4</sub>) [16]. Tipiški cemento pramonėje naudojami PCM yra kalkakmenis ir pramoniniai šalutiniai produktai, tokie kaip lakieji pelenai, susidarantys kaip atliekos iš akmens ir rudųjų anglių bei kai kurių kitų kietojo kuro deginimo sistemų, granuluotas aukštakrosnių šlakas gaunamas plieno pramonėje ir SiO<sub>2</sub> mikrodulkės (mikrosilicis) – silicio ir ferosilicio lydinių gamybos elektrinėse krosnyse atlieka. Taip pat naudojami natūralūs pucolanai ir termiškai aktyvuoti molio mineralai (pvz., metakaolinas), kurie kartu su pramoniniais šalutiniais produktais pasižymi dideliu kvarco arba kvarco ir aliuminio oksido kiekiu [18]. Verta paminėti, kad šių cemento sistemos pakaitalų pasirinkimas, kaip ir alternatyvaus kuro ar žaliavų naudojimo galimybės, skatina efektyvų medžiagų panaudojimą. Šiuo atveju, maišant su klinkeriu yra gaminami standartizuoti ir nestandartizuoti cementai arba gaminant betoną jomis pakeičiama dalis OPC.

Tačiau įprastų šalutinių produktų PCM prieinamumas regionuose skiriasi ir ateityje negalės patenkinti pasaulinių PCM poreikių cemento gamybai. Visų pirma, lakiųjų pelenų kiekis mažėja, nes kai kuriose šalyse aplinkos apsaugos tikslais mažinama anglimi kūrenamų elektrinių veikla. Taigi, didėja poreikis atrasti/kurti naujus PCM, kurie būtų panašūs arba pranašesni už lakiuosius pelenus ir šlakus. Nustatyta, kad kalkakmenis ir molis yra didelį pranašumą turinčios medžiagos, dėl savo paplitimo dideliuose telkiniuose visame pasaulyje [18].

Pagal aktyvumą alternatyvios cementinės medžiagos suskirstytos į 4 grupes [19], [20]:

1. hidrauliškai aktyvūs pakaitalai – kai kurie fluidizuoti pelenai ir pramoniniai šlakai, turintys rišamųjų savybių;
2. latentiniu hidrauliniu poveikiu pasižymintys pakaitalai, paprastai sudaryti iš stiklo ar amorfinių fazių, kuriose yra didelis kiekis  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$  ir  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;
3. natūralios ar dirbtinės kilmės pucolaniniai priedai, pavyzdžiui, lakieji pelenai,  $\text{SiO}_2$  mikrodulkės, diatomitai, degti moliai ir skalūnai, kurie esant aplinkos temperatūrai ir drėgmei reaguoja su kalcio hidroksidu, susidarydami cementuojančiomis savybėmis pasižyminčius kalcio hidrosilikatus ir hidroaluminatus;
4. inertiniai mikroužpildai, galintys keisti cemento reologines savybes ir hidratacijos proceso metu veikti kaip reakcijų centrai (malta klintis, dolomitas).

Galima naudoti daugybę įvairių medžiagų, kurių paskirtis būtų kaip papildančios cementą medžiagos, įskaitant neapdorotus ir degtus natūralius mineralus, biomasės pelenus ir pramoninius šalutinius produktus [21]. Kai kurios iš šių medžiagų yra aprašytos 1.2 lentelėje, skirtos parodyti PCM išteklių įvairovę ir prieinamumą [22].

**1.2 lentelė.** Naudojamų arba PCM laikomų medžiagų apžvalga [22]

Medžiaga	Cheminė sudėtis	Kiekis naudojamas kaip PCM, Mt per metus	Bendrai išgaunamas kiekis, Mt per metus	Komentarai
Aukštakrosnių šlakas	Ca-Si-Al	330	360	Plačiai naudojamas, latentinė hidraulika
Lakieji pelenai	Si-Al	330-400	700-1100	Ribojamas naudojimas dėl anglies kiekio, reaktyvumo
Natūralūs pucolanai	Si-Al	75	Dideli rezervai	Didelė įvairovė ir paplitimas, didelis vandens poreikis
$\text{SiO}_2$ mikrodulkės	Si	0,5-1	1-2,5	Naudojamas aukštos klasės cimente
Kalcinuoti moliai	Si-Al	3	Dideli rezervai	Dažniausiai naudojamas Metakaolinas, didelis vandens poreikis
Kalkakmenis	$\text{CaCO}_3$	300	Dideli rezervai	Dažnai naudojamas kartu su aktyviais aluminatais
Biomasės pelenai	Si	0	14-100	Naudingesnis dirvožemių tręšimui, didelis vandens poreikis

Taigi, naudojant PCM statybų pramonėje, galima sutaupyti energijos kiekį, reikalingos klinkerio gamybos procesui, žymiai sumažinti  $\text{CO}_2$  išmetamųjų teršalų kiekius ir pagaminto betono sudėtis gali būti keičiami, siekiant suteikti geresnes savybes, susijusias su ilgaamžiškumu ir mechaninėmis savybėmis. Verta paminėti, kad dar daugiau energijos galima sutaupyti naudojant pramonines atliekas, tokias kaip dolomito ir granito atsijos, kaip papildomas cementines medžiagas [23].



Cementas, kurio gamyboje naudojami kalkakmenio milteliai, yra plačiai gaminamas ir naudojamas daugelyje šalių, nes dolomitas yra natūraliai prieinamas, pigus ir tai yra pagrindinė žaliava klinkeriui gaminti. Todėl atliekama vis daugiau tyrimų apie dolomito atliekų panaudojimą ir įtaką portlandcemenčio hidratacijai. Tiriamieji darbai yra sutelkti į tris sritis. Pirmoji sritis yra kalkakmenio poveikis cemento savybėms, antroji – kalkakmenio dalyvavimas klinkerio hidratacijos reakcijose, o trečioji – gamybos procesas ir klinkerio bei kalkakmenio šlifavimas [25]. Tyrimų duomenys atskleidė, kad kalkakmenio cementas pasižymi konkurencingomis betono savybėmis ir net pagerina kai kuriuos betono patvarumo aspektus. Dolomito cementas, kurio sudėtyje yra iki 20 % kalkakmenio, pasižymi patenkinamu betono stiprumu ir apdirbimu, tačiau rodo mažesnę atsparumą užšalimui ir atšildymui, palyginti su grynu cementbetoniui. Kalkakmenio priedai sumažina karbonizacijos gylį ir bendrą skiedinio poringumą [24].

### 1.2.3. Alternatyvios rišamosios medžiagos

Naujos gamybos technologijos, alternatyvus kuras ir cemento klinkerio pakaitai turi teigiamą įtaką CO<sub>2</sub> emisijos ir energijos sąnaudų mažinimui, tačiau vis didėjant cemento poreikiui ir gamybos apimtims, to neužtenka. Kita aktyviai tiriama ir plėtojama idėja yra naujų draugiškai aplinkai rišamųjų medžiagų sintezė, pasižyminti mažesniu CaCO<sub>3</sub> kiekiu bei žemesne klinkerio degimo temperatūra. Taip pat vis daugiau dėmesio sulaukia iš nekarbonatinių žaliavų gaminamos, ar CO<sub>2</sub> aplinkoje kietėjančios cemento klasės. 1.3 lentelėje pateikiamos alternatyvių cementų rūšys bei jų suteikiami privalumai.

1.3 lentelė. Alternatyvios rišamosios medžiagos [26]

Pavadinimas	Žaliavos	Proceso temperatūra, °C	CO <sub>2</sub> emisijos sumažinimas
Geopolimerai (hidrauliniai cementai)	Lakieji pelėnai arba metakaolinas, šarmų tirpalai	aplinkos	Iki 70 %
Belitu praturtintas portlandcementis	Belitas, jelimitas, kalcio aliuminatai	1350	Iki 35 %
Kalcio sulfoaluminatinis cementas (CSA)	Kalkamenis, gipsas, smėlis, molis	1200-1300	30-40 %
Magnio oksido rišamoji medžiaga ( <i>Novacem</i> )	Magnio silikatai	200 (180 bar) + 700	>100 %
Magnio oksido rišamoji medžiaga ( <i>TechEco</i> )	Magnio karbonatas	<450	>100 %
Celitement (KIT)	Klintis, smėlis, pelėnai, šlakai	150-200 (hidroterminėmis sąlygomis) + 500-1000	50 %
CO <sub>2</sub> aplinkoje kietėjantis kalcio silikatinis cementas	Klintis, smėlis, molis	1200	70 %

Vadinamieji alternatyvūs cementai, kurie yra mažai teršalų išskiriantys cementai, sulaukė tiek teorinio, tiek praktinio dėmesio ir per pastaruosius dešimtmečius buvo daug tobulinami. Ypač patraukli netradicinio cemento rūšis yra šarminiu būdu aktyvuotas cementas, dar vadinamas **geopolimeru**, kuris gaunamas šarmams veikiant alumosilikatines medžiagas žemoje temperatūroje, tokias kaip šlakas, lakieji pelėnai, metakaolinas ir kt [27].

Geopolimerai priklauso hidraulinių cementų šeimai, kuriai būdingas didelis aliuminio silikatų jungimosi fazės kiekis. Aliumosilikatai nereaguoja su vandeniu arba jų reakcija vyksta per lėtai. Tačiau jie hidrolizuojasi ir kondensuojasi patekę į šarminę terpę, sudarydami 3-D polimerines struktūras, kurios pasižymi didele apkrovos galia. Cementuose šioms reakcijoms vykti leidžia natūralus sistemos šarmingumas ir portlanditas, o kai nėra portlandcemenčio, amorfiniams aliumosilikatams aktyvuoti reikalinga stipri bazė. Šarminiu būdu aktyvuoti cementai konkuruoja su portlandcemenčiu kaina, našumu ir mažesniu CO<sub>2</sub> išmetamu kiekiu. Be to, jie yra patvaresni ir jų gamyba suteikia galimybę perdirbti milijonus tonų pramonės šalutinių produktų ir atliekų. Pagrindinės naudojamos medžiagos geopolimerų sintezei yra aukštakrosnių ar plieno šlakas, metakaolinas, lakieji pelenai, kaolinitiniai moliai. Šiuo metu rinkoje yra įvairių rūšių šarmais aktyvuotų cementų skirtingais pavadinimais, tačiau pagrindinis jų veikimo principas išlieka tas pats. Pagal cementinių komponentų sudėtį šarminiai cementai skirstomi į penkias pagrindines kategorijas [28]:

- šarmais aktyvuojami šlako pagrindo cementai;
- šarmais aktyvuojami pucolaniniai cementai;
- šarmais aktyvuojami kalkių-pucolano/šlako cementai;
- šarmais aktyvuojami kalcio aluminato cementai;
- šarmais aktyvuojami portlandito cementai;

**Belitu praturtinto** portlandcemenčio klinkerio mineralogija yra tokia pati kaip ir OPC. Pagrindinis šiuolaikinio portlandcemenčio ir prieš šimtmetį ar daugiau pagaminto cemento rūšies skirtumas yra alito/belito santykis klinkerio sudėtyje. Belitu praturtintame cemente jo kiekis yra daugiau nei 50 %, o alitas sudaro apie 35 %. Pagrindinis gamybos skirtumas tarp įprasto ir belitu praturtinto cementų yra naudojamų žaliavų proporcijos ruošiant pradinį mišinį. Abejų cementų pagrindinė žaliava yra kalkakmenis, kuris užtikrina reikiamą kalcio kiekį įkrovoje. Tačiau belitu praturtinamiems klinkeriams reikalingas 20–30 % mažesnis kalkakmenio kiekis nei ruošiant OPC, o tai yra pagrindinė priežastis, dėl kurios degimo metu į atmosferą yra išmetama mažiau CO<sub>2</sub> dujų (iki 35 %) [29]. Buvo pastebėta, kad didelis belito kiekis cemente ne tik sumažina šilumos išsiskyrimą, bet ir pasižymi puikiu apdirbamumu, geresnėmis mechaninėmis savybėmis ir ilgaamžiškumu.

Kita rišamoji medžiaga – **kalcio sulfoaluminatinis cementas (CSA)** pasirodė esanti labai mažai anglies dioksido į aplinką išskirianti alternatyva OPC. Kalcio sulfoaluminato (CSA) cementai yra cemento tipai, kuriuose yra daug aliuminio oksido. Norint pagaminti CSA klinkerį, rotacinėje krosnyje sumaišomi boksitai, kalkakmenis ir gipsas. CSA cementai buvo sukurti Kinijoje ir išpopuliarėjo nuo aštuntojo dešimtmečio pabaigos. Pagrindinis CSA cemento ir OPC gamybos skirtumas yra įvairių žaliavų proporcija krosnyje. Abu kaip pagrindinę žaliavą naudoja kalkakmenį, tačiau CSA reikia 20–30 % mažiau kalkakmenio, palyginti su OPC, todėl išmetama mažiau CO<sub>2</sub> [26].

**Magnezinio cemento** pagrindą sudaro magnio oksidas (MgO), kaip pagrindinė reaktyvioji medžiaga. Jau egzistuoja gerai žinomos technologijos, kaip naudoti MgO, kad rišikliai būtų tinkami statyboms. „Sorel“ cementai, kurių pagrindą sudaro miltelių pavidalo magnio oksido mišiniai su koncentruotais magnio chlorido arba sulfato tirpalais, žinomi jau daugiau nei šimtmetį ir kai kuriais atvejais naudojami statyboje, tačiau juos apriboja naudojimas tik sausoje aplinkoje. Magnio fosfato cementai, pagrįsti mišiniais su koncentruotais amonio arba kalio-divandenilio fosfato tirpalais, taip pat daugelį dešimtmečių buvo naudojami specialiose statybos srityse. Jie turi gerą atsparumą vandeniui, greitą stiprumo padidėjimą ir didelę ribą [30].

Iš įvairių magnio oksido pagrindo cementų verta išskirti magnio karbonato cementą. Jo sintezei reikalingos gamybos atliekos, t.y. šlakai, lakieji pelenai ir pns, brucitas ir katalizatorius. Pagrindinė šių aukščiau paminėtų MgO pagrindu pagamintų rišamųjų medžiagų netinkamumo priežastis yra žaliavos trūkumas, nes pagrindinis MgO šaltinis gaunamas magnezito kalcinimo metu ir dižiuliu CO<sub>2</sub> emisijos kiekiu. Tačiau kietėjimo reakcijos metu yra sunaudojamas CO<sub>2</sub>, o tai reiškia, kad tokio tipo cementas gali veikti kaip anglies dvideginio absorbentas. 2008 m. JK įsikūrusi bendrovė „Novacem“, bendradarbiaudama su „Lafrange“, sukūrė pažangų metodą, skirtą gaminti tokius cementus iš magnio silikatinių uolienuų, kurių rezervuarai yra laisvai prieinami ir milžiniški [26].

„*Celitement*“ yra naujo tipo cementas, kurio pagrindą sudaro hidraulinis kalcio hidrosilikatas. Jis gaminamas mechanškai aktyvuojant kalcio hidrosilikatus (KHS) malimo procese. Dėl tipiško klinkerio mineralų trūkumo, šiame cemente kalcio oksido ir kvarco (C/S) santykis gali būti sumažintas nuo daugiau nei 3 (kaip ir įprastame portlandcemente) iki 1, o tai žymiai sumažina išmetamo anglies dvideginio kiekį apdorojimo metu [31].

Siekiant esminių rezultatų CO<sub>2</sub> taršos mažinime, vis didesnę reikšmę įgyja ne vandenyje, kaip OPC ir kiti hidrauliniai cementai, o **CO<sub>2</sub> terpėje kietėjantis kalcio silikatinis cementas**. Pastarasis cementas yra gaminami iš kalcio hidrosilikatų ar kalcio silikatų trijų stadijų būdu: 1) kalcio hidrosilikatų arba kalcio silikatų hidroterminės sintezė; 2) gautų produktų mechanocheminio ir/arba terminio aktyvinimo; 3) gautos rišamosios medžiagos kietinimo vandens arba CO<sub>2</sub> terpėje. Žinoma, kad šių rišamųjų medžiagų stipruminės bei eksploatacinės savybės priklauso nuo hidroterminės sintezės metu gautų produktų mineralinės sudėties [32].

### 1.3. Kalcio hidrosilikatai

#### 1.3.1. Kalcio hidrosilikatų klasifikacija

Kalcio hidrosilikatai (KHS) – tai silicio rūgšties druskos – daugelio mokslinių darbų objektas, dėl savo galimybių panaudojant kaip vienus pagrindinių rišamųjų ir statybinių medžiagų komponentų. Daugelis šių junginių randami gamtoje, kiti susidaro kietėjant cemento akmeniui ar gaunami hidroterminės sintezės metu iš CaO ir SiO<sub>2</sub> komponentus turinčių medžiagų mišinių. Bendra KHS formulė išreiškiama kalcio oksido, kvarco ir vandens moliniu santykiu:  $x \text{ CaO} \cdot y \text{ SiO}_2 \cdot p \text{ H}_2\text{O}$ , čia  $x$ ,  $y$  ir  $p$  – molių kiekis [33].

Kalcio hidrosilikatus galima suskirstyti pagal kalcio oksido ir kvarco santykį. Yra žinoma daugiau nei keturiasdešimt kristalinių KHS, kurių C/S santykis kinta nuo 0,44 iki 3,00. Didžioji dalis šių mineralų randami gamtoje, kartu su vulkaninės prigimties kalcio uolienomis. Hidroterminė CaO ir SiO<sub>2</sub> turinčių mišinių sintezė yra kitas būdas KHS gauti. Šio proceso metu susidarantiems mineralams ir jų savybėms įtaką daro šie veiksniai [33]:

- reakcijų trukmė;
- temperatūra;
- mišinio sudėtis, kuri nusakoma moliniu CaO ir SiO<sub>2</sub> santykiu;
- žaliavų grūdelių dydis bei jų prigimtis;
- naudojami priedai;
- vandens ir kietųjų medžiagų santykis suspensijoje;
- maišymo intensyvumas ir kiti veiksniai.

Gausus KHS asortimentas bei jų kristalų gerdelę galinčių įsitempti pašalinių cheminių elementų kiekis dažnu atveju nesuteikia galimybių nustatyti konkrečių struktūrų ir savybių. Būtent dėl to, ne visų kalcio hidrosilikatų struktūros yra ištirtos ir žinomos. KHS klasifikacija yra nuolat tobulinamas procesas ir šiuo metu dažniausiai naudojama yra H. F. W. Taylor'o (1964) ir R. M. Roy (1962) pasiūlyta KHS klasifikacija, kurią 1996 m. papildė W. Kraus'as ir G. Nolze [34], o 2008-aisiais – I. G. Richardson'as [35]. Kaip ir buvo minėta, ši klasifikacija yra vis dar tobulinama, kadangi didėjant tyrimų skaičiui yra atrandama vis daugiau naujai susintetintų junginių. Remiantis klasifikacija, šiuo metu yra išskiriamos septynios pagrindinės kalcio hidrosilikatų grupės, pateiktos 1.4 lentelėje.

**1.4 lentelė.** Pagrindinės kalcio hidrosilikatų grupės [33]

Grupė	Mineralų pavadinimai ir C/S santykis
Volastonito	Nekoititas (0,5); Okenitas (0,56); Ksonotlitas (1,0); Fogašitas (1,33); Hilebranditas (2,0); Pektolitas (1,0); Volastonitas 1A (1,0)
Tobermorito	1,4 nm tobermoritas (0,83); 1,1 nm tobermoritas (0,75); 1,1 nm tobermoritas (0,66); klinotobermoritas (0,83); 0,93 nm tobermoritas (0,83); Oelitas (1,25); C-S-H (I) (<1,5)
Dženito	Dženitas (1,5); Metadžėnitas (1,5); C-S-H (II) (>1,5)
Girolito	Girolitas (0,66); K-fazė (0,44); Truskotitas (0,58); Reiritas (0,67;0,58); Z-fazė (0,56)
$\gamma$ -Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	$\gamma$ -C <sub>2</sub> S hidratas (2,0); Kilchoanitas (1,5); C <sub>8</sub> S <sub>5</sub> (1,6); Kalcio chondroditas (2,5)
Kiti	Kuspidinas (2,0); Džafeitas (3,0); Suolunitas (1,0); Tileititas (2,5); Poldervartitas (2,0); Rozengagnitas (1,0); Kilaitas (1,6); Afvilitas (1,5); $\alpha$ -C <sub>2</sub> S hidratas (2,0); Delaitas (2,0); Fazė Y (2,0); C <sub>3</sub> S hidratas (3,0)
Kiti hidroterminėmis sąlygomis susidarantys mineralai	Bišulitas (0,67); Skoititas (1,17); Fukalitas (2,0); Katoito hidrogranatas (0,94); Stratlingitas (0,62); Rustamitas (2,0)

Iš **Volastonito grupės** priklausančių mineralų didžiausią praktinę reikšmę turi **ksonotlitas**. Šio mineralo cheminė formulė Ca<sub>6</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>17</sub>(OH)<sub>2</sub>. Naujausi tyrimai parodė, kad šis mineralas turi savybę skatinti autokatalizinį C-S-H gelio susiformavimą. Ksonotlitas plačiausiai naudojamas kaip termoizoliacinė medžiaga arba kaip pluoštinis statybinių medžiagų pluoštas, nes suteikia autoklaviniams dirbiniams stiprumo. Ksonotlito sintezė hidroterminėmis sąlygomis buvo plačiai ištirta įvairiuose temperatūrų ir laiko diapazonuose. Dažniausiai taikomas temperatūros intervalas svyruoja nuo 150 °C iki 250 °C. Žemos temperatūros, 150 °C, sintezės laikas labai ilgas, siekiantis net 133 dienas. Tačiau padidinus hidroterminės sintezės temperatūrą iki 250 °C šis laikas gali būti sumažintas iki kelių valandų [36].

**Tobermoritų grupei** priskiriami mineralai yra kalcio hidrosilikatai, kurie randami gamtoje, susidarantys šarminėje aplinkoje esant hidroterminėms sąlygoms. Dėl savo struktūrinių savybių, tobermoritas pasižymi puikiomis absorbcijos savybėmis [37]. Be absorbcijos, tobermoritai taip pat pasižymi lengvumu, atsparumu ugniai ir dideliu gniuždymo stipriu. Būtent dėl šių savybių tobermoritų panaudojimo sritis tampa plati – jie naudojami kaip užpildai, adsorbentai gumos, pigmentai bei popieriaus ir kitose pramonės šakose. Svarbiausias yra 1,13 nm tobermoritas, kuris randamas akytojo autoklavinio betono fazėje. Šis mineralas sintetinamas hidroterminės sintezės būdu  $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$  sistemoje, tačiau taip pat sėkmingai taikomos ir mikrobangų arba mechanocheminė sintezės [38].

**Dženitas** yra retas, natūraliai susidarantis mineralas, dažniausiai randamas kartu su 1,4 nm tobermoritu. Kaip ir dauguma KHS, jis gali būti sintetinamas hidroterminės sintezės būdu,  $\text{CaO}$  ir  $\text{SiO}_2$  mišinį išlaikant 60-100 °C temperatūroje. Dženitas yra svarbi C-S-H gelio struktūros dalis [38].

Pastaraisiais metais išaugo susidomėjimas kitu kalcio hidrosilikatu – **girolitu**, kurio formulė  $\text{Ca}_8(\text{Si}_4\text{O}_{10})_3(\text{OH})_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Taip yra todėl, kad girolitas, kaip ir tobermoritas arba C-S-H fazė, turi gebėjimą keisti katijonus. Miyake ir kt. [39] nustatė, kad girolitas su įterptu aliuminiu gali būti naudingas atliekų atskyrimui ir šalinimui. Kalcio jonai, esantys girolito tarpsluoksnyje gali būti pakeisti kitais katijonais, tokiais kaip sunkiųjų metalų jonai, pavyzdžiui,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ . Girolitas taip pat gali būti naudojamas kaip katjonų mainų iniciatorius. Viena iš panaudojimo sričių gali būti šarminių metalų hidroksidams ( $\text{Na}^+$  ir  $\text{K}^+$ ) atskirti nuo jų vandeninių tirpalų ar teršalų per  $\text{Ca}^{2+}$  ir  $\text{Na}^+$  arba  $\text{K}^+$  mainų procesą [40].

Mokslinių duomenų apie  **$\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$  grupei** priklausančius mineralus nėra daug ir literatūroje jie minimi retai. Verta paminėti, kad kaip ir dauguma KHS jie yra gaunami hidroterminės sintezės metu.

Kiti kalcio hidrosilikatų mineralai yra mažiau reikšmingi cemento ir rišamųjų medžiagų chemijai, tačiau jų panaudojamas plačiau paplitęs kitose srityse. Pramoniniuose gaminiuose iš šios grupės mineralų susidaro **tik  $\alpha\text{-C}_2\text{S}$  hidratas**, kuris nėra natūraliai gamtoje susidarantis kalcio hidrosilikatas. Jis gaunamas hidroterminės sintezės būdu, 95-250 °C temperatūroje. Be to, šis KHS susidaro hidroterminio apdorojimo metu tankiuose autoklaviniuose ir silikatiniuose dirbiniuose, kai mišinio molinis kalcio oksido ir kvarco santykis yra artimas 2,0.  $\alpha\text{-C}_2\text{S}$  hidratas nepasižymi geromis cementuojančiomis savybėmis, tačiau jis didina gaminių ilgaamžiškumą ir atsparumą šalčiui [33].

### 1.3.2. Kalcio hidrosilikatų sintezė

Kalcio hidrosilikatai gali būti susintetinti iš daugelio medžiagų, savo sudėtyje turinčių  $\text{CaO}$  ir  $\text{SiO}_2$ . Galutiniai sintezės produktai susidarantys po  $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$  sistemos apdorojimo yra nulemiami svarbiausio faktoriaus – pradinio mišinio sudėties, tiksliau, molinio  $\text{CaO}$  ir  $\text{SiO}_2$  santykio. Tačiau susintetintų mineralų ypatybės, tokios kaip jų kristalų dydis ir susidarymo greitis taip pat priklauso nuo žaliavų komponentų mineralinės atmainos, paruošimo, tai yra smulkumo ir grynumo, bei medžiagų aktyvumo. Pagrindiniai pradiniai komponentai naudojami hidroterminėi KHS sintezei yra kalcio oksidas, kalcio hidroksidas, kvarcas, ir dispersinės būsenos kvarco atmainos – gamtoje randami  $\text{SiO}_2$  hidratatai, opalas, trepelis, opoka, diatomitas bei amorfinis kvarcas. Siekiant pagreitinti KHS sintezę yra naudojami aliuminio, kalio, natrio hidroksidų ir aliuminio oksido priedai [33].

**Hidroterminė sintezė** yra vienas iš dažniausiai naudojamų kalcio hidrosilikatų gavimo būdų. Hidroterminės sintezės metodas leidžia vykdyti vienos arba nevienalyčių fazių reakcijoms vandeninėje terpėje, aukštesnėje temperatūroje ir slėgyje, taip kristalizuojant mineralines medžiagas tiesiai iš tirpalo. Sintezė paprastai atliekama esant autogeniniam slėgiui, autoklavuose arba didelio slėgio induose. Hidroterminė sintezė turi daug pranašumų, palyginti su įprastiniais mineralinių medžiagų sintezės metodais. Didžiąją dalį KHS galima susintetinti hidroterminėmis sąlygomis, o prietaisų, energijos ir pirmtakų sąnaudos yra daug mažesnės ir aplinkai mažiau kenksmingos nei daugelis kitų sintezės metodų. Kitas svarbus hidroterminės technikos technologinis pranašumas yra galimybė nepertraukiamai gaminti medžiagas. Šio metodo sintezės metu pirmiausia susidaro junginiai stabilūs žemoje temperatūroje. Toliau kaitinant yra stebimas šių junginių persikristalizavimas į aukštesnėje temperatūroje stabilius junginius [41].

\*\*\*\*\*

Apibendrinant mokslinės literatūros duomenų analizę, galima teigti, kad augantis pasaulio gyventojų skaičius kasmet skatina gyvenamųjų plotų plėtrą, kas ir lemia didesnę portlandcemenčio gamybą ir vartojimą. Betono gamybai 2020 m. buvo sunaudota 4,2 milijardų tonų cemento, o 2021 m. pagaminto cemento kiekis siekė jau 4,4 milijardų tonų, kas rodo 4,5% prieaugį. Betono gamyba susiduria ne tik su ribotais gamtiniais išteklių, bet ir didžiule CO<sub>2</sub> emisija bei energijos suvartojimu. Maždaug trečdalis pasaulinio į atmosferą išmetamo anglies dioksido kiekio yra susijęs su energijos naudojimu įvairiuose pramonės sektoriuose. Cemento krosnyje CO<sub>2</sub> išsiskiria deginant kalkakmenį (~50%) ir deginant kurą aukštai klinkerio degimo temperatūrai palaikyti (1450 °C) (~50%), o cemento gamyba sudaro apie 7% viso pasaulio CO<sub>2</sub> emisijos. Būtent šios priežastys paskatino daugybę tyrimų, siekiant sumažinti išmetamų teršalų kiekį ir žaliavų bei energijos suvartojimą rišamųjų medžiagų gamyboje. Tačiau pripažįstama, kad tik sukūrus ir plačiai pradėjus naudoti alternatyvias rišamąsias medžiagas bus pasiekta esminių pokyčių cemento gamybos sektoriuje.

Pastaraisiais dešimtmečiais mokslininkai skyrė didelį dėmesį šiems cemento pramonės problemų sprendimams: 1) alternatyvus kuras ir žaliavos; 2) alternatyvūs cemento klinkerio pakaitai; 3) alternatyvios rišamosios medžiagos. Pastaroji yra aktyviai tiriama ir vystoma idėja – naujų draugiškai aplinkai rišamųjų medžiagų sintezė, pasižyminti mažesniu CaCO<sub>3</sub> kiekiu bei žemesne klinkerio degimo temperatūra. Taip pat vis daugiau dėmesio sulaukia iš nekarbonatinių žaliavų gaminamos, ar CO<sub>2</sub> aplinkoje kietėjančios cemento klasės. „Celitement“ yra naujo tipo cementas, kurio pagrindą sudaro hidraulinis kalcio hidrosilikatas. Šis cementas yra perspektyvi rišamoji medžiaga, nes gamybos metu ne tik sumažinama CO<sub>2</sub> emisija ir energijos sąnaudos, bet ir galima panaudoti/utilizuoti tokias atliekas kaip granito ir dolomito atsijas. Sintetinant kalcio hidrosilikatus, junginio sudėtis bei aktyvumas priklauso nuo sintezės temperatūros, hidroterminio išlaikymo trukmės ir kt. Todėl yra svarbu nustatyti optimalias hidroterminės sintezės sąlygas. Dėl savo savybių, KHS gali būti naudojami kaip priedai/pakaitai aplinkai draugiškų rišamųjų medžiagų gamyboje.

## 2. Tiriamoji dalis

### 2.1. Naudotos medžiagos

**Kalcio karbonatas**  $\text{CaCO}_3$  (tiekiąs AB „Eksparas“).

Kalcio karbonatas maltas 5 min 900 aps/min greičiu vibraciniame diskiniame „Pulverisette 9“ malūne ir degtas 900 °C temperatūros aplinkoje (kėlimo greitis 450 °C per valandą) 1 valandą. Siekiant nustatyti **laisvą CaO kiekį** buvo atlikti šie veiksmai:

- Analitinėmis svarstyklėmis pasvertas 1 g išdegtas kalcio karbonato, kuris subertas į 250 cm<sup>3</sup> talpos kolbą, užpildytas 125 cm<sup>3</sup> distiliuoto vandens ir įmesta 5 stikliniai karoliukai.
- Suspensijai atvėsus į ją įlašinti 2–3 lašai indikatoriaus fenolftaleino ir, nuolat maišant, suspensija titruota 1 N druskos rūgštimi, kol išnyko indikatoriumi būdinga avietinė spalva.
- Baigus titruoti laisvas CaO kiekis ( $x$ , %) apskaičiuotas pagal formulę:  $x = \frac{N \cdot V \cdot 2,804}{m}$ ; čia  $V$  – titravimui sunaudotas HCl tūris, cm<sup>3</sup>;  $N$  – normalinė HCl koncentracija, molekv/l;  $m$  – CaO masė, g; 2,804 – CaO ekvivalentas, g.

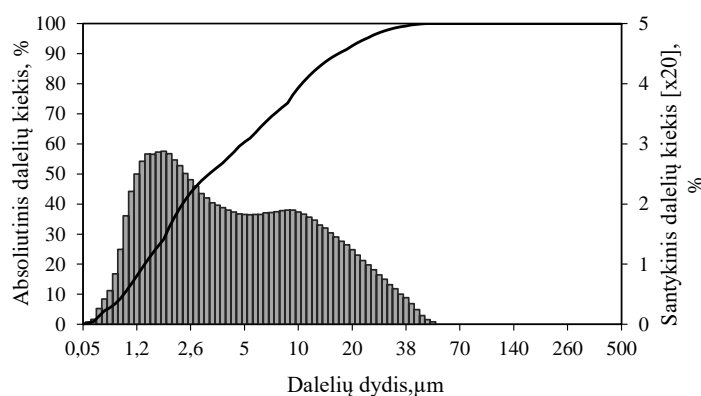
Titravimas kartotas 3 kartus, o gauti rezultatai pateikti 2.1 lentelėje. Nustatyta, kad kalcio oksido aktyvumas 99,83 %.

**2.1 lentelė.** Laisvo CaO kiekio nustatymo tyrimo rezultatai

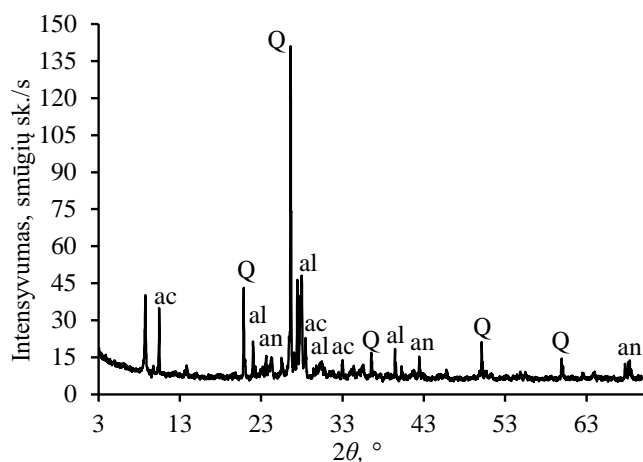
	titravimui sunaudotas 1N HCl kiekis, ml	aktyvaus CaO kiekis, %
1	35,2	99,968
2	35,1	99,684
3	35,2	99,968
vidurkis:	35,15	99,826

**Kvarcinis smėlis** (Anykščiai, Lietuva), kaitmenys 1000 °C temperatūroje 1,6 %. Kvarcinis smėlis buvo maltas 25 min 900 aps./min greičiu naudojant vibracinį diskinią „Pulverisette 9“.

Malto kvarcinio smėlio granulimetrinė sudėtis pateikta 2.1 pav. Nustatyta, kad malto kvarcinio smėlio dalelių dydis svyruoja nuo 0,1 μm iki 59,0 μm. Vyraujančių (>90 %) dalelių skersmuo mažesnis nei 20 μm.



**Granito atsijos** (Tiekėjas UAB „Milsa“, Lietuva). maltos 5 min 900 aps./min greičiu vibraciniu diskiniu malūnu „Pulverisette 9“. Granito atsijų rentgeno spindulių difrakcinės analizės kreivėje identifikuoti šie junginiai: kvarcas ( $\text{SiO}_2$ ), albitas ( $(\text{Na,Ca})\text{Al}(\text{Si,Al})_3\text{O}_8$ ), aktinolitas ( $\text{Ca}_{1.68}\text{Mg}_{4.59}\text{Fe}_{0.48}\text{Na}_{0.1}\text{Al}_{0.23}\text{Si}_{17.92}\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ ), anitas ( $\text{KFe}_2(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ). (2.2 pav.)

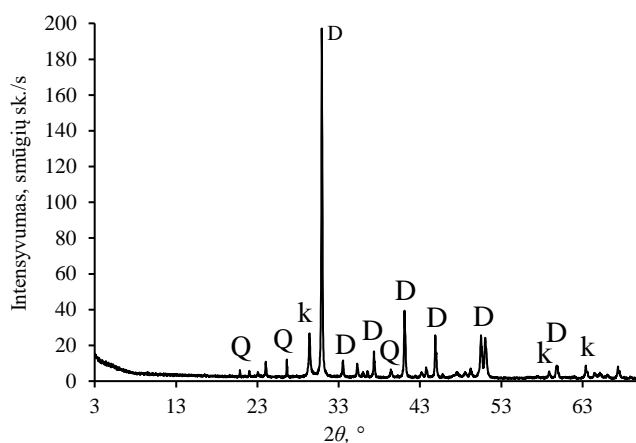


**2.2 pav.** Granito atsijų rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės kreivė.

Čia Q –  $\text{SiO}_2$ , al – albitas, ac – aktinolitas, an – anitas

Rentgeno spinduliuotės fluorescencinės analizės rezultatai parodė, kad granito atsijos sudarytos iš 55,8 %  $\text{SiO}_2$ , 14,7 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 6,84 % CaO, 6,48 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 5,81 % MgO, 3,15 % K ir 2,37 % Na.

**Dolomito atsijos** (Tiekėjas UAB „Milsa“, Lietuva). Dolomito atsijos maltos 5 min 900 aps./min greičiu vibraciniame diskiniame „Pulverisette 9“ malūne. Nustatyta, kad dolomito atsijose vyrauja dolomitas ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ), kvarcas ( $\text{SiO}_2$ ) ir kalcio karbonatas ( $\text{CaCO}_3$ ) (2.3 pav.).



**2.3 pav.** Dolomito atsijų rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės kreivė.

Čia: Q – kvarcas, D – dolomitas, k – kalcio karbonatas.

Cheminės ir terminės analizės duomenys parodė, kad dolomito atsijas sudaro:  $\text{CaCO}_3$  – 61,6 %,  $\text{MgCO}_3$  – 31,2 %,  $\text{SiO}_2$  – 2,85 %,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 0,89 %,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 0,65 %, K – 0,21 %, S – 0,18 %. Siekiant gauti kalcio oksidą dolomito atsijos degtos 900 °C temperatūros aplinkoje 1 h.



## 2.2. Tyrimų metodika

**Kaitmenų nustatymas.** Naudojant analitines svarstyklės buvo pasverta po 1 g granito ir dolomito atsijų. Pasvertas kiekis suberiamas į porcelianines lėkšteles ir kaitinama 1 h 1000 °C temperatūroje (temperatūros kėlimo greitis 500 °C per valandą) 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; m<sub>1</sub> – bandinio masė po kaitinimo, g; K – bandinio kaitmenys.

### 2.2 lentelė. Dolomito ir granito atsijų kaitmenys

Medžiaga	Pradinė bandinio masė m, g	Bandinio masė po kaitinimo m <sub>1</sub> , g	Bandinių kaitmenys K, %
Dolomito atsijos	1,0362	0,5846	43,58
Granito atsijos	1,0758	1,0563	1,81

Apskaičiuoti kaitmenys, pateikti 2.2 lentelėje, buvo įvertinti skaičiuojant pradinių mišinių įkrovą.

**Pradinių mišinių paruošimas** ir hidroterminės sintezės sąlygos. 2.3 lentelėje pateikta mišinių (20 g) naudotų sintezei sudėtis. Pradiniuose mišiniuose molinis kalcio oksido ir kvarco santykis lygus 1,5. Pradinių mišinių sudėtis moliais buvo perskaičiuota į gramus, kiekvienas mišinio komponentas pasvertas ir subertas į sandarius plastmasinius indelius ir buvo įdėti 4 porcelianiniai malimo kūnai (tai daroma dėl medžiagų homogenizavimo kokybės užtikrinimo). Mišiniai homogenizuoti 45 min 45 aps./min greičiu „Turbula Type T2F“ įrenginiu.

### 2.3 lentelė. Pradinių mišinių (20 g) sudėtis

Medžiaga	Mišiniai, g				
	I	II	III	IV	V
CaO	11,62	10,86	11,43	10,12	7,30
SiO <sub>2</sub>	8,38	8,25	7,83	8,11	11,25
Granito atsijos	-	-	0,74	-	1,45
Dolomito atsijos	-	0,90	-	1,77	-

**Hidroterminės sintezės eksperimentai** atlikti sekančiai: analitinėmis svarstyklėmis pasverta po 2 g sausųjų mišinių ir kruopščiai sumaišyta su 20 ml distiliuoto vandens arba 5 % KOH tirpalu 25 ml talpos PTFE indeliuose. Sintezė vykdyta nemaišant suspensijos autoklave „Parr instruments“ (Vokietija), kai sočiųjų vandens garų temperatūra 175 °C, 200 °C ar 225 °C, o izoterminio išlaikymo trukmė – 16 h, 48 h ar 72 h. Sočiųjų vandens garų temperatūra pasiekta per 2 h. Sintezės produktai praplauti etilo alkoholiu, kad mažiau karbonizuotųsi, džiovinti 50 °C temperatūros aplinkoje 24 h ir persijoti per sietą, kurio akučių dydis 80 μm.

Pradinių ir išdegtų medžiagų **dalelių dydis, granulometrija ir savitasis paviršiaus plotas** nustatytas naudojant lazerinį granulometrą „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.

**Rentgeno spinduliuotės fluorescencinė analizė (RSFA).** Bandinių cheminė analizė atlikta rentgeno spinduliuotės fluorescenciniu spektrometru *Bruker X-rayS8 Tiger WD*. Naudotas rodžio (Rh) vamzdelis, antodinė įtampa  $U_a$  iki 60 kV, srovės stipris  $I$  iki 130mA. Presuoti bandiniai buvo matuoti helio atmosferoje. Matavimai atlikti naudojant *SPECTRA PlusQUANT EXPRESS* metodą.

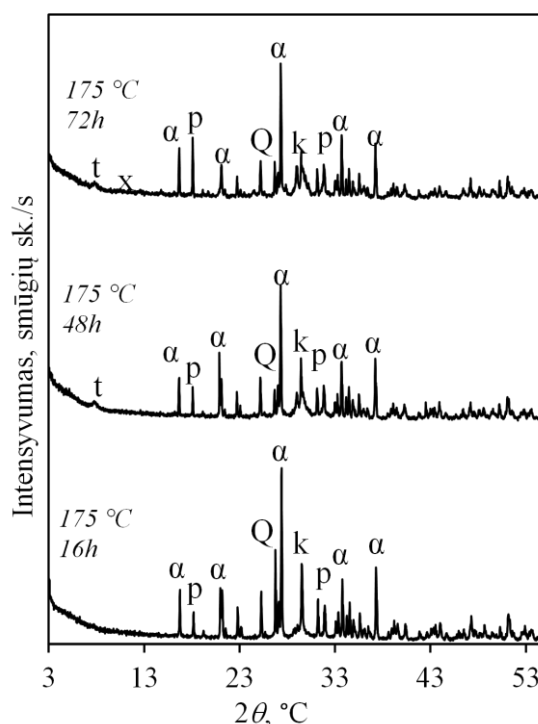
**Rentgeno spinduliuotės difrakcinė analizė (RSDA)** atlikta difraktometru *BRUKER AXS D8 ADVANCE*. Naudota: spinduliuotė –  $\text{CuK}\alpha$ , filtras – Ni, detektoriaus judėjimo žingsnis  $0,02^\circ$ , intensyvumo matavimo trukmė žingsnyje – 0,2 s, antodinė įtampa  $U_a = 40$  kV, srovės stipris  $I = 40$  mA. Rentgeno difrakcinės analizės matavimų tikslumas  $2\theta = 0,01^\circ$ .

**Diferencinė skenuojamoji kalorimetrija (DSK)** atlikta *Netzsch Polyma DSC 420* analizatoriumi. DSK parametrai: temperatūros kėlimo greitis –  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ , temperatūros intervalas –  $15\text{--}600^\circ\text{C}$ , etalonas – tuščias aliuminio Al tiglis, atmosfera krosnyje – azotas  $\text{N}_2$ .

**Vienalaikės terminės analizės (VTA)** tyrimai atlikti *Netzsch STA 409 PC Luxx* (Vokietija) terminiu analizatoriumi. DSK – TGA parametrai: temperatūros didinimo greitis –  $15^\circ\text{C}/\text{min}$ , temperatūros intervalas –  $30\text{--}1000^\circ\text{C}$ , etalonas tuščias Pt/Rh tiglis, inertinė medžiaga –  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , atmosfera krosnyje – oras. Matavimų tikslumas  $\pm 3^\circ\text{C}$ .

### 2.3. Kalcio hidrosilikatų susidarymas 1,5CaO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O mišiniuose 175–225 °C temperatūros aplinkoje

Ištirta, kad CaO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O (C/S=1,5) sistemoje, po 16 hidroterminio išlaikymo valandų 175 °C temperatūroje, susidaro dvibazis kalcio hidrosilikatas – α-C<sub>2</sub>SH (Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O), kuriam būdingi pagrindiniai atstumai tarp atominių plokštumų *d* – 4,218; 3,272; 2,871; 2,814; 2,419 nm (2.4 pav.). Nustatyta, kad šiomis sintezės sąlygomis nesureaguoja pradinės žaliavos, nes identifikuoti difrakciniai maksimumai būdingi kvarcui (*d* – 3,346; 4,250 nm) ir kalcio hidroksidui susidariusiam reaguojant kalcio oksidui ir vandeniui mišinių paruošimo metu (*d* – 4,911; 1,786; 1,480 nm). Nustatyta, kad džiovinimo metu vyksta sintezės produktų karbonizacija, nes sintezės produktuose identifikuotas kalcio karbonatas (*d* – 3,038; 1,604 nm).[50]

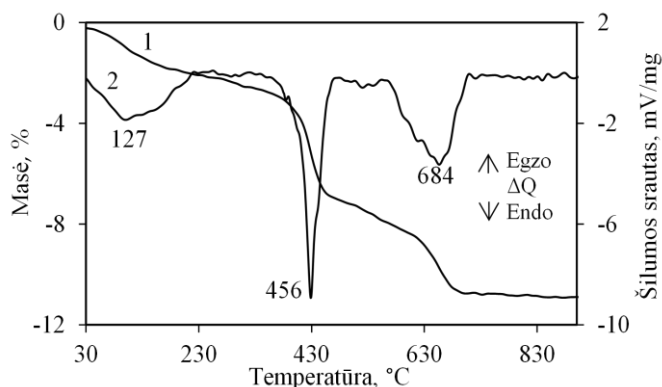


**2.4 pav.** Sintezės produktų RSDA kreivės kai temperatūra 175 °C. Žymenys: α – kalcio silikato hidratas, Q – kvarcas, k – kalcio karbonatas, p – kalcio hidroksidas, t – tobermoritas, x – ksonotlitas.

Hidroterminio išlaikymo trukmės didinimas iki 48 h turi įtakos susidariusių junginių mineralinei sudėčiai (2.4 pav.). Šiomis sintezės sąlygomis stebimi mažesni difrakcinių maksimumų, būdingų nesureagavusioms medžiagoms ir kalcio karbonatui, intensyvumai. Pastebėta, kad pagrindinis sintezės produktas – α-C<sub>2</sub>SH tampa nestabiliu, nes būdingų difrakcinių maksimumų intensyvumai sumažėja ~20 %. Įdomu tai, kad sintezės produktų mišinyje identifikuotas mažesnio bazingumo junginys nei pradinio mišinio molinis santykis (CaO/SiO<sub>2</sub>=1,5): tobermoritas (Ca<sub>4,5</sub>(Si<sub>6</sub>O<sub>16</sub>)(OH)<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O, *d* – 11,340; 3,079 nm).

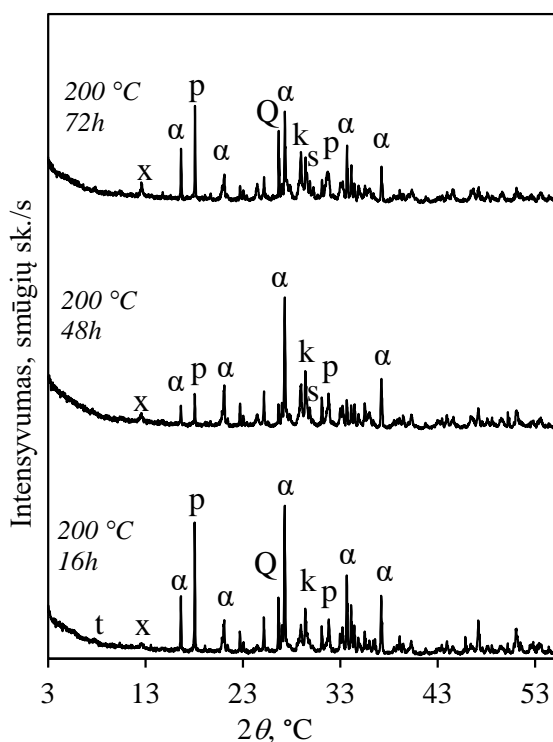
Padidinus hidroterminės sintezės trukmę iki 72 h sumažėja difrakcinių maksimumų būdingų nesureagavusioms medžiagoms ir kalcio karbonatui intensyvumai. Kartu su tobermoritu, susidaro dar vienas mažesnio bazingumo junginys – ksonotlitas (Ca<sub>6</sub>(Si<sub>6</sub>O<sub>17</sub>)(OH)<sub>2</sub>, *d* – 6,980; 3,079 nm).

RSDA duomenis patvirtino ir vienalaikės terminės analizės rezultatai (2.5 pav.). Sintezės produktų gautų po 72 sintezės 175 °C temperatūros aplinkoje valandų, DSK kreivėje stebimi 3 endoterminiai efektai – pirmasis būdingas absorbcinio vandens pašalinimui iš kalcio hidrosilikatų, antrasis – portlandito ir  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH dehidratacijai, o trečiasis būdingas kalcio karbonato skilimui [42]. Trečiojo efekto metu bandinys netenka 2,77 % masės. Remiantis masės nuostoliais apskaičiuota, kad sintezės produktuose yra 6,29 % kalcio karbonato. Tuo tarpu bendras masės pokytis sintezės produktuose – 10,78 %.



**2.5 pav.** Sintezės produktų susidariusių pirmajame mišinyje TGA (1) ir DSK (2) kreivės, kai sintezės trukmė 175 °C temperatūroje 72 valandos

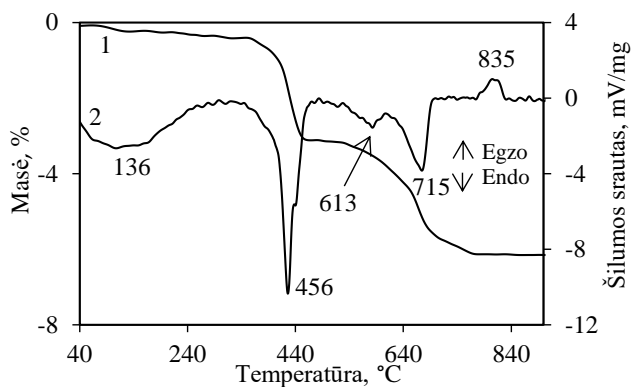
Ištirta, kad hidroterminės sintezės temperatūros kėlimas iki 200 °C mažina dvibazio kalcio hidrosilikato –  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH (Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O) susidarymą. Kaip ir prieš tai buvusio atvejo metu, pastebėta, kad sintezės trukmės didinimas turi neigiamos įtakos  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH susidarymui, nes identifikuojamos smailės yra ~30 % mažiau intensyvios nei 175 °C temperatūroje (2.6 pav.).



**2.6 pav.** Sintezės produktų RSDA kreivės, kai temperatūra 200 °C. Žymenys:  $\alpha$  – kalcio silikato hidratas, Q – kvarcas, k – kalcio karbonatas, p – kalcio hidroksidas, t – tobermoritas, x – ksonotlitas, s – skoititas.

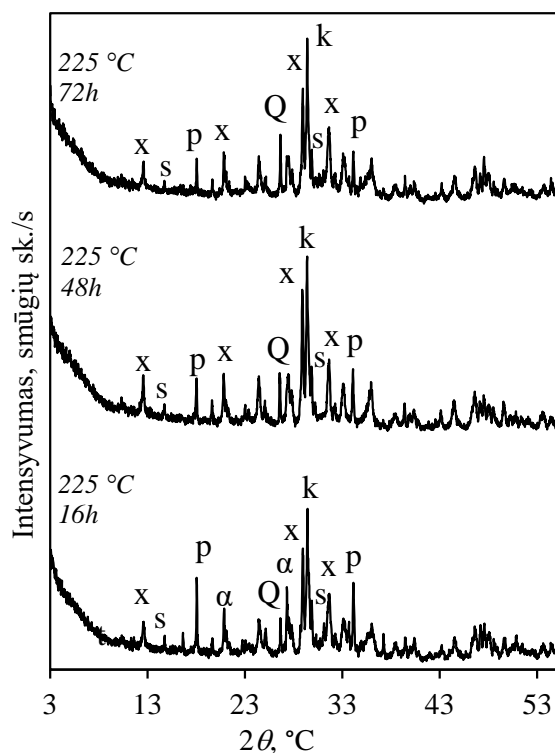
Nustatyta, kad po 16 h ir 72 h sintezės produktuose vis dar matomi kvarco pėdsakai. Visais trimis išlaikymo valandų atvejais matomos smailės būdingos ir kitai nesureagavusiai medžiagai – kalcio hidroksidui – bei džiovavimo metu vykusios karbonizacijos produktui – kalcio karbonatui. Atliekant hidroterminę sintezę 200 °C temperatūros aplinkoje mažesnio bazingumo, nei pradinis mišinio molinis santykis, junginiai – tobermoritas ir ksonotlitas, susidaro jau po 16 hidroterminio išlaikymo valandų. Ilginant išlaikymo trukmę iki 48 h ir 72 h susidaro ir skoititas ( $\text{Ca}_7\text{Si}_6(\text{CO}_3)\text{O}_{18}(\text{H}_2\text{O})_2$ , d – 3,019; 2,990 nm).

Atlikus vienalaikę terminę analizę, sintezės produktams, kurių hidroterminio išlaikymo trukmė buvo 72 h, DSK kreivėje stebimi 4 endoterminiai ir 1 egzoterminis efektai [43] (2.7 pav.). Bendras masės pokytis lygus – 6,2 %. Pirmasis endoterminis efektas būdingas adsorbcinio vandens pasišalinimui iš KHS (sunaudota 134,86 J/g), antrasis – kalcio hidroksido ir  $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$  dehidratacijai (sunaudota 134,39 J/g), o trečiasis ir ketvirtasis – žymi kalcio karbonato skilimą (sunaudota 98,83 J/g). Taip pat stebimas egzoterminis efektas būdingas pusiau kristalinių kalcio hidrosilikatų persikristalizavimui į volastonitą (išskirta 14,15 J/g). Pažymėtina, kad šie junginiai negali būti identifikuoti RSDA kreivėje, nes jiems būdingi difrakciniai maksimumai dengiasi su kitiems junginiams būdingomis smailėmis. Įdomu tai, kad šis virsmas nebuvo identifikuotas sintezės produktų gautų 175 °C aplinkoje VTA kreivėje.



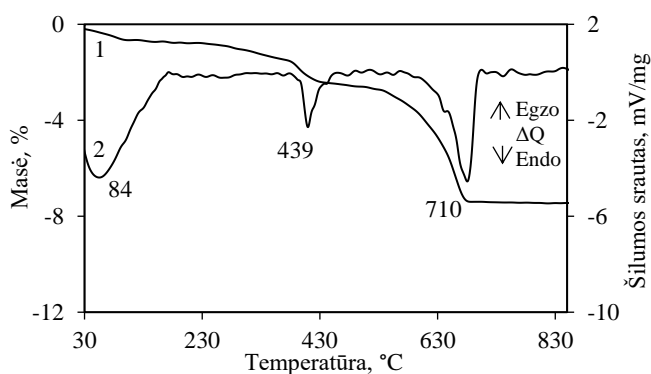
**2.7 pav.** Sinezės produktų TGA (1) ir DSK (2) kreivės, kai sintezės trukmė 200 °C temperatūros aplinkoje 72 valandos

Pakėlus hidroterminės sintezės temperatūrą iki 225 °C nustatyta, kad  $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$  susidaro tik trumpiausios išlaikymo trukmės sintezės metu, t.y. 16 h, ir junginiui būdingi difrakciniai maksimumai mažesnio intensyvumo, nei buvo gauti 175 °C ir 200 °C temperatūros aplinkoje (2.8 pav.). Iširta, kad sintezės temperatūros pakėlimas neturi teigiamos įtakos pradinių medžiagų sureagavimui – vis dar matomi kvarco, kalcio hidroksido pėdsakai. Sinezės 225 °C temperatūros aplinkoje rezultatus patvirtina ir mokslinė literatūra. Remiantis ja, aukštesnėje nei 200 °C temperatūros aplinkoje susidaro mažesnio bazingumo kalcio hidrosilikatai [51]. Šiomis sąlygomis identifikuojami tokie junginiai – ksonotlitas ir skoititas. Verta paminėti, kad mažiausio intensyvumo nesureagavusių pradinių medžiagų intensyvumui buvo identifikuoti 48 valandų sintezėje.



**2.8 pav.** Sintezės produktų RSDA kreivės, kai temperatūra 225 °C. Žymenys:  $\alpha$  –  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH, Q – kvarcas, k – kalcio karbonatas, p – kalcio hidroksidas, x – ksonotlitas, s – skoititas.

Vienalaikės terminės analizės rezultatai patvirtina, kad po 72 hidroterminio išlaikymo valandų nesusidarė  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH, nes nematomas jo persikristalizavimui būdingas egzoterminis efektas (2.9 pav.). Pirmasis endoterminis efektas būdingas adsorbcinio vandens pasišalinimui iš KHS (sunaudota 206,67 J/g), antrasis – kalcio hidroksido (sunaudota 34,89 J/g), o trečiasis – žymi kalcio karbonato skilimą (sunaudota 125,57 J/g). Trečiojo efekto masės pokytis – 4,68 %, kas parodo, kad sintezės produktuose yra 0,19 g kalcio karbonato. Bendras masės pokytis lygus -7,4 %.

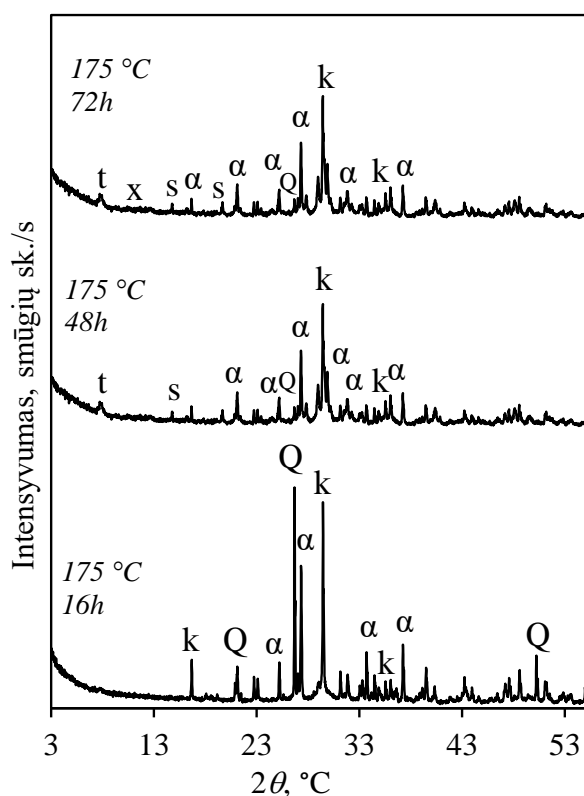


**2.9 pav.** Sintezės produktų TGA (1) ir DSK (2) kreivės, kai sintezės trukmė 225 °C temperatūros aplinkoje 72 valandos

Apibendrinant, galima teigti, kad sintezių rezultatai patvirtino mokslinės literatūros pateikiamus duomenis –  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH susidaro mažesnės temperatūros aplinkoje (175-200 °C), o didesnės temperatūros aplinkoje, t.y. 225 °C, susidaro mažesnio bazingumo kalcio hidroksilatai – ksonotlitas, skoititas ir tobermoritas [51]. Optimaliausias sintezės sąlygos  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH susidarymui, kai hidroterminio išlaikymo trukmė 16 h, o aplinkos temperatūra – 175 °C.

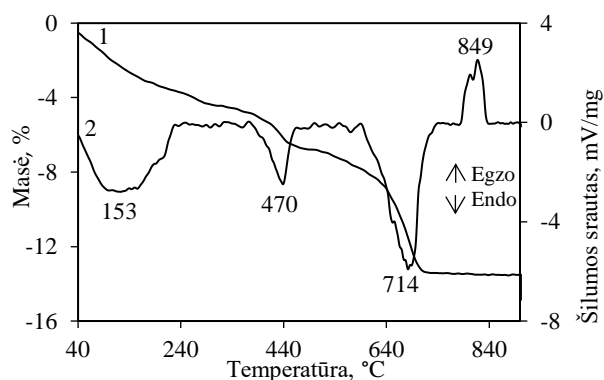
## 2.4. Dolomito atsijų įtaka kalcio hidrosilikatų susidarymui 1,5CaO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O mišiniuose 175–225 °C temperatūros aplinkoje

Ištirta, kad mišinyje su 5 % dolomito atsijų, po 16 hidroterminio išlaikymo valandų 175 °C temperatūroje, susidaro dvibazis kalcio hidrosilikatas –  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH (Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O) (2.10 pav.). Kaip ir grynajame mišinyje, šiomis sintezės sąlygomis lieka nesureagavusių pradinių žaliavų ir džiovinimo metu vyksta sintezės produktų karbonizacija. Verta paminėti, kad po 48 ir 72 valandų sintezės 175 °C temperatūroje būdingų kvarcui smailių intensyvumas sumažėjo 9 kartus lyginant su 16 valandų sintezės rezultatais. Hidroterminio išlaikymo trukmės didinimas turi įtakos –  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH būdingų smailių intensyvumas sumažėjo nuo 1600 iki 1300 smūgių skaičių per sekundę. Antros sintezės (48 valandų) metu susidarė tokie junginiai kaip tobermoritas ir skoititas, o trečios sintezės (72 valandų) metu – ir ksonotlitas.



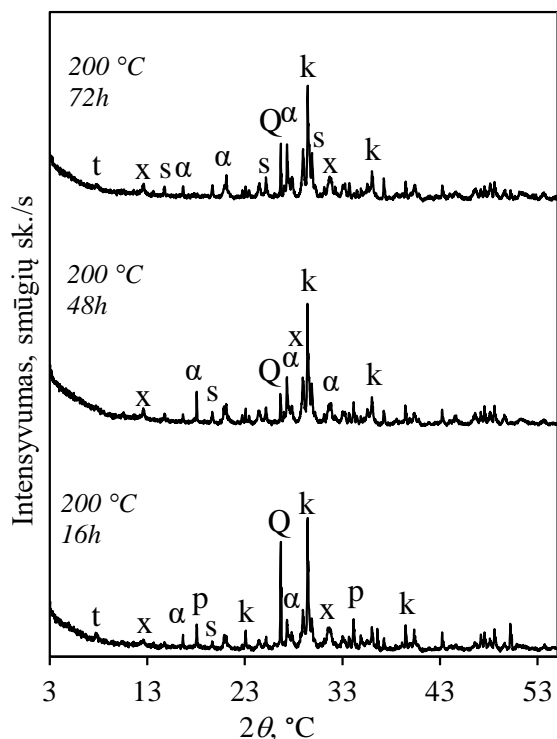
**2.10 pav.** Sintezės produktų RSDA kreivės, kai aplinkos temperatūra 175 °C. Žymenys:  $\alpha$  –  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH, Q – kvarcas, k – kalcio karbonatas, t – tobermoritas, x – ksonotlitas, s – skoititas.

Atlikus vienalaikę terminę analizę (2.11 pav.), sintezės produktams, kurių hidroterminio išlaikymo trukmė buvo 72 h, DSK kreivėje stebimi 3 endoterminiai ir 1 egzoterminis efektai [43]. Bendras masės pokytis – 13,5 %. Pirmasis endoterminis efektas būdingas adsorbcinio vandens pašalinimui iš KHS (sunaudota 222,01 J/g), antrasis – kalcio hidroksido ir  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH dehidratacijai (sunaudota 54,32 J/g), o trečiasis žymi kalcio karbonato skilimą (sunaudota 234,7 J/g). Taip pat stebimas egzoterminis efektas būdingas pusiau kristalinių kalcio hidrosilikatų persikristalizavimui į volastonitą (išskirta 53,72 J/g). Perskaičius kalcio karbonato skilimui būdingo efekto masės nuostolius, kurie sudarė 5,59 %, buvo nustatyta, kad sintezės produktuose yra 0,23 g kalcio karbonato.



**2.11 pav.** Sintezės produktų TGA (1) ir DSK (2) kreivės, kai sintezės trukmė 175 °C temperatūros aplinkoje 72 valandos

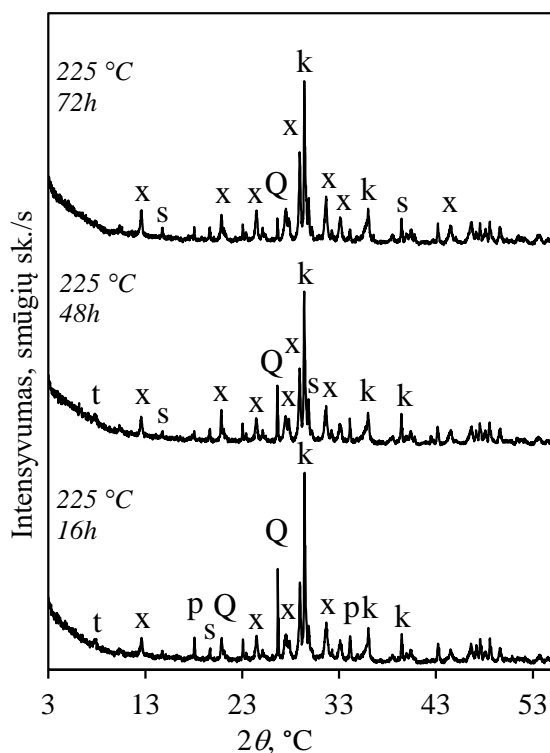
Pakėlus sintezės temperatūra iki 200 °C matomi panašūs rezultatai (2.12 pav.), kaip ir 175 °C – nesureagavusios pradinės žaliavos (identifikuojamos smailės, būdingos silicio dioksidai bei kalcio hidroksidui). Verta paminėti, kad šiomis sąlygomis, ir trumpiausios sintezės metu, t.y. išlaikant hidroterminėje aplinkoje 16 valandų, identifikuojami mažesnio bazingumo, nei pradinis mišinio molinis santykis, junginiai – tobermoritas, ksonotlitas ir skoititas. Trumpiausios sintezės produktuose identifikuoto kvarco smailės intensyvumas siekia 1350, tačiau ilgiausios sintezės metu kvarcui būdingos smailės intensyvumas sumažėja iki 750. Pagrindiniam sintezės produktui ( $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH) būdingos smailės intensyvumas, ilginant hidroterminį išlaikymą, didėja – nuo 450 (16 valandų) iki 800 (72 valandų).



**2.12 pav.** Sintezės produktų RSDA kreivės, kai aplinkos temperatūra 200 °C. Žymenys:  $\alpha$  –  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH, Q – kvarcas, k – kalcio karbonatas, p – portlanditas, t – tobermoritas, x – ksonotlitas, s – skoititas.

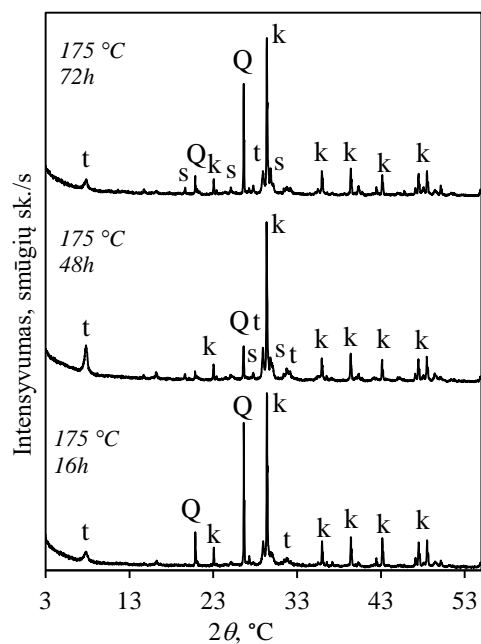


Siekiant aukštesnio žaliavų sureagavimo laipsnio, buvo keliama temperatūra iki **225 °C** (2.13 pav.). Sintezės aplinkos temperatūros kėlimas turėjo teigiamos įtakos ksonotlito susidarymui, nes jam būdingi diferenciniai maksimumai ilginant išlaikymo trukmę, taip pat intensyvėjo. Šalia ksonotlito matomi tokie junginiai kaip skoititas ir tobermoritas – pasiekus 72 valandų išlaikymo trukmę, jo smailės junginyje nebeidentifikuojamos. Šioje aplinkoje vis dar matomos pradinių medžiagų liekanos, tačiau verta paminėti, kad ilginant sintezės trukmę, mažėja kvarco smailių intensyvumas.



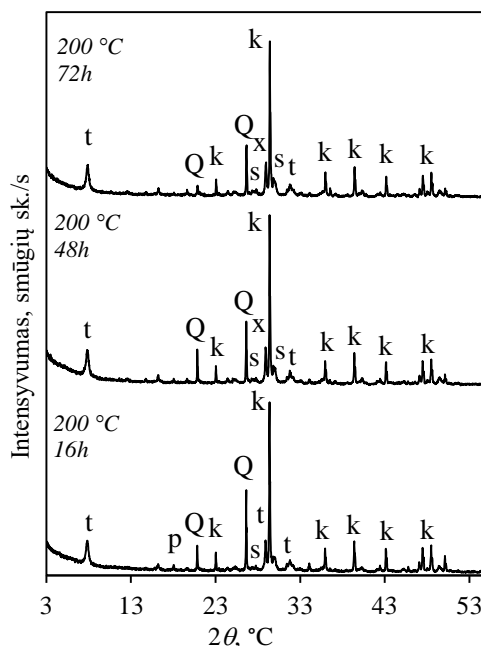
**2.13 pav.** Sintezės produktų RSDA kreivės, kai aplinkos temperatūra 225 °C. Žymenys: Q – kvarcas, p – portlanditas, k – kalcio karbonatas, t – tobermoritas, x – ksonotlitas, s – skoititas.

Ištirta, kad mišinyje pakeitus 10 % kalcio oksido dolomito atsijomis, vykdant sintezę **175 °C** temperatūroje nesusidaro dvibazis kalcio hidrosilikatas (2.14 pav.). Keičiant hidroterminio išlaikymo trukmę iki 48 ir 72 valandų nepastebėta teigiama įtaka  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH susidarymui. Verta paminėti, kad sintezės produktuose identifikuoti tokie junginiai kaip tobermoritas ir skoititas (48 ir 72 valandų sintezė). 48 valandų hidroterminis išlaikymas skatino tobermorito sintezę – nuo 500 iki 1000, tačiau padidinus iki 72 valandų – tobermoritui būdingos smailės intensyvumas sumažėjo iki 400.



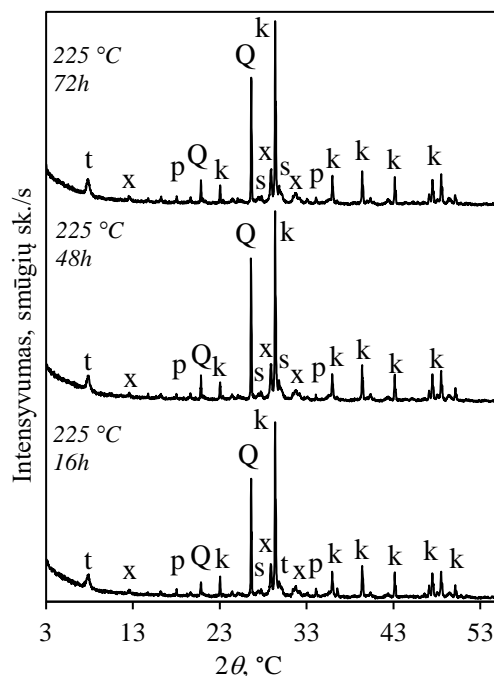
**2.14 pav.** Sintezės produktų RSDA kreivės, kai aplinkos temperatūra 175 °C. Žymenys: Q – kvarcas, k – kalcio karbonatas, t – tobermoritas, s – skoititas, x – ksonotlitas.

Pakėlus sintezės temperatūrą iki 200 °C, dvibaziui kalcio hidrosilikatui būdingos smailės nebuvo identifikuotos (2.15 pav.). Temperatūros kėlimas turėjo įtakos mažesnio bazingumo junginių susidarymui – tobermoritas identifikuotas 3 sintezių metu (16,48 ir 72 valandų) kaip ir 175 °C sintezės metu, tačiau skoititas susidarė jau ir trumpiausios sintezės metu. Taip pat padidinus hidroterminio išlaikymo trukmę buvo identifikuotos smailės būdingos ksonotlitui. Verta paminėti, kad buvo užfiksuoti pasikeitimai nesureagavusioms žaliavoms – kvarcui būdingų smailių intensyvumas sumažėjo nuo 1900 (16 valandų) iki 1300 smūgių skaičių per sekundę (72 valandų). Trumpiausios sintezės metu matyti mažo intensyvumo smailė būdinga portlanditui, tačiau po 48 ir 72 valandų jis neidentifikuotas.



**2.15 pav.** Sintezės produktų RSDA kreivės, kai aplinkos temperatūra 200 °C. Žymenys: Q – kvarcas, k – kalcio karbonatas, p – portlanditas, t – tobermoritas, s – skoititas, x – ksonotlitas.

Sintezės produktuose, po temperatūros pakėlimo iki **225 °C**, buvo identifikuoti mažesnio bazingumo nei pradinis mišinys junginiai – tobermoritas, skoititas ir ksonotlitas. Hidroterminio išlaikymo trukmės didinimas įtakos šiems junginiams neturėjo, nes identifikuotų smailių intensyvumui nekito daugiau nei 100. Didžiausias skirtumas užfiksuotas kvarco smailėms – jų intensyvumas pasiekė 2500 (2.16 pav.).

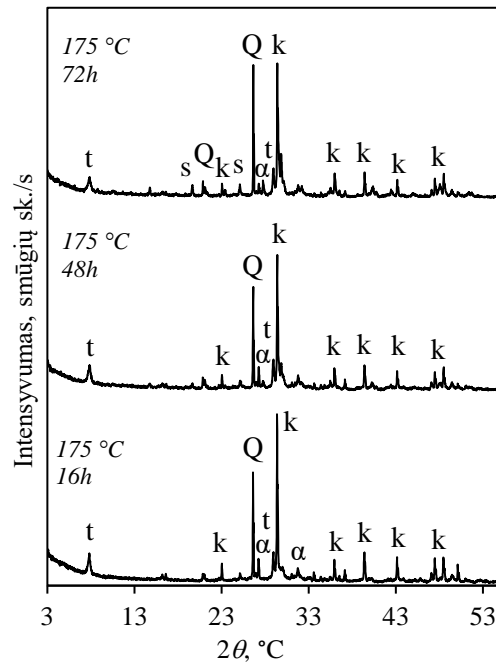


**2.16 pav.** Sintezės produktų RSDA kreivės, kai aplinkos temperatūra 225 °C. Žymenys: Q – kvarcas, k – kalcio karbonatas, p – portlanditas, t – tobermoritas, s – skoititas, x – ksonotlitas.

Apibendrinant gautus rezultatus, galima teigti, kad optimalus dolomito atsijų kiekis CaO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O sistemoje yra 5 %, o sintezės sąlygos – 175 °C aplinkos temperatūra bei 16 valandų trukmės hidroterminis išlaikymas. Padidinus dolomito atsijų kiekį iki 10 %, nebuvo pastebėta teigiamos įtakos sintezės produktų susidarymui. α-C<sub>2</sub>SH nebuvo identifikuotas, susidarė mažesnio bazingumo junginiai – ksonotlitas, tobermoritas bei skoititas.

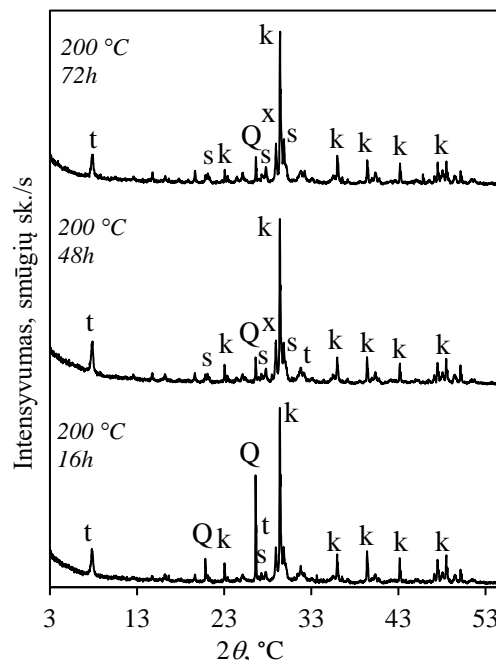
## 2.5. Granito atsijų įtaka kalcio hidrosilikatų susidarymui 1,5CaO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O mišiniuose 175–225 °C temperatūros aplinkoje

Ištirta, kad mišinyje su 5 % granito atsijų, po 16 hidroterminio išlaikymo valandų 175 °C temperatūroje, susidaro dvibazis kalcio hidrosilikatas – α-C<sub>2</sub>SH (Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O) (2.17 pav.). Pagrindiniam sintezės produktui būdinga smailė mažo intensyvumo – 500 (16 ir 48 valandų sintezė) ir 400 (72 valandų). Nustatyta, kad šiomis sintezės sąlygomis nesureaguoja pradinės žaliavos ir džiovinimo metu vyksta sintezės produktų karbonizacija, nes sintezės produktuose identifikuotas kalcio karbonatas. Iš RSDA rezultatų matyti, kad tobermorito susidarymui hidroterminio išlaikymo trukmė didelės įtakos neturėjo – visais atvejais identifikuojamos jam būdingos smailės panašaus intensyvumo.



**2.17 pav.** Sintezės produktų RSDA kreivės, kai aplinkos temperatūra 175 °C. Žymenys:  $\alpha$  –  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH, Q – kvarcas, k – kalcio karbonatas, t – tobermoritas, s – skoititas.

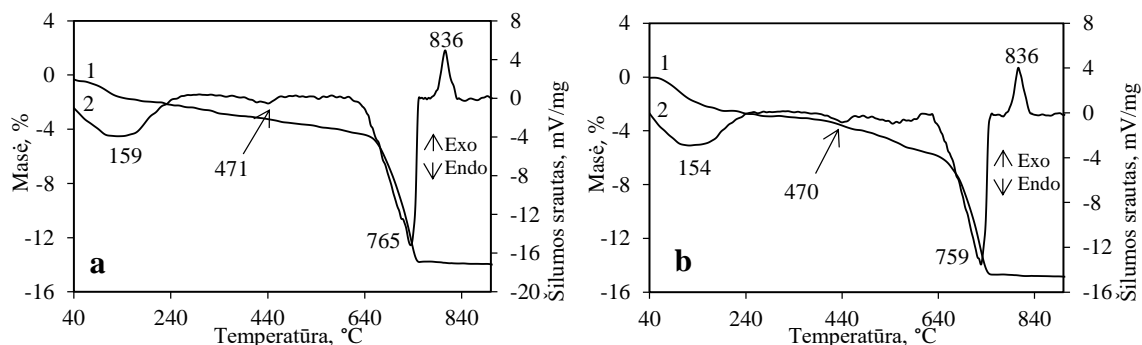
Padidinus sintezės temperatūrą iki 200 °C  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH (Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O) nebuvo identifikuotas (2.18 pav.). Hidroterminės sintezės trukmės didinimo atveju, dvibazis kalcio hidrosilikatas nesusidarė. Verta paminėti, teigiamą įtaką šis pakeitimas turėjo kvarcui – jam būdingų smailių intensyvumas sumažėjo nuo 2000 (16 valandų) iki 600 smūgių skaičių per sekundę (48 ir 72 valandų). Trumpiausios sintezės produktuose identifikuoti tobermoritas ir skoititas, ilginant sintezę – identifikuotas ir ksonotlitas.



**2.18 pav.** Sintezės produktų RSDA kreivės, kai aplinkos temperatūra 200 °C. Žymenys: Q – kvarcas, k – kalcio karbonatas, t – tobermoritas, s – skoititas, x – ksonotlitas.

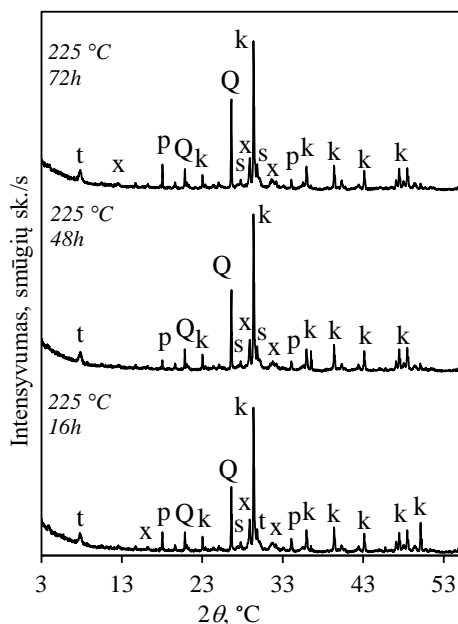
RSDA rezultatus patvirtina TGA ir DSK kreivės (2.19 pav.) – pavaizduoti sintezės produktų grafikai, kai sintezės hidroterminio išlaikymo trukmė 200 °C temperatūroje 16 h (a) ir 72 h (b).

Pirmasis endoterminis efektas rodo absorbcinio vandens pasišalinimą, o antrasis – vaizduoja portlandito skilimą bei  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH dehidrataciją [42]. Grafikuose identifikuojama CaCO<sub>3</sub> karbonizacija, kuriai būdingas trečiasis endoterminis efektas. Ketvirtasis, egzoterminis, grafike matomas efektas vaizduoja  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH rekristalizaciją į volastonitą. Sintezės produktų, kurių hidroterminio išlaikymo trukmė 16 h, kalcio karbonato skilimas sudaro 9,63 % masės nuostolių, tačiau padidinus hidroterminio išlaikymo trukmę iki 72 h – šie masės nuostoliai sumažėjo iki 3,27 %. Buvo nustatyta, kad 16 h sintezės produktuose yra 0,39 g kalcio karbonato, o 72 h sintezės produktuose – 0,13 g. Galima teigti, kad hidroterminio išlaikymo trukmės didinimas turėjo teigiamos įtakos kalcio karbonato susidarymui sintezės produktuose – jo kiekis sumažėjo tris kartus.



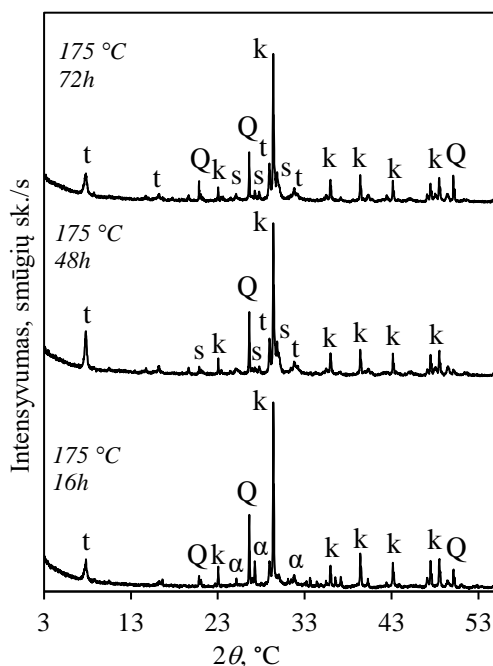
**2.19 pav.** Sintezės produktų TGA (1) ir DSK (2) kreivės, kai sintezės trukmė 200 °C temperatūros aplinkoje 16 h (a) ir 72 h (b)

Temperatūros kėlimas **iki 225 °C** didelės įtakos sintezės rezultatams neturėjo –  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH nebuvo identifikuotas, o nesureagavusių medžiagų smalių intensyvumai didinant trukmę tik didėjo (2.20 pav.). Kvarcui būdingų smalių intensyvumas padidėjo nuo 1500 (16 valandų) iki 2000 (72 valandų), o portlandito sumažėjo nuo 400 (16 valandų) iki 600 (48 valandų), tačiau po 72 valandų sintezės portlandito intensyvumas išaugo iki 700. Nepriklausomai nuo hidroterminio išlaikymo trukmės, buvo identifikuoti šie trys junginiai: ksonotlitas, skoititas ir tobermoritas.



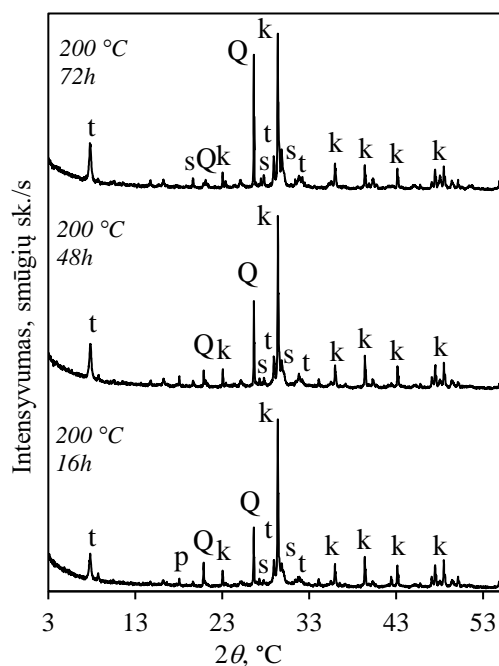
**2.20 pav.** Sintezės produktų RSDA kreivės, kai aplinkos temperatūra 225 °C. Žymenys: Q – kvarcas, k – kalcio karbonatas, p – portlanditas, t – tobermoritas, s – skoititas, x – ksonotlitas.

Ištirta, kad mišinyje pakeitus 10 % kvarco granito atsijomis, vykdant sintezę 175 °C temperatūroje dvibazis kalcio hidrosilikatas susidaro tik 16 valandų hidroterminio išlaikymo atveju (2.21 pav.). Keičiant hidroterminio išlaikymo trukmę iki 48 ir 72 valandų matoma neigiama įtaka  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH susidarymui, šiam junginiui būdingos smailės nebeidentifikuojamos. Verta paminėti, kad sintezės produktuose identifikuoti tokie junginiai kaip tobermoritas (16, 48 ir 72 valandų) ir skoititas (48 ir 72 valandų). 48 valandų hidroterminis išlaikymas skatino tobermorito sintezę – nuo 700 iki 1000, tačiau padidinus iki 72 valandų – tobermoritui būdingos smailės intensyvumas sumažėjo iki 600.



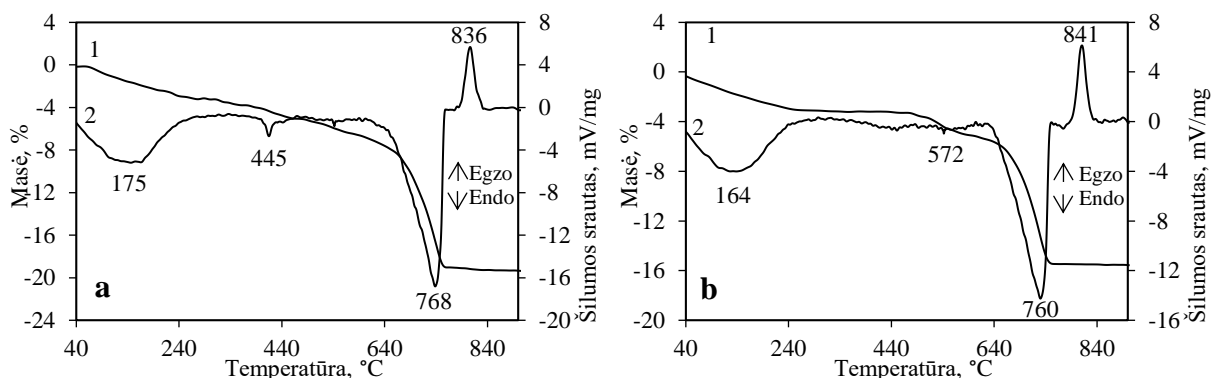
**2.21 pav.** Sintezės produktų RSDA kreivės, kai aplinkos temperatūra 175 °C. Žymenys:  $\alpha$  –  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH, Q – kvarcas, k – kalcio karbonatas, t – tobermoritas, s – skoititas.

Pakėlus sintezės temperatūrą iki 200 °C, dvibaziui kalcio hidrosilikatui būdingos smailės nebuvo identifikuotos (2.22 pav.). Didžiausias skirtumas pakėlus temperatūrą – ksonotlitas nebuvo identifikuotas, neriklausomai nuo hidroterminės išlaikymo trukmės. Verta paminėti, kad kiti mažesnio bazingumo junginiai – tobermoritas ir skoititas identifikuoti 16, 48 ir 72 valandų sintezių produktuose. Sintezės trukmės didinimas neturėjo teigiamos įtakos žaliavų sureagavimo laipsniu – iš RSDA rezultatų galima matyti, kad kvarcui būdingų smailių intensyvumai didėja.



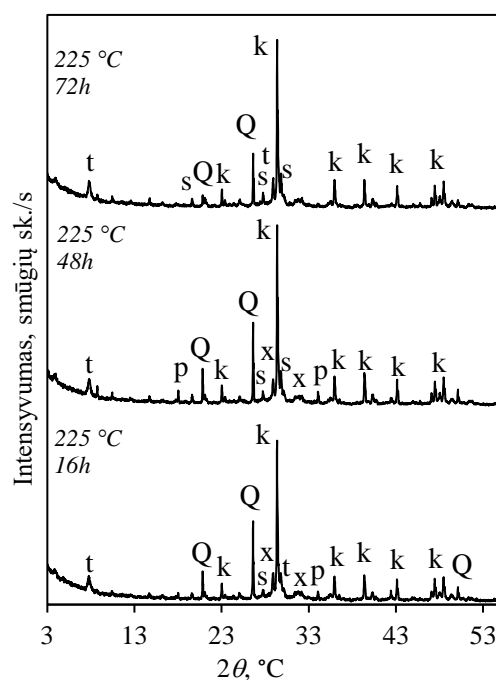
**2.22 pav.** Sintezės produktų RSDA kreivės, kai aplinkos temperatūra 200 °C. Žymenys: Q – kvarcas, k – kalcio karbonatas, p – portlanditas, t – tobermoritas, s – skoititas, x – ksonotlitas.

RSDA rezultatus patvirtina TGA ir DSK kreivės (2.23 pav.) – pavaizduoti sintezės produktų grafikai, kai sintezės hidroterminio išlaikymo trukmė 200 °C temperatūroje 16 h (a) ir 72 h (b). Pirmasis endoterminis efektas būdingas absorbcinio vandens pasišalinimui, o antrasis – priskiriamas portlandito skilimui [42]. Grafikuose trečiasis endoterminis efektas būdingas  $\text{CaCO}_3$  karbonizacijai. Ketvirtasis, egzoterminis, grafike matomas efektas priskiriamas kalcio hidrosilikatų rekristalizacijai į volastonitą. Sintezės produktų, kurių hidroterminio išlaikymo trukmė 16 h, kalcio karbonato skilimas sudaro 12,16 % masės nuostolių, tačiau padidinus hidroterminio išlaikymo trukmę iki 72 h – šie masės nuostoliai sumažėjo iki 9,98 %. Buvo nustatyta, kad 16 h sintezės produktuose yra 0,49 g kalcio karbonato, o 72 h sintezės produktuose – 0,4 g. Galima teigti, kad granito atsijų kiekio padidinimas turėjo neigiamos įtakos kalcio karbonato susidarymui, nes lyginant su 5 % priedo rezultatais, po 72 h sintezės kalcio karbonato buvo 3 kartus daugiau.



**2.23 pav.** Sintezės produktų TGA (1) ir DSK (2) kreivės, kai sintezės trukmė 200 °C temperatūros aplinkoje 16 h (a) ir 72 h (b)

Sintezės produktuose, po temperatūros pakėlimo iki **225 °C**, buvo identifikuoti tokie junginiai – tobermoritas, skoititas ir ksonotlitas. Hidroterminio išlaikymo trukmės didinimas sintezės produktų sudėties nekeitė iki 48 valandų, tačiau po 72 valandų sintezės tarp produktų nebuvo identifikuotas ksonotlitas (2.24 pav.).



**2.24 pav.** Sintezės produktų RSDA kreivės, kai aplinkos temperatūra 225 °C. Žymenys: Q – kvarcas, k – kalcio karbonatas, p – portlanditas, t – tobermoritas, s – skoititas, x – ksonotlitas.

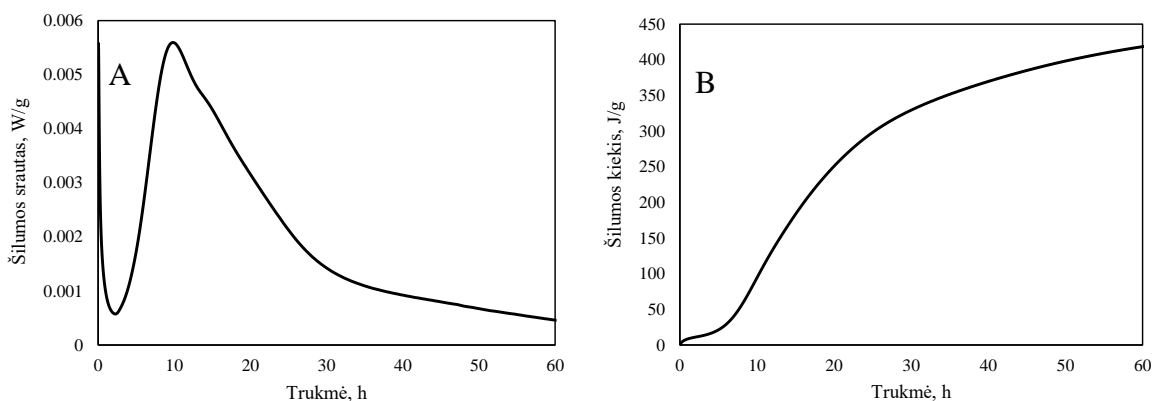
Apibendrinant gautus rezultatus, galima teigti, kad optimalus granito atsijų kiekis CaO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O sistemoje yra 5 %, o sintezės sąlygos – 175 °C aplinkos temperatūra bei 16 valandų trukmės hidroterminis išlaikymas. Padidinus granito atsijų kiekį iki 10 %, nebuvo pastebėta teigiamos įtakos sintezės produktų susidarymui. α-C<sub>2</sub>SH buvo identifikuotas tik 175 °C aplinkos temperatūros bei 16 valandų trukmės sintezės metu, tačiau smailės buvo mažiau intensyvios, nei su 5 % granito atsijų. Sintezių rezultatai atitiko mokslinės literatūros duomenis, aukštesnėse temperatūrose susidarė mažesnio bazingumo junginiai – ksonotlitas, tobermoritas bei skoititas.

## 2.6. Sintetinių gaminių su dolomito atsijomis priedo įtaka OPC hidratacijai

Remiantis mokslinės literatūros duomenimis, α-C<sub>2</sub>SH gali būti naudojamas aplinkai draugiškų rišamųjų medžiagų gamybai. Tačiau tirtuoju atveju, pagal gautus rezultatus galima matyti, kad susidarė įvairių kalcio hidrosilikatų mišinys. Buvo nuspręsta, susintetintą bandinį (175 °C sintezės aplinkos temperatūra bei 16 valandų trukmė) (žiūrėti 2.4 pav.) su 5 % dolomito atsijų panaudoti kaip priedus cemento hidratacijai.

Norint įvertinti sintezės produktų kaip priedo OPC įtaką hidratacijos kinetikai, bandiniai buvo hidratuoti izoterminėmis sąlygomis (25 °C; V/K = 0,5). Naudojant mikrokalorimetrinę analizę buvo nustatytas OPC hidratacijos metu išsiskyręs šilumos kiekis bei šilumos srauto vertės. Portlandcemenčio hidratacijos metu vykstančios egzoterminės reakcijos buvo pavaizduotos kaip proceso metu išsiskyrusios šilumos funkcijos priklausomybės nuo hidratacijos trukmės (2.25 pav.).

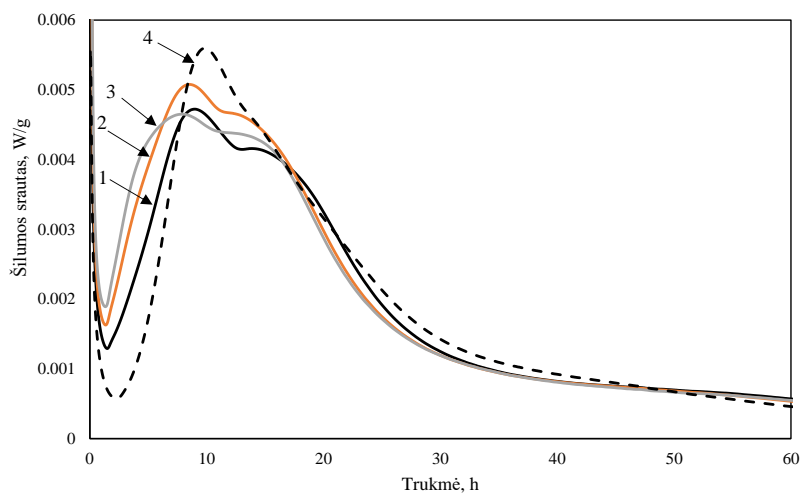




**2.25 pav.** Šilumos srauto (A) ir šilumos (B) kiekiai grynoje OPC sistemoje

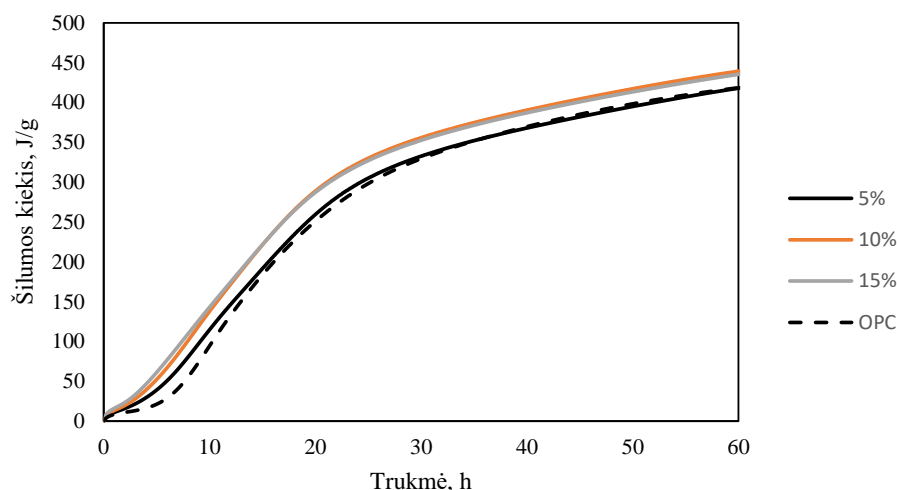
Gryno OPC hidratacijos kreivių šiluma rodo tipiškus penkis hidratacijos reakcijos etapus (pradinį reakcijos, indukcinį, pagreitinimo, suletėjimo lėtąjį periodus), kaip aprašyta mokslinėje literatūroje [52]. Šiuo periodu susidaręs tirpalas prisisotina  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{SiO}_4^{4-}$  bei  $\text{SO}_4^{2-}$  jonais. Po kelių minučių nuo sąveikos su vandeniu pradžios cemento grūdėliai padengiami apsauginiu hidratacijos produktų sluoksniu, reakcija sustoja, ir to pasekoje matomas gerokai sumažėjęs išsiskiriančios šilumos srautas (2.25 pav., A). Galima matyti, kad indukciniu periodu suletėja hidratacijos reakcijos ir išskiriamas nedidelis šilumos srautas (0-2 valandos). Tai vyksta dėl apsauginio hidratų sluoksnio susidarymu, tačiau nepaisant jo, vyksta tolimesnės reakcijos. Kalcio hidrosilikatų gelio kiekis, ant cemento dalelių paviršiaus, didėja ir prasideda jo destrukcija, kuri žymi trečio, t.y. pagreitinimo periodo pradžią (~2 valanda). Šiuo laikotarpiu formuojasi cemento akmuo, galima matyti padidėjusį išskiriamos šilumos kiekį (iki ~9 valandos). Ketvirtuoju periodu pasibaigia aktyvusis portlandcemenčio rišimasis, t.y. susiformuoja cemento akmens matrica, kurią sudaro tokie junginiai kaip portlanditas, etringitas ir kalcio hidrosilikatai (~29 valanda). Paskutiniu, lėtuuoju periodu, prasideda paskutinio cemento mineralo –  $\text{C}_3\text{S}$  – hidratacija (29-60 valandos). Apibendrinant gryno OPC rezultatus matome, kad didžiausias išskirtas šilumos srauto kiekis pagreitinimo periodu siekė 0,0056 W/g, o bendrai išskirta ~420 J/g šilumos (2.25 pav., B).

Atlikus izoterminę mikrokalorimetrinę analizę, buvo įvertinta priedo kiekio įtaka. Tai padaryta analizuojant mišinius, kur 5 %, 10 % ir 15 % portlandcemenčio buvo pakeista sintetiniu gaminiu su 5% dolomito atsijų. Pateiktuose grafikuose vertės perskaičiuotos grynam OPC (2.26 pav.).



**2.26 pav.** OPC hidratacijos šilumos srauto vertės, esant skirtingam priedo kiekiui – 5 % (1); 10 % (2); 15 % (3); 0 % (4)

Pagal gautus rezultatus galime matyti, kad optimalus priedo kiekis – 10 %, nes būtent su šiuo kiekiu greičiausiai pasiekama ketvirto periodo pradžia (ties ~11 valanda) ir matomas didžiausias šilumos srauto kiekis (egzoterminis maksimumas) – 0,0051 W/g, lyginant su 5 % (0,0047 W/g) ir 15 % (0,0046 W/g) priedo kiekio rezultatais. Verta paminėti, kad OPC su priedu, indukcinio periodo metu išskiria daugiau šilumos nei grynas OPC (0,0006 W/g) – 0,0013 W/g (5 % priedo), 0,0016 W/g (10 % priedo) ir 0,0019 W/g (15 % priedo). Priedas išryškina 4 periodą OPC hidratacijos kreivėje – matomas aluminatinių fazių susidarymas. Galima matyti, kad priedo kiekis turi įtakos ir bendram išsiskyrusios šilumos kiekiui – grynas OPC ir OPC su 5 % priedo išskyrė po ~420 J/g, o OPC su 10 % ir 15 % - ~435 J/g (2.27 pav.).



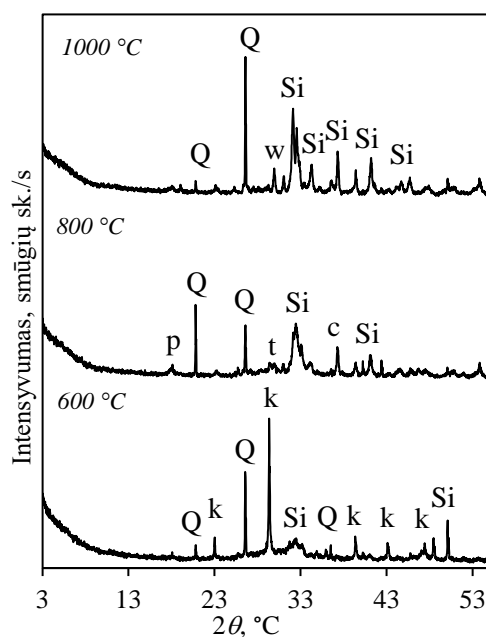
**2.27 pav.** Išsiskyrusios šilumos kiekis, esant skirtingam priedo kiekiui – 5 % (1); 10 % (2); 15 % (3); 0 % (4)

Siekiant įvertinti degto priedo kiekį OPC hidratacijai, buvo paruoštos medžiagos. Tai padaryta išdegant po 2 gramus sintezės produktų mišinio skirtingose temperatūrose – 600 °C, 800 °C ir 1000 °C (kai kėlimo greitis 10 °C per minutę, o išlaikymas 1 valanda). Gauti rezultatai vaizduojami 2.4 lentelėje.

**2.4 lentelė.** Priedo, po degimo, masės pokyčiai

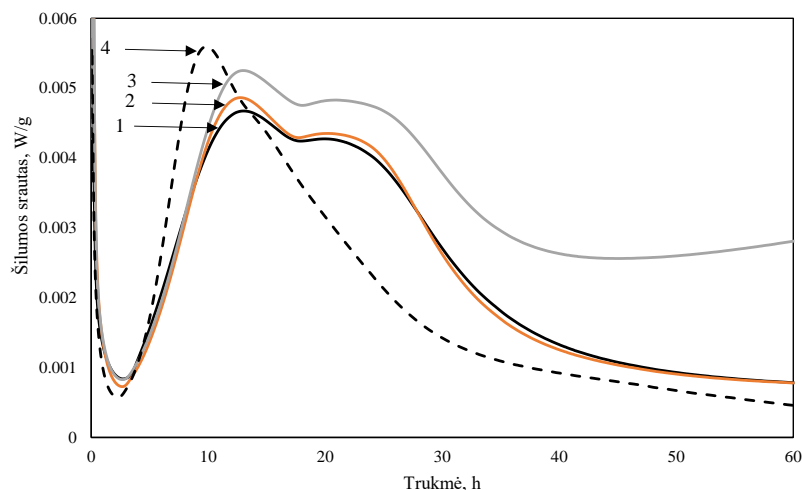
Temperatūra, °C	medžiagos kiekis, g	medžiagos kiekis po degimo, g	masės pokytis, g	masės pokytis, %
600	2,0015	1,8034	0,1981	-9,90
800	2,0016	1,6693	0,3323	-16,60
1000	2,0004	1,6466	0,3538	-17,69

Ištirta, kad išdegtus sintezės produktus 600 °C aplinkos temperatūroje identifikuojamos pradinės žaliavos ir nedidelio intensyvumo smailės, būdingos kalcio silikatui ( $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ). Padidinus degimo temperatūrą iki 800 °C kalcio karbonatas neidentifikuojamas, tik jo skilimo produktas – kalcio oksidas, bei nedidelio intensyvumo smailė būdinga kalcio hidroksidui. Identifikuojamas tobermoritas bei kvarcas. Kalcio silikatui būdingos smailės pasižymi 4 kartus didesniu intensyvumu, nei 600 °C temperatūroje išdegtų produktų kreivėje esančios smailės. Verta paminėti, kad pakėlus degimo temperatūrą iki 1000 °C nebuvo identifikuoti tokie junginiai kaip kalcio oksidas ir kalcio hidroksidas. Be pradinės žaliavos, kvarco, buvo identifikuoti kalcio silikatas bei volastonitas ( $\text{CaSiO}_3$ ) (2.28 pav.).



**2.28 pav.** Degtų sintezės produktų (175 °C; 16 h; 5 % dolomito atsijų) RSDA kreivės. Žymenys: Q – kvarcas, k – kalcio karbonatas, p – portlanditas, t – tobermoritas, Si – kalcio silikatas (Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>); c – kalcio oksidas; w – volastonitas (CaSiO<sub>3</sub>).

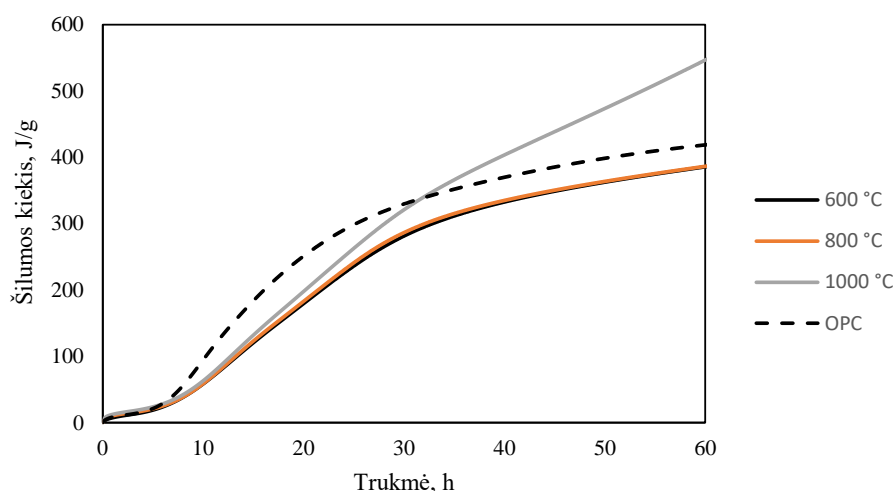
Atlikti mikrokalorimetrinės analizės matavimai OPC mišiniams, kur 10 % OPC pakeista priedu, degtu skirtingose temperatūrose – 600 °C, 800 °C ir 1000 °C. Nustatytos šilumos srauto vertės bei hidratacijos metu išsiskyrusios šilumos kiekis. Portlandcemenčio mišinių hidratacijos metu vykstančios egzoterminės reakcijos buvo pavaizduotos kaip proceso metu išsiskyrusios šilumos funkcijos priklausomybės nuo hidratacijos trukmės (2.29 pav.).



**2.29 pav.** OPC hidratacijos šilumos srauto vertės, esant skirtingoms priedo terminio apdorojimo temperatūroms – 600 °C (1); 800 °C (2); 1000 °C (3); grynas OPC (4)

Pagal gautus rezultatus galime matyti, kad 600 °C ir 800 °C temperatūros aplinkoje apdorotų priedų išskiriamas šilumos srauto kiekis hidratacijos metu beveik toks pat, kas rodo, kad jų įtaka OPC hidratacijai labai panaši. Verta paminėti, kad pridėjus priedus, OPC mišinių trečiasis periodas trunka ilgiau (iki ~13 valandos), nei gryno OPC.

Išskiriamas šilumos srauto kiekis didesnis su 1000 °C temperatūros aplinkoje apdorotu priedu (0,0053 W/g) lyginant su 600 °C ir 800 °C (0,0047 J/g ir 0,0048 J/g). Verta paminėti, kad OPC su priedu, indukcinio periodo metu išskiria šiek tiek daugiau šilumos (0,00068-0,00075 W/g) nei grynas OPC (0,00059 W/g). Verta paminėti, kad degti priedai išryškina aluminatinių fazių susidarymą OPC hidratacijos kreivėje ir prailgina hidratacijos laikotarpį – OPC su 1000 °C temperatūros aplinkoje apdorotu priedu hidratacijos pabaiga neužfiksuota tiriamuoju laikotarpiu (60 valandų). Tai terminio apdorojimo metu susidariusio dikalcio silikato  $\beta$ -C<sub>2</sub>S įtaka. Galima matyti, kad priedo terminio apdorojimo temperatūra turi įtakos ir bendram išsiskyrusios šilumos kiekiui – grynas OPC išskyrė ~420 J/g, OPC su 600 °C ir 800 °C temperatūros aplinkoje apdorotu priedu – ~385 J/g. Didžiausias bendras išskirtas šilumos kiekis buvo OPC su 1000 °C temperatūros aplinkoje apdorotu priedu – ~545 J/g (2.30 pav.).



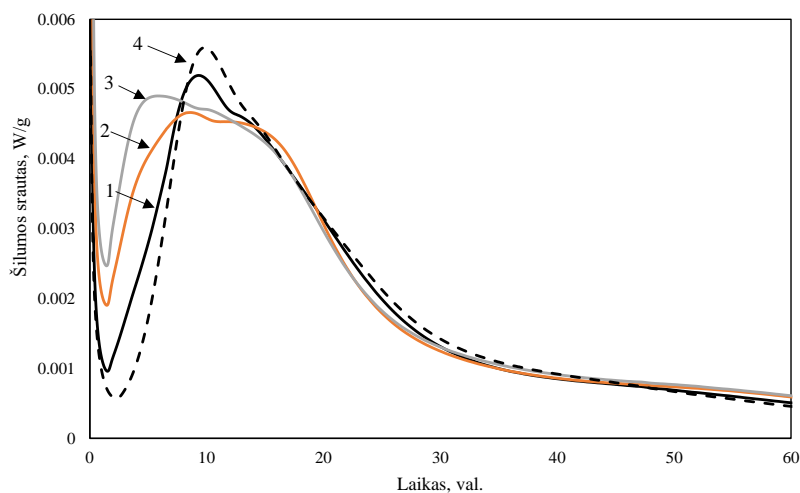
**2.30 pav.** Išsiskyrusios šilumos kiekis, esant skirtingom terminio apdorojimo temperatūroms – 600 °C; 800 °C; 1000 °C

Apibendrinant rezultatus, galima teigti optimalus priedo kiekis – 10 %, nes būtent su šiuo kiekiu greičiausiai pasiekama ketvirto periodo pradžia (ties ~11 valanda) ir matomas didžiausias šilumos srauto kiekis – 0,0051 W/g. Termiškai apdoroti priedą verta 1000 °C, nes su juo išauga bendrai išskirtos šilumos kiekis iki 545 J/g.

## 2.7. Sintetinių gaminių su granito atsijomis priedo įtaka OPC hidratacijai

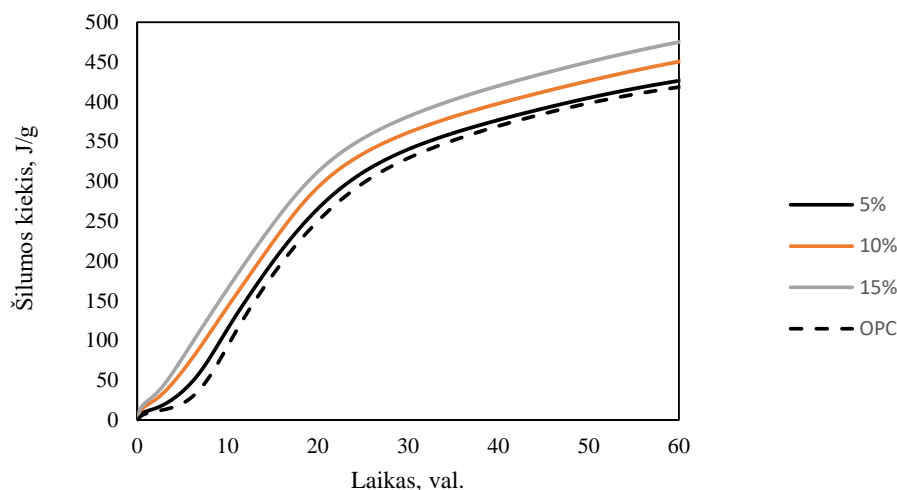
Norint įvertinti sintezės produktų (175 °C sintezės aplinkos temperatūra bei 16 valandų trukmė) (žiūrėti 2.17 pav.) su 5 % granito atsijų kaip priedo OPC įtaką hidratacijos kinetikai, bandiniai buvo hidratuoti izoterminėmis sąlygomis (25 °C; V/K = 0,5). Siekiant įvertinti priedo kiekio įtaką buvo analizuojami mišiniai, kur 5 %, 10 % ir 15 % portlandcemenčio buvo pakeista sintetiniu gaminiu su 5% granito atsijų. Naudojant mikrokolorimetrinę analizę buvo nustatytas OPC hidratacijos metu išsiskyręs šilumos kiekis bei šilumos srauto vertės. Portlandcemenčio mišinių hidratacijos metu vykstančios egzoterminės reakcijos buvo pavaizduotos kaip proceso metu išsiskyrusios šilumos funkcijos priklausomybės nuo hidratacijos trukmės (2.31 pav.).

Pagal gautus rezultatus galime matyti, kad optimalus priedo kiekis – 10 %. Paminėtina, kad indukcinio periodu, OPC su priedais hidratacijos metu buvo užfiksuotas didesnis šilumos srauto kiekis (5 % priedo – 0,001 W/g; 10 % priedo – 0,0019 W/g; 15 % priedo – 0,0025 W/g) lyginant su grynu OPC (0,0006 W/g). Iš grafiko galima matyti, kad kuo didesnis priedo kiekis, tuo ryškiau matomas aliuminatinių fazių susidarymas. Nors pagreitėjimo periodo pabaiga greičiau pasiekama su 15 %, tačiau šiuo atveju pirmojo periodo metu išskiriama daugiau šilumos nei 10 % atveju. Didžiausias egzoterminis maksimumas pasiektas su 5 % priedo (0,0052 W/g) lyginant su 10 % (0,0047 W/g) ir 15 % (0,0049 W/g) priedo (2.31 pav.).



**2.31 pav.** OPC hidratacijos šilumos srauto vertės, esant skirtingam priedo kiekiui – 5 % (1); 10 % (2); 15 % (3); 0 % (4)

Galima matyti, kad priedo kiekis turi įtakos ir bendram išsiskyrusios šilumos kiekiui – grynas OPC ir OPC su 5 % priedo išskyrė po ~420 J/g, OPC su 10 % – 450 J/g ir su 15 % – 475 J/g (2.32 pav.).



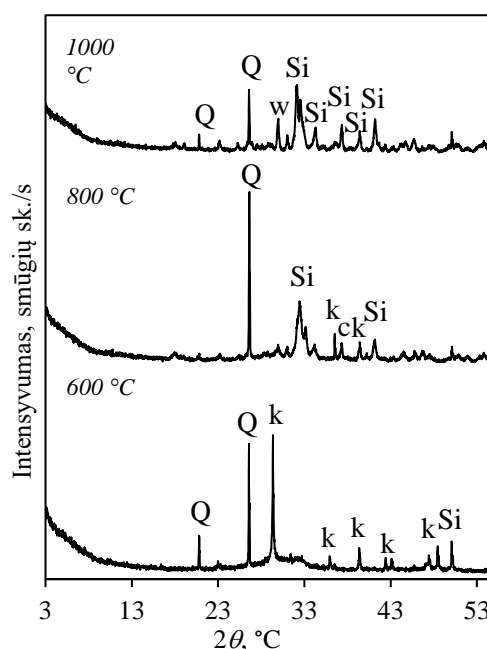
**2.32 pav.** Išsiskyrusios šilumos kiekis, esant skirtingam priedo kiekiui – 5 % (1); 10 % (2); 15 % (3); 0 % (4)

Siekiant įvertinti degto priedo kiekį OPC hidratacijai, buvo paruoštos medžiagos. Tai padaryta išdegant po 2 gramus sintezės produktų mišinio skirtingose temperatūrose – 600 °C, 800 °C ir 1000 °C (kai kėlimo greitis 10 °C per minutę, o išlaikymas 1 valanda). Gauti rezultatai vaizduojami 2.5 lentelėje.

**2.5 lentelė.** Priedo, po degimo, masės pokyčiai

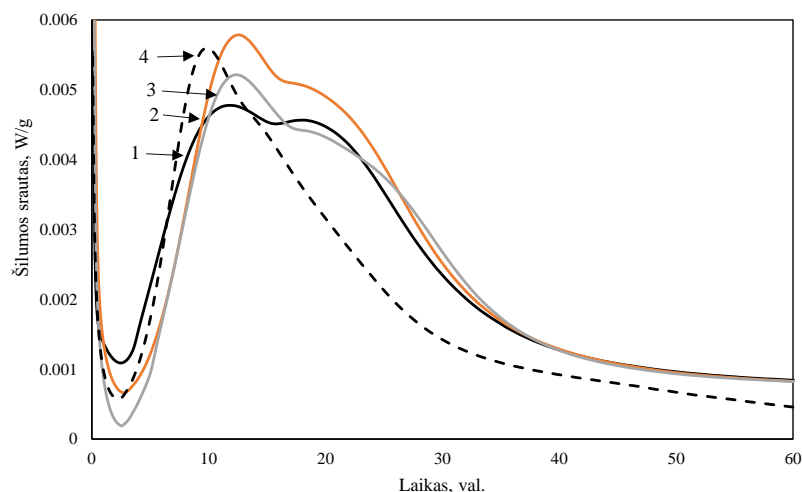
Temperatūra, °C	medžiagos kiekis ,g	medžiagos kiekis po degimo, g	masės pokytis, g	masės pokytis, %
600	2,0013	1,7557	0,2456	-12,27
800	2,0003	1,6067	0,3936	-19,68
1000	2,0007	1,5952	0,4055	-20,27

Ištirta, kad išdegus sintezės produktus 600 °C aplinkos temperatūroje identifikuojamos pradinės žaliavos (kvarcas, kalcio karbonatas) ir nedidelio intensyvumo smailė, būdinga kalcio silikatui ( $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ). Padidinus degimo temperatūrą iki 800 °C kalcio karbonatas vis dar identifikuojamas, tačiau mažesnio intensyvumo smailės, kartu ir jo skilimo produktas – kalcio oksidas. Kalcio silikatui būdingos smailės pasižymi 8 kartus didesniu intensyvumu, nei 600 °C temperatūroje išdegtų produktų kreivėje esančios smailės. Verta paminėti, kad pakėlus degimo temperatūrą iki 1000 °C nebuvo identifikuotas kalcio karbonatas bei kalcio oksidas. Be pradinės žaliavos, kvarco, buvo identifikuoti kalcio silikatas bei volastonitas ( $\text{CaSiO}_3$ ) (2.33 pav.).



**2.33 pav.** Degtų sintezės produktų (175 °C; 16 h; 5 % granito atsijų) RSDA kreivės. Žymenys: Q – kvarcas, k – kalcio karbonatas, Si – kalcio silikatas ( $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ); c – kalcio oksidas; w – volastonitas ( $\text{CaSiO}_3$ ).

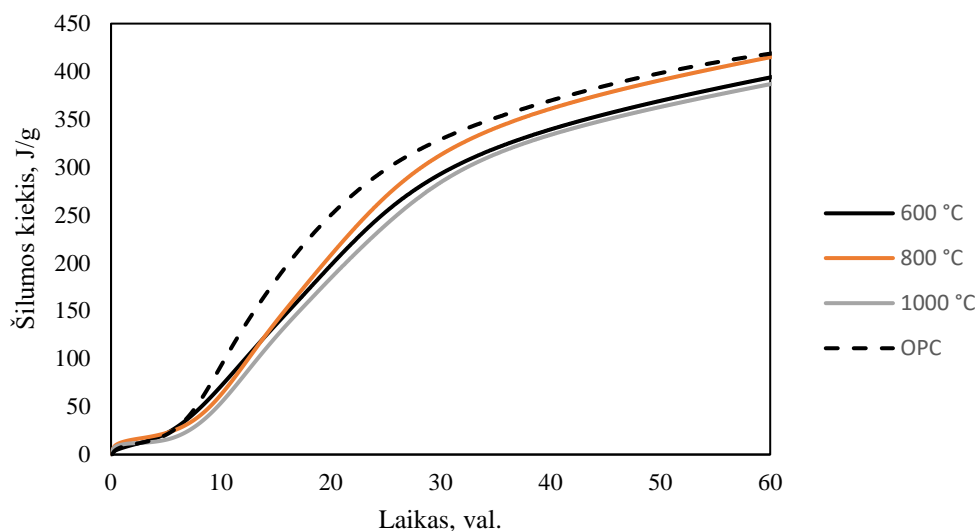
Atlikti mikrokalorimetrinės analizės matavimai OPC mišiniams, kur 10 % OPC pakeista priedu, degtu skirtingose temperatūrose – 600 °C, 800 °C ir 1000 °C. Portlandcemenčio mišinių hidratacijos metu vykstančios egzoterminės reakcijos buvo pavaizduotos kaip proceso metu išsiskyrusios šilumos funkcijos priklausomybės nuo hidratacijos trukmės (2.34 pav.).



**2.34 pav.** OPC hidratacijos šilumos srauto vertės, esant skirtingoms priedo terminio apdoravimo temperatūroms – 600 °C (1); 800 °C (2); 1000 °C (3); grynas OPC (4)

Pagal gautus rezultatus galime matyti, kad su 1000 °C temperatūros aplinkoje apdorotu priedu, OPC pagreitėjimo periodu išskiriamas didžiausias šilumos srauto kiekis (0,0058 W/g) lyginant su 600 °C (0,0048 W/g) ir 800 °C (0,0051 W/g) temperatūros aplinkoje apdorotu priedu. Verta paminėti, kad pridėjus priedus, OPC mišinių trečiasis periodas trunka ilgiau (iki ~16-17 valandos), nei gryno OPC. OPC su priedu apdorotu 600 °C ir 800 °C temperatūros aplinkoje, indukcinio periodo metu išskiria daugiau šilumos (0,0007-0,0011 W/g) nei grynas OPC (0,00059 W/g). Galima matyti, kad OPC su 1000 °C temperatūros aplinkoje apdorotu priedu indukcinio periodo metu išskiria mažiausia šilumos srauto kiekį – 0,0002 W/g.

Galima matyti, kad priedo terminio apdoravimo temperatūra turi įtakos ir bendram išsiskyrusios šilumos kiekiui – grynas OPC ir OPC su 1000 °C temperatūros aplinkoje apdorotu priedu išskyrė ~420 J/g, OPC su 600 °C ir 1000 °C temperatūros aplinkoje apdorotu priedu – ~385 J/g (2.35 pav.).



**2.35 pav.** Išsiskyrusios šilumos kiekis, esant skirtingom terminio apdoravimo temperatūroms – 600 °C; 800 °C; 1000 °C

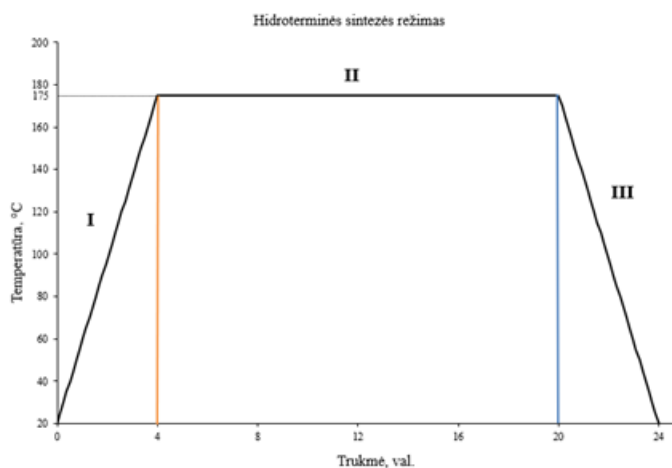
Apibendrinant rezultatus, galima teigti optimalus priedo kiekis – 10 %. Pridėjus priedo, galima matyti, kad pirmieji trys periodai trunka trumpiau nei gryno OPC atveju. Termiškai apdoroti priedo neverta, nes pagal gautus rezultatus galima matyti, kad tai neturi teigiamos įtakos cemento hidratacijai – trečiasis periodas trunka ilgiau nei gryno OPC atveju.



### 3. Kalcio hidrosilikatų gamybos technologinės rekomendacijos

Remiantis tyrimo metu gautais rezultatais bei mokslinės literatūros duomenimis, parinkti  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH sintezės, naudojant dolomito bei granito atsijas, parametrai. Primojo sintetinio priedo mišinį sudaro kvarcas, kalcio oksidas bei 5 % CaO pakeisti dolomito atsijomis. Antrojo sintetinio priedo mišinį sudaro kalcio oksidas, kvarcas bei 5 % SiO<sub>2</sub> pakeisti granito atsijomis. Šis mišinys, kurio molinis kalcio bei silicio santykis atititiko grynos CaO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O sistemos (C/S = 1,5), sintetinamas nemaišomoje suspensijoje, kai hidroterminio išlaikymo trukmė 16 valandų, o sočiųjų vandens garų temperatūra – 175 °C.

Įprastai cemento gamyklos dirba dvejomis pamainomis per parą (po 12 valandų), ~330 parų per metus (likęs laikas skiriamas techninei priežiūrai). Kalcio hidrosilikatų sintezė susideda iš šių etapų – autoklavo praplovimas, žaliavų suspensijos supylimas į autoklavą, temperatūros pakėlimas iki izoterminės, hidroterminis išlaikymas, autoklavo vėsinimas, sintetinių gaminių iškrovimas. Visos šios stadijos sudaro vieną darbo ciklą, kuris trunka 24 valandas (3.1 pav.), tad vienu autoklavu per metus vidutiniškai būtų atliekama 330 ciklų.



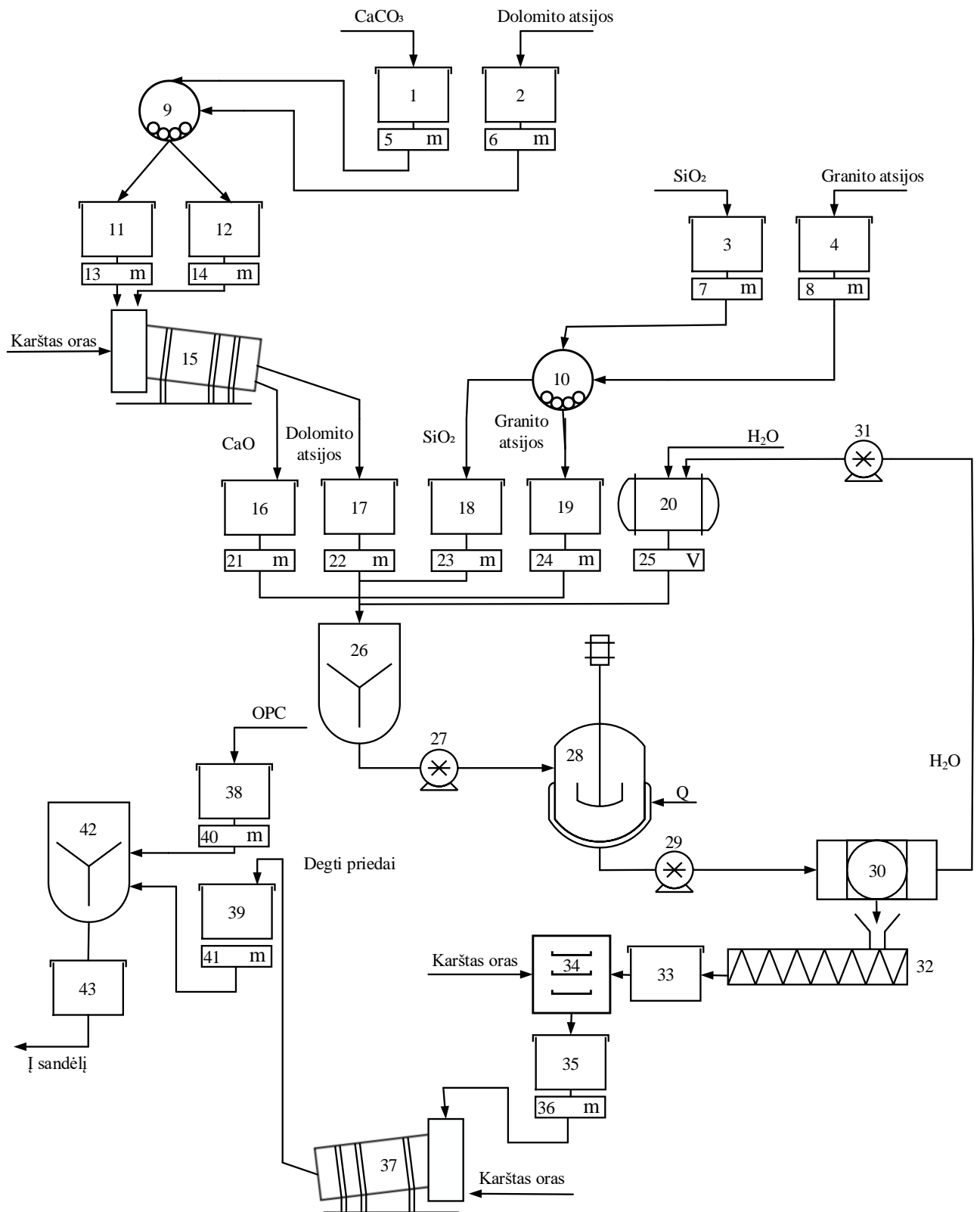
3.1 pav. Hidroterminės sintezės režimas

Vienam darbo ciklui reikės 20 kg kietųjų medžiagų ir 200 l H<sub>2</sub>O kiekvienam sintetiniam gaminiui (pirmajam priedui – CaO = 10,86 kg, SiO<sub>2</sub> = 8,25 kg, dolomito atsijos = 0,9 kg; antrajam priedui – CaO = 11,43 kg, 7,83 kg, granito atsijos = 0,74 kg). Abejų sintetinių gaminių gamybai reikalingų medžiagų įkrovos balansas pateikiamas 3.1 lentelėje.

3.1 lentelė. Sintetinių gaminių sintezės įkrovos balansas

Žaliavos	Reikalingas žaliavų kiekis, kg			
	Parai	Savaitei	Mėnesiui	Metams
Kalcio oksidas	22,29	156,03	668,7	7355,7
Kvarcas	16,08	112,56	482,4	5306,4
Dolomito atsijos	0,74	5,18	22,2	244,2
Granito atsijos	0,90	6,3	27,0	297,0

Kalcio karbonatas, silicio dioksidas, dolomito ir granito atsijos yra laikomi žaliavų bunkeriuose (1, 2, 3, 4). Iš bunkerio (1) kalcio karbonatas yra pasveriamas svoriniu dozatoriumi (5) ir tiekiamas į rutulinį malūną (9) kuriame yra susmulkinamas ir tiekiamas į kalcio karbonato žaliavos bunkerį (11). Rutulinis malūnas (9) išvalomas, ir identiškas procesas kartojamas su dolomito atsijomis (2, 6, 9, 12). Iš bunkerio (11) kalcio karbonatas yra pasveriamas svoriniu dozatoriumi (13) ir tiekiamas į krosnį (15), degimo temperatūra 1000 °C buvo pasiekta per 1 h 40 min (kėlimo greitis 10 °C per minutę), o išlaikymo trukmė 1 h, į krosnį yra tiekiamas karštas oras. Po degimo liko grynas kalcio oksidas, kuris tiekiamas į CaO žaliavos laikymo bunkerį (16). Krosnis (15) yra išvaloma ir kartojamas toks pat procesas su dolomito atsijomis (12, 14, 15, 17), krosnies degimo temperatūra išlaikoma tokia pati – 1000 °C. Iš bunkerio (3) kvarcas yra pasveriamas svoriniu dozatoriumi (7) ir tiekiamas į rutulinį malūną (10), kuriame yra susmulkinamas ir tiekiamas į kvarco žaliavos bunkerį (18). Rutulinis malūnas (10) išvalomas, ir identiškas procesas kartojamas su granito atsijomis (4, 8, 10, 19). Silicio dioksidas, kalcio oksidas ir atitinkamai dolomito arba granito atsijos iš bunkerių (16, 17, 18, 19) pasveriami svoriniais dozatoriais (21, 22, 23, 24) (reikalingi žaliavų kiekiai nurodyti 3.1 lentelėje) ir tiekiami į maišytuvą (26), kuriame homogenizuojami tarpusavyje 45 minutes. Kai sausos žaliavos paruošiamos, tūriniu dozatoriumi (25) į maišytuvą (26) iš vandens talpyklos (20) yra supilamas vanduo pagal V/K santykį. Paruoštas mišinys siurbliu (27) tiekiamas į autoklavą (28), izoterminio išlaikymo temperatūra – 175 °C. Susintetinta medžiaga siurbliu (29) yra tiekama į būgninį vakuumfiltrą (30), kuriame išvalytas ir atskirtas vanduo yra siurbliu (31) grąžinamas į vandens laikymo talpyklą (20). Gauti sintetiniai gaminiai ( $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH ir mažesnio bazingumo kalcio hidrosilikatai) iš būgninio vakuumfiltro (30) sraigtiniu transporteriu (32) tiekiami į tarpinį bunkerį (33). Toliau sintetiniai gaminiai tiekiami į džiovyklą (34), šildantysis agentas – karštas oras. Išdžiovintas produktas keliauja į tarpinį bunkerį (35), iš kurio svoriniu dozatoriumi (36) pasveriamas ir tiekiamas į krosnį (37), degimo temperatūra 800 °C buvo pasiekta per 1 h 20 min (kėlimo greitis 10 °C per minutę), o išlaikymo trukmė 1 h, į krosnį yra tiekiamas karštas oras. Išdegti priedai iš krosnies (37) tiekiami į bunkerį (39). Iš bunkerių (38, 39) OPC ir išdegti sintetiniai gaminiai pasveriami svoriniais dozatoriais (40, 41) ir tiekiami į maišytuvą (42), kur yra homogenizuojami 45 minutes. Paruoštas OPC ir priedų mišinys tiekiamas į laikymo bunkerį (43), ir produktas toliau siunčiamas į sandėlį.



**3.2 pav.** Kalcio hidrosilikatų mišinių gamybos technologinė schema. Žymenys: 1, 2, 3, 4, 11, 12, 16, 17, 18, 19, 33, 35, 37, 39, 43 – bunkeriai; 5, 6, 7, 8, 13, 14, 21, 22, 23, 24, 36, 40, 41 – svoriniai dozatoriai; 15, 37 – krosnis; 9, 10 – rutulinis malūnas; 20 – talpykla; 25 – tūrinis dozatorius; 26, 42 – maišytuvai; 27, 29, 31 – siurbiai; 28 – autoklavas; 30 – būgninis vakuumfiltras; 32 – sraigtinis transporteris; 34 – džiovykla

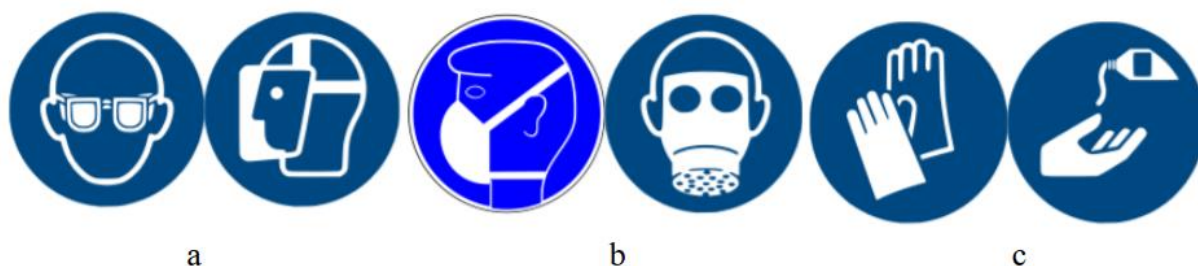
#### 4. Darbuotojų sauga ir sveikata

Šiame skyriuje pateikiamos visos prevencinės priemonės, skirtos darbuotojų darbingumui ir sveikatai darbe išsaugoti, kurios naudojamos visuose veiklos etapuose, kad darbuotojai būtų apsaugoti nuo profesinės rizikos arba kad ji būtų kiek įmanoma sumažinta.

Lietuvos darbuotojų saugos ir sveikatos teisės aktai pagrįsti darbuotojų saugos ir sveikatos užtikrinimo principais, įtvirtintais Tarybos direktyvoje 89/391/EEB [44], jais perkeltos ir įgyvendinamos Europos Sąjungos direktyvų darbuotojų saugos ir sveikatos klausimais nuostatos [45].

Kalcio hidrosilikato sintezės pasiruošimas įtraukia tokias veiklas kaip medžiagų trupinimą, malimą bei sijojimą – šių procesų metu į aplinką gali patekti didelis kiekis dulkių bei patalpose sukeliamas triukšmas, todėl svarbu darbuotojus aprūpinti reikiamomis apsaugos priemonėmis (4.1 pav.):

- Apsauginių akinių dėvėjimas apsaugo darbuotojų akis nuo dulkių patekimo;
- Respiratoriai būtini esant didesniam dulkėtumui nei  $10 \text{ mg/m}^3$ , ir jie apsaugo asmenį nuo dulkių patekimo į kvėpavimo takus;
- Apsauginės pirštinės padeda išvengti nudegimų dirbant su tokiais įrengimais kaip malūnai, krosnys, autoklavai ir t.t.;
- Esant didesniam triukšmui nei 65 dB gamybos patalpose privaloma dėvėti apsaugines ausines arba kištukus, kurių paskirtis apsaugoti darbuotoją nuo klausos pažeidimų;



**4.1 pav.** Darbo saugos ženklavimas: a – dėvėti apsauginius akinius, b – dėvėti apsauginę kaukę, c – dėvėti apsaugines pirštines.

Standartai, kuriais remiamasi atliekant kontrolės ir tikrinimo darbus autoklavams, kuriuos vykdo kompetentingos institucijos, yra šie [46]:

- TS EN 13060 + A1 Maži garo sterilizatoriai
- TS EN 285 sterilizacija - garų autoklavai - dideli autoklavai
- TS EN ISO 11140-1 Santechnikos gaminių sterilizavimas. Cheminiai indikatoriai. 1 dalis: Bendrosios specifikacijos
- TS EN 12347 biotechnologijos. Sterilizatorių garuose ir autoklavuose kriterijai

Be to, darbuotojai turi laikytis visų naudojamų medžiagų saugaus naudojimo duomenimis, kurie pateikti lentelėse žemiau.

**4.1 lentelė.** Saugos duomenys dirbant su kalcio karbonatu [47]

Pirmosios pagalbos priemonės			
Bendrosios pastabos	Įkvėpus	Patekus ant odos	Prarijus
Nereikia imtis jokių ypatingų priemonių.	Įleiskite gryno oro. Abejotiniais atvejais arba neišnykstant simptomams kreipkitės medicininės pagalbos/ į gydytoją.	Odą nuplauti vandeniu.	Išskalauti burną. Pasijutus blogai kreiptis į gydytoją.
Priešgaisrinės priemonės			
Tinkamos gesinimo priemonės	Specialūs medžiagos keliami pavojai	Pavojingi degimo produktai	Patarimai gaisrininkams
priešgaisrinės priemonės pritaikykite prie gaisro aplinkos vanduo, putos, sausi gesinimo milteliai, ABC-milteliai.	Nedegioji.	Gaisro metu gali susidaryti: Anglies monoksidas (CO), Anglies dioksidas (CO <sub>2</sub> ).	Gaisro arba sprogimo atveju neįkvėpti dūmų. Gaisrą gesinti laikantis įprastinio atsargumo pakankamu atstumu. Naudoti autonominius kvėpavimo aparatus.
Tvarkymas ir sandėliavimas			
Patarimas dėl bendros darbo higienos	Saugaus sandėliavimo sąlygos	Ventiliacijos reikalavimai	Rekomenduojama sandėliavimo temperatūra
Laikyti atokiau nuo maisto, gėrimų ir gyvulių pašaro.	Laikyti sausoje vietoje.	Naudoti vietinį ir bendrąjį vėdinimą.	15 – 25 °C

**4.2 lentelė.** Saugos duomenys dirbant su kvarcu [48]

Pirmosios pagalbos priemonės			
Bendrosios pastabos	Įkvėpus	Patekus ant odos	Prarijus
Nusivilkti užterštus drabužius.	Įleiskite gryno oro. Abejotiniais atvejais arba neišnykstant simptomams kreipkitės medicininės pagalbos/ į gydytoją.	Odą nuplauti vandeniu.	Išskalauti burną. Pasijutus blogai kreiptis į gydytoją.
Priešgaisrinės priemonės			
Tinkamos gesinimo priemonės	Netinkamos gesinimo priemonės	Specialūs medžiagos keliami pavojai	Patarimai gaisrininkams
priešgaisrinės priemonės pritaikykite prie gaisro aplinkos vanduo, putos, sausi gesinimo milteliai, ABC-milteliai.	Vandens srovė.	Nedegioji.	Gaisro arba sprogimo atveju neįkvėpti dūmų. Gaisrą gesinti laikantis įprastinio atsargumo pakankamu atstumu. Naudoti autonominius kvėpavimo aparatus.
Tvarkymas ir sandėliavimas			
Patarimas dėl bendros darbo higienos	Saugaus sandėliavimo sąlygos	Ventiliacijos reikalavimai	Rekomenduojama sandėliavimo temperatūra
Prieš pertraukas ir pasibaigus darbui nusiplaukite rankas. Laikyti atokiau nuo maisto, gėrimų ir gyvulių pašaro.	Laikyti sausoje vietoje.	Naudoti vietinį ir bendrąjį vėdinimą.	15 – 25 °C

**4.3 lentelė. Saugos duomenys dirbant su acetonu [49]**

Pirmosios pagalbos priemonės			
Bendrosios pastabos	Įkvėpus	Patekus ant odos	Prarijus
Nusivilkti užterštus drabužius.	Išleiskite gryno oro. Abejotiniais atvejais arba neišnykstant simptomams kreipkitės medicininės pagalbos/ į gydytoją.	Odą nuplauti vandeniu.	Išskalauti burną. Pasijutus blogai kreiptis į gydytoją.
Priešgaisrinės priemonės			
Tinkamos gesinimo priemonės	Specialūs medžiagos keliami pavojai	Pavojingi degimo produktai	Patarimai gaisrininkams
priešgaisrinės priemonės pritaikykite prie gaisro aplinkos vanduo, putas, sausi gesinimo milteliai, ABC-milteliai.	Degioji. Esant nepakankamam vėdinimui ir/ar naudojant, gali susiformuoti degus/sprogus garų-oro mišinys. Tirpiklio garai yra sunkesni už orą ir gali pasklisti ant grindų. Degios medžiagos arba mišiniai yra ypač linkę kauptis vietose, kurios nėra vėdinamos. Garai yra sunkesni už orą, gali driektis pažemiu ir gali suformuoti ore sprogus mišinius. Garai jungtyje su oru gali sudaryti sprogstamąjį mišinį.	Gaisro metu gali susidaryti: Anglies monoksidas (CO), Anglies dioksidas (CO <sub>2</sub> ).	Gaisro arba sprogimo atveju neįkvėpti dūmų. Gaisrą gesinti laikantis įprastinio atsargumo pakankamu atstumu. Naudoti autonominius kvėpavimo aparatus.
Tvarkymas ir sandėliavimas			
Patarimas dėl bendros darbo higienos	Saugaus sandėliavimo sąlygos	Nesuderinamos cheminės medžiagos ar mišiniai	Rekomenduojama sandėliavimo temperatūra
Prieš pertraukas ir pasibaigus darbui nusiplaukite rankas. Laikyti atokiau nuo maisto, gėrimų ir gyvulių pašaro. Naudojant nerūkyti.	Laikyti gerai vėdinamoje vietoje. Talpyklą laikyti sandariai uždarytą.	Stebėti patarimus kompleksinio sandėliavimo.	15 – 25 °C

## Išvados

1. Ištirta hidroterminės sintezės temperatūros (175 °C, 200 °C ir 225 °C) ir trukmės (16 h, 48 h, 72 h) įtaką kalcio hidrosilikatų susidarymui mišiniuose ( $\text{CaO/SiO}_2=1,5$ ). Buvo nustatyta, kad  $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$  susidaro 175 °C ir 200 °C temperatūros aplinkoje, o 225 °C temperatūros sintezės metu susidaro tik mažesnio bazingumo nei pradinis mišinys kalcio hidrosilikatai – tobermoritas, ksonotlitas ir skoititas. Hidroterminio išlaikymo trukmės didinimas turėjo teigiamos įtakos pradinių žaliavų sureagavimui – identifikuotų žaliavų difrakciniai maksimumai sumažėjo.
2. Nustatyta, kad dolomito ir granito atsijų priedai bei jų kiekis, turi neigiamos įtakos  $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$  susidarymui, tačiau skatina mažesnio bazingumo kalcio hidrosilikatų (ksonotlito, tobermorito, skoitito) sintezę. Di-kalcio hidrosilikato hidratas identifikuotas tarp 175 °C ir 200 °C (16-72 h) bei 225 °C (16 h) temperatūros (5 % dolomito atsijų) sintezių produktų, tačiau jo smailių intensyvumai buvo mažesni nei grynos sistemos. Padidinus dolomito atsijų kiekį mišinyje,  $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$  neidentifikuotas. Tarp mišinių su granito atsijų priedu,  $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$  identifikuotas tik tarp 175 °C temperatūros (5 % ir 10 % granito atsijų) sintezių produktų, paminėtina, kad su 10 % priedu, di-kalcio hidrosilikato hidratas susidarė tik trumpiausios sintezės metu (16 h). Hidroterminio išlaikymo trukmės didinimas turėjo teigiamos įtakos pradinių žaliavų sureagavimui bei ksonotlito, tobermorito ir skoitito susidarymui – ilgiausios sintezės metu (72 h) identifikuotų smailių intensyvumai didesni nei trumpiausios sintezės metu (16 h).
3. Nustatyta, kad sintetinių gaminių (175 °C, 16 h, 5 % granito ir dolomito sintezių produktai) naudojimas, kaip priedas OPC, turi įtakos OPC hidratacijos metu išsiskiriančiam šilumos kiekiui. Paminėtina, kad didinant priedų kiekį (nuo 5 % iki 15 %) greitėja cemento akmens formavimasis (hidratacijos pagreitėjimo periodas). Ištirta, kad pridėjus 10 % degtų (600 °C, 800 °C, 1000 °C) priedų į OPC mišinį, hidratacijos indukcinio periodo trukmė sutrumpėjo ir išryškėjo aluminatinių fazių susidarymas. Didžiausias bendras šilumos kiekis išsiskyrė OPC su 10 % 1000 °C temperatūros aplinkoje apdorotu priedu (175 °C, 16 h, 5 % dolomito sintezės produktai) – 540 J/g.
4. Remiantis darbo rezultatais buvo pasiūlyta technologinė kalcio hidrosilikatų gamybos bei panaudojimo schema ir aprašyti darbuotojų saugos bei sveikatos reikalavimai.

## Literatūros sąrašas

1. Cement Statistics and Information, 2021. [Interaktyvus]. Prieiga per internetą: <https://www.usgs.gov/centers/nmic/cement-statistics-and-information>.
2. S. N. Chinnu, S. N. Minnu, A. Bahurudeen, ir R. Senthilkumar, „Recycling of industrial and agricultural wastes as alternative coarse aggregates: A step towards cleaner production of concrete“, Construction and Building Materials, 2021, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.123056>
3. L. Barcelo, J. Kline, G. Walenta, and E. Gartner, „Cement and carbon emissions“, Mater Struct, vol. 47, 2014, doi: [10.1617/s11527-013-0114-5](https://doi.org/10.1617/s11527-013-0114-5).
4. C. Pade and M. Guimaraes, „The CO<sub>2</sub> uptake of concrete in a 100 year perspective“, Cement and Concrete Research, vol. 37, 2007, doi: [10.1016/j.cemconres.2007.06.009](https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2007.06.009).
5. F. Krausmann, S. Gingrich, N. Eisenmenger, K.-H. Erb, H. Haberl, and M. Fischer-Kowalski, „Growth in global materials use, GDP and population during the 20th century“, Ecological Economics, vol. 68, 2009, doi: [10.1016/j.ecolecon.2009.05.007](https://doi.org/10.1016/j.ecolecon.2009.05.007).
6. C. Y. Ching, M. J. K. Bashir, N. Choon Aun, ir M. A. A. Aldahdooh, „Sustainable production of concrete with treated alum sludge“, Construction and Building Materials, 2021, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.122703>
7. M. B. Ali, R. Saidur, and M. S. Hossain, „A review on emission analysis in cement industries“, Renewable and Sustainable Energy Reviews, vol. 15, 2011, doi: [10.1016/j.rser.2011.02.014](https://doi.org/10.1016/j.rser.2011.02.014).
8. J. Deja, A. Uliasz-Bochenczyk, E. Mokrzycki, „CO<sub>2</sub> emissions from Polish cement industry“, International Journal of Greenhouse Gas Control, 2010, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2011.02.014>
9. Global cement production top countries, 2020. [Interaktyvus] Prieiga per internetą: <https://www.statista.com/statistics/267364/world-cement-production-by-country/>
10. Cement Manufacturing Plant Guidelines. An Approach to Reconciling the Financing of Cement Manufacturing Plants with Climate Change Objectives, 2010.
11. WWF International, „A blueprint for a climate friendly cement industry“, 2020. [Interaktyvus]. Prieiga per internetą: [https://wwfeu.awsassets.panda.org/downloads/english\\_report\\_lr\\_pdf.pdf](https://wwfeu.awsassets.panda.org/downloads/english_report_lr_pdf.pdf)
12. J. S. Damtoft, J. Lukasik, D. Herfort, D. Sorrentino, and E. M. Gartner, „Sustainable development and climate change initiatives“, Cement and Concrete Research, 2008, doi: [10.1016/j.cemconres.2007.09.008](https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2007.09.008)
13. A.H. R. El-Salamony, H. M. Mahmoud, and N. Shehata, „Enhancing the efficiency of a cement plant kiln using modified alternative fuel“, Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management, 2020, doi: [10.1016/j.enmm.2020.100310](https://doi.org/10.1016/j.enmm.2020.100310)
14. F. S. Hashem, T. A. Razek, and H. A. Mashout, „Rubber and plastic wastes as alternative refused fuel in cement industry“, Construction and Building Materials, 2019, doi: [10.1016/j.conbuildmat.2019.03.316](https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.03.316)
15. N. Shanmugasundaram and S. Praveenkumar, „Influence of supplementary cementitious materials, curing conditions and mixing ratios on fresh and mechanical properties of engineered cementitious composites – A review“, Construction and Building Materials, 2021, doi: [10.1016/j.conbuildmat.2021.125038](https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.125038).



16. M. Palou, M. Boháč, E. Kuzielová, R. Novotný, M. Žemlička, and J. Dragomirová, „Use of calorimetry and thermal analysis to assess the heat of supplementary cementitious materials during the hydration of composite cementitious binders“, 2020, doi: 10.1007/s10973-020-09341-3.
17. EN 197-1:2011 - Cement - Part 1: Composition, specifications and conformity criteria for common cements, [Interaktyvus] Prieiga per internetą: iTeh Standards Store. <https://standards.iteh.ai/catalog/standards/cen/64d327b1-d5ac-45e3-8b04-fafec9e0698e/en-197>
18. J. Skibsted and R. Snellings, „Reactivity of supplementary cementitious materials (PCMs) in cement blends“, Cement and Concrete Research, 2019, doi: 10.1016/j.cemconres.2019.105799.
19. KUBILIŪTĖ, Raimonda. Pucolaninio priedo iš molio ir AlF<sub>3</sub> gamybos atliekos sintezė bei įtaka portlandcemenčio savybėms: Daktaro Disertacija. Kaunas: Kauno Technologijos Universitetas. Prieiga per ELABa – Nacionalinė Lietuvos Akademinė Elektroninė Biblioteka, 2014.
20. GLUŠINSKAITĖ, Rūta. Dvibazių kalcio hidrosilikatų kristalizacija CaO–SiO<sub>2</sub>–K<sub>2</sub>O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–H<sub>2</sub>O sistemoje. Kauno technologijos universitetas. Prieiga per eLABa – nacionalinė Lietuvos akademinė elektroninė biblioteka. 2021
21. M. C. G. Juenger, R. Snellings, and S. A. Bernal, „Supplementary cementitious materials: New sources, characterization, and performance insights“, Cement and Concrete Research, 2019, doi: 10.1016/j.cemconres.2019.05.008.
22. R. Snellings, „Assessing, Understanding and Unlocking Supplementary Cementitious Materials“, RILEM Technical Letters, 2016, doi: 10.21809/rilemtechlett.2016.12.
23. E. Cohen, A. Peled, and G. Bar-Nes, „Dolomite-based quarry-dust as a substitute for fly-ash geopolymers and cement pastes“, Journal of Cleaner Production, 2019, doi: 10.1016/j.jclepro.2019.06.261.
24. S. Tsivilis, G. Batis, E. Chaniotakis, Gr. Grigoriadis, and D. Theodossis, „Properties and behavior of limestone cement concrete and mortar“, Cement and Concrete Research, 2000, doi: 10.1016/S0008-8846(00)00372-0.
25. O. Mikhailova, G. Yakovlev, I. Maeva, and S. Senkov, „Effect of Dolomite Limestone Powder on the Compressive Strength of Concrete“, Procedia Engineering, 2013, doi: 10.1016/j.proeng.2013.04.098.
26. A. Naqi and J. G. Jang, „Recent Progress in Green Cement Technology Utilizing Low-Carbon Emission Fuels and Raw Materials: A Review“, 2019, doi: 10.3390/su11020537.
27. N. R. Rakhimova and R. Z. Rakhimov, „Toward clean cement technologies: A review on alkali-activated fly-ash cements incorporated with supplementary materials“, Journal of Non-Crystalline Solids, 2019, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2019.01.025.
28. A. Wang et al., „The Durability of Alkali-Activated Materials in Comparison with Ordinary Portland Cements and Concretes: A Review“, Engineering, 2020, doi: 10.1016/j.eng.2019.08.019.
29. RUBINAITĖ, Dovilė. Belitinio sulfoaluminatinio feritinio cemento sintezė ir hidratacija. Kauno technologijos universitetas. Prieiga per eLABa – nacionalinė Lietuvos akademinė elektroninė biblioteka. 2020
30. E. Gartner and T. Sui, „Alternative cement clinkers“, Cement and Concrete Research, 2018, doi: 10.1016/j.cemconres.2017.02.002.

31. P. Stemmermann, K. Garbev, B. Gasharova, G. Beuchle, M. Haist, and T. Divoux, „Chemo-mechanical characterization of hydrated calcium-hydrosilicates with coupled Raman- and nanoindentation measurements“, *Applied Geochemistry*, 2020, doi: 10.1016/j.apgeochem.2020.104582.
32. KAZLAUSKAITĖ, Greta. Dolomito atsijų įtaka dvibazių kalcio hidrosilikatų susidarymui CaO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O sistemoje. 2021
33. Raimundas Šiaučiūnas, Kęstutis Baltakys, „Kalcio hidrosilikatai: filosilikatų grupės junginių sintezė, savybės ir naudojimas“ KTU e-knygos internetu. <https://www.ebooks.ktu.lt/eb/88/kalcio-hidrosilikatai-filosilikatu-grupes-junginiu-sinteze-savybes-ir-naudojimas/>
34. Kraus, W. and G. Nolze. „Powder cell – a program for the representation and manipulation of crystal structures and calculation of the resulting X-ray powder patterns“, *Journal of Applied Crystallography*, 1996, doi: 10.1107/s0021889895014920.
35. Richardson, I. G. „The calcium silicate hydrates. Cement and Concrete Research“, 2008, doi: 10.1016/J.CEMCONRES.2007.11.005.
36. V. Musumeci, P. S. Camacho, K. Xu, P. J. M. Monteiro, J. S. Dolado, and C. Aymonier „Sub- and supercritical hydrothermal route for the synthesis of xonotlite nanofibers for application to green concrete materials“, *The Journal of Supercritical Fluids* 2022, doi: 10.1016/j.supflu.2022.105583.
37. Z. Wang, L. Xu, D. Wu, and S. Zheng „Hydrothermal synthesis of mesoporous tobermorite from fly ash with enhanced removal performance towards Pb<sup>2+</sup> from wastewater“, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2022, doi: 10.1016/j.colsurfa.2021.127775.
38. DAMBRAUSKAS, Tadas. α-C<sub>2</sub>SH, kilchoanito bei hidroksiledgrevito sintezė ir jų funkcinės savybės. Daktaro disertacija, prieiga per eLABa – nacionalinė Lietuvos akademinė elektroninė biblioteka. 2019
39. M. Miyake, M. Iwaya, T. Suzuki, H. Kakehi, and T. Mitsuda, „Aluminum-Substituted Gyrolite as Cation Exchanger“, *Journal of the American Ceramic Society*, 1990, doi: 10.1111/j.1151-2916.1990.tb06491.x.
40. A. Różycka and Ł. Kotwica, „Effect of alkali on the synthesis of single phase gyrolite in the system CaO-quartz-H<sub>2</sub>O“, *Construction and Building Materials*, 2020, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2019.117799.
41. W. L. Suchanek, M. M. Lencka, and R. E. Riman, „Chapter 18 - Hydrothermal synthesis of ceramic materials“, in *Aqueous Systems at Elevated Temperatures and Pressures*, 2004, doi: 10.1016/B978-012544461-3/50019-3.
42. P. Shukla and S. Bhattacharyya „Thermal Behavior of Calcium Silicate Hydrate: A Review“, 2017, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.11.072>
43. Xie, Y., Zou, Q., Hu, S., & Li, X. „Thermogravimetric analysis and kinetic study of calcium hydroxide and silicate hydrate in cementitious materials“, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2019, <https://doi.org/10.3390/ma15072660>
44. „EUR-Lex - 31989L0654 - EN - EUR-Lex“, 2022, <https://eur-lex.europa.eu/eli/dir/1989/654/oj/lit> (accessed May 07, 2023).
45. „Darbuotojų sauga ir sveikata“, 2022, <https://socmin.lrv.lt/lt/veiklos-sritys/darbo-rinka-uzimtumas/darbuotoju-sauga-ir-sveikata>

46. „Periodinė autoklavo kontrolė ir apžiūra“, BELGE, 2018 <https://www.belge.com/lt>
47. „Išsami saugos informacija pagal saugos duomenų išsklotinės aktą, kaip nurodyta nuostatoje Nr. 1907/2006 (REACH)“, 2015, <https://shorturl.at/puLMV>
48. „Saugos duomenų lapas, Kvarcas  $\geq 99\%$ “, 2016, <https://shorturl.at/cktM6>
49. „Saugos duomenų lapas, Acetonas  $\geq 99,9\%$ “, 2015, <https://shorturl.at/gjENZ>
50. R. Maddelena, K. Li, P. A. Chater, S. Michalik, A. Hamilton „Direct synthesis of a solid calcium-silicate-hydrate (C-S-H)“, Construction and Building Materials, 2019, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.06.024>
51. K. Garbev „Struktur, Eigenschaften und quantitative Rietveldanalyse von hydrothermal kristallisierten Calciumsilikathydraten (C-S-H-Phasen)“, Hochschulschrift, 2004, [Struktur, Eigenschaften und quantitative Rietveldanalyse von h... \(kit.edu\)](http://www.kit.edu)
52. R. Kaminskas, K. Baltakys, A. Eisinis, I. Barauskas, „Cemento chemija ir technologija“, leidykla „Technologija“, 2021, KTU e-knygos internetu, [Cemento chemija ir technologija | KTU e-knygos internetu. Elektroninės knygos.](http://www.ktu.lt)