



I N G A G E D E I K Ė

**K A L C I O
H I D R O S I L I K A T Ų
($\text{CaO/SiO}_2 = 1,5$),
M O D I F I K U O T Ų Cu^{2+} ,
 Co^{2+} A R B A Cr^{3+}
J O N A I S, S I N T E Z Ė
I R S A V Y B Ė S**

D A K T A R O D I S E R T A C I J A

K a u n a s
2 0 2 4

KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS

INGA GEDEIKĖ

KALCIO HIDROSILIKATŲ ($\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1,5$),
MODIFIKUOTŲ Cu^{2+} , Co^{2+} ARBA Cr^{3+} JONAIŠ,
SINTEZĖ IR SAVYBĖS

Daktaro disertacija
Technologijos mokslai, chemijos inžinerija (T 005)

2024, Kaunas

Disertacija rengta 2020–2024 metais Kauno technologijos universiteto Cheminės technologijos fakultete, Silikatų technologijos katedroje. Mokslinius tyrimus rėmė Lietuvos mokslo taryba.

Mokslinis vadovas:

prof. dr. Kęstutis BALTAKYS (Kauno technologijos universitetas, technologijos mokslai, chemijos inžinerija, T 005).

Redagavo: anglų kalbos redaktorius dr. Armandas Rumšas (leidykla „Technologija“), lietuvių kalbos redaktorė Rita Malikėnienė (leidykla „Technologija“).

Chemijos inžinerijos mokslo krypties disertacijos gynimo taryba:

prof. dr. Eugenijus VALATKA (Kauno technologijos universitetas, technologijos mokslai, chemijos inžinerija, T 005) – **pirmininkas**;

doc. dr. Joana BENDORAITIENĖ (Kauno technologijos universitetas, technologijos mokslai, chemijos inžinerija, T 005);

prof. dr. Rimvydas KAMINSKAS (Kauno technologijos universitetas, technologijos mokslai, chemijos inžinerija, T 005);

prof. dr. Jūratė KUMPIENĖ (Liuleo technologijos universitetas, Švedija, technologijos mokslai, medžiagų inžinerija, T 008);

prof. dr. Ramūnas SKAUDŽIUS (Vilniaus universitetas, gamtos mokslai, chemija, N 003).

Disertacija bus ginama viešame Chemijos inžinerijos mokslo krypties disertacijos gynimo tarybos posėdyje 2024 m. rugsėjo 6 d. 10 val. Kauno technologijos universiteto Rektorato salėje.

Adresas: K. Donelaičio g. 73-402, LT-44249 Kaunas, Lietuva
Tel. (+370) 608 28 527; el. paštas doktorantura@ktu.lt

Disertacija išsiųsta 2024 m. rugpjūčio 6 d.

Su disertacija galima susipažinti interneto svetainėje <http://ktu.edu> ir Kauno technologijos universiteto bibliotekoje (Gedimino g. 50, LT-44239 Kaunas, Lietuva).

KAUNAS UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

INGA GEDEIKĖ

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF
CALCIUM SILICATE HYDRATES ($\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1.5$)
MODIFIED WITH Cu^{2+} , Co^{2+} or Cr^{3+} IONS

Doctoral dissertation
Technological Sciences, Chemical Engineering (T 005)

2024, Kaunas

The dissertation has been prepared at the Department of Silicate Technology of the Faculty of Chemical Technology of Kaunas University of Technology, in 2020–2024. The research has been sponsored by the Research Council of Lithuania.

Research supervisor:

Prof. Dr. Kęstutis BALTAKYS (Kaunas University of Technology, Technological Sciences, Chemical Engineering, T 005).

Edited by: English language editor Dr. Armandas Rumšas (Publishing House *Technologija*), Lithuanian language editor Rita Malikėnienė (Publishing House *Technologija*).

Dissertation Defense Board of Chemical Engineering Science Field:

Prof. Dr. Eugenijus VALATKA (Kaunas University of Technology, Technological Sciences, Chemical Engineering, T 005) – **chairperson**;

Assoc. Prof. Dr. Joana BENDORAITIENĖ (Kaunas University of Technology, Technological Sciences, Chemical Engineering, T 005);

Prof. Dr. Rimvydas KAMINSKAS (Kaunas University of Technology, Technological Sciences, Chemical Engineering, T 005);

Prof. Dr. Jūratė KUMPIENĖ (Lulea University of Technology, Sweden, Technological Sciences, Materials Engineering, T 008);

Prof. Dr. Ramūnas SKAUDŽIUS (Vilnius University, Natural Sciences, Chemistry, N 003).

The dissertation defense will be held on 6 September, 2024 at 10 a. m. in a public meeting of the Dissertation Defense Board of Chemical Engineering Science Field at the Rectorate Hall of Kaunas University of Technology.

Address: K. Donelaičio 73-402, LT-44249 Kaunas, Lithuania.

Phone: (+370) 608 28 527; e-mail: doktorantura@ktu.lt

The doctoral dissertation was sent out on 6 August, 2024.

The doctoral dissertation is available on <http://ktu.edu> and at the library of Kaunas University of Technology (Gedimino 50, LT-44239 Kaunas, Lithuania).

TURINYS

LENTELIŲ SĄRAŠAS.....	7
PAVEIKSLŲ SĄRAŠAS.....	9
SANTRUPŲ SĄRAŠAS.....	13
IVADAS.....	15
1. LITERATŪROS APŽVALGA.....	18
1.1. Aukšto bazingumo kalcio hidrosilikatų kristalizacija, klasifikacija ir jų.....	18
pagrindinės savybės.....	18
1.2. α -C ₂ SH, kilchoanito ir pavlovskito junginių kristalų gardelių struktūra bei.....	22
savitojo paviršiaus ploto rodikliai.....	22
1.3. Metalų priedo įtaka kalcio hidrosilikatų kristalizacijos procesams.....	30
1.4. Metalų priedo įsiterpimas į kalcio hidrosilikatų / kalcio silikatų struktūrą.....	35
adsorbcijos ar hidroterminės sintezės metu ir susidariusių junginių naudojimo.....	35
galimybės.....	35
2. NAUDOTOS MEDŽIAGOS IR TYRIMŲ METODAI.....	41
2.1. Naudotos medžiagos.....	41
2.2. Tyrimų metodai.....	42
3. REZULTATAI.....	49
3.1. Kalcio hidrosilikatų susidarymas 1,5CaO-SiO ₂ ·nH ₂ O-mH ₂ O sistemoje 150 ir	49
200 °C temperatūros aplinkoje.....	49
3.2. Co ²⁺ jonų įtaka kalcio hidrosilikatų susidarymui 1,5CaO-SiO ₂ ·nH ₂ O-mH ₂ O	52
sistemoje 150–200 °C temperatūros aplinkoje.....	52
3.3. Cu ²⁺ jonų įtaka kalcio hidrosilikatų susidarymui 1,5CaO-SiO ₂ ·nH ₂ O-mH ₂ O	56
sistemoje 150–200 °C temperatūros aplinkoje.....	56
3.4. Cr ³⁺ jonų įtaka kalcio hidrosilikatų susidarymui 1,5CaO-SiO ₂ ·nH ₂ O-mH ₂ O	60
sistemoje 150–200 °C temperatūros aplinkoje.....	60
3.5. Cr ³⁺ jonų kiekio įtaka 1,5CaO-SiO ₂ ·nH ₂ O-mH ₂ O sistemoje susidarančių	65
junginių sudėčiai 200 °C temperatūros aplinkoje.....	65
3.6. Sintetinių kalcio hidrosilikatų, modifikuotų Cr ³⁺ jonais, junginių terminės	75
savybės.....	75
3.7. Sintetinių ir sintetinių-termiškai apdorotų kalcio hidrosilikatų, modifikuotų Cr*	85
jonais, junginių aktyvumo parametrų analizė.....	85
3.8. Sintetinių ir sintetinių-termiškai apdorotų kalcio hidrosilikatų, modifikuotų Cr*	93
jonais, adsorbcinės savybės.....	93
3.8.1. Sintetinių CS-Cr5 ir CS-Cr15 ir sintetinių-termiškai apdorotų CS-Cr5-500 ir	93
CS-Cr15-500 bandinių adsorbcinės savybės Cu ²⁺ jonų skystojoje terpėje.....	93
3.8.2. Sintetinių CS-Cr5 ir CS-Cr15 ir sintetinių-termiškai apdorotų CS-Cr5-500 ir	97
CS-Cr15-500 bandinių adsorbcinės savybės Co ²⁺ jonų skystojoje terpėje.....	97
3.8.3. Sintetinių CS-Cr5 ir CS-Cr15 ir sintetinių-termiškai apdorotų CS-Cr5-500 ir	101
CS-Cr15-500 bandinių adsorbcinės savybės Cr ³⁺ jonų skystojoje terpėje.....	101
4. IŠVADOS.....	111
5. SUMMARY.....	113
5.1. Introduction.....	113
5.2. Materials and Methods.....	115

5.2.1 . Materials	115
5.2.2 . Methods	116
5.3. Results and Discussion	120
5.3.1 . Synthesis of calcium silicate hydrates substituted with Me^{x+} ions in $1.5\text{CaO-SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O-mH}_2\text{O}$ system at 150°C or 200°C temperature	120
5.3.2 . Hydrothermal synthesis of calcium silicate hydrates modified with Cr^{3+} ions..	126
5.3.3 . Thermal stability of synthetic calcium silicate hydrates modified with Cr^{3+} ions	131
5.3.4 . Properties of porosity of synthetic or synthetic-calcinated calcium silicate hydrates substituted with Cr^{3+} ions	134
5.3.5 . Adsorption capacity for Cu^{2+} , Co^{2+} or Cr^{3+} ions by synthetic or synthetic-calcinated calcium silicate hydrates modified with Cr^{3+} ions.....	137
5.4. Conclusions.....	145
LITERATŪROS SĄRAŠAS	147
CURRICULUM VITAE.....	164
MOKSLINIŲ PUBLIKACIJŲ DISERTACIJOS TEMA SĄRAŠAS	165
PADĖKA	167

LENTELIŲ SĄRAŠAS

1.1 lentelė. Kalcio hidrosilikatų, kurių molinis santykis CaO/SiO_2 $1,5 \geq x > 2,5$, klasifikacija.....	19
1.2 lentelė. Kristalų singonijų parametrai.....	24
1.3 lentelė. Kalcio hidrosilikatų ir įvairių metalų jonų sąveika.....	34
1.4 lentelė. Putbetonio adsorbcinė talpa sunkiųjų metalų jonams.....	37
2.1 lentelė. Molinė pradinių suspensijų sudėtis, kai molinis santykis $\text{CaO/SiO}_2 = 1,5$	43
3.1 lentelė. Sintezės produktų ($1,5\text{CaO-SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O-mH}_2\text{O}$, 1-72 h, 200 °C) terminių efektų duomenys.....	52
3.2 lentelė. Sintezės produktų ($1,5\text{CaO-SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O-Co(NO}_3)_2\text{-mH}_2\text{O}$, 1-72 h, 200 °C) terminių efektų duomenys.....	56
3.3 lentelė. Sintezės produktų ($1,5\text{CaO-SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O-Cu(NO}_3)_2\text{-mH}_2\text{O}$, 1-72 h, 200 °C) terminių efektų duomenys.....	59
3.4 lentelė. Kalcio chromo oksidų ir kalcio silicio chromo oksido RSDA etalonų informacija.....	61
3.5 lentelė. Sintezės produktų ($1,5\text{CaO-SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O-Cr(NO}_3)_3\text{-mH}_2\text{O}$, 1-72 h, 150–200 °C) terminių efektų duomenys.....	61
3.6 lentelė. Junginių susidarymas $1,5\text{CaO-SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O-mH}_2\text{O}$ (1–72 h, 200 °C) sistemoje, esant skirtingam metalų jonų priedui.....	64
3.7 lentelė. Skystosios terpės parametrai hidroterminio apdorojimo metu (1 h, 200 °C).....	66
3.8 lentelė. CS-Cr1 ir CS-Cr10 bandinių oksidinė sudėtis pagal EDS analizę.....	69
3.9 lentelė. Sintezės produktų ($1,5\text{CaO-SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O-Cr(NO}_3)_3\text{-mH}_2\text{O}$, 1 h, 200 °C) molinė sudėtis pagal RSF analizę.....	69
3.10 lentelė. Metalų jonų spindulių skersmens vertės priklausomai nuo jono koordinacijos skaičiaus junginyje (pagal [201]).....	70
3.11 lentelė. $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ ir ksonotlito junginių gardelės struktūros parametrai.....	70
3.12 lentelė. Skystosios terpės AAS parametrai hidroterminio apdorojimo metu (4–72 h, 200 °C).....	73
3.13 lentelė. Junginių susidarymas $1,5\text{CaO-SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O-Cr(NO}_3)_3\text{-mH}_2\text{O}$ (1–72 h, 200 °C) sistemoje, didėjant Cr^{3+} jonų koncentracijai pradinėje skystojoje terpėje...	74
3.14 lentelė. Sintezės produktų ($1,5\text{CaO-SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O-Cr(NO}_3)_3\text{-mH}_2\text{O}$, 1 h, 200 °C, 1–15 g Cr^{3+}/l) terminių efektų duomenys.....	76
3.15 lentelė. Chromo (III) nitrato (V) nonahidrato rekristalizacija.....	76
3.16 lentelė. 500 °C temperatūros aplinkoje išdegto CS-Cr10 bandinio SEM ir EDS analizių duomenys.....	80
3.17 lentelė. 1000 °C temperatūros aplinkoje išdegto CS-Cr10 bandinio SEM ir EDS analizių duomenys.....	83
3.18 lentelė. Akytumo parametrams nustatyti naudoti bandiniai.....	85
3.19 lentelė. Bandinių akytumo parametrai.....	88

3.20 lentelė. CS-Cr5 bandinio Kelvino porų spindulio ir adsorbuoto N ₂ sluoksnio skaičiavimų rezultatai.....	89
3.21 lentelė. CS-Cr5 bandinio suminio paviršiaus ploto skaičiavimo vienetai, taikant skirtingus porų modelius	90
3.22 lentelė. Bandinių savitojo paviršiaus ploto išmatuotų ir apskaičiuotų parametrų vertės.....	92
3.23 lentelė. Mainų ir jungimosi reakcijose dalyvaujančių Cu ²⁺ jonų kiekis	95
3.24 lentelė. Mainų ir jungimosi reakcijose dalyvaujančių Co ²⁺ jonų kiekis	99
3.25 lentelė. Mainų ir jungimosi reakcijose dalyvaujančių Cr ³⁺ jonų kiekis.....	103
3.26 lentelė. Adsorbcinė talpa Me ^{x+} jonams.....	105
3.27 lentelė. Įvairių kalcio hidrosilikatų adsorbcinė talpa Me ^{x+} jonams skirtingomis eksperimentinėmis sąlygomis.....	105
3.28 lentelė. Bendras sintezės ir adsorbcijos metu pašalintas Me ^{x+} kiekis.....	106
3.29 lentelė. Adsorbcijos metu desorbavęs Cr ³⁺ kiekis ir adsorbcijos efektyvumo koeficientas.....	106

Table 5.1. Information about the reagents and their preparation.....	116
--	-----

Table 5.2. Molar composition of primary mixtures with molar ratio CaO/SiO ₂ = 1.5	116
--	-----

Table 5.3. Data on thermal effects of synthesis products (1.5CaO-SiO ₂ ·nH ₂ O-mH ₂ O, 1–72 h, 200°C).....	122
---	-----

Table 5.4. AAS parameters of the liquid phase during hydrothermal treatment (4–72h, 200°C)	130
--	-----

Table 5.5. Samples used to determinate parameters of surface area	134
---	-----

Table 5.6. Numerical values of parameters of the specific surface area (<i>S_{BET}</i>) of the samples	136
--	-----

Table 5.7. Data of ΣA calculations of samples	136
---	-----

Table 5.8. Amount of Cu ²⁺ participating in ion exchange or combination reactions	138
--	-----

Table 5.9. Adsorption capacity for Me ^{x+} ions.....	143
---	-----

Table 5.10. Total amount of removed Me ^{x+} ions.....	144
--	-----

Table 5.11. Amount of Cr ³⁺ desorbed during adsorption, and the adsorption efficiency coefficient.....	144
---	-----

PAVEIKSLŲ SĄRAŠAS

1.1 pav. „Celitement“ gamybos technologija	21
1.2 pav. Kilchoanito struktūra. Spalvų reikšmės: a) pilka – kalcio; mėlyna – silicio; raudona – deguonies atomai; b) mėlyna – tetraedrai; violetinė – oktaedrai	24
1.3 pav. Pavlovskito struktūra. Spalvų reikšmės: a) pilka – kalcio; mėlyna – silicio; raudona – deguonies atomai; b) mėlyna – tetraedrai; violetinė – oktaedrai	26
1.4 pav. α -C ₂ SH struktūra. Spalvų reikšmės: a) pilka – kalcio; mėlyna – silicio; raudona – deguonies atomai; b) mėlyna – tetraedrai; violetinė – poliedrai.....	26
1.5 pav. IUPAC adsorbcijos izotermių klasifikacija [82].....	27
1.6 pav. IUPAC histerezės kilpų klasifikacija [82]	29
2.1 pav. Reagentinio (a) ir 550 °C temperatūros aplinkoje išdegto Ca(OH) ₂ (b) RSDA kreivės: P – Ca(OH) ₂ ; p – CaO.....	41
2.2 pav. Amorfinio SiO ₂ RSDA kreivė	41
3.1 pav. Sintezės produktų (1,5CaO-SiO ₂ ·nH ₂ O-mH ₂ O, 150 (a) ir 200 (b) °C) RSDA kreivės, kai izoterminio išlaikymo trukmė, h: 1 – 1; 2 – 8; 3 – 72; A – C-S-H(I) ir / arba C-S-H(II); α – α -C ₂ SH; C – kalcitas; P – portlanditas; Y – pavlovskitas; K – kilchoanitas; S – skoititas	49
3.2 pav. Sintezės produktų (1,5CaO-SiO ₂ ·nH ₂ O-mH ₂ O, 1 h, 200 °C) FT-IR (a) ir VTA (1 kr. – TGA, 2 kr. – DSK) (b) kreivės	51
3.3 pav. Sintezės produktų (1,5CaO-SiO ₂ ·nH ₂ O-Co(NO ₃) ₂ -mH ₂ O, 150 °C (a) ir 200 °C (b)) RSDA kreivės, kai izoterminio išlaikymo trukmė, h: 1 – 1; 2 – 8; 3 – 72; A – C-S-H(I) ir / arba C-S-H(II); α – α -C ₂ SH; C – kalcitas; P – portlanditas; z – kobalto oksidas	53
3.4 pav. Sintezės produktų (1,5CaO-SiO ₂ ·nH ₂ O-Co(NO ₃) ₂ -mH ₂ O, 24 h, 200 °C) RSDA kreivė; A – C-S-H(I) ir / ar C-S-H(II); α – α -C ₂ SH; C – kalcitas; M – monticelitas; P – portlanditas; z – kobalto oksidas.....	54
3.5 pav. Sintezės produktų (1,5CaO-SiO ₂ ·nH ₂ O-Co(NO ₃) ₂ -mH ₂ O, 1 h, 200 °C) VTA (1 kr. – TGA, 2 kr. – DSK) (a), dDSK (b) ir 900 °C temperatūros aplinkoje išdegto bandinio RSDA (c) kreivės; L – belitas; p – kalcio oksidas; z ₂ – kobalto oksidas ir / arba kalcio kobalto oksidas; x – kalcio kobalto oksidas.....	55
3.6 pav. Sintezės produktų (1,5CaO-SiO ₂ ·nH ₂ O-Cu(NO ₃) ₂ -mH ₂ O, 150 °C (a) ir 200 °C (b)) RSDA kreivės, kai izoterminio išlaikymo trukmė, h: 1 – 1; 2 – 8; 3 – 72; A – C-S-H(I) ir / ar C-S-H(II); α – C ₂ SH; C – kalcitas; K – kilchoanitas; P – portlanditas; S – skoititas; V – vario oksidas	57
3.7 pav. Sintezės produktų (1,5CaO-SiO ₂ ·nH ₂ O-Cu(NO ₃) ₂ -mH ₂ O, 1 (a, c) ir 72 (b) h, 200 °C) VTA (1 kr. – TGA, 2 kr. – DSK) (a, b) ir 900 °C temperatūros aplinkoje išdegto bandinio RSDA (c) kreivės; L – belitas; W – volastonitas	58
3.8 pav. Sintezės produktų (1,5CaO-SiO ₂ ·nH ₂ O- Cr(NO ₃) ₃ -mH ₂ O, 150 °C (a) ir 200 °C (b)) RSDA kreivės, kai izoterminio išlaikymo trukmė, h: 1 – 1; 2 – 8; 3 – 72; A – C-S-H(I) ir / ar C-S-H(II); C – kalcitas; O – kalcio olivinas; S – skoititas; X – ksonotlitas.....	60
3.9 pav. Sintezės produktų (1,5CaO-SiO ₂ ·nH ₂ O-Cr(NO ₃) ₃ -mH ₂ O, 1 h, 150 °C (a) ir 200 °C (b)) VTA (1 kr. – TGA, 2 kr. - DSK) kreivės	62

3.10 pav. Sintezės produktų ($1,5\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}\cdot\text{Cr}(\text{NO}_3)_3\cdot m\text{H}_2\text{O}$, 1 h, 200 °C) RSDA (a) ir FT-IR (b) kreivės, kai Cr^{3+} koncentracija pradiniam tirpale, g/l: 1 – 0; 2 – 1; 3 – 5; 4 – 10; 5 – 15; A – C-S-H(I) ir / arba C-S-H(II); α – C_2SH ; C – kalcitas; P – portlanditas	65
3.11 pav. Sintezės produktų ($1,5\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}\cdot\text{Cr}(\text{NO}_3)_3\cdot m\text{H}_2\text{O}$, 1 h, 200 °C) SEM (a, c) ir EDS (b, d) nuotraukos. Bandiniai: a, b) CS-Cr1; c, d) CS-Cr10; šviesiai mėlyna – Ca; tamsiai mėlyna – Cr; žalia – Si; raudona – O	68
3.12 pav. Struktūrinis ksonotlito (C/S = 1) (a) ir α - C_2SH (C/S = 2) (b) kristalo modelis; pilka – Ca; mėlyna – Si; raudona – O; rausva – H; žalia – Cr (vietoje Si^{4+} Si-O tetraedre); rožinė – Cr (vietoje Ca^{2+} struktūros tarpsluoksnyje)	71
3.13 pav. Sintezės produktų ($1,5\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}\cdot\text{Cr}(\text{NO}_3)_3\cdot m\text{H}_2\text{O}$, 8 h, 200 °C) RSDA kreivės, kai Cr^{3+} koncentracija pradiniam tirpale, g/l: 1 – 0; 2 – 1; 3 – 5; 4 – 10; 5 – 15; A – C-S-H(I) ir / arba C-S-H(II); α – α - C_2SH ; C – kalcitas; P – portlanditas; X – ksonotlitas; K – kilchoanitas	71
3.14 pav. Sintezės produktų ($1,5\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}\cdot\text{Cr}(\text{NO}_3)_3\cdot m\text{H}_2\text{O}$, 72 h, 200 °C) RSDA kreivės, kai Cr^{3+} koncentracija pradiniam tirpale, g/l: 1 – 0; 2 – 1; 3 – 5; 4 – 10; 5 – 15; A – C-S-H(I) ir / arba C-S-H(II); α – α - C_2SH ; C – kalcitas; K – kilchoanitas; S – skoititas; Y – pavlovskitas; X – ksonotlitas	72
3.15 pav. Sintezės produktų ($1,5\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}\cdot\text{Cr}(\text{NO}_3)_3\cdot m\text{H}_2\text{O}$, 1 h, 200 °C) VTA (DSK – 1 kr. ir TGA – 2 kr.) kreivės: bandiniai: a) CS-Cr1; b) CS-Cr5; c) CS-Cr15	75
3.16 pav. 280 °C temperatūros aplinkoje išdegtų CS-Cr1 (1), CS-Cr5 (2), CS-Cr10 (3) ir CS-Cr15 (4) bandinių RSDA kreivės; α – α - C_2SH ; C – kalcitas; P – portlanditas; R – kalcio chromatas; Ro – kalcio chromo oksidas; X – ksonotlitas	77
3.17 pav. 280 °C temperatūros aplinkoje išdegto CS-Cr15 bandinio SEM (a) ir EDS (b) nuotraukos; šviesiai mėlyna – Ca; tamsiai mėlyna – Cr; žalia – Si; raudona – O	78
3.18 pav. 500 °C temperatūros aplinkoje išdegtų CS-Cr1 (1), CS-Cr5 (2), CS-Cr10 (3) ir CS-Cr15 (4) bandinių RSDA (a) ir FT-IR (b) kreivės; C – kalcitas; R – kalcio chromatas	79
3.19 pav. 750 °C temperatūros aplinkoje išdegtų CS-Cr1 (1), CS-Cr5 (2), CS-Cr10 (3) ir CS-Cr15 (4) bandinių RSDA kreivės; K – kilchoanitas; p – kalcio oksidas; R – kalcio chromatas; r – chromo silikatas; s – kalcio chromo silicio oksidas ir / ar kalcio chromo oksidas; O – kalcio olivinas; Y – pavlovskitas	81
3.20 pav. 1000 °C temperatūros aplinkoje išdegtų CS-Cr1 (1), CS-Cr5 (2), CS-Cr10 (3) ir CS-Cr15 (4) bandinių RSDA kreivės; h – kalcio chromato hidratas; L – belitas; O – kalcio olivinas; p – kalcio oksidas; s – kalcio chromo silicio oksidas ir/ar kalcio chromo oksidas; u – uvarovitas; W – volastonitas	82
3.21 pav. Terminis CS-Cr5 ir CS-Cr15 bandinių stabilumas	84
3.22 pav. Bandinių N_2 adsorbcijos (1) ir desorbcijos (2) izotermės 77 K temperatūroje	86
3.23 pav. Bandinių N_2 adsorbcijos izotermės BET koordinatės 77 K temperatūroje	87
3.24 pav. Sintetinių ir sintetinių-termiškai apdorotų kalcio hidrosilikatų su įsiterpusiais Cr^* jonais adsorbcinių savybių tyrimo schema	93

3.25 pav. Cu^{2+} jonų adsorbcijos integralinės kinetinės kreivės, kai pradinė skystosios terpės koncentracija, g Cu^{2+}/l : a) 1; b) 5	94
3.26 pav. Cu^{2+} jonų adsorbcijos (1 h, 25 °C) metu atpalaiduotų Cr^* ir Ca^{2+} jonų kiekis, mg/g, kai pradinė skystosios terpės koncentracija, g Cu^{2+}/l : a) 1; b) 5	95
3.27 pav. Adsorbentų RSDA kreivės po Cu^{2+} jonų adsorbcijos (1 h, 25 °C), kai pradinė skystosios terpės koncentracija, g Cu^{2+}/l : a) 1; b) 5; A – C-S-H(I) ir / arba C-S-H(II); α – C_2SH ; C – kalцитas; J – rouaitas; G – plancheitas; T – tobermoritas; X – ksonotlitas.....	97
3.28 pav. Co^{2+} jonų adsorbcijos (25 °C) integralinės kinetinės kreivės, kai pradinė skystosios terpės koncentracija, g Co^{2+}/l : a) 1; b) 5	98
3.29 pav. Co^{2+} jonų adsorbcijos (1 h, 25 °C) metu atpalaiduotų Cr^* ir Ca^{2+} jonų kiekis, mg/g, kai pradinė skystosios terpės koncentracija, g Co^{2+}/l : a) 1; b) 5	99
3.30 pav. Adsorbentų RSDA kreivės po Co^{2+} jonų adsorbcijos (1 h, 25 °C), kai pradinė skystosios terpės koncentracija, g Co^{2+}/l : a) 1; b) 5; A – C-S-H(I) ir / arba C-S-H(II); C – kalцитas; R – kalcio chromatas	100
3.31 pav. Cr^{3+} jonų adsorbcijos (25 °C) integralinės kinetinės kreivės, kai pradinė skystosios terpės koncentracija, g Cr^{3+}/l : a) 1; b) 5	101
3.32 pav. Cr^{3+} jonų adsorbcijos (1 h, 25 °C) metu atpalaiduotų Ca^{2+} jonų kiekis, mg/g, kai pradinė skystosios terpės koncentracija, g Cr^{3+}/l : a) 1; b) 5	102
3.33 pav. Adsorbentų RSDA kreivės po Cr^{3+} jonų adsorbcijos (1 h, 25 °C), kai pradinė skystosios terpės koncentracija, g Cr^{3+}/l : a) 1; b) 5; A – C-S-H(I) ir / arba C-S-H(II); α – $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$; C – kalцитas; R – kalcio chromatas; T – tobermoritas	104
Fig. 5.1. XRD patterns of synthesis products ($1.5\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}\cdot m\text{H}_2\text{O}$, 150 (a) and 200°C (b)), when the time of isothermal curing was equal to, h: 1 – 1; 2 – 8; 3 – 72. Indexes: A – C-S-H(I) and/or C-S-H(II); α – $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$; C – calcite; P – portlandite; Y – pavlovskyite; K – kilchoanite; S – scawtite.....	
Fig. 5.2. XRD patterns of synthesis products (10 g Me^{x+}/l , $1.5\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}\cdot \text{Cu}(\text{NO}_3)_2\cdot m\text{H}_2\text{O}$ (a), $1.5\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}\cdot \text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot m\text{H}_2\text{O}$ (b) or $1.5\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}\cdot \text{Cr}(\text{NO}_3)_3\cdot m\text{H}_2\text{O}$ (c), 200°C), when the time of isothermal curing was equal to, h: 1 – 1; 2 – 8; 3 – 72. Indexes: A – C-S-H(I) and/or C-S-H(II); α – $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$; C – calcite; P – portlandite; K – kilchoanite; O – calcium olivine; S – scawtite; V – copper oxide; z – cobalt oxide.....	
Fig. 5.3. STA (1 – TG; 2 – DSC) curves of synthesis products (10 g Me^{x+}/l , $1.5\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}\cdot \text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot m\text{H}_2\text{O}$ (a), $1.5\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}\cdot \text{Cu}(\text{NO}_3)_2\cdot m\text{H}_2\text{O}$ (b) or $1.5\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}\cdot \text{Cr}(\text{NO}_3)_3\cdot m\text{H}_2\text{O}$ (c), 72h, 200°C)	
Fig. 5.4. XRD patterns of synthesis (1h, 200°C) products: 1 – CS-Cr0; 2 – CS-Cr1; 3 – CS-Cr5; 4 – CS-Cr10; 5 – CS-Cr15. Indexes: A – C-S-H(I) and/or C-S-H(II); α – $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$; C – calcite	
Fig. 5.5. STA (1 – TG; 2 – DSC) curves of synthesis (1h, 200°C) products: a – CS-Cr1; b – CS-Cr5; c – CS-Cr10; d – CS-Cr15	
Fig. 5.6. SEM micrographs (x 50000) (a, c) and EDX images (x 1500) (b, d) of the synthesis (1h, 200°C) products: a, b – CS-Cr1; c, d – CS-Cr15. Atoms in the mapping: Ca – respectively, 41.63 and 34.02% (light blue); Cr – 2.48 and 8.48% (dark blue); Si – 19.36 and 22.31% (green); O – 36.53 and 35.19% (red).....	

Fig. 5.7. XRD patterns of synthesis (72h, 200°C) products: 1 – CS-Cr0; 2 – CS-Cr1; 3 – CS-Cr5; 4 – CS-Cr10; 5 – CS-Cr15. Indexes: A – C-S-H(I) and / or C-S-H(II); α – α -C ₂ SH; C – calcite; K – kilchoanite; S – scawtite; Y – pavlovskyite; X – xonotlite	130
Fig. 5.8. XRD patterns of calcinated (280 (a) and 500 (b) °C) synthesis products (1h, 200°C): 1 – CS-Cr1; 2 – CS-Cr5; 3 – CS-Cr10; 4 – CS-Cr15. Indexes: α – α -C ₂ SH; C – calcite; P – portlandite; R – calcium chromate; Ro – calcium chromium oxide; X – xonotlite.....	131
Fig. 5.9. XRD patterns of calcinated (1000°C) synthesis products (1h, 200°C): 1 – CS-Cr1; 2 – CS-Cr5; 3 – CS-Cr10; 4 – CS-Cr15. Indexes: h – calcium chromate hydrate; L – belite; O – calcium olivine; p – calcium oxide; s – calcium chromium oxide and/or calcium chromium oxide; u – uvarovite; W – wollastonite.....	132
Fig. 5.10. Thermal stability of CS-Cr5 and CS-Cr15 samples	133
Fig. 5.11. Adsorption (1) / desorption (2) isotherms of CS-Cr5 (a) and CS-Cr5-500 (b) samples.....	135
Fig. 5.12. Adsorption / desorption isotherms in the BET plot.....	135
Fig. 5.13. Scheme of the investigation of Me ^{x+} adsorption properties of synthetic or synthetic-calcinated calcium silicate hydrates substituted with Cr ³⁺	137
Fig. 5.14. Integral kinetic curves of Cu ²⁺ adsorption (1h, 25°C) on samples with the primary quantity of Cu ²⁺ equal to 1 (a) and 5 (b) g/l.....	138
Fig. 5.15. XRD patterns of Cu ²⁺ adsorption on CS-Cr5 sample with the primary quantity of Cu ²⁺ equal to 1 (a) and 5 (b) g/l. Indexes: A – C-S-H(I) and/or C-S-H(II); α – α -C ₂ SH; C – calcite; J – rouatite; G – plancheite; T – tobermorite; X – xonotlite	139
Fig. 5.16. Integral kinetic curves of Co ²⁺ adsorption (1h, 25°C) on samples with the primary quantity of Co ²⁺ equal to 1 (a) and 5 (b) g/l.....	140
Fig. 5.17. XRD patterns of Co ²⁺ adsorption on CS-Cr15-500 sample with the primary quantity of Co ²⁺ equal to 1 (a) and 5 (b) g/l. Indexes: C – calcite; R – calcium chromate	140
Fig. 5.18. Integral kinetic curves of Cr ³⁺ adsorption on samples with the primary quantity of chromium equal to 1 (a) and 5 (b) g/l.....	141
Fig. 5.19. Amount of released Ca ²⁺ quantity after adsorption (1h, 25°C), mg/g with the primary quantity of Cr* equal to 1 (a) and 5 (b) g/l	142
Fig. 5.20. XRD patterns of Cr ³⁺ adsorption on CS-Cr5 sample with the primary quantity of chromium equal to 1 (a) and 5 (b) g/l. Indexes: A – C-S-H(I) and/or C-S-H(II); α – α -C ₂ SH; C – calcite; T – tobermorite	143

SANTRUPŲ SĄRAŠAS

AAS – atominė absorbcinė spektrinė analizė
C/S – CaO ir SiO₂ molinis santykis
Cr* – kintamojo valentingumo chromo elementas
DSK – diferencinė skenuojamoji kalorimetrija
EDS – energijos dispersijos rentgeno spinduliuotės spektrometrija
FT-IR – Furjė transformacijos infraraudonųjų spindulių spektroskopija
HS – hidroterminė sintezė
KHA – kalcio hidroaliuminatai
KHAS – kalcio hidroalumosilikatai
KHS-A – kalcio hidrosilikatai su įsiterpusiais aliuminio jonais
KHS – kalcio hidrosilikatai
KS – kalcio silikatai
MHS – magnio hidrosilikatai
Me^{x+} – Cu²⁺, Co²⁺ ir / arba Cr³⁺ jonai
RSDA – rentgeno spinduliuotės difrakcinė analizė
RSFA – rentgeno spinduliuotės fluorescencinė analizė
S_{BET} – savitasis paviršiaus plotas
SEM – skenuojamoji elektroninė mikroskopija
TGA – termogravimetrinė analizė
TS – tirpumo sandauga
V/K – skystosios ir kietosios terpės masės santykis
VTA – vienalaikė terminė analizė

Žymenys, naudojami apibūdinant rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės rezultatus:

A – C-S-H(I) ir / arba C-S-H(II)

a – α-C₂SH

C – kalcitas

G – plancheitas

h – kalcio chromato hidratas

Y – pavlovskitas

J – rouaitas

K – kilchoanitas

L – belitas

M – monticelitas

O – kalcio olivinas

p – kalcio oksidas

P – portlanditas

r – chromo silikatas

R – kalcio chromatas

Ro – kalcio chromo oksidas

s – kalcio chromo silicio oksidas ir / arba kalcio chromo oksidas

S – skoititas

T – tobermoritas

u – uvarovitas

V – vario oksidas

W – volastonitas

x – kalcio kobalto oksidas

X – ksonotlitas

z – kobalto oksidas

z₂ – kobalto oksidas ir / arba kalcio kobalto oksidas

Produktų žymenys:

CS-Cr0 – sintezės produktas, gautas hidroterminės sintezės metu (1 h, 200 °C), naudojant distiliuotą vandenį ($V/K = 10$)

CS-Cr1 – sintezės produktas, gautas hidroterminės sintezės metu (1 h, 200 °C), naudojant 1 g Cr^{3+}/l (10 mg Cr^{3+}/g_{KHS}) skystąją terpę ($V/K = 10$)

CS-Cr5 – sintezės produktas, gautas hidroterminės sintezės metu (1 h, 200 °C), naudojant 5 g Cr^{3+}/l (50 mg Cr^{3+}/g_{KHS}) skystąją terpę ($V/K = 10$)

CS-Cr10 – sintezės produktas, gautas hidroterminės sintezės metu (1 h, 200 °C), naudojant 10 g Cr^{3+}/l (100 mg Cr^{3+}/g_{KHS}) skystąją terpę ($V/K = 10$)

CS-Cr15 – sintezės produktas, gautas hidroterminės sintezės metu (1 h, 200 °C), naudojant 15 g Cr^{3+}/l (150 mg Cr^{3+}/g_{KHS}) skystąją terpę ($V/K = 10$)

CS-Cr0-500 – CS-Cr0 bandinys, termiškai apdorotas 500 °C temperatūros aplinkoje

CS-Cr5-500 – CS-Cr5 bandinys, termiškai apdorotas 500 °C temperatūros aplinkoje

CS-Cr15-500 – CS-Cr15 bandinys, termiškai apdorotas 500 °C temperatūros aplinkoje

IVADAS

Europos žaliasis kursas – vienas svarbiausių ES dokumentų, įpareigojantis maksimaliai sumažinti oro, vandens ir dirvožemio taršą, taip apsaugant biologinę įvairovę ir ekosistemą, gerinant atliekų tvarkymą bei pereinant prie žiedinės ekonomikos. Būtent todėl svarbu atkreipti dėmesį į mažataršių technologijų ir tvarių produktų kūrimą. Viena iš Europos žaliojo kurso krypčių – sumažinti neperdirbamų ir sveikatai pavojingų cheminių medžiagų naudojimą. Nors ES taiko sudėtingus cheminių medžiagų teisės reglamentus, prognozuojama, kad iki 2030 m. pasaulinė cheminių medžiagų gamyba išaugs bent du kartus. Norint prisidėti prie taršos mažinimo, pravartu chemines atliekas tinkamai utilizuoti ir pakartotinai naudoti, kad jos būtų tvarios visą jų gyvavimo ciklą.

Dažnai cheminėse atliekose (ypač nutekamuosiuose vandenyse, kurių kiekis per metus siekia 390–500 km³) randamas didelis kiekis sunkiųjų metalų jonų. Nors metalai yra itin svarbūs įvairiose pramonės šakose (trašų ir pesticidų gamyboje, metalurgijos ir energetikos pramonėje, kuro ir atliekų deginimo įmonėse, katalizėje ir pan.), didelė sunkiųjų metalų jonų koncentracija yra toksiška: kenkia žmogaus fizinei ir psichinei sveikatai, gyvajai florai ir faunai. Vieni dažniausiai chemijos srityje naudojamų, o kartu ir labai gamtą teršiančių metalų yra varis, kobaltas ir chromas. Remiantis Lietuvos higienos norma (HN 60:2004), dirvožemyje (jame atsirandant tiesiogiai arba netiesiogiai per augalus, orą ar vandenį) jų koncentracija neturėtų viršyti 30–100 mg/kg. Neigiamas šių metalų poveikis aplinkai gali būti paveiktas juos šalinant iš nuotekų ir vėliau sumažinant jų judrumą, t. y. įterpiant į kitų junginių struktūrą sintezės ar adsorbcijos metu ir panaudojant produktus tolesniems technologiniams procesams.

Metallų jonų įterpimas į hidroterminės sintezės produktų struktūrą tampa reikšmingu ir inovatyviu procesu. Kuriant specializuotus junginius, galima keisti sintezės sąlygas, taip efektyviai valdant susidarančių produktų morfologiją ir suteikiant pageidaujamąs savybes. Sintezę atliekant hidroterminėje aplinkoje (sočiųjų vandens garų, aukštos temperatūros ir slėgio aplinkoje), galima susintetinti junginius, kurie įprastomis sąlygomis nereaguoja. Todėl šis metodas leidžia naudoti technogenines žaliavas, kuriuose gausu ne tik CaO, SiO₂, bet ir sunkiųjų metallų, kurie hidroterminės sintezės metu surišami į stabilius junginius. Tokiu būdu susintetinti kalcio hidrosilikatai (KHS) su įsiterpusiais metallų jonais pasižymi pageidaujamomis savybėmis ir yra draugiški aplinkai, nes sintezės metu utilizuojami įvairūs teršalai. Kadangi KHS naudojami ne tik rišamųjų medžiagų gamyboje, bet ir adsorbcijos procesuose, manoma, kad KHS su sintezės metu įterptais sunkiųjų metallų jonais pravartu naudoti ir adsorbcijos procesams. Lyginant su kitais pramonėje naudojamais adsorbentais, šie yra ilgaamžiai, draugiški aplinkai, ekonomiškai, geba dalyvauti jonų mainų reakcijose, pasižymi terminiu ir cheminiu stabilumu, dideliu paviršiaus plotu.

Visgi mokslinėje literatūroje pasigendama duomenų apie metallų įtaką junginių struktūrai, savybėms ir tolesniam naudojimui juos įterpiant į KHS struktūrą sintezės metu. Metallo jonų įsiterpimas / adsorbcija į KHS struktūrą – sudėtingas procesas, priklausantis nuo įvairių veiksnių: metallo prigimties ir koncentracijos, terpės pH,

hidroterminės sintezės sąlygų (temperatūros, trukmės), molinio pradinių žaliavų santykio ir pan.

Būtent todėl, įvertinant bandinių cheminius ir struktūrinius pokyčius, ištiriant termines bei aktyumo savybes, šiame darbe pasiūlytos hidroterminės sintezės sąlygos, kuriomis į KHS struktūrą įterpiami sunkieji Cu^{2+} , Co^{2+} ir Cr^{3+} jonai. Siūlomas modifikuotų KHS sintezės metodas ir tolesnis produktų naudojimas galėtų padėti įgyvendinti Europos žaliojo kurso uždavinius – sumažinti aplinkos taršą neperdirbamomis cheminėmis atliekomis ir įveiklinti jas tolesniuose technologiniuose procesuose.

Darbo tikslas

Ištirti kalcio hidrosilikatų ($\text{CaO/SiO}_2 = 1,5$), modifikuotų Cu^{2+} , Co^{2+} ir Cr^{3+} jonais, bandinių susidarymo sintezės sąlygas, chemines ir fizikines savybes bei pritaikyti juos adsorbcijos procesuose.

Darbo uždaviniai

1. Nustatyti Cu^{2+} , Co^{2+} ar Cr^{3+} jonų įtaką $1,5\text{CaO-SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} \cdot m\text{H}_2\text{O}$ sistemoje susidarantiems junginiams hidroterminėmis sintezės sąlygomis (1–72 h; 150 ir 200 °C).

2. Išnagrinėti chromo jonų kiekio (10–150 mg $\text{Cr}^{3+}/\text{g}_{\text{KHS}}$) įtaką $1,5\text{CaO-SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ sistemoje gautų junginių fazinei sudėčiai.

3. Ištirti sintetinių kalcio hidrosilikatų su įsiterpusiais Cr^{3+} jonais bandinių aktyumo parametrus ir terminį stabilumą 30–1000 °C temperatūros aplinkoje.

4. Nustatyti sintetinių ir sintetinių-termiškai apdorotų kalcio hidrosilikatų modifikuotų kintamojo valentingumo chromu bandinių adsorbcijos talpą Cu^{2+} , Co^{2+} ir Cr^{3+} jonams.

5. Pagaminti kalcio hidrosilikatų, modifikuotų Cr^{3+} jonais, bandinių, gebančių adsorbuoti sunkiųjų metalų jonus, prototipus.

Disertacijos ginamieji teiginiai

1. Didėjant chromo jonų kiekiui skystojoje terpėje $1,5\text{CaO-SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ sistemoje, hidroterminio apdorojimo metu (1–72 h, 150 arba 200 °C) galima susintetinti pusiau kristalinės struktūros kalcio hidrosilikatus, modifikuotus Cr^{3+} jonais.

2. Sintetiniai kalcio hidrosilikatai su įsiterpusiais Cr^{3+} jonais (50 arba 150 mg $\text{Cr}^{3+}/\text{g}_{\text{KHS}}$) yra tinkami Cu^{2+} , Co^{2+} ir Cr^{3+} jonų adsorbcijai.

Mokslinio darbo naujumas

1. Nustatyta, kad hidroterminės sintezės metu (200 °C, 1 h), esant skirtingam Cr^{3+} jonų priedo kiekiui pradinėje skystojoje terpėje (10–150 mg $\text{Cr}^{3+}/\text{g}_{\text{KHS}}$), $1,5\text{CaO-SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ sistemoje daugiau nei 99 % Cr^{3+} jonų, esančių skystojoje terpėje, keičia Ca^{2+} jonus $1,5\text{CaO-SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ sistemoje, todėl susidaro mažesnio bazingumo kalcio hidrosilikatai (C-S-H(I), ksonotlitas).

2. Pirmą kartą hidroterminės sintezės metu susintetintas mezoporės struktūros kalcio hidrosilikatų su įsiterpusiais Cr^{3+} jonais bandinys (50 mg $\text{Cr}^{3+}/\text{g}_{\text{KHS}}$), kuriame dominuoja 4–40 nm skersmens cilindrinės poros, kurių suminis porų tūris lygus 214 mm^3/g , pasižymintis adsorbcine geba Cu^{2+} ir Co^{2+} jonams.

Praktinė darbo reikšmė

Pasiūlytas kalcio hidrosilikatų, modifikuotų Cu^{2+} , Co^{2+} ar Cr^{3+} jonais, bandinių hidroterminės sintezės būdas, kurio metu galima įterpti 150 mg $\text{Cr}^{3+}/\text{g}_{\text{KHS}}$, 100 mg $\text{Co}^{2+}/\text{g}_{\text{KHS}}$ ir 100 mg $\text{Cu}^{2+}/\text{g}_{\text{KHS}}$. Nustatyta, kad kalcio hidrosilikatų, modifikuotų Cr^{3+} jonais, bandinys pasižymi didele adsorbcine talpa Cu^{2+} ir Co^{2+} jonams (kuri atitinkamai lygi 490 ir 372 mg/g), o Cr^{3+} jonams ši talpa yra 1,1–7 kartus mažesnė.

Darbo aprobavimas ir publikavimas

Disertacijos darbo tema paskelbtos trys mokslinės publikacijos (recenzuojamuose mokslo leidiniuose *Web of Science* duomenų bazėje, indeksuotuose leidiniuose su citavimo rodikliu *JCR SCIE*). Darbo rezultatai pristatyti penkiose tarptautinėse mokslinėse konferencijose.

Darbo apimtis

Disertaciją sudaro įvadas, literatūros duomenų analizė, eksperimentinė dalis, tyrimų rezultatai ir jų aprašymas, išvados, 231 literatūros šaltinių sąrašas ir mokslinių publikacijų sąrašas. Pagrindinė medžiaga išdėstyta 167 puslapiuose, yra 34 lentelės, 41 paveikslas ir 2 prototipai.

Autoriaus ir bendraautorių mokslinis indėlis

Tyrimų planą sudarė ir tiriamąsias medžiagas atrinko Inga Gedeikė ir prof. dr. Kęstutis Baltakys. Autorė susintetino ir aprašė kalcio hidrosilikatų su įsiterpusiais sunkiųjų metalų jonais sintezę bei panaudojo sintetinius junginius adsorbcijos procesuose, ištyrė jų chemines ir fizikines savybes. Prof. dr. K. Baltakys ir doc. dr. Anatolijus Eisiną konsultavo dėl eksperimento eigos ir mokslinių publikacijų rengimo. Doc. dr. Tadas Dambrauskas konsultavo dėl BET analizės.

1. LITERATŪROS APŽVALGA

1.1. Aukšto bazingumo kalcio hidrosilikatų kristalizacija, klasifikacija ir jų pagrindinės savybės

Kalcio hidrosilikatai – tai silicio rūgšties druskos, kurių bendra formulė išreiškiama juos sudarančių komponentų tarpusavio moliniu santykiu: $x\text{CaO} \cdot y\text{SiO}_2 \cdot p\text{H}_2\text{O}$ (čia x , y , p – molių skaičius) [1]. Šiuo metu žinomos daugiau nei keturios dešimtys KHS, turinčių kristalų struktūrą, kurių molinis CaO/SiO_2 (C/S) santykis kinta nuo 0,44 iki 3,00. Daugelis šių junginių randami gamtoje (dažniausiai įvairiose vulkaninėse nuosėdinėse uolienose), tačiau jie gali būti susintetinti ir laboratorijoje.

Vienas pagrindinių sintetintų KHS gamybos būdų yra hidroterminė sintezė [2–8]. Hidroterminė sintezė vykdoma palyginti žemoje temperatūros aplinkoje (100–250 °C) sočiųjų vandens garų aplinkoje, maždaug 1–40 barų slėgyje, žaliavas vidutiniškai izotermiškai išlaikant 8–168 h [9]. Šis metodas patogus tuo, kad galima naudoti įvairios prigimties ir sudėties pradinės CaO ir SiO_2 žaliavas (pavyzdžiui, reagentinius CaO , SiO_2 arba tokias gamybines atliekas kaip lakiuosius pelenus, granito atsijas ir kt.), kurios sumaišomos taip, kad atitiktų reikiamą mišinio molinį santykį. Keičiant įvairias hidroterminės sintezės sąlygas (temperatūrą, slėgį, trukmę, maišymo intensyvumą, naudojamų priedų kiekį ar prigimtį ir pan.), nesudėtinga gauti norimą norimos mikrostruktūros KHS, reguliuoti savitąjį paviršiaus plotą, vyraujančių porų dydį ir jų pasiskirstymą pagal spindulius, kristalų dydį ir formą, terminį stabilumą ir pan. [10]. Kur kas rečiau KHS sintezei taikomas zolių-gelių metodas [11–14]. Jis paremtas pradinių tirpių kalcio ir silicio komponentų su reikiamu C/S moliniu santykiu ištirpinimu skystoje terpėje ir gautų produktų terminiu apdorojimu. Suspensijoje susidaręs perteklinis tirpiklio kiekis pašalinamas džiovinant. Šiuo būdu sintetinami KHS pasižymi dideliu paviršiaus plotu, o pats procesas reikalauja žemos temperatūros (dažnu atveju ~20–80 °C), tačiau sintezės trukmė, lyginant su hidroterminiu apdorojimu, yra ilgesnė, reikalingos smulkiadispersės pradinės žaliavos, brangūs ir dažnai aplinkai kenksmingi tirpikliai, sunku susintetinti tvarkinga kristalų struktūra pasižyminčius KHS, nes terminio apdorojimo metu susidaro bevandeniai kalcio silikatai (KS), o žaliavų paruošimas trunka ilgai, todėl zolių-gelių metodas įprastai taikomas laboratoriniuose tyrimuose [12, 13]. Todėl hidroterminės sintezės metu gauti KHS dėl nesudėtingos technologijos įvairių struktūros ypatybių ir galimybių hidroterminio apdorojimo metu jas kontroliuoti gali būti naudojami ne tik rišamųjų ar termoizoliacinių medžiagų gamyboje [15–17], bet ir naujausiose adsorbentų ar katalizatorių gamybos technologijose [18].

KHS struktūra įvairi – kinta nuo amorfinės iki pusiau ar visiškai kristalinės [19], todėl įprasta juos suskirstyti į grupes pagal būdingus požymius. KHS klasifikacija – sudėtingas procesas, nes hidroterminiu metodu galima susintetinti ne tik kalcio hidrosilikatus, bet ir bevandenius kalcio silikatus (KS), kurie taip pat minimi Taylor (1964) ir Roy (1962) pasiūlytoje klasifikacijoje [20]. Vėliau ją papildė Kraus ir Nolze (1996) [21], dar po kiek laiko – Richarson (2008) [10]. Nors šiuo metu minėta klasifikacija yra labiausiai pripažinta, visgi dažnai papildoma ir naujaisiais

mokslininkų atradimais [22], nes ne visų KHS struktūros jau yra ištirtos, be to, aptinkama naujų. Remiantis šia klasifikacija išskiriamos volastonito, tobermorito dženito, girolito, γ -Ca₂SiO₄ ir kitų hidroterminėmis sąlygomis susidarantių KHS grupės. 1.1 lentelėje pateikta aukšto bazingumo KHS klasifikacija, kai $1,5 \geq C/S > 2,5$.

1.1 lentelė. Kalcio hidrosilikatų, kurių molinis santykis CaO/SiO₂ $1,5 \geq x > 2,5$, klasifikacija

Mineralas	Santykis	Cheminė formulė
	C/S	
1. Volastonito grupė		
Hilebranditas	2,0	Ca ₂ (SiO ₃)(OH) ₂
2. Tobermorito grupė		
C-S-H(I)	≤1,5	(SiO ₃) _∞ ir Si ₂ O ₇ (?)
3. Dženito grupė		
Dženitas	1,5	Ca ₉ (H ₂ Si ₆ O ₁₈)(OH) ₈ ·6H ₂ O
Metadženitas	1,5	Ca ₉ (Si ₆ O ₁₈ H ₂)(OH) ₈ ·2H ₂ O
C-S-H(II)	>1,5	(SiO ₃) _∞ ir Si ₂ O ₇ (?)
4. γ-Ca ₂ SiO ₄ grupė		
γ-C ₂ S	2,0	γ-Ca ₂ SiO ₄
Kilchoanitas	1,5	Ca ₆ (SiO ₄)(Si ₃ O ₁₀)
Pavlovskitas	1,6	Ca ₈ (SiO ₄) ₂ (Si ₃ O ₁₀)
5. Kiti KHS		
Kuspidas	2,0	Ca ₄ (F _{1,5} (OH _{0,5})Si ₂ O ₇
Afvilitas	1,5	Ca ₃ (SiO ₃ OH) ₂ ·2H ₂ O
α-C ₂ SH	2,0	Ca ₂ (HSiO ₄)(OH)
Delaitas	2,0	Ca ₆ (Si ₂ O ₇)(SiO ₄)(OH) ₂
Kilaitas	1,6	Ca _{6,4} (H _{0,6} Si ₂ O ₇) ₂ (OH) ₂
Poldervartitas	2,0	Ca(Ca _{0,67} Mn _{0,33})(HSiO ₄)(OH)
Y-fazė	2,0	Ca ₆ (Si ₂ O ₇)(OH) ₆
Fukalitas	2,0	Ca ₄ (Si ₂ O ₆)(CO ₃)(OH) ₂
Rustamitas	2,0	Ca ₁₀ (Si ₂ O ₇) ₂ (SiO ₄)Cl ₂ (OH) ₂
Hidroksiledgrevitas	2,25	Ca ₉ (SiO ₄) ₄ (OH) ₂

Vienas iš *volastonito* grupei priklausančių aukšto bazingumo KHS – hilebranditas. Tai natūraliomis sąlygomis susidarantis mineralas [23], kuris gali būti susintetinamas ir laboratorijoje. Meller ir kt. [24] teigia, kad hilebranditas kartu su

kitais KHS gali susidaryti $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ sistemoje $200\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūros aplinkoje, izotermiškai išlaikant 5 paras, kai sistemoje vyrauja 15–20 % SiO_2 perteklius. Kiti mokslininkai teigia, kad hilebranditą įmanoma susintetinti hidroterminėmis sąlygomis, kai molinis žaliavų santykis $\text{C/S} = 2$, taip pat $200\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūros aplinkoje, mišinį hidrotermiškai apdorojant 7 paras [25, 26]. Hilebranditas susidaro kalkių ir silicio dioksido rišimosi metu ir gali būti taikomas alternatyvių cementinių medžiagų gamyboje [27].

Tobermorito grupei priklauso pusiau kristalinės struktūros KHS, dar vadinamas netobulos struktūros tobermoritu ar tobermorito geliu, kurio $\text{C/S} = 0,6\text{--}1,5$ [28]. C-S-H(I) kartu su C-S-H(II) , sudaro apie 60 % cemento hidratacijos produktų, todėl yra svarbiausia cemento jungimosi fazė, kuri suteikia stiprumą ir stabilumą [29]. Pusiau kristalinės, netvarkingos struktūros C-S-H geliai gali būti susintetinti $\text{CaO-SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O-mH}_2\text{O}$ sistemoje hidroterminėmis sąlygomis žemesnėje nei $200\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūros aplinkoje, kai molinis C/S santykis kinta nuo 0,5 iki 3,0 [3, 30, 31]. Dėl savo unikalios struktūros C-S-H gelis yra ne tik pagrindinis cemento rišamasis komponentas, jis gali būti naudojamas ir kaip aplinkai draugiška medžiaga, skirta dažų gamybai [32] ar sunkiųjų metalų [33–35] jonų adsorbcijai.

Dženito grupei priklauso tik aukšto bazingumo KHS, nes visų junginių molinis santykis $\geq 1,5$. Dženitas ($\text{C/S} = 1,5$) yra gamtinis mineralas [36], kuris susidaro kietėjant cemento akmeniui [37, 38] arba gali būti susintetintas hidroterminėmis sąlygomis $80\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūros aplinkoje, apdorojant reagentinių medžiagų mišinį, kurio pradinis C/S santykis kinta nuo 1,2 iki 1,5 [39]. S. Hong ir kt. [40] teigia, kad šis junginys susidaro hidroterminėmis sąlygomis $85\text{ }^\circ\text{C}$ ir yra stabilus žemesnėje nei $150\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūros aplinkoje. Pasak autorių, $150\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūros aplinkoje šis junginys persikristalizuoja į ksonotlitą ir avfilitą, o aukštesnėse negu $160\text{ }^\circ\text{C}$ – į fošagitą ir avfilitą. Dženitas, kaitinamas $70\text{--}90\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūros aplinkoje, netenka keturių molekulių vandens ir tampa metadženu ($\text{C/S} = 1,5$) [41]. Metadženas savo struktūros ypatybėmis yra identiškas dženitui, tik, kaip minėta, mažiau hidratuotas.

Tuo tarpu C-S-H(II) ($\text{C/S} > 1,5$), kitaip vadinamas netobulos struktūros dženitu [28], sudaro pagrindinę C-S-H gelio dalį ir dažniausiai mišiniuose identifikuojamas kartu su C-S-H(I) . C-S-H(II) susidaro tiek hidratacijos metu, kietėjant cemento akmeniui [42], tiek hidroterminės sintezės metu, kurios sąlygos aptartos prie C-S-H(I) sintezės sąlygų.

Girolito grupei priklauso tik mažabaziai KHS, todėl aukšto bazingumo junginių šioje grupėje neidentifikuota [9].

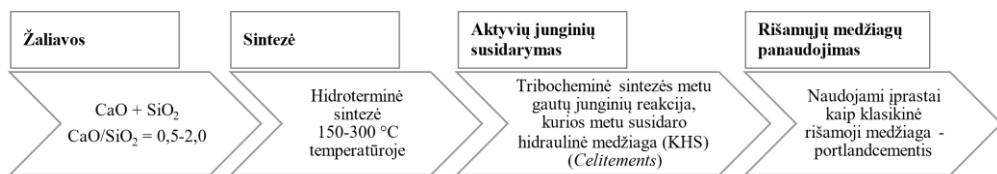
$\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ grupei, kaip ir dženito grupei, priklauso tik aukšto bazingumo KHS, kurių pagrindiniai yra $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ hidratas ($\text{C/S} = 2,0$), kilchoanitas ($\text{C/S} = 1,5$), pavlovskitas ($\text{C/S} = 1,6$) [9]. Visi šios grupės junginiai yra bevandeniai, tačiau susidaro hidroterminės sintezės metu, todėl minimi šioje klasifikacijoje. $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ (kalcio olivinas) – nepageidaujamas portlandcemenčio klinkeryje, nes nėra hidraulinė medžiaga, nors hidraulinis aktyvumas gali būti padidintas naudojant Na_2O priedą ir labai intensyvų malimą (2000 aps./min) [43]. Visgi dėl savo inertiškumo $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ vis plačiau naudojamas ne cemento pramonėje, bet biomedicininės keramikos gamyboje – dirbtinio kaulo pagrindui [44] ar implantų gamybai [45]. Kalcio olivinas gali būti susintetintas tiesioginės hidroterminės sintezės metu arba dviejų stadijų

metodu, kai hidroterminio apdorojimo produktai termiškai apdorojami aukštoje temperatūros aplinkoje. Pirmuoju būdu pageidaujamas produktas gaunamas, kai C/S kinta nuo 1,5 iki 3,0, hidrotermiškai mišinį apdorojant 220 °C temperatūros aplinkoje [46]. Antruoju metodu pradinis žaliavų mišinys (C/S = 2) yra izotermiškai išlaikomas 8 h 100 °C temperatūros aplinkoje, o apdorojimo metu gauti KHS išdegami 1450 °C temperatūroje, kad persikristalizuotų į tikslinį produktą [47]. Be to, šis junginys gali būti naudojamas ir kitų šios grupės junginių sintezei. Speakmen ir kt. [48] aprašė kilchoanito ir pavlovskito sintezę hidroterminėje aplinkoje, 150–160 °C temperatūros aplinkoje esant 5–350 barų slėgiui.

Pavieniuose literatūros šaltiniuose minima apie KS susidarymą hidroterminės sintezės metu, tačiau kilchoanitas dažniausiai susidaro ne grynas, bet mišiniuose su kitais KHS. Pavyzdžiui, sintezei naudojant trikalcio silikato ir kvarco mišinį (C/S = 1,5), jį hidrotermiškai apdorojant 200 °C temperatūros aplinkoje 6–8 barų slėgyje 4 paras, kilchoanitas susidaro kartu su α -C₂SH, C-S-H, džefaitu ir ksonotlitu [25]. Yanagisawa ir kt. [49] teigia, kad kilchoanitą įmanoma susintetinti hidroterminėje aplinkoje 350 °C temperatūroje, izotermiškai išlaikant 1 parą, mišinyje kartu su reinhardbraunsitu, kurie susiformuoja kaip pavlovskito skilimo produktai. Apie gryno kilchoanito sintezę rašo Dambrauskas ir kt. [50]. Autoriai teigia, kad hidroterminėje aplinkoje (200 °C, 48 h) gali būti susintetintas daugiau nei 95 % grynumo kilchoanitas.

Pavlovskitas – gamtoje susidarantis mineralas, kurį galima susintetinti ir laboratorijoje (150–600 °C, 15–350 barų) (laboratorijoje susintetintas įprastai žinomas kaip C₈S₅) [48]. Jis, kaip ir kilchoanitas, linkęs susidaryti hidroterminės sintezės metu CaO-SiO₂·nH₂O-mH₂O sistemoje mišinyje su kitais KHS. Duomenų apie praktinį kilchoanito ir pavlovskito pritaikymą taip pat nedaug. Junginiai kaip ir γ -C₂S turi tvarkingą ir kambario temperatūroje stabilų struktūrą, todėl įvairūs autoriai mano, kad kilchoanitas ir pavlovskitas gali būti kalcio olivino rekristalizacijos produktai, kurie persikristalizuoja į termodinamiškai stabilesnius junginius [19, 46].

Kitų KHS grupei priklauso daug aukšto bazingumo KHS, tačiau vienas svarbiausių – α -C₂SH. Junginys kelia vis didesnę mokslinį susidomėjimą, nes, vietoje portlandcemenčio naudojant α -C₂SH, galima susintetinti aplinkai draugiškas išsiskiriantį CO₂ kiekį [51–56], bet ir didina gaminių ilgaamžiškumą ar atsparumą šalčiui, todėl naudojamas alternatyviųjų išamųjų medžiagų gamyboje [2] (žr. 1.1 pav.).



1.1 pav. „Celitement“ gamybos technologija

α -C₂SH gali būti gautas iš C-S-H(II) arba hidratuojant cemento mineralus (Ca₂SO₄ ir Ca₃SiO₅) [2]. Šio metodo pavyzdžiu gali būti β -C₂S hidratacija 130–220 °C

temperatūros sočiųjų vandens garų aplinkoje [49]. Iš reagentinio CaCO_3 ir amorfinio SiO_2 paruoštą mišinį išdegus 1000°C temperatūros aplinkoje, kietafazio sukepimo reakcijos metu susidaro grynas $\beta\text{-C}_2\text{S}$. Šį mišinį sumaišius su distiliuotu vandeniu ($V/K = 20$) ir įdėjus į autoklavą, pradeda susidaryti $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$, kai temperatūra – 130°C , o 150°C temperatūros aplinkoje po 1 paros tampa dominuojančiu junginiu mišinyje. Mokslininkai pabrėžia, kad žemesnėje nei 100°C temperatūros aplinkoje junginių susidarymo reakcijos vyksta gana lėtai, o po 1 paros apdorojimo produktų mišinyje identifikuotas tik portlanditas ir C-S-H gelis. Darbe teigiama, kad padidinus temperatūrą iki 180°C , $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ gali būti susintetintas per 4 h. Suspensijose ir silikatinuose dirbiniuose šis junginys susidaro per tarpinį junginį – C-S-H(II) $175\text{--}200^\circ\text{C}$ temperatūros aplinkoje ir yra stabilus tol, kol sistemoje yra laisvo Ca(OH)_2 . Esant SiO_2 pertekliui, $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ persikristalizuoja į mažesnio molinio santykio KHS. Taip pat literatūroje randama duomenų, kad minėtas junginys gali būti susintetintas tiesiogiai iš reagentinių medžiagų, vykdant hidroterminę sintezę [57]. Sintezei naudojant CaO ir amorfinio SiO_2 mišinį ($C/S = 2$), $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ kartu su hilebrandito užuomazgomis reakcijos produktuose identifikuoti po 24 h izoterminio išlaikymo. Ilginant hidroterminio apdorojimo trukmę, minėtas KHS vis labiau persikristalizuoja į termodinamiškai patvaresnį junginį – hilebranditą (perėjimas baigiasi po 168 h 170°C temperatūros aplinkoje ir po 72 h – 200°C). Nestecheometriniam reagentinio CaO ir amorfinio SiO_2 mišinyje ($C/S = 1,75$) $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ kartu su pusiau kristalinės struktūros C-S-H(I) ir C-S-H(II) bei nesureagavusio portlandito likučiais identifikuotas po 4 h 200°C nemaišomoje suspensijoje [58]. Po 16 h, $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ randamas kaip vienintelis kristalinis junginys, kuris yra stabilus iki 24 h, o paskui ima persikristalizuoti į bevandenį KHS – kilchoanitą. Hu ir kt. [59] teigia, jog $\alpha\text{-C}_2\text{S}$ hidroterminėmis sąlygomis yra stabilus $180\text{--}200^\circ\text{C}$ temperatūros aplinkoje net po 7 parų apdorojimo, o 230°C – jau po dviejų parų pradeda persikristalizuoti į džefejitą. Po 4 h hidroterminio apdorojimo 300°C produktuose identifikuotas tik $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$, kuris po 12 h visiškai persikristalizuoja į delaitą. Karlsruhės technologijos universiteto mokslininkai patvirtino, jog minėto junginio hidraulinį aktyvumą didina terminis arba mechaninis apdorojimas. Aukšto bazingumo $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ malto su smėliu pagrindu buvo sukurta portlancemenčiui alternatyvi medžiaga – „Celitement“, kur nanometrų C-S-H fazė gaunama jau gamybos metu, o ne kietėjant cemento akmeniui [52].

Apie kitų aukšto bazingumo KHS junginių, priklausančių minėtai grupei (kuspidas, poldervartitas, kilaitas, afvilitas, delaitas, Y-fazė, fukalitas, rustamitas, hidroksiledgrevitas), praktinį pritaikymą rišamųjų medžiagų pramonėje reikšmingos informacijos nedaug, jie dažniau naudojami kaip specializuoti junginiai, pvz., kuspidas – metalurgijoje, įvairiuose technologiniuose procesuose, todėl šiame skyriuje neapžvelgti.

1.2. $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$, kilchoanito ir pavlovskito junginių kristalų gardelių struktūra bei savitojo paviršiaus ploto rodikliai

Remiantis literatūra ir atliktais tyrimais, $1,5\text{CaO-SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O-mH}_2\text{O}$ sistemoje hidroterminėje aplinkoje gali susidaryti šie KHS: kilchoanitas ($C/S = 1,5$), pavlovskitas ($C/S = 1,6$) ir $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ ($C/S = 2$) [24, 50, 58, 60–66]. Deja, ankstesniuose

mokslininkų paskelbtuose darbuose apie minėtų junginių naudojimą srityse, kurios nebūtų susijusios su rišamųjų medžiagų technologijomis, kalbama nedaug. Todėl būtina gerai suprasti minėtų junginių gardelių struktūrą ir savitojo paviršiaus ploto rodiklius, kurie praplėstų susidarančių junginių pritaikomumą.

Silikatų klasės mineralų sandara sudėtinga ir įvairialypė, tačiau jos pagrindą sudaro silicio oksido tetraedras, kurio centre Si^{4+} jonas, o viršūnėse keturi O^{2-} jonai. Silicio oksido tetraedras yra keturvalentis $[\text{SiO}_4]^{4-}$ radikalas, kuris gali jungtis su kitais tetraedrais per viršūnėse esančius deguonies jonus [67]. Silikatai pagal silicio oksido tetraedrų jungimosi būdą skirstomi į šias grupes:

- 1) *saliniai silikatai (nesosilikatai / ortosilikatai)*. Silikatus sudaro izoliuoti silicio oksido tetraedrai, kurie prisijungia prie kitų elementų. Pavyzdžiui, olivinai, kurie gali skirtis katijonų sudėtimi. Junginyje $\text{Ca}_2[\text{SiO}_4]$ kalcio jonai gali būti pakeisti kitais, nes olivinų izomorfinę eilę sudaro nariai nuo forsterito ($\text{Mg}_2[\text{SiO}_4]$) iki fajalito ($\text{Fe}_3[\text{SiO}_4]$);
- 2) *dvigubi saliniai silikatai (sorosilikatai)*. Susidaro, kai vienas iš kraštinių tetraedro deguonies atomų yra bendras dviem silicio oksido tetraedrams, o abu silicio oksido tetraedrai yra izoliuoti nuo kitų tetraedrų;
- 3) *žiediniai silikatai (ciklosilikatai)*. Silikatuose silicio oksido tetraedrai yra susijungę į žiedus. Dažnai šie mineralai yra spalvoti, pavyzdžiui, smaragdai – ryškiai žalias, akvamarinas – žydras, heliodoras – žalsvai geltonas, rubelitas – raudonas ir pan.;
- 4) *grandininiai ir juostiniai silikatai (inosilikatai)*. Struktūros pagrindą sudaro į grandines (susidaro radikalas $[\text{SiO}_3]^{2-}$) ir juostas ($[\text{Si}_4\text{O}_{11}]^{6-}$) susijungę silicio oksido tetraedrai. Šiems silikatams būdingas prizminis kristalų pavidalas. Grandininius silikatus sudaro piroksenai (pavyzdžiui, augitas), o juostinius – amfibolai (pavyzdžiui, raginukė), kurie dažnu atveju yra magminės ir metamorfines uolienas sudarantys mineralai;
- 5) *sluoksniniai silikatai (filosilikatai)*. Ši struktūra būdingas hidrosilikatams, nes į jų struktūrą įeina $-\text{OH}$ grupė, be to, susidaro $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]^{4-}$ radikalai, kurių susiformavimą lemia vienoje plokštumoje susijungusių silicio oksido tetraedrų išsidėstymas. Filosilikatams priklauso daug mineralų, kurių dauguma susidaro hidroterminių, metamorfinių ir magminių procesų metu, bet pasitaiko ir nuosėdinės kilmės (glaukonitas) ir iš dūlėjimo produktų susidariusių (kaolinitas) mineralų;
- 6) *karkasiniai silikatai (tektosilikatai)*. Šių silikatų struktūrą lemia silicio oksido tetraedrų erdvinis susijungimas. Dalį Si^{4+} jonų, esant galimybei, pakeičia Al^{3+} jonai, dėl to atsiradusį papildomą neigiamąjį krūvį neutralizuoja prisijungdami metalų katijonai. Šių procesų metu susidaro feldšpatai ir feldšpatoidai. Pirmieji įprastai prisijungia kalcio, kalio arba natrio metalų jonus, todėl skirstomi į kalcio-natrio ir kalio-natrio feldšpatus. Antrieji cheminių elementų struktūra panašūs į pirmuosius, tačiau turi mažiau SiO_2 .

Be to, įvairūs mineralai pasižymi ir skirtingomis kristalų singonijomis, kristalografinėmis sistemomis (žr. 1.2 lent.). Iš viso yra septynios kristalų klasių

grupės, kurios skiriasi simetrija ir kristalo gardelės elementariojo narvelio parametrais. Pagal simetrijos elementų kiekį kristalų singonijos skirstomis į:

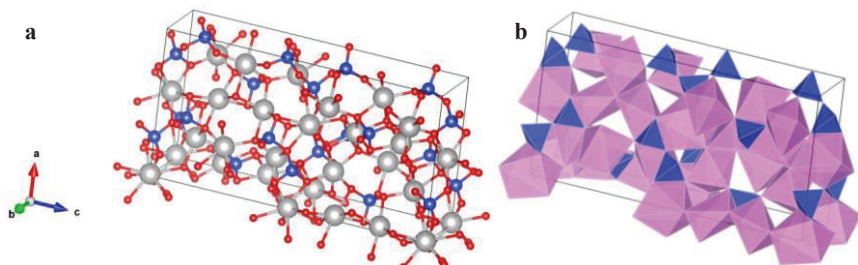
- 1) *mažiausios simetrijos* (triklininė, moniklininė, rombinė);
- 2) *vidutinės simetrijos* (tetragoninė, trigoninė, heksagoninė);
- 3) *aukščiausios simetrijos* (kubinė) [68, 69].

1.2 lentelė. Kristalų singonijų parametrai

Kristalinė sistema	Singonija	Elementariojo narvelio parametrai	Kampai tarp kristalografinių ašių
Kubinė	m-3m	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Tetragoninė	4/mmm	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Rombinė (ortorombinė)	mmm	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Triklininė	-1	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$
Monoklininė	2/m	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$
Trigoninė (romboedrinė)	6/mmm -3m	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
Heksagoninė	6/mmm	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$

Mineralų kristalinė struktūra yra glaudžiai susijusi su junginiais, gautais sintezės metu. Singonijų išmanymas padeda suprasti, kaip molekulės ir atskiri jonai sudaro sintetinių mineralų kristalinę struktūrą.

Kilchoanitas (žr. 1.2 pav.) pirmą kartą atrastas 1930 m. Škotijoje. Žinoma, kad $\text{Ca}_6(\text{SiO}_4)(\text{Si}_3\text{O}_{10})$ yra polimorfinis junginys, susidedantis iš tarpusavyje susijungusių $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ grandinių [70]. Tad dėl polimorfizmo (molekulės gebėjimo sudaryti kelias patvarios būsenos kristalų gardeles), natūralus $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ gamtoje dažniausiai randamas dviejų modifikacijų: rankinito ir kilchoanito [71]. Pirmą kartą laboratorijoje kilchoanitas susintetintas M. Roy ir buvo pavadintas „Z-faze“ [72]. Be to, buvo manoma, kad kilchoanito gardelėje galėjo būti ir vandens. Pažymėtina, kad, nors kilchoanitas laikomas bevandeniu silikatu, šiandien kai kuriuose darbuose identifikuojama, kad jis gali turėti prisijungęs iki 1 molekulės vandens, kurio kiekis, didėjant temperatūrai, mažėja [48].



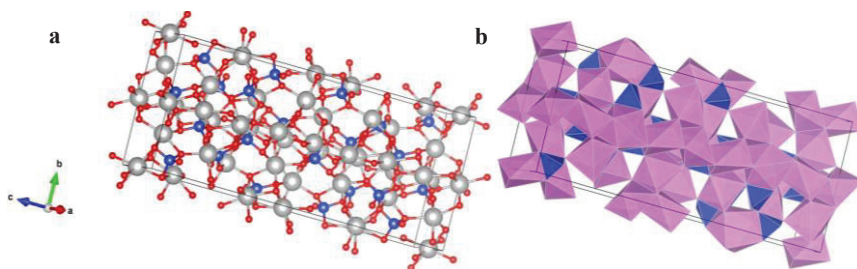
1.2 pav. Kilchoanito struktūra. Spalvų reikšmės: a) pilka – kalcio; mėlyna – silicio; raudona – deguonies atomai; b) mėlyna – tetraedrai; violetinė – oktaedrai

Kilchoanitas priklauso dvigubų salinių silikatų grupei (sorosilikatams), kurioje vienas iš kraštinių tetraedro deguonies atomų yra bendras dviem izoliuotiems silicio oksido tetraedrams, o pagrindinis struktūrinis vienetas – Si_2O_7 (kilchoanito atveju – trimeras $[\text{Si}_3\text{O}_{10}]^{-8}$ ir tetraedras $[\text{SiO}_4]^{-4}$, kurių santykis struktūroje 1:1, tad kristalocheminė formulė galėtų būti išreikšta kaip $\text{Ca}_6[\text{SiO}_4][\text{Si}_3\text{O}_{10}]$) [67, 70, 73]. Mineralo kristalų struktūra – ortorombinė (stačiakampė prizmė, kurioje kampai $\alpha, \beta, \gamma = 90^\circ$), o parametrai $a = 1,142\text{--}1,423\text{ nm}$; $b = 0,508\text{--}0,509\text{ nm}$, $c = 2,195\text{--}2,202\text{ nm}$ [71, 74]. Nors naujesniuose Petsching [70] atliktuose eksperimentuose kirstalų gardelės matmenys skiriasi: $a = 2,196\text{ nm}$, $b = 0,508\text{ nm}$, $c = 1,44\text{ nm}$. Be to, manoma, kad struktūros tūris galėtų būti lygus $1,278\text{ nm}^3$.

Analizuojant kilchoanito struktūrą, tai buvo pirmasis mineralas su abiem izoliuotais tetraedrais (Q0) ir baigtinėmis trigubomis (kitais vadinamomis kilchoanito) grandinėmis [25, 75]. Izoliuotas grandines sudaro vienas Q2 tetraedras ir du Q1 tetraedrai, kurie tarpusavyje sujungti su CaO_6 ir CaO_8 poliedrais. Susidarančių jungčių ir izoliuotų tetraedrų skaičius kilchoanito struktūroje yra lygus, todėl tetraedrų kiekį galima išreikšti taip: $1/4\text{ Q0}$, $1/2\text{ Q1}$ ir $1/4\text{ Q3}$ [75] (žr. 1.2 pav., b). Dėl tvirtos struktūros kilchoanitui būdingas palyginti didelis tankis ($2,99\text{ g/ml}$) [67].

Pavlovskitas (C_8S_5) (žr. 1.3 pav.) laikomas naujuoju gamtiniu mineralu, kurio sankaupos pirmą kartą atrastos Rytų Sibire 2011 m. [76] ir kuris laboratorijoje susintetintas dar 1967 m. [48]. $\text{Ca}_8\text{Si}_5\text{O}_{18}$ kaip ir kilchoanitas priklauso sorosilikatų grupei, kuriai būdinga silicio oksido tetraedrų izoliacija. Skirtumas tik tas, kad pavlovskitą sudaro daugiau kalcio jonų (o tai lemia ir šiek tiek didesnį junginio bazingumą) ir daugiau tetraedrų – struktūroje identifikuojami du $[\text{SiO}_4]^{-4}$ ir vienas $[\text{Si}_3\text{O}_{10}]^{-8}$ [75]. Dėl perpus mažiau izoliuotų trigubų silicio-deguonies grandinių keičiasi ir išreiškiamas tetraedrų kiekis: $2/5\text{ Q0}$, $2/5\text{ Q1}$ ir $1/5\text{ Q3}$ ($\text{Ca}_8[\text{SiO}_4]_2[\text{SiO}_3]$) (1.3 pav., b) [73]. Kadangi pavlovskito struktūroje mažiau trigubų grandinių, galima nuspėti, kad junginio tankis turėtų būti šiek tiek mažesnis nei jam giminingo kilchoanito.

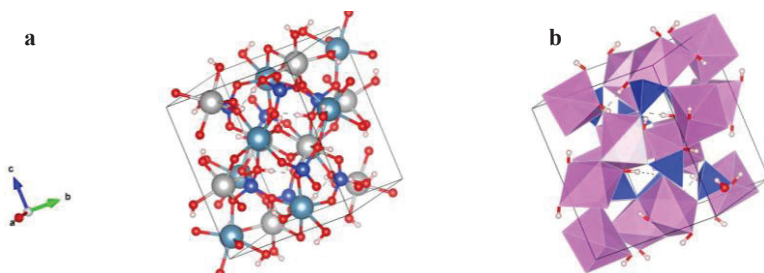
Mineralo kristalų struktūra taip pat ortorombinė, kurią atitinka parametrai: $a = 0,509\text{ nm}$, $b = 1,141\text{ nm}$, $c = 2,863\text{ nm}$, $V = 1,661\text{ nm}^3$ [76]. Nors aptartų junginių optinės savybės panašios, abu junginiai dėl skirtingo C/S santykio gali būti identifikuoti cheminės analizės metodais (rentgeno spindulių difrakcine analize ir Ramano spektroskopija). Galuskin ir kt. [76] patvirtina, kad pavlovskito struktūros modulis panašus į kilchoanito ar kalcio olivino, tačiau daugiau informacijos apie mineralą literatūroje pasigendama.



1.3 pav. Pavlovskito struktūra. Spalvų reikšmės: a) pilka – kalcio; mėlyna – silicio; raudona – deguonies atomai; b) mėlyna – tetraedrai; violetinė – oktaedrai

α - C_2SH (žr. 1.4 pav.) yra vienas plačiausiai mokslininkų ištirtas ir literatūroje aprašytas aukšto bazingumo KHS. $Ca_2SiO_3(OH)_2$ neegzistuoja natūralioje aplinkoje, tačiau gali būti nesunkiai susintetintas hidroterminio apdorojimo metu [52]. Junginys pirmą kartą susintetintas 1950 m., naudojant kalcio oksidą ir silicio gelį arba bevandenį aukšto bazingumo kalcio silikatą [5].

α - C_2SH priklauso salinių silikatų (nesosilikatų) grupei, kuriai taip pat būdingi izoliuoti silicio oksido tetraedrai [67]. Be to, pastebėta, kad junginio tetraedrų polimerizacijos skaičius yra mažiausias, lyginant su šiai grupei priskiriamais junginiais [59, 75, 77–79]. Jį sudaro rūgštinės prigimties $SiO_3(OH)$ tetraedras, kurio kraštiniai atomai jungiasi su $Ca(O,OH)_6$ arba $Ca(O,OH)_7$ poliedrais. Pradžioje buvo manyta, kad $SiO_3(OH)$ ir $Ca(O,OH)_n$ fragmentai jungiasi stipriais vandenilniais ryšiais. Yano ir kt. [79] šią struktūrą patikslino ir išskyrė dviejų tipų Si tetraedrus, kurie abu šalia savęs turi po vieną OH^- ir tris O^{2-} anijonus. Šie du tetraedrai tarpusavyje skiriasi kristališkumu, nes vienas yra kristalinis, o kitas – pusiau amorfinis.

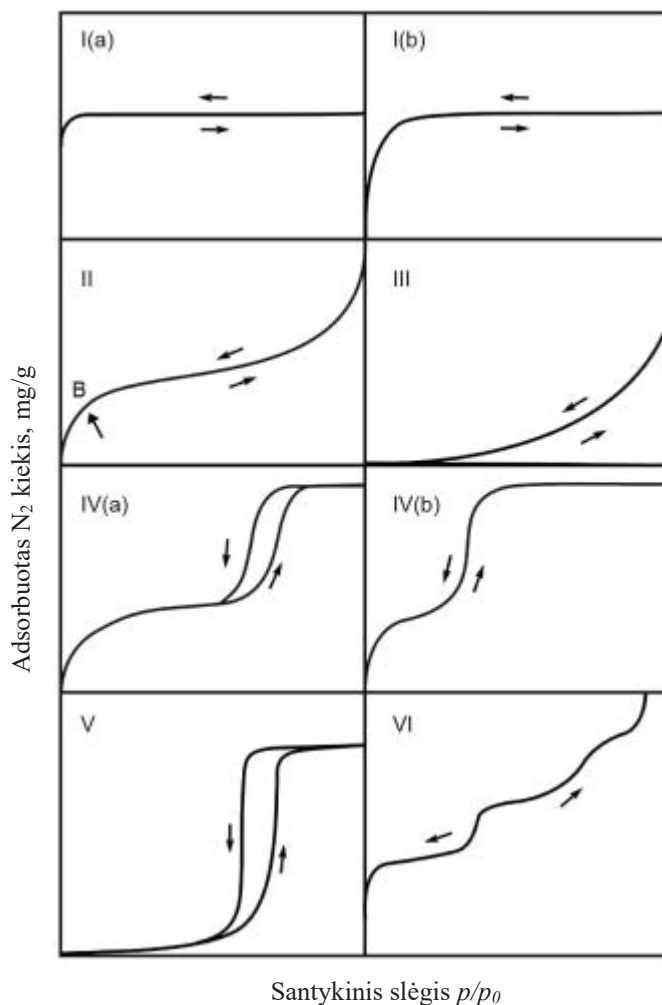


1.4 pav. α - C_2SH struktūra. Spalvų reikšmės: a) pilka – kalcio; mėlyna – silicio; raudona – deguonies atomai; b) mėlyna – tetraedrai; violetinė – poliedrai

Šiam struktūros siūlymui pritarė Marsh [80], teigdamas, kad α - C_2SH sudaro $[HSiO_4]^{3-}$ anijonines grupes, kuriose Si^{4+} jonas jungiasi su trimis deguonies atomais bei hidroksigrupe, o struktūrinė formulė galėtų būti išreikšta taip: $Ca_2[SiO_3OH][OH]$ [73]. Be to, vandeniliniai ryšiai, susidarantys molekulėje, ne tik išlaiko izoliuotus tetraedrus, bet ir sutvirtina visą struktūrą. Junginio struktūra, kaip ir kilchoanito ar pavlovskito, ortorombinė. Kristalų gardelės parametrai: $a = 0,934\text{--}0,948$ nm, $b = 0,919\text{--}0,922$ nm, $c = 1,061\text{--}1,065$ nm, $V = 0,929$ nm³ [25, 81].

Aukšto bazingumo kalcio hidrosilikatų aktyvumo parametrai. Porėti junginiai charakterizuojami pagal aktyvumo rodiklius, kuriems nustatyti taikoma metodika, paremta azoto adsorbcija ir desorbcija [182–185]. Šiuo metodu galima ne tik išmatuoti junginio savitąjį paviršiaus plotą, bet ir išsiaiškinti, kokios formos ir tūrio poros vyrauja bandinyje.

Pirmiausia nustatoma, koks izotermės tipas geriausiai apibūdina bandinyje vykstančias poras. Pagal IUPAC rekomendacijas (1985 m.) fizikinės adsorbcijos izotermos skirstomos į šešis tipus. Visgi per kelis dešimtmečius nustatyti įvairūs nauji izotermių tipai, kurie yra glaudžiai susiję su tam tikromis porų savybėmis. Todėl Thommes ir kt. [82] visa tai apibendrina ir patikslino IUPAC siūlymą, kaip parodyta 1.5 pav.



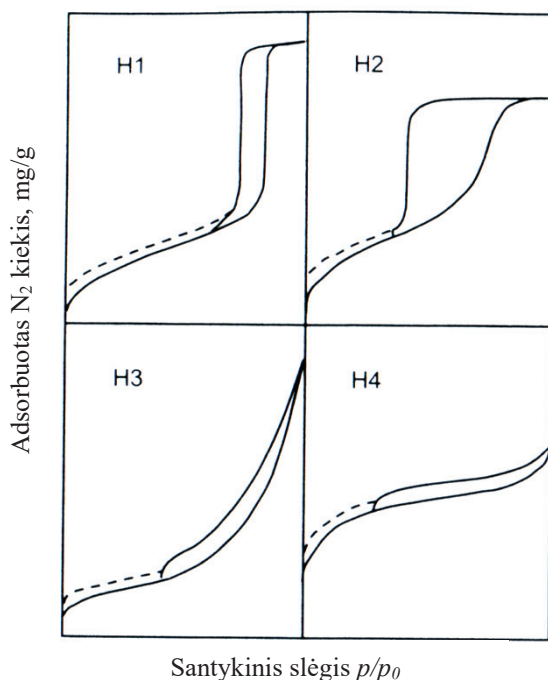
1.5 pav. IUPAC adsorbcijos izotermių klasifikacija [82]

Fizikinės adsorbcijos izotermių tipų ypatybės:

- *I tipas.* Būdingas medžiagoms, kurios pasižymi mikroporomis (įprastai poros <1 nm, nors gali sudaryti ir didesnės mikroporos ar net mezoporos $<2,5$ nm), kurių išorinis paviršiaus plotas gana mažas (pavyzdžiui, aktyvintoji anglis, ceolitai, tam tikri porėti oksidai). Adsorbcijos gebą lemia išorinio paviršiaus akytumas, o ne vidinis paviršiaus plotas. Be to, maksimali adsorbcijos reikšmė pasiekama esant žemai p/p_0 reikšmei, nes sąveika tarp adsorbento ir adsorbato yra labai stipri, o mikroporos užpildomos greitai.
- *II tipas.* Būdingas beporėms (labai tanki struktūra; pvz., keraminė plytelė, stiklas) arba makroporėms (poros >50 nm; pvz., pemza, įvairios uolienos) medžiagoms. Tokios formos poros lemia vienmolekulę ar daugiamolekulę adsorbciją, p/p_0 reikšmėms kintant iki didelių verčių. Jei izotermė yra „aštri“, tuomet taškas *B* žymi tiesinio pjūvio pradžią, kuris dažniausiai atitinka vienmolekulės adsorbcijos pabaigą. Jei izotermės lūžis švelnesnis, prasideda daugiamolekulė adsorbcija, nepasibaigus vienmolekulio sluoksnio formavimuisi. p/p_0 reikšmei artėjant prie 1, didėja ir vienmolekulio sluoksnio storis.
- *III tipas.* Izotermėse neįmanoma identifikuoti taško *B*, todėl nesusidaro ir vienmolekulio sluoksnio. Tai lemia silpną adsorbento ir adsorbato sąveiką, o adsorbuotos molekulės susitelkia palankiausiose vietose beporiame arba makroporiame paviršiuje. Skirtingai nei II tipe, didėjant santykiniam slėgiui, adsorbuojamas N_2 kiekis išlieka labai ribotas.
- *IV tipas.* Būdingas mezoporiams (poros 2–50 nm; pvz., daugumai oksidų, pramoniniams adsorbentams ar mezoporiams molekuliniams sietams) adsorbentams. Adsorbcijos pobūdį mezoporose lemia adsorbento ir adsorbato sąveika bei kondensacijos procesas. Šiuo, kaip ir II tipo atveju, pirmiausia vyksta vienmolekulė ir daugiamolekulė adsorbcijos, po kurių eina N_2 kondensacija porose (kai dujos porose pereina iš dujinės į skystąją būseną). Tipinis šios izotermės bruožas – „plokščiakalnio“ tipo kreivė.
- *V tipas.* Esant žemai p/p_0 vertei, adsorbcijos pobūdis panašus į III tipo (silpna adsorbento ir adsorbato sąveika). Tačiau, santykiniam slėgiui didėjant, susidaro ne tik molekulių sanakaupa palankiausiose vietose, bet ir prasideda porų užpildymas. Pavyzdžiui, V tipo izotermė būdinga vandens adsorbcijai ant hidrofobinių mikroporinių ir mezoporinių adsorbentų.
- *VI tipas.* Būdingas adsorbcijos „sluoksnis po sluoksniu“ mechanizmui ant labai tolygaus beporio paviršiaus. Žingsnio aukštis reiškia kiekvieno adsorbuoto sluoksnio talpą, o laiptelio „aštrumas“ priklauso nuo sistemos prigimties ir temperatūros. Geriausias VI tipo adsorbcijos pavyzdys – kriptono arba argono adsorbcija žemoje temperatūroje, naudojant grafitizuotą juodąją anglį.

Porų tipų apibūdinimą palengviną ir histerezės kilpų išmanymas. Pagal IUPAC klasifikaciją išskiriami keturi histerezės kilpų tipai (žr. 1.6 pav.): H1 tipo histerezė būdinga aktyviosioms medžiagoms, kuriose vyrauja sferinės dalelės arba cilindrinės formos poros. Joms būdingos siauros izotermos, be to, adsorbcijos ir desorbcijos atšakos sutampa, esant $p/p_0 \approx 0,70$. H2 tipo histerezė būdinga medžiagoms, kuriose

vyrauja netvarkingos (skirtingo dydžio ir formos) arba tvarkingos, kurios dažnai vadinamos butelio kaklelio formos poromis. H3 tipui būdingos poros susidaro tarp lygiagrečių kristalinių plokštumų, esant adsorbcijos ir desorbcijos atšakų susikirtimui žemų santykinų slėgių $p/p_0 \approx 0,30$ srityje. H4 tipo histerezė charakteringa mikroporėms medžiagoms, kuriose vyrauja mažos ir siaurų plyšių formos poros [83].



1.6 pav. IUPAC histerezės kilpų klasifikacija [82]

Tad, remiantis IUPAC klasifikacija ir Dambrausko bei kt. [84] mokslininkų tyrimais, nustatyta, kad hidroterminės sintezės (HS) metu (24 h, 200 °C, C/S = 1,5–1,75) susintetintam *kilchoanitui* būdinga II tipo N₂ adsorbcijos izotermė, kuri nesudaro histerezės kilpos [82, 85]. II tipo izotermė būdinga beporiams arba makroporiams (> 50 nm) junginiams [82, 86]. Apskaičiuotas kilchoanito porų tūris siekė $0,022 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{g}$, o savitasis paviršiaus plotas – 15,24 m²/g [84].

Pažymėtina, kad sintetinio $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ (HS, C/S = 1,5–1,75, 8–16 h, 200 °C) junginio duomenys parodė kiek kitokius rezultatus. Pagal izotermės kreivę junginys priskiriamas IV tipui, adsorbcijos / desorbcijos metu išryškėja histerezės kilpa [86]. Remiantis šiais duomenimis galima nuspėti, kad pirmiausia formuojasi vienmolekulis, tuomet daugiamolekulis sluoksnis ir galiausiai prasideda N₂ kondensacija porose. Junginyje vyrauja vidutinio dydžio poros (mezoporos, 2–50 nm). Be to, pagal nustatytą histerezės tipą (H3) teigiama, kad, esant žemam santykiniam slėgiui, poros susidaro tarp lygiagrečiose plokštumose esančių dalelių. $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ porų tūris 9 kartus didesnis nei kilchoanito ($0,206 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{g}$), o savitasis paviršiaus plotas – 2 kartus (33,81 m²/g) [84]. Visgi šios reikšmės realiai gali būti

šiek tiek mažesnės, nes α -C₂SH atveju C_{BET} konstanta nesiekia 50 [41]. Remiantis literatūra, kai C_{BET} konstanta žema arba ~50, taško B negalima identifikuoti kaip vieno izotermės taško, nes pastebimas vienmolekulio ir daugiamolekulio sluoksnių dalinis sutapimas, o apskaičiuota adsorbuoto N₂ masė vienmolekuliame sluoksnyje (X_m) turėtų būti įvertinta atsižvelgiant į galimas paklaidas. Kai $C_{BET} < 2$, izotermė yra III arba V tipo ir BET metodas nėra taikomas. Didelė C_{BET} vertė (>150) paprastai siejama su stipria adsorbtyvo ir adsorbato sąveika arba siaurių mikroporų užpildymu [86].

Duomenų apie savitojo paviršiaus ploto rodiklius *pavlovskitui*, deja, nerasta, tačiau galima nuspėti, kad dėl labai panašios struktūros mineralas turėtų artimas kilchoanitui savybes.

Nors kilchoanito ir α -C₂SH junginių poros laikomos didelio ar vidutinio dydžio, o savitasis paviršiaus plotas gana mažas, tikėtina, kad šiuos parametrus nesunku padidinti naudojant metalų priedą. Literatūroje randama duomenų, kad metalų jonų priedas keičia ne tik KHS / KS susidarymo eigą, bet ir junginių akytumą. Remiantis junginių kristalų gardelių struktūra ir bazingumu galima nuspėti, kad α -C₂SH kaip ir olivinai (kurie priskiriami nesosilikatams) lengvai dalyvautų izomorfinėse reakcijose. Kilchoanitas ir pavlovskitas kaip tarpinio molinio santykio (C/S = 1,5 ir 1,6) junginiai, turėtų galimybę tiek izomorfiškai pakeisti kalcio jonus, tiek įterpti metalų jonus į tetraedrų struktūrą. Taigi metalų jonų įterpimas į KHS / KS struktūrą praplėstų visų aptartų junginių naudojimo galimybes įvairiuose technologiniuose procesuose.

1.3. Metalų priedo įtaka kalcio hidrosilikatų kristalizacijos procesams

Kalcio hidrosilikatai – plačiai gamtoje randama mineralų klasė, todėl juose gausu ne tik pagrindinių elementų (Ca, Si, O, H), bet ir kitų [1], kurie įvairiai tvirtinasi KHS struktūroje. Be to, kalcio hidrosilikatai sintetinami ir iš technogeninių žaliavų, kurių sudėtyje aptinkama ir sunkiųjų metalų. Dažnai cheminėse atliekose, o ypač nutekamuosiuose vandenyse (kurių kiekis per metus siekia iki 500 km³), aptinkama ir sunkiųjų metalų jonų. Didelė sunkiųjų metalų (dažnai vario, kobalto ir chromo) jonų koncentracija kenkia gyvajai faunai ir florai (pagal Lietuvos higienos normą (HN 60:2004), dirvožemyje jų kiekis neturėtų viršyti 30 mg Co²⁺/kg ir 100 mg Cu²⁺ arba Cr³⁺/kg). Visgi jie nepakeičiami daugelyje technologinių procesų (pavyzdžiui, trąšų ir pesticidų gamyboje, metalurgijos ir energetikos pramonėje, kuro ir atliekų deginimo srityje, katalizėje ir pan.). Todėl, naudojant metalus KHS sintezėje ar adsorbicijoje, galima paveikti jų judrumą ir utilizuoti stabilių junginių struktūroje. Literatūroje dažniausiai akcentuojami šie metalų jonų poveikio mechanizmai:

- 1) metalų jonų įsiterpimas į silicio-deguonies kompleksą;
- 2) metalo jonų išsidėstymas už silicio-deguonies komplekso ribų;
- 3) Ca²⁺ dalinis ar visiškas pakeitimas jonų-mainų reakcijos metu;
- 4) stiprių jungčių sudarymas su silikatinėmis grupėmis struktūrų paviršiuje;
- 5) netipinių junginių susidarymas, kurie cemento rišimosi metu yra izoliuojami.

Metalų jonų įsiterpimas į silicio-deguonies kompleksą. Į KHS struktūrą įeina rūgštinių savybių turintis SiO₂ oksidas, kuris gali būti pakeistas įvairiais katijonais. Silikatuose, be Si⁴⁺ katijonų, dar identifikuojami Ti⁴⁺, Al³⁺, Fe²⁺, Fe³⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺, K⁺ ir t. t. [87]. Kai kurie katijonai, pavyzdžiui, Al³⁺, B³⁺ ir Be²⁺, gali izomorfiškai

iš dalies pakeisti silicį silicio deguonies radikale į įeiti į silicio-deguonies kompleksą sudėtį [87].

Viena dažniausiai pasitaikančių priemonių – Al^{3+} katijonas – yra didesnė už Si^{4+} katijoną, todėl gali įsiterpti ir į tetraedrinę ($(\text{Al}^{3+} + \text{H}^+)$ pakeičia Si^{4+} ir įeina į silicio-deguonies kompleksą), ir į oktaedrinę struktūrą (išsidėsto už silicio-deguonies kompleksų ribų) [87, 88]. Pirmuoju atveju, esant nedideliu aliuminio oksido kiekiui, jis terpiasi į KHS struktūrą. Richardon ir kt. [89] teigia, kad Al^{3+} jonai dažniausiai terpiasi į tobermorito kristalų gardelę ir C-S-H struktūrą. Tai lemia mažas junginių bazingumas (žemas molinis C/S santykis), nes jam didėjant Al^{3+} jonai linkę išsidėstyti už silicio-deguonies kompleksų ribų [90]. Literatūroje pastebima, kad tobermoritas su įsiterpusiais Al^{3+} jonais yra termiškai stabilesnis (atsparumas karščiui padidėja nuo 150 iki 250 °C) [24], be to, sintezės metu aliuminio jonai padeda išvengti ankstyvos tobermorito rekristalizacijos ir ksonotlitą [4].

Literatūroje randama duomenų ir apie kitų jonų terpmąsi į tobermorito struktūrą. Pavyzdžiui, eksperimentinių tyrimų metu nustatyta, kad į minėto KHS struktūrą terpiasi ir silpnai radioaktyvus metalo urano jonas (U^{6+}) [91]. Pasak autorių, esant mažam moliniam santykiui, urano jonas terpiasi į silikato tetraedrą, o C/S vertei didėjant šis hidrolizuoja. Kiti autoriai teigia, kad į tobermorito struktūrą nesunkiai terpiasi ir cezio jonai (Cs^+), o dženito (C/S = 1,5) struktūroje jie įsitvirtina kur kas sudėtingiau [92]. Įvairių jonų polinkis terptis į silicio-deguonies kompleksą, esant mažesniui moliniam santykiui, gali būti paaiškintas mažėjančiu jungiamųjų tetraedrų skaičiumi [93, 94]. Tiksliau tariant, didėjant C/S vertei, silicio-deguonies kompleksų mažėja, nes juos keičia kalcio jonai, todėl mažėja ir potencialių jonų terpmos vietų.

Kita vertus, Mancini ir kt. [90] teigia, jog, esant didesniui moliniam santykiui (C/S = 1,2 arba 1,5), Fe^{3+} jonai gali terptis ne tik už silicio-deguonies kompleksų ribų, tačiau, kaip ir tobermorite, pačiame komplekse, keisdami silicio joną.

Metallų jonų išsidėstymas už silicio-deguonies kompleksų ribų. Antrasis metallų jonų terpmos mechanizmas susijęs su didesniu moliniu santykiu ir pačios struktūros parametrais [88]. Šiuo atveju metallų jonai neutralizuoja galinius deguonies atomus silicio-deguonies komplekse ir jungia šiuos kompleksus tarpusavyje. Silikatuose daugelio metallų koordinacinis skaičius įprastai lygus šešiams. O koordinacinis daugiašonis yra oktaedras. Būtent tokia koordinacija pasižymi Li, Mg, Ca, Ti, Sr, Mn, Zn. Tad šių tetraedrų matmenys gerokai viršija silicio-deguonies tetraedrų matmenis ir tai lemia jų išsidėstymą už kompleksų ribų (metallų jonai atsiduria tarp sluoksnyje) [87].

Didėjant molinio santykio vertei, tarp sluoksnyje įprastai įtvirtinami Ca^{2+} jonai [94, 95], tačiau tai puiki terpė ir kitų metallų jonams. Kaip minėta, esant didesniui Al^{3+} kiekiui, šis terpiasi ne tik į silicio-deguonies kompleksą, bet užima padėtį ir už kompleksų ribų. Manoma, kad panašiai elgiasi ir Fe^{3+} jonas, kuris taip pat gali atsidurti abiejose pozicijose. Visgi dėl gana plataus spektro jonų ir KHS struktūros savybių ne visi jonai gali atsidurti dvejopose pozicijose ir išsidėsti tik už kompleksų ribų. Vienas populiariausių literatūroje pastebimų tokio įterpimo naudojimo būdų – radioaktyviųjų elementų įtvirtinimas. Dažniausiai taip įterpiami šie jonai: Zn^{2+} [96], U^{6+} [97], Eu^{3+} [98], Sr^{2+} [99], Ra^{2+} [100], Np^{4+} [35] ir Nd^{3+} [101].

Jonų mainų reakcija su Ca^{2+} jonais. Įvairių metalų jonai gali ne tik įsiterpti į silicio-deguonies kompleksą ar išsidėstyti už komplekso ribų, bet ir dalyvauti jonų mainų reakcijose su kalcio jonais. Šios reakcija įprastai vyksta KHS paviršiuje, o jos metu keičiasi ir junginio molekulinė formulė, nes dalis ar visi Ca^{2+} jonais yra pakeičiami kito metalo jonais. Reakcija būdingesnė didesnio bazingumo junginiams, nes kuo didesnis molinis santykis, tuo daugiau Ca^{2+} jonų dalyvauja reakcijoje.

Pavyzdžiui, jei $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} \cdot m\text{H}_2\text{O}$ (su aliuminio priedu arba be) sistemoje yra Co^{2+} jonų, susidaro kalcio kobalto silikatas – monticelitas. Hidroterminės sintezės sąlygomis jis buvo susintetintas 200 °C temperatūros aplinkoje per 8 izoterminio išlaikymo valandas. Pasak autorių, galima junginio susidarymo reakcija [65]:



Reakcijoje kobalto jonai kalcio silikate keičiasi su kalcio jonais. Ši informacija sutampa ir su kitų mokslininkų pristatytais darbais, kuriuose minima, jog monticelitas natūraliai gamtoje taip pat susidaro jonų mainų reakcijos metu. Gamtiniuose monticelituose kalcio jonai dažniausiai keičiami magnio ir geležies jonais: $\text{Ca}_{(x-y-z)}\text{Mg}_y\text{Fe}_z\text{SiO}_4$ ($x < 2$) [102].

Kimata [74, 103] savo atliktuose tyrimuose išaiškino, kad mangano jonai gali keisti kalcį kilchoanito struktūroje:



Taip pat pastebėta, kad dėl tarpinio Mn^{2+} jono joninio spindulio (Ca^{2+} – 0,100 nm, Mn^{2+} – 0,091 nm, Si^{4+} – 0,041 nm [104]), jis gali keisti ne tik kalcio jonus, bet ir labai nedidelę dalį silicio jonų. Šio pokyčio metu gerokai pasikeičia produkto fizikinės savybės, nes 1.2 lygtyje susidaręs junginys bespalvis, o 1.3 lygtyje identifikuoti mėlynos spalvos kristalai [103].



Kituose literatūriniuose šaltiniuose pastebėta, kad Ca^{2+} jonai linkę keistis su kitais tokį patį oksidacijos laipsnį (2+) turinčiais metalų jonais: Sr^{2+} [105], Ni^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} [106], Ba^{2+} [107].

Visgi Bernard ir kt. [108, 109] teigia, kad ne visi kalciumi giminingi jonai sudaro stiprius ryšius su silikatais. Mokslininkų atlikti tyrimai rodo, kad tobermorito paviršiuje vykstantys Ca^{2+} ir Mg^{2+} jonų mainai yra gana riboti, o susidarę magnio kalcio hidrosilikatai (MSHS) yra nestabilūs. Pasak Lothenbach ir kt. [110], tokios reakcijos metu labiau linkę susidaryti atskiri junginiai: magnio hidrosilikatai (MHS) ir kalcio hidrosilikatai (KHS), nors nedidelis Mg^{2+} įterpimas ir į KHS struktūrą jonų mainų reakcijos metu, ir atvirkščiai, taip pat nepaneigiamas. Visgi, remiantis kitų mokslininkų patirtimi, galima padaryti prielaidą, kad MKHS yra nestabilus junginiai [111].

Jungties susidarymas tarp metalų jonų ir silanolio grupių. Kita paviršiuje vykstanti reakcija – metalų jonų reakcija su silanolio (Si-O-H) grupėmis. Didėjant C/S santykiui, reakcijos geba mažėja, nes KHS paviršiuje mažėja minėtų funkcinių grupių, todėl metalų jonus geriau sorbuoja mažesnio C/S molinio santykio KHS. Be to,

literatūroje teigiama, kad šiame mechanizme stipresnius ryšius sudaro šarminiai metalai [107]. Jų reakcijos mechanizmas gali būti atvaizduotas taip:



Missana ir kt. [107] atliktuose tyrimuose teigiama, kad šarminių žemių metalai, besijungdami su silanolio grupėmis, gali sudaryti dvejopus ryšius – stiprius arba silpnus. Eksperimento reakcija su Ba^{2+} jonais atitinkamai vaizduojama taip:

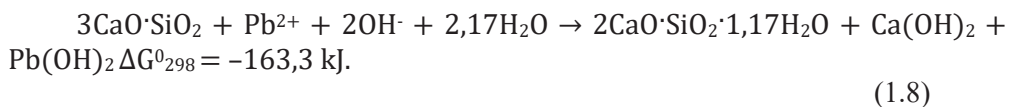
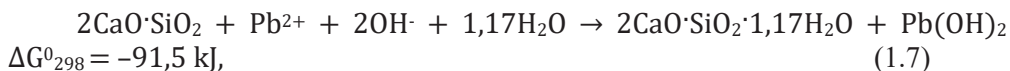


arba



Netirpių metalų junginių izoliavimas cemento rišimosi metu susidarančiuose produktuose. Penktasis metalų jonų įvirtinimo KHS / KS struktūroje mechanizmas – netirpių metalų junginių inkorporavimas. Šiuo būdu metalų junginiai nesudaro jokių stiprių cheminių ryšių su kitomis funkcinėmis grupėmis ir nėra įterpiami į kristalų gardelę, tačiau įsitvirtina cemento akmenyje. Susidarę junginiai bėgant laikui yra be galo stabilūs, o metalų jonai neišsilauna. Tokie metalų junginiai nekeičia KHS kristalizacijos mechanizmo, tačiau gali turėti įtakos cemento gaminių mechaniniam stiprumui, cheminiam atsparumui ir kitoms svarbioms gaminio savybėms.

Tokio mechanizmo pavyzdžiu gali būti netirpių metalų hidroksidų susidarymas, esant kalcio silikatų hidratacijos procesui [112]:



Pažymėtina, kad mokslininkų atliktuose tyrimuose antrosios reakcijos Gibso energija yra net 1,75 karto didesnė už pirmosios, todėl galima daryti išvadą, kad stabilesni junginiai susidaro procesuose, kai vyksta trikalčio silikatų hidratacija.

Apibendrinant visus galimus mechanizmus matoma, kad metalų poveikis KHS struktūrai yra be galo sudėtingas ir ne iki galo ištirtas, visgi labai svarbus procesas. Pavyzdžiui, pagrindinėse Lietuvoje esančiose žaliavose (kvarciniame smėlyje, žvyre, dolomituose, klintyse, opokoje, anhidrite, gipse, molyje, priemolyje ar priesmėlyje) gausu aliuminio, magnio, kalio, natrio, geležies, rūtenio, titano, sunkiųjų metalų ir kitų elementų priemaišų [113]. Be to, šiais laikais vis labiau atsižvelgiant į aplinkosaugos aspektus, KHS sintezei naudojamos ir tokios pramoninės atliekos kaip austrių kiaučių pelenai, vandens valymo įrenginių dumblas, biomasė ar aukštakrosnių šlakas [51, 114].

Dauguma metalų, priklausomai nuo molinio santykio, terpės pH ir pačios metalo prigimties, gali įsitvirtinti ne vieno mechanizmo metu ar net vieno proceso metu atsidurti keliose pozicijose iš karto. Remiantis naujausia (2024 m.) Liu ir kt. [115] atlikta apžvalga bei įvairių mokslininkų atliktais tyrimais, numatyta tikėtina metalų priedo įtaka KHS struktūrai ir savybėms (žr. 1.3 lent.).

1.3 lentelė. Kalcio hidrosilikatų ir įvairių metalų jonų sąveika

Katijono tipas	Tikėtina sąveikos rūšis	Dažniausiai susidaranti antrinė fazė	Sąveiką veikiantys veiksniai	Sudėties, struktūros ir savybių pokyčiai
Šarminiai / šarminių žemių metalų jonai	Adsorbuojasi KHS paviršiuje. Terpiasi į tarpsluoksnį	Nėra	Metalo jonų koncentracija. C/S santykis. Sąveikos laikas. Metalų jono tipas. Al^{3+} jonų kiekis sistemoje	Cheminė sudėtis. pH. Atstumas tarp atominių plokštumų. Tirpumas. Polimerizacijos laipsnis. Mechaninės savybės.
Aluminio jonai	Keičia Ca^{2+} tarpsluoksnyje. Keičia Ca^{2+} pagrindiniame sluoksnyje. Keičia Si^{4+} deguonies-silicio komplekse	KHAS. KHA. $Al(OH)_3$	Aluminio jonų koncentracija. C/S santykis. Sąveikos laikas. Šarminių / šarminių žemių metalų priedas. Temperatūra	Cheminė sudėtis. Atstumas tarp atominių plokštumų. Adsorbuotas vandens kiekis. Polimerizacijos laipsnis. Morfologija. Mechaninės savybės
Geležies jonai	Keičia Ca^{2+} tarpsluoksnyje	Ferihidritas. Ca-Si-Fe fazė	Geležies jonų koncentracija. Geležies valentingumas. pH	Cheminė sudėtis. Atstumas tarp atominių plokštumų.; Morfologija. Kristalizacijos eiga. Mechaninės savybės
Magnio jonai	Keičia Ca^{2+} tarpsluoksnyje. Keičia Ca^{2+} pagrindiniame sluoksnyje	MHS. $Mg(OH)_2$. Silikagelis	Magnio jonų koncentracija. C/S santykis	Cheminė sudėtis. Fazinė sudėtis. Mechaninės savybės
Sunkiųjų metalų jonai	Adsorbuojasi KHS paviršiuje. Keičia Ca^{2+} tarpsluoksnyje. Keičia Ca^{2+} pagrindiniame sluoksnyje. Keičia Si^{4+} deguonies-silicio komplekse	Sunkiųjų metalų hidroksidai (šarminėje terpėje)	Sunkiojo metalo tipas. Sunkiojo metalo jonų koncentracija. pH. KHS kiekis ir C/S santykis. Temperatūra	Cheminė sudėtis. Atstumas tarp atominių plokštumų. Didelis Ca^{2+} jonų išsiskyrimas (C/S mažėjimas). Morfologija. Savitasis paviršiaus plotas

Priemaišos turi svarbią įtaką KHS kristalizacijos eigai, jų struktūrai ir savybėms. Tad nepastovi sudėtis ir gausus į KHS kristalų gardelę galinčių įsiterpti pašalinių elementų kiekis apsunkina jų struktūros ir savybių tyrimą bei kelia vis didesnį mokslinį susidomėjimą. Kad ir kaip būtų, metalų įterpimas į sintezės produktų struktūrą yra be galo svarbus procesas ir gali būti pritaikytas įvairiose technologijose,

o šiais laikais vis daugiau dėmesio skiriama jų naudojimui adsorbcijos ir katalizės procesuose.

1.4. Metalų priedo įsiterpimas į kalcio hidrosilikatų / kalcio silikatų struktūrą adsorbcijos ar hidroterminės sintezės metu ir susidariusių junginių naudojimo galimybės

Metalų priedų įsiterpimas į įvairių KHS / KS struktūrą adsorbcijos būdu – dažniausiai literatūroje aprašomas ir įvairių mokslininkų tyrinėjamas procesas. Tai lemia gana didelis minėtų junginių savitasis paviršiaus plotas ($S_{BET} > 100 \text{ m}^2/\text{g}$) ir palanki mikrostruktūra [107], terminis ir cheminis stabilumas [112, 116, 117], galimybė lengvai dalyvauti jonų mainų reakcijose [118], ekonomiskumas ir plataus naudojimo galimybė [119], draugiškumas aplinkai [120].

Šiais laikais metalų adsorbcija KHS / KS junginiais naudojami vienai opiausių problemų spręsti – nuotekoms valyti. Nuotekų taršą sukelia pernelyg didelis vandens išteklių naudojimas skirtingose antropogeninėse veiklose (žemės ūkyje, statybose, metalurgijoje, kasyboje ir chemijos, dažų, metalinių dangų, bakterijų auginimo, branduolinės energijos pramonėje) [121]. Šių skirtingų pramonės šakų veiklos metu išmetama daug organinių [122, 123] ir neorganinių medžiagų, kurių pagrindą sudaro įvairaus spektro metalai (Cu, Zn, Hg, Cd, Pb, Sn, Fe, Ag, Cr, Co, Ni, As, Al ir kt.) [121, 124]. Sunkiųjų metalų jonai yra stabilūs ir sudaro neįmanomą aplinkos teršalus, nes natūraliomis sąlygomis jų neįmanoma sunaikinti ar suardyti. Jų toksiškumas kenkia tiek vandens florai ir faunai, tiek gyvūnijai, tarp jų ir žmonėms, darydami neigiamą poveikį jų sveikatai (psichinei ir nervų sistemai, kraujo sudėčiai, įvairiems vidaus organams ir pan.) [124, 125]. Todėl sunkiųjų metalų pašalinimui iš skystųjų terpių mokslinėje literatūroje siūloma gana daug metodų:

- 1) ekstrahavimas tirpikliais [126];
- 2) jonų mainų reakcijos [127, 128];
- 3) cheminis nusodinimas [129];
- 4) membraninis metodas [130, 131];
- 5) mikrofiltracija [132];
- 6) ultragarso metodas ir floatacija [133];
- 7) koaguliacija ir sedimentacija [129, 133];
- 8) adsorbcija [121, 123–125, 134–137].

Daugeliui išvardintų metodų būdingi tam tikri apribojimai, pavyzdžiui, mažas našumas, neekonomiskumas, jautrumas įvairiems šalutiniams veiksniams, didelis susidarantių šalutinių produktų kiekis ir pan. [138]. Pavyzdžiui, Leyma ir kt. [126] variui, kadmiui ir cinkui pašalinti iš skystosios terpės ekstrahavimo tirpikliais būdu naudoja gana brangius joninius skysčius ir technologiškai sudėtingą mechanizmą. Jonų mainų metodo taikymą neretu atveju riboja kelių jonų konkurencingumas, pavyzdžiui, kobalto jonų pašalinama yra mažiau, jei skystoje terpeje yra geležies, ir atvirkščiai [127]. Cheminis nusodinimas pasižymi gana brangių medžiagų poreikiu ir priklausomybe nuo aplinkos veiksnių (Co^{2+} redukcija borohidridu yra brangus ir sudėtingas procesas, priklausantis nuo terpės pH ir temperatūros) [129]. Metalų jonų šalinimas membraniniais metodais ar mikrofiltracija yra sudėtingi procesai, kurie

pasižymi didele atranka metalų jonams, todėl ir maža išeiga. Co^{2+} , Ni^{2+} ir Cu^{2+} metalų jonų šalinimas koaguliacijos arba floatacijos metu reikalauja nekintančio pH terpės ir pastovios terpės sudėties [133]. Sedimentacija priskiriama paprastiems ir ekonomiškiesiems metodams, kurių metu mažinama vandens tarša, tačiau jos metu susidaro daug dumblo, kuris nėra naudingas ir tampa dar viena atlieka. Todėl adsorbicija laikoma viena paprasčiausių sunkiųjų metalų jonų šalinimo iš nuotekų technologijų.

Žinoma, tirpalų valymas universaliais adsorbentais (jonų mainų derva ar aktyvuota anglimi), nors ir efektyvūs, tačiau taip pat neekonomiški [139], todėl vis ieškoma alternatyvių adsorbentų, kurie pasižymėtų geriausiomis savybėmis, bet kartu būtų nebrangūs ir nekenksmingi. Šiandien didelį susidomėjimą kelia natūralūs (kanapių pluoštas, saulėgrąžų biomasė, žali migdolų lukštai) ar atliekomis virtę komponentai [140–144]. Visgi šie adsorbentai pasižymi maža adsorbicine geba, o pats procesas labai priklauso nuo terpės pH, adsorbentų dalelių dydžio ir jų pasiskirstymo, porų kiekio ir t. t. [145]. Tad vienais perspektyviausių dėl pirmiau išvardintų savybių šiomis dienomis tampa sintetiniai adsorbentai, pavyzdžiui, KHS. Net mažas kiekis sintetinių KHS pasižymi aukštu atrankumo lygiu metalų jonams, o dėl didelio paviršiaus ploto ir itin sėkmingu adsorbicijos procesams [146].

Qi ir kt. [145] nustatė, kad C-S-H(I) gali būti ekonomišką, efektyvų ir plačiame pH intervale naudojamas adsorbentas, kurio kristalų gardelėje geba įsitvirtinti arba izomorfiškai keistis Co^{2+} ir Ca^{2+} jonai. Coleman ir kt. [147] tyrime aprašė, kad tobermoritas su įsiterpusiais aliuminio jonais yra puikus skystojoje terpėje esančių Co^{2+} , Cd^{2+} ir Zn^{2+} jonų adsorbentas. Zadavičiūtė [148] teigia, kad pastaraisiais metais išaugo susidomėjimas girolitu. Viena iš priežasčių yra ta, kad girolito struktūroje atstumas tarp sluoksnių yra 2,2 nm, todėl šis junginys pasižymi geromis adsorbicinėmis savybėmis, t. y. gana didele adsorbicine talpa kitiems elementams. Apie girolito efektyvumą sorbuojant metalų jonus atsiliepija ir kiti mokslininkai [149]. Chen ir kt. [150] mokslininkai aprašė C-S-H gelio (su mažesniu C/S santykiu) savybes, lemiančias adsorbicinę gebą. Jie eksperimentui naudojo geopolimerą, sukurtą pramonės atliekų pagrindu. Anot jų, geopolimere esantis pusiau kristalinės struktūros C-S-H kiekis yra tiesiogiai proporcingas adsorbuojamų metalų kiekiui, o jo efektyvumas ne ką prastesnis nei kristalinių KHS, nes fazė taip pat pasižymi dideliu paviršiaus plotu ir porų tūriu (sunkiųjų metalų adsorbicijos gebą atitinka ši seka: $\text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Cr}^{3+}$).

Hidratuotas cementas (kurio didžiąją dalį sudaro KHS) yra vienas labiausiai pritaikomų rišiklių sunkiesiems metalams šalinti [151]. Reakcijų su sunkiaisiais metalais metu susidaro labai mažo tirpumo junginiai, kurie išvalo vandenį, nes reakcijos metu susidarę produktai yra stabilūs, tad metalų jonai bėgant laikui nėra „išplaunami“ iš susidariusių struktūrų. Dar vienu mokslininkų – Svatovskaya ir kt. [112] – aprašytuose tyrimuose teigiama, kad, naudojant kalcio silikatų ar kalcio hidrosilikatų suspensijas arba kietus gaminius, taip pat galima efektyviai išvalyti sunkiųjų metalų jonų tirpalus (žr. 1.4 lent.).

1.4 lentelė. Putbetonio adsorbcinė talpa sunkiųjų metalų jonams

Sunkiojo metalo jonas	Putbetonio tankis, g/m ³		
	300	500	700
	Sunkiųjų metalų adsorbcijos talpa, mg/g		
Mn (II)	2,35	2,34	2,35
Fe (II)	2,76	2,76	2,76
Ni (II)	2,23	2,14	2,12
Cu (II)	2,25	2,24	2,25
Cr (III)	2,25	2,25	2,24
Cd (II)	2,55	2,54	2,53

Visgi jei adsorbentų su izoliuotais sunkiųjų metalų jonais nebūtų kur panaudoti, iškiltų dar viena ekologiškai svarbi problema – didėtų atliekų kiekis, kurias sunku likviduoti. Būtent todėl mokslininkai vis didesnę dėmesį kreipia į aprašytą KHS / KS su įsiterpusiais metalų jonais naudojimui. Viena efektyviausių sričių – katalizė. KHS / KS sudaro substratą (neaktyvų pagrindą), kuris suteikia katalizatoriui mechaninį tvirtumą ir padidina jo paviršių. Aktyvusis centras (dažnai metalas) veikia kaip reakcijos vyksmą veikianti medžiaga. Dauguma sunkiųjų metalų jonų pasižymi vienokiomis ar kitokiomis katalizinėmis savybėmis, pavyzdžiui, didele geba dalyvauti oksidacijos-redukcijos reakcijose [152], kuriose geba sumažinti reakcijos pradžiai reikalingą aktyvacijos energijos kiekį, dėl kurio reakcija įvyksta greičiau arba su didesne išeiga [153].

KHS su įsiterpusiais metalų jonais gali būti panaudoti vienai opiausių problemų – CO₂ emisijai mažinti. Dėl vis didėjančių energinių poreikių prognozuojama, kad anglies dvideginio dujų emisija iki 2050 m. padidės beveik 50 %. Dujos prisideda prie šiltnamio efekto didėjimo ir stipriai veikia vandenynų kilimo lygį [119, 154]. Todėl CO₂ mažinti siūloma naudoti reformingo reakciją ($\text{CO}_2 + \text{CH}_4 \rightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$), kurios metu susidarantys junginiai gali būti panaudojami įvairių degalų gamybai [155–157]. Šiuo metu analogiškiems procesams neretai yra naudojami katalizatoriai, kurių aktyvieji komponentai yra taurieji metalai (Pt, Pd, Au), tačiau tokie katalizatoriai yra neekonomiški, jų mažas terminis atsparumas (dėl anglies priedo sudujinimo didesnėje nei 600 °C temperatūros aplinkoje praranda aktyvumą). KHS pagrindu pagaminti katalizatorių kaina žema, jie lengvai paruošiami, jų itin didelis paviršiaus plotas, geros adsorbcinės savybės, plačiai pritaikomi, mažai toksiški, jų didelis terminis stabilumas minėtai reakcijai atlikti [158–161].

Tipišką technologiją (nuo sunkiųjų metalų surinkimo, katalizatoriaus sukūrimo iki degalų konversijos) pasiūlė Chen ir kitų mokslininkų komanda [106]. Itin ploni (2,8 nm) ir didelio paviršiaus ploto (637,2 m²/g) mokslininkų susintetinti KHS nanolakštai idealiai tiko tiek sunkiųjų metalų jonų adsorbcijai, tiek katalizės procesui. Nanolakštai panaudoti Cu²⁺, Zn²⁺, Ni²⁺ ir Pb²⁺ adsorbcijai. Tyrimai parodė, kad susidaręs nikelio-silikato-hidroksido kompleksas buvo palankiausias CO₂ redukcijai

atlikti, nes lengvai reagavo su anglies dvideginiu ir turėjo pakankamai energijos reformingo reakcijos vyksmui. Ši mokslininkų pateikta strategija puiki tuo, kad lyg tiltas sujungia tris be galo svarbius procesus: valo vandenį, grynina orą ir dalyvauja degalų konversijos procese. Apie nikelio jonų naudą CO₂ redukcijai ir katalizei rašė ir kitas autorius – cemento klinkeris su įsiterpusiais nikelio jonais yra puikus katalizatorius sausajai glicerolio reformingo reakcijai, kurios metu gaunamas aukštas (70–80 %) glicerolio konversijos laipsnis [162]. Pažymėtina, kad šis katalizatorius ne tik skatina reakcijos vyksmą, bet leidžia antrą kartą panaudoti cemento pramonės atliekas. Turan ir kt. [158] benzeno reformingui naudojo į KHS įterpdamas ne tik nikelio oksidą, bet ir Al₂O₃, kuris dar labiau padidino itin plono katalizatoriaus sluoksnio paviršiaus plotą.

Žinoma, KHS kaip adsorbentai su įsiterpusiais metalų jonais naudojami ne tik CO₂ redukcijos reakcijose, bet ir kituose svarbiuose technologiniuose procesuose. Apie sunkiųjų metalų taršą, jų šalinimo būdus adsorbciją ir produktų naudojimą katalizei rašė ir Shao su kolegomis [160]. Mokslininkai panaudojo gamybos atliekas, plieno šlaką, kad sukurtų KHS nanokompozitą, skirtą efektyviai sunkiųjų metalų adsorbcijai. Nanokompozitas labai gerai adsorbavo Cu²⁺, Zn²⁺ ir Pb²⁺ (adsorbcijos talpa atitinkamai siekė 244, 273 ir 508 mg/g). Toliau atlikti tyrimai parodė, kad KHS, turinčius sunkiųjų metalo jonų, galima paversti perspektyviais fotokatalizatoriais metileno mėlynajam skaidyti (išeiga 150 min ultravioletinėje šviesoje – 90 %). Toks KHS naudojimas užtikrina ne tik ekologišką atliekų šalinimą, nuotekų valymą, bet ir tolesnį produktų naudojimą svarbiems kataliziniams procesams. Tie patys mokslininkai pasiūlė ir kitą aplinkai draugišką bei pigų gamybos atliekų pagrindu sukurtą KHS nanokompozito naudojimo būdą [163]. Pirmiausia buvo adsorbuoti Cu²⁺, Zn²⁺, Ni²⁺, Cr³⁺ metalų jonai (visais atvejais adsorbcijos talpa didesnė nei 100 mg/g), kurie išsidėstė KHS nanokompozito paviršiuje ir buvo sujungti į amorfinius atitinkamų metalų hidroksidus. Nustatyta, kad minėtos struktūros metalų hidroksidai gali lengvai veikti kaip fotokatalizatoriai, skaidant organinius teršalus net regimojoje šviesoje (per 8 h degradoja apie 63 %).

Taigi adsorbcijos procesas, kurio metu į KHS struktūrą įterpiami metalų jonai, naudingas ne tik nuotekoms valyti, bet ir svarbiems technologiniams procesams, kurių metu kuriami aplinkai draugiški, ekonomiškai, termiškai stabilūs ir kitomis puikiomis savybėmis pasižymintys komponentai, galintys būti panaudoti katalizinėse reakcijose.

Metallų priedo įterpimas į produktų struktūrą sintezės metu – inovatyvus ir svarbus procesas. Yra žinoma, kad pagal paskirtį susintetinti junginiai yra kur kas efektyvesni, nes, keičiant hidroterminės sintezės sąlygas, galima valdyti susidarančių junginių morfologiją, paviršiaus struktūrą ir suteikti kitų pageidaujamų savybių. Ši galimybė sudaro prielaidą hidroterminį CaO, SiO₂ ir kai kurių priedų apdorojimą pritaikyti specialios paskirties adsorbentų ar katalizatorių sintezei. Be to, dėl hidroterminės sintezės sočiųjų vandens garų aplinkoje (aukšta temperatūra ir slėgis), gali reaguoti įprastomis sąlygomis nereaguojantys komponentai. Todėl ir tokiu būdu sintetiniams junginiams gali būti naudojamos technogeninės žaliavos, kuriuose gausu sunkiųjų metalų, nes šie hidroterminio apdorojimo metu yra „surišami“ į stabilus junginius. Tad gauti sintetiniai KHS su įsiterpusiais metalų jonais pasižymi ne tik pageidaujamomis (šiuo atveju adsorbcinėmis ir (arba) katalizinėmis)

savybėmis, bet ir aplinkosauginėmis, nes sintezės metu gali būti utilizuojami plataus spektro aplinkos teršalai.

Niūniavaitė ir kt. [164] atliko hidroterminę sintezę $\text{CaO-SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ sistemoje, kai hidroterminio apdorojimo temperatūra – 175 °C, trukmė – 16 h, Cr^{3+} jonų koncentracija pradiniam mišinyje – 10 g/l. Sintezės metu susidarė pusiau kristalinės struktūros KHS (C-S-H(I) / C-S-H(II)) su įsiterpusiais Cr^{3+} jonais (100 mg/g). Taip pat nustatyta, kad sintezės produktus galima panaudoti ir katalizinėse reakcijose. Susintetintas junginys buvo išbandytas propanolio oksidacijai ir 240 °C temperatūros aplinkoje parodė labai gerą katalizinį aktyvumą – reakcijos išeiga – 95 %. Taip pat nustatyta, kad susintetintas junginys stabilus iki 550 °C temperatūros, nes minėtoje temperatūros aplinkoje susidaro kalcio chromatas, mažėja savitasis paviršiaus plotas (nuo 104,76 iki 68,92 m²/g), o analogiška propanolio oksidacijos išeiga pasiekama aukštesnėje (290 °C) temperatūroje.

Sheng ir kt. [116] nanokatalizei Ni įterpė trimis skirtingais būdais: tiesioginės sintezės metu, įterpiant nikelį į bevandenio kalcio silikato nanolakštus, jonų mainų reakcija bei Ni nusodinimu ant nanolakštų degimo metu. Visais trimis būdais gauti gaminiai charakterizuoti panašia chemine sudėtimi, dideliu paviršiaus plotu ir temperatūriniu stabilumu. Ir nors geriausiu kataliziniu aktyvumu pasižymėjo antruoju būdu pagamintas katalizatorius (nes pasižymėjo didžiausiu elektronų kiekiu struktūros paviršiuje), neabejotina, kad kalcio silikatas su sintezės metu įterptais nikelio jonais yra puikus katalizatorius pirmiau aptartai CO_2 redukcijai.

Visgi literatūroje pasigendama duomenų apie metalų jonų įterpimą į KHS / KS struktūrą tiesioginės sintezės metu, o ne naudojant anksčiau susintetintus produktus, todėl tai mokslinį susidomėjimą kelianti sritis.

Apibendrinant literatūros duomenų apžvalgą galima teigti, kad junginiai, hidroterminėmis sąlygomis (vietoje vandens naudojant pereinamųjų metalų skystąją terpę) susidarantys $\text{CaO-SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} \cdot m\text{H}_2\text{O}$ sistemoje, yra verti nagrinėti mažiausiai dėl keturių priežasčių:

- 1) susidaro stabilūs junginiai, kurie gali kristalizuotis arba formuoti amorfinės struktūros produktus;
- 2) keičiant tokius sintezės parametrus kaip temperatūra, slėgis, metalų skystosios terpės koncentracija ir pan., nesunku valdyti sintezės mechanizmą, kurio metu gaunami įvairios struktūros ir molinio santykio junginiai;
- 3) pereinamųjų metalų jonai sintezės metu gali terptis į tetraedrinę silicio komplekso struktūrą, išsidėstyti tarp sluoksnyje ir jungti Si-O kompleksus tarpusavyje arba jonų mainų reakcijos metu keisti Ca^{2+} jonus;
- 4) pereinamųjų metalų jonai iš skystosios terpės gali būti pašalinami dviem etapais: hidroterminės sintezės ir adsorbcijos metu, o susidarę junginiai gali būti pritaikyti tolesniems adsorbcijos ar kataliziniams procesams vykdyti.

Dėl šių priežasčių (plačių sintezės galimybių ir naudojimo) pasigendama informacijos apie minėtų junginių susidarymo mechanizmus, kinetiką, naujadarų fizikines ir chemines savybes. Įvairiuose literatūros šaltiniuose aptinkama

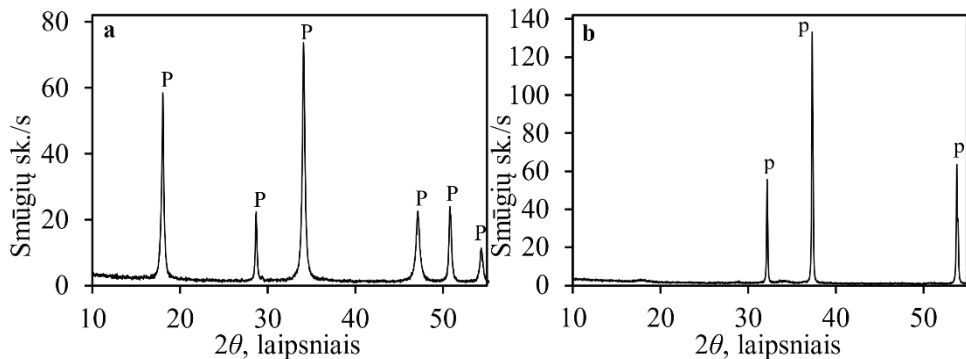
informacijos apie Al^{3+} jonų poveikį $\text{CaO-SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O-mH}_2\text{O}$ sistemoje susidarantiems produktams, tačiau sunkiųjų metalų (Cr^{3+} , Co^{2+} , Cu^{2+}) daroma įtaka KHS/KS produktų susidarymui ir jų tolesniam pritaikomumui yra ribota.

Nepaisant to, pateikti literatūros apžvalgos rezultatai leidžia teigti, kad šių metalų naudojimas hidroterminėi sintezei gali ne tik ženkliai padėti aplinkosaugoje, bet ir praplėsti susidarančių junginių pritaikomumą įvairiuose technologiniuose procesuose. Tad, norint išsamiau išnagrinėti šias temines sritis, reikėtų atlikti eksperimentinius tyrimus, apimančius spektroskopinius, termogravimetrinius ir rentgeno difrakcinio tyrimo metodus, kad būtų galima tiksliai įvertinti metalų jonų prigimties ir koncentracijos įtaką hidroterminės sintezės metu susidarančių junginių struktūrai ir savybėms.

2. NAUDOTOS MEDŽIAGOS IR TYRIMŲ METODAI

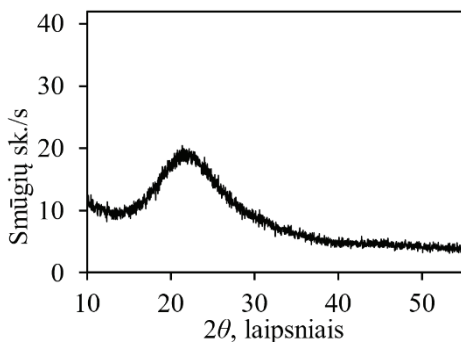
2.1. Naudotos medžiagos

Kalcio oksidas gautas išdegus reagentinį $\text{Ca}(\text{OH})_2$ („Honeywell“, Vokietija) 1 h 550°C temperatūros aplinkoje ir sumalus jį 30 s 600 aps./min greičiu vibraciniame diskiniame malūne „Pulserisette 9“ („Fritsch“, Kanada) bei persijotas per sieta, kurio akučių dydis – 80 μm . CaO savitasis paviršiaus plotas $S_{\text{pav}} = 1890 \text{ m}^2/\text{kg}$; laivas CaO kiekis – 93 %. Reagentinio (žr. 2.1 pav., a, PDF 48-1467; $d - 0,241; 0,170; 0,278 \text{ nm}$) ir išdegto kalcio hidroksido (žr. 2.1 pav., b, PDF 76-571; $d - 0,263; 0,491; 0,193 \text{ nm}$) rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės (RSDA) kreivės pateiktos 2.1 paveiksle.



2.1 pav. Reagentinio (a) ir 550°C temperatūros aplinkoje išdegto $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (b) RSDA kreivės: P – $\text{Ca}(\text{OH})_2$; p – CaO

Amorfinis silicio oksidas („Einecs“ EU). Reagentinis $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ maltas 3 min 900 aps./min greičiu vibraciniame diskiniame malūne „Pulserisette 9“ ir persijotas per sieta, kurio akučių dydis – 80 μm . SiO_2 paviršiaus plotas $S_{\text{pav}} = 2073 \text{ m}^2/\text{kg}$; kaitmenys – 6,39 %. Amorfinio SiO_2 RSDA rezultatų kreivėje matomas tik šiam junginiui būdingas bukis $15\text{--}35^\circ$ intervale (žr. 2.2 pav.) .



2.2 pav. Amorfinio SiO_2 RSDA kreivė

Sunkiųjų metalų druskų tirpalai:

1. Chromo nitrato tirpalas (1, 5, 10, 15 g Cr^{3+}/l), pagamintas $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ granules („Acros organics“, Belgija, grynumas 99 %) ištirpinus distiliuotame vandenyje.
2. Kobalto nitrato tirpalas (10 g Co^{2+}/l), pagamintas $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ granules („Penta“, Čekija) ištirpinus distiliuotame vandenyje.
3. Vario nitrato tirpalas (10 g Cu^{2+}/l), pagamintas $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ granules („Penta“, Čekija) ištirpinus distiliuotame vandenyje.

2.2. Tyrimų metodai

Pradinių mišinių paruošimas. Ruošiant žaliavų mišinį sintezei, apskaičiuoti reikiami CaO ir $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ kiekiai ($\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1,5$), kurie supilti į sandarius plastikinius indus. Mišiniui homogenizuoti į indą įdėti trys porcelianiniai malimo kūnai, kurie užtikrino sumaišymo kokybę. Indas patalpintas į homogenizavimo įrenginį TURBULA TYPE 2 F („Avantort“, JK). Mišiniai homogenizuoti 45 min 49 aps./min greičiu. Gauta mišinio RSDA rezultatai parodė, kad mišinio paruošimo metu pradiniai komponentai tarpusavyje nesureaguoja.

Pradinių medžiagų paviršiaus plotas. Naudotų medžiagų paviršiaus plotas ($S_{\text{pav.}}$) nustatytas lazeriniu granulimetru 1090 LD („Cilas“, Prancūzija). Dispersinė fazė – suslėgtasis oras (2,5 bar), kietųjų dalelių pasiskirstymas oro sraute – 12–15 %, matavimo trukmė – 15 s.

Pradinių medžiagų tankio nustatymas. Bandinių tankis (ρ) nustatytas automatinio tankio matuokliu „Ultrapy 1200e“ („Quantachrome instruments“, JAV). Dujinė aplinka – helio (He) dujos. Bandinio tankis ir tūris pateikiami kaip trijų matavimų aritmetinis vidurkis ($\pm 0,003$ %).

Aktyvaus CaO nustatymas. Analitinėmis svarstyklėmis pasverta 1 g išdegto kalcio hidroksido, kuris subertas į 250 cm^3 talpos kūginę kolbutę, užpildytą 150 cm^3 vandens ir įmesta 5–10 stiklinių karoliukų. Kolbutė elektrine kaitlente kaitinta 5 min. Ataušinus suspensiją, įlašinta 2–3 lašai fenolftaleino tirpalo ir, nuolat maišant, titruota 1 N HCl rūgštimi, kol dingo indikatoriu būdinga avietinė spalva. Aktyvaus CaO kiekis (X , %) bandinyje apskaičiuotas taip:

$$X = \frac{N \cdot V \cdot 28,4}{G} \cdot 100 \% ; \quad (2.1)$$

čia N – HCl normalingumas, ekv./l;

V – titravimui sunaudotas HCl kiekis, l;

28,4 – CaO ekvivalentas, g;

G – bandinio masė, g.

Kaitmenų nustatymas. Analitinėmis svarstyklėmis pasverta 1,0000 g amorfinio silicio dioksido, kuris subertas į iškaitintą tiglį. Jame medžiaga 90 min kaitinta iki pastovios masės 1000 °C temperatūros aplinkoje. Ataušintas tигlis pasvertas, o kaitmenys (K , %) apskaičiuoti pagal formulę:

$$K = \frac{m - m_1}{m} \cdot 100 \% ; \quad (2.2)$$

čia m – pradinė bandinio masė, g;

m_1 – bandinio masė po kaitinimo, g.

Hidroterminė sintezė. Homogenizuoti pradiniai mišiniai (2,0000 g) užpilti distiliuotu vandeniu arba sunkiųjų metalų nitrato druskos (10, 50, 100 arba 150 mg $\text{Me}^{x+}/\text{g}_{\text{CaO}+\text{SiO}_2}$) tirpalu (20 ml), kad suspensijose skystosios terpės ir kietųjų medžiagų santykis (V/K) būtų lygus 10 (molinė sudėtis pateikta 2.1 lent.). Sintezės vykdytos penkiuose 25 ml talpos PTFE induose, sudėtuose į 1000 ml talpos autoklavą („Parr instruments“, Vokietija), kai sočiųjų vandens garų temperatūra 200 °C, viršslėgis 10 barų (argono dujų), o izoterminio išlaikymo trukmė – 1, 4, 8, 24 ir 72 h. Sintezės metu sočiųjų vandens garų temperatūra buvo pasiekta per 2 h. Gauti produktai nufiltruoti, perplauti acetonu, kad mažiau karbonizuotųsi, džiovinti 80 ± 5 °C temperatūros aplinkoje 24 h. Tuomet sutrinti grūstuvėje ir persijoti per sieta, kurio akučių dydis – 80 μm .

2.1 lentelė. Molinė pradinių suspensijų sudėtis, kai molinis santykis $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1,5$

Sistema	Skystoji terpė	Molinė sudėtis
$1,5\text{CaO}-\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}-m\text{H}_2\text{O}$	H_2O	Ca:Si 1,5:1
$1,5\text{CaO}-\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}-\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$	10 g Cu^{2+}/l	Ca:Si:Cu 1,5:1:0,222
$1,5\text{CaO}-\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}-\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$	10 g Co^{2+}/l	CaO:SiO ₂ :Co 1,5:1:0,224
$1,5\text{CaO}-\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}-\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$	1 g Cr^{3+}/l	Ca:Si:Cr 1,5:1:0,029
	5 g Cr^{3+}/l	1,5:1:0,136
	10 g Cr^{3+}/l	1,5:1:0,272
	15 g Cr^{3+}/l	1,5:1:0,416

Rentgeno spinduliuotės difrakcinė analizė (RSDA). Kristalinės struktūros junginių fazinė sudėtis nustatyta „D8 Advance“ difraktometru („Bruker AXS“, Vokietija). Naudota spinduliuotė – CuK_α , filtras – nikelio (Ni); detektoriaus judėjimo žingsnis – 6°/min, antodinė įtampa U_a – 40 kV, srovės stipris I – 40 mA, skenavimo tipas – 2 teta/teta. Rentgeno difrakcinės spinduliuotės analizės skenavimo intervalas – $2\theta = 3\text{--}70^\circ$.

Vienalaikė terminė analizė (VTA). Tyrimo metodas susidėjo iš dviejų analizių: difrakcinės skenuojamosios kalorimetrijos (DSK) ir termogravimetrijos (TGA), kurios panaudotos išmatuojant gautų produktų terminį stabilumą ir jų masės nuostolius jiems skylančiam ar persikristalizuojant. DSK – kalorimetrija, kurios metu išmatuota šiluma, reikalinga tiriamojo ir etaloninio bandinio temperatūroms suvienodinti (ΔH , J/g), esant 30–950 °C temperatūriniam režimui specifinėje dujų aplinkoje. TGA – terminės analizės metodu išmatuotas ir užrašytas kaitinamos medžiagos masės pokytis (Δm , %) nuo temperatūros. Analizė atlikta terminiu analizatoriumi STA PT1000 („Linseis“, Vokietija) terminiu analizatoriumi. DSK-TGA parametrai: naudota S tipo termopora, temperatūros kėlimo greitis – 15 °C/min,

temperatūros intervalas – 30–950 °C, etalonas – tuščias platinos (Pt) tiglis, N₂ srauto greitis – 20 ml/min, atmosfera krosnyje – oras.

Furjė transformacijos infraraudonųjų spindulių spektroskopija (FT-IR). Junginių sudėties tyrimui panaudota molekulinės spektroskopijos metodika, kuri pagrįsta infraraudonosios srities (IR) elektromagnetinės adsorbcijos kietos medžiagos spektrui gauti. FT-IR analizė atlikta aparatu „FT-IR Frontier“ („Perkin Elmer“, JAV). Analizei naudota vakuuminėje presformoje supresuota tabletė (1 mg medžiagos sumaišytas su 200 mg KBr). Infraraudonojo spektro registravimo sritis – nuo 4000 iki 400 cm⁻¹, skiriamoji geba – 1 cm⁻¹.

Atominė absorbcinė spektrinė analizė (AAS). Me^{x+} katijonų koncentracija tiriamuose (po hidroterminės sintezės ir adsorbcijos) tirpaluose nustatyta AAS būdu „AAAnalyst 400“ prietaisu („Perkin Elmer“, JAV). Atliekant AAS kiekybinę analizę, registruota tam tikro bangos ilgio elektromagnetinės spinduliuotės optinio tankio A priklausomybė nuo nustatomojo elemento (Ca, Cr, Co, Cu) koncentracijos c . Tam tikslui paruošta serija žinomos koncentracijos etaloninių Me^{x+} tirpalų, kurie įpurškiami į liepsną, išmatuojant optinio tankio vertes. Iš gautų duomenų sudaryti kiekvieno nustatomojo elemento gradavimo grafikai koordinatėse „Nustatomojo elemento koncentracija c – optinis tankis A “ ir pagal išmatuotą tiriamojo tirpalo optinį tankį apskaičiuota elementų, esančių skystojoje terpėje, koncentracija. Kiekvieno elemento koncentracija tirpale matuota tris kartus ir pateikta kaip trijų bandymų aritmetinis vidurkis.

Skenuojamoji elektroninė mikroskopija (SEM) ir energijos dispersijos rentgeno spektrometrija (EDS). Bandinių morfologija ir lokali cheminė sudėtis tirta aukšto vakuumo režimu skenuojamuoju elektroniniu mikroskopu „Hellios Nanolab“ („Fei“, Olandija) su integruotu energiją skaitančiu rentgeno spinduliuotės spektrometru „INCAEnergy“ („Oxford Instruments“, JK), o greitinanti įtampa – iki 30 kV, rentgeno spindulių detektoriaus plotas – 50 mm²; didinimas – 1500–50 000 kartų; greitinamoji įtampa U – 2 kV; darbinis atstumas tarp bandinio ir paskutinės elektrooptinės linzės briaunos (WD) – 2,9–3,9 nm; spinduliuotės srovė I – 25–100 pA.

Plonų sluoksnių elementinei analizei naudota programinė įranga „ThinFilm ID“. Darbe elementinė sudėtis perskaiciuota į oksidinę, %. Elementinė bandinių sudėtis apskaičiuota kaip trijų bandymų aritmetinis vidurkis, remiantis EDS nuotraukomis.

Rentgeno spinduliuotės fluorescencinė analizė (RSFA). Bandinių elementinė sudėtis nustatyta presuotus miltelius paveikus rentgeno spinduliuotės fluorescenciniu spektrometru „X-Ray S8 Tiger WD“ („Bruker AXS“, Vokietija). Naudotas vamzdelis – rodžio (Rh), antodinė įtampa U_a – iki 60 kV, srovės stipris I – iki 130 mA, atmosfera – helio (He) dujos, matavimų metodas – „SPECTRA Plus Quant Express“. Vieno bandinio elementinė sudėtis matuota tris kartus ir pateikta kaip trijų bandymų aritmetinis vidurkis.

Tirpalų pH matavimas. Kiekvienas tirpalas tris kartus išmatuotas pH-metru – „Hi 9321, microprocessor pH meter“ („Hanna instruments“, JK) su stiklo elektrodu, kurio matavimų tikslumas yra pH $\pm 0,01$, o darbe pateikti rezultatai – aritmetinis trijų bandymų vidurkis.

Medžiagų terminis stabilumas. Medžiagų terminiam patvarumui ištirti, susintetinti junginiai išdegti aukštatemperatūrose krosnyse L5/11 („Nabertherm,

JAV), temperatūros intervalas 25–1000 °C, temperatūros didinimo greitis – 8,3 °C/min.

Savitojo paviršiaus nustatymas (S_{BET}). Savitasis paviršiaus plotas – akytosios ar smulkiadispersės medžiagos vienetinės masės ar vienetinio tūrio paviršiaus plotas. Tai dviejų fazių sąlyčio paviršiaus plotas (S_{BET} , m²/g), tenkantis 1 g ar 1 cm³ medžiagos ir gali būti apskaičiuojamas pagal lygtį:

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

čia S_t – medžiagos paviršiaus plotas, m²;

m – medžiagos masė, g

Bandinių savitojo paviršiaus plotas nustatytas Brunauerio, Emmeto ir Tellerio (BET) metodu. Matavimai atlikti „Kelvin 1042 Sorptometer“ (Costech Instruments, JAV) prietaisu, naudojant azoto adsorbcijos izotermę 77 K temperatūros aplinkoje. Savitasis paviršiaus plotas apskaičiuotas pagal BET lygtį, naudojant N₂ adsorbcijos izotermės duomenis 0,05 < p/p_0 < 0,35 intervale:

$$\frac{1}{X(\frac{p_0}{p}-1)} = \frac{C-1}{X_m C} \cdot \frac{p}{p_0} + \frac{1}{X_m C}; \quad (2.4)$$

čia X – N₂ adsorbuota masė, esant santykiniams slėgiui p/p_0 , g;

p – adsorbato sočiųjų garų slėgis, pusiausvirasis, kai adsorbato kondensuojasi kapiliare arba poroje, mm Hg;

p_0 – adsorbato sočiųjų garų slėgis, mm Hg;

X_m – N₂ adsorbuota masė vienmolekuliame sluoksnyje, g;

C – BET konstanta, priklausanti nuo N₂ adsorbcijos energijos vienmolekuliame sluoksnyje

Koordinatėse $\frac{1}{X(\frac{p_0}{p}-1)} - \frac{p}{p_0}$ bandinių BET lygtys buvo tiesės (apskaičiavus determinacijos koeficientą R^2 , nustatyta, kad visomis eksperimentinėmis sąlygomis $R^2 > 0,99$, todėl sintetinius bandinius galima naudoti toliau skaičiuojant BET). BET lygties pokrypio kampas į abscisių ašį lygus $S = tga\alpha = \frac{C-1}{X_m \cdot C}$, ordinačių ašyje atkertamos atkarpos ilgis yra $I = \frac{1}{X_m \cdot C}$. Šie santykiai panaudoti X_m ir C skaitmeninėms reikšmėms nustatyti: $X_m = \frac{1}{S+I}$ ir $C = \frac{1}{I \cdot X_m}$. Tiesinė BET grafiko priklausomybė išlaikoma esant 0,05–0,35 santykiniam slėgiui (p/p_0). Bendras savitojo paviršiaus plotas S_t apskaičiuojamas pagal lygtį:

$$S_t = \frac{X_m \cdot N \cdot A_{ad}}{M_a}; \quad (2.5)$$

čia N – Avogadro skaičius ($6,023 \cdot 10^{23}$);

A_{ad} – adsorbuotos molekulės skerspjuvio plotas, m² (azotui $A_{ad} = 16,2 \cdot 10^{-20}$ m²);

M_a – adsorbato molekulinė masė, g

Suminis porų tūris ir porų pasiskirstymas pagal spindulius. Apskaičiuota pagal koreliuotą Kelvino lygtį ir Orr bei Dalla Valle metodiką [7, 82, 165, 166], naudojant

N₂ desorbcijos izotermę 77 K temperatūroje. Kelvino lygtis aprašo tam tikro spindulio kapiliare esančio adsorbato garų slėgio dispersiją:

$$\ln \frac{p}{p_0} = 2 \frac{\gamma \cdot V_m \cdot \cos \theta}{R \cdot T \cdot r_k}; \quad (2.6)$$

čia p – adsorbtyvo garų pusiausvirasis slėgis bandinio celėje, mm Hg;

p_0 – sočiųjų adsorbtyvo garų slėgis adsorbcijos temperatūroje, mm Hg;

γ – skystojo adsorbtyvo (N₂) paviršiaus įtempimas, esant 77 K, erg/cm² ($\gamma = 8,85$ erg/cm²);

V_m – skystojo adsorbento (N₂) molinis tūris, cm³/mol ($V_m = 34,7$ cm³/mol);

θ – paviršiaus drėkinimo adsorbatu kampas, ° (sutarta, kad kampas yra 0°, todėl $\cos \theta = 1$);

R – universalioji dujų konstanta, erg/deg·mol ($R = 8,134 \cdot 10^7$ erg/deg·mol);

T – skystojo azoto virimo temperatūra, K ($T = 77$ K);

r_k – Kelvino spindulys, Å.

Matuoti naudojant N₂ dujas 2.6 lygtis supaprastinama:

$$r_k = \frac{4,146}{\lg \frac{p}{p_0}}. \quad (2.7)$$

Svarbu suprasti, kad Kelvino spindulys nėra tikrasis porų spindulys, kuriame kondensuojasi adsorbatas. N₂ adsorbcijos / desorbcijos metu adsorbento porų sienelės dengia adsorbato sluoksnis t . Todėl tikrasis porų spindulys r_p lygus:

$$r_p = r_k + t. \quad (2.8)$$

t vertė įvertina adsorbuoto sluoksnio storį ant porų sienelių visame santykinų slėgių intervale ir yra lygi adsorbuoto sluoksnio storiui medžiagos paviršiuje. Adsorbuoto sluoksnio storis apskaičiuojamas naudojant Halsey lygtį:

$$t = 3,54 \left(\frac{5}{2,303 \lg \frac{p}{p_0}} \right)^{1/3}; \quad (2.9)$$

čia 3,54 – koeficientas, lygus vienos molekulės (vienmolekuliam) azoto storiui (t. y. vienos azoto molekulės storis – 3,54 Å).

Tarus, kad poros yra cilindrinės, kai santykinis slėgis keičiamas nuo $(p/p_0)_1$ iki $(p/p_0)_2$, tai tam tikrame porų skersmenų intervale r_2 ir r_1 poros bus tuščios ($p_2 < p_1$, $r_2 < r_1$). Mažinant slėgį nuo p_2 iki p_1 , ant sienelių adsorbuoto sluoksnio mažėjimas porose aprašomas lygtimi:

$$V_L = \pi (\bar{r}_p - t_2)^2 \cdot L + (t_2 - t_1) \cdot \Sigma A; \quad (2.10)$$

čia $\bar{r}_p$ – tikrasis vidutinis poros spindulys intervale $r_2 - r_1$, Å;

L – suminis porų ilgis $r_2 - r_1$ intervale, Å;

A – porų sienelių paviršiaus plotas, m²/g.

Vidutinis porų V_p su spinduliu $\bar{r}_p$ tūris lygus:

$$V_p = \pi \bar{r}_p^2 L. \quad (2.11)$$

Tada

$$V_p = \left(\frac{\bar{r}_p}{\bar{r}_p - t_2} \right)^2 \cdot V_L - \left(\frac{\bar{r}_p}{\bar{r}_p - t_2} \right)^2 \cdot (t_2 - t_1) \cdot \Sigma A. \quad (2.12)$$

Taikant cilindrinų porų modelį ($r_p = r_k + t$), gaunama tokia lygtis:

$$V_p = \left(\frac{\bar{r}_p}{\bar{r}_k} \right)^2 \cdot (V_L - \Delta t \cdot \Sigma A). \quad (2.13)$$

Desorbuoto skysčio tūris bet kuriame desorbcijos izotermės intervale yra susijęs su išsiskyrusių dujų tūriu: $\Delta V_L \text{ (cm}^3\text{)} = \Delta V_{duj} (1,54 \cdot 10^{-3})$. Cilindrinės poros sienelių paviršiaus plotas A , m^2 , apskaičiuojamas pagal lygtį:

$$A = \frac{2\Delta V_p}{\bar{r}_p} \cdot 10^4; \quad (2.14)$$

čia ΔV_p – išsiskyrusių dujų tūris, cm^3 .

Taikant plyšio formos porų tarp lygiagrečių kristalų plokštumų modelį, kai kurios lygtys keičiamos:

$$\bar{d}_p = r_k + 2t; \quad (2.15)$$

čia r_k – išmatuotas atstumas tarp dviejų plokštelių, Å;

$\bar{d}_p$ – tikrasis atstumas tarp dviejų plokštelių, Å.

Tūris V_p tarp dviejų plokštelių lygus:

$$V_p = \frac{\bar{d}_p}{\bar{r}_k} \cdot (\Delta V_L - 2\Delta t \Sigma A). \quad (2.16)$$

Teorinis porų sienelių paviršiaus plotas A apskaičiuojamas pagal lygtį:

$$A = \frac{2\Delta V_p}{\bar{d}_p} \cdot 10^4. \quad (2.17)$$

Skaičiuoti baigiama, kai sandauga $\Sigma A \cdot \Delta t$ viršija ΔV_L reikšmės, nes tada desorbuojamos dujos yra ne skysčio sienelių garų kilmės, bet paprasčiausiai desorbuotos dujos.

Rezultatų tikslumo ir patikimo įvertinimas. Kiekybinių analizių eksperimentai pakartoti tris kartus. Bandymų rezultatai apskaičiuoti kaip aritmetiniai trijų bandymų vidurkiai pagal šią formulę:

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^N X_i}{N}; \quad (2.18)$$

čia $\bar{X}$ – aritmetinis vidurkis;

N – bandymų skaičius;

X_i – vieno bandymo rezultatas

Nustatant tiesinę priklausomybę tarp bandymų duomenų, tiesės lygčiai rasti pritaikytas mažiausiųjų kvadratų metodas. Tiesinės koreliacijos (Pirsono) koeficientas R apskaičiuojamas pagal formulę:

$$R = \frac{n(\sum xy) - (\sum x)(\sum y)}{\sqrt{(n\sum x^2 - (\sum x)^2)(n\sum y^2 - (\sum y)^2)}}; \quad (2.19)$$

čia x – nepriklausomojo kintamojo vertės;

y – priklausomojo kintamojo vertės;

n – bandymų skaičius.

Koreliacija įvertinama pagal šio koeficiento vertę, pakeltą kvadratu (R^2).

Cr, Co²⁺, Cu²⁺ jonų adsorbcija / desorbcija.* Metalų jonų adsorbcija vykdyta termostatuojamame (stabilumas $\pm 0,2$ °C) SUB14 adsorberio („Grant Instruments“, JAV) 25 °C temperatūros aplinkoje, nemašant 1 ir 5 g Cu²⁺, Co²⁺ arba Cr³⁺/l koncentracijos 100 ml tirpalų (100 arba 500 Me^{x+} mg/g). Adsorbcijos trukmė – 1, 5, 45, 60 min. Į kiekvieną tirpalą įberta 1 g adsorbento. Po proceso ištirta adsorbento fazinė sudėtis ir skystojoje terpėje likęs Cu, Co arba Cr bei išsiskyręs Ca ir Cr elementų kiekis.

Desorbcija vykdyta 60 min 25 °C temperatūros aplinkoje, distiliuotame vandenyje. Desorbuotų jonų kiekis nustatytas AAS metodu ištyrus skystąją terpę.

Adsorbcinės talpos apskaičiavimas. Adsorbcinė talpa q , mg/g Cu²⁺, Co²⁺ ir Cr³⁺ jonams apskaičiuojama pagal lygtį:

$$q = \frac{(C_0 - C) \cdot V}{m}; \quad (2.20)$$

čia C_0 – pradinė Me^{x+} koncentracija skystojoje terpėje, mg/l;

C – likutinė Me^{x+} koncentracija skystojoje terpėje mg/l;

V – skystosios terpės tūris, l;

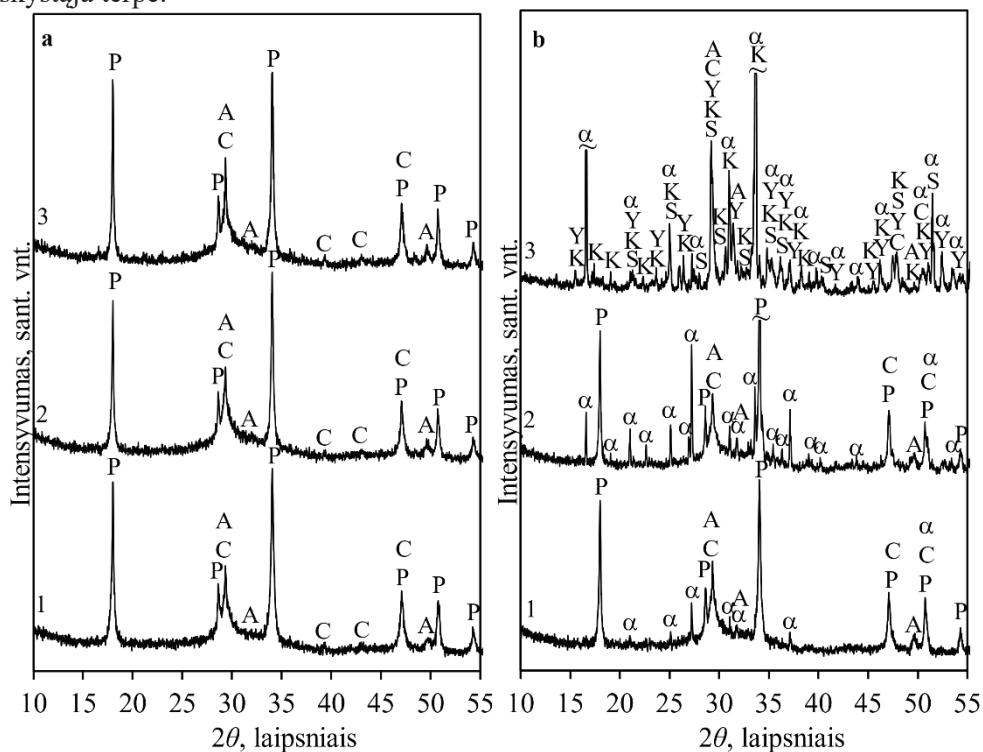
m – adsorbento masė, g.

3D struktūrinių modelių braižymas. Junginių struktūrų modeliai braižyti naudojant „Vesta“ programinę įrangą, 3.5.8 versiją („JP Minerals“). Kristalų etalonai gauti iš „American Mineralogist Crystal Structure“ duomenų bazės (JAV). Metalų jonai tikėtiniuose struktūrų modeliuose pakeisti remiantis jų joniniu spinduliu.

3. REZULTATAI

3.1. Kalcio hidrosilikatų susidarymas $1,5\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}\cdot m\text{H}_2\text{O}$ sistemoje 150 ir 200 °C temperatūros aplinkoje

$1,5\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}\cdot m\text{H}_2\text{O}$ sistemoje susidarančių junginių struktūrai įtakos turi ne tik hidroterminio apdorojimo temperatūra ir trukmė, bet ir priemaišų prigimtis ar jų kiekis. Todėl, norint įvertinti dažnai aplinką teršiančių ir didelėmis koncentracijomis aptinkamų sunkiųjų metalų jonų (chromo, kobalto ir vario) įtaką, atlikta hidroterminė sintezė 150 ir 200 °C temperatūros aplinkoje, jos trukmę ilginant nuo 1 iki 72 h. Pirmiausia KHS sintezė atlikta grynoje $1,5\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}\cdot m\text{H}_2\text{O}$ sistemoje, o tolesniuose etapuose distiliuotas vanduo pakeistas Co^{2+} , Cu^{2+} ir Cr^{3+} jonų skystąja terpe.



3.1 pav. Sintezės produktų ($1,5\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}\cdot m\text{H}_2\text{O}$, 150 (a) ir 200 (b) °C) RSDA kreivės, kai izoterminio išlaikymo trukmė, h: 1 – 1; 2 – 8; 3 – 72; A – C-S-H(I) ir / arba C-S-H(II); α – $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$; C – kalcitas; P – portlanditas; Y – pavlovskitas; K – kilchoanitas; S – skoiteitas

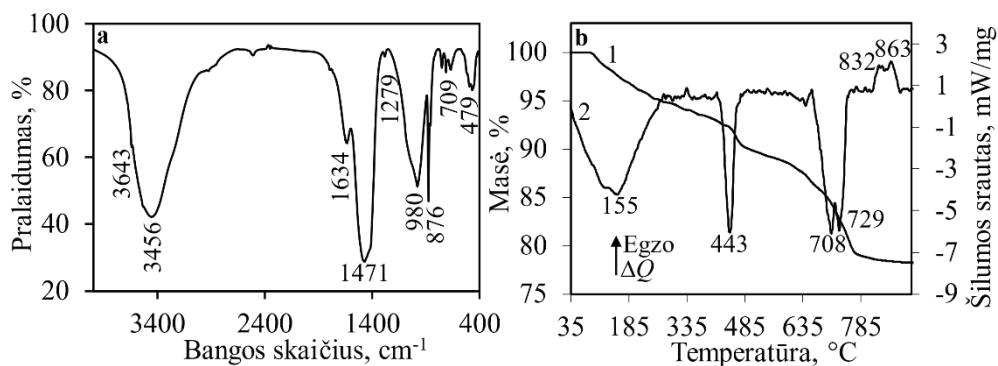
Nustatyta, kad hidroterminės sintezės sąlygomis $1,5\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}\cdot m\text{H}_2\text{O}$ sistemoje 150 °C temperatūros aplinkoje, nepriklausomai nuo izoterminio išlaikymo trukmės, sintezės produktuose susidarė pusiau kristalinės struktūros tipo KHS C-S-H(I) ($x\text{CaO}\cdot y\text{SiO}_2\cdot z\text{H}_2\text{O}$; PDF Nr. 34-2; atstumai tarp atominių plokštumų d – 0,304; 0,279; 0,182 nm;) ir C-S-H(II) ($\text{CaO}_{1,5}\cdot\text{SiO}_{3,5}\cdot x\text{H}_2\text{O}$; PDF 33-306; d – 0,304;

0,279; 0,182 nm) (žr. 3.1 pav., a). Kartu su šiais junginiais, RSDA kreivėje identifikuoti intensyvūs difrakciniai maksimumai, būdingi nesureagavusiai pradiniai žaliavai – portlanditui (susidaro CaO reaguojant su H_2O) ($\text{Ca}(\text{OH})_2$; PDF 4-6-9147; $d = 0,263$; 0,492; 0,180 nm) bei karbonizacijos produktui – kalcitui (CaCO_3 ; PDF 4-23-8700; $d = 0,292$; 0,186; 0,185 nm).

Sintezės temperatūrą padidinus iki 200 °C, pastebima, kad susidaro ir $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ ($\text{Ca}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; PDF 29-373; $d = 0,327$; 0,242; 0,422 nm) užuomazgos. Remiantis literatūros šaltiniais, $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ gali susidaryti iš pusiau kristalinės struktūros C-S-H(II), kai temperatūra aukštesnė nei 180 °C [59]. Šis junginys sistemoje išlieka stabilus tol, kol identifikuojamas portlanditas, o jo kiekiui mažėjant jis ima persikristalizuoti į kilchoanitą [58]. Šio junginio ($\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$; PDF 29-370; $d = 0,288$; 0,267; 0,305 nm) difrakciniai maksimumai identifikuoti jau po 24 h izoterminio apdorojimo, o po 72 h valandų bevandeniam kalcio silikatui būdingi difrakciniai maksimumai dar labiau išryškėja (žr. 3.1 pav., b, 3 kr.). Gauti rezultatai skiriasi nuo kitų autorių rezultatų, nes hidroterminėje aplinkoje (200 °C) $1,5\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} \cdot m\text{H}_2\text{O}$ sistemoje grynas (>95 %) kilchoanitas susintetintas po 48 h [50]. Tiriamojoje sistemoje kartu su kilchoanitu susidaro ir kitų KHS: skoititas (C/S = 1,2) ($\text{Ca}_7\text{Si}_6(\text{CO}_3)\text{O}_{18} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; PDF 31-261; $d = 0,302$; 0,299; 0,320 nm), pavlovskitas ($\gamma\text{-Ca}_8\text{Si}_5\text{O}_{18}$; PDF 29-368; $d = 0,305$; 0,284; 0,269 nm) (C/S = 1,6) ir $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$.

Literatūros šaltiniuose teigiama, kad mažo bazingumo mišiniuose (C/S = 1) ksonotlitas hidroterminio apdorojimo metu (20 h, 180 °C) formuojasi lengvai ir yra dominuojantis junginys iki 300 °C temperatūros [167]. Šis junginys susidaro iš tarpinių sintezės produktų, pavyzdžiui, C-S-H(I) 120–140 °C temperatūros aplinkoje [167–170]. Skoitito susidarymą patvirtino Števula ir kt. [171] paskelbti tyrimų duomenys, kurie parodė, kad skoititas hidroterminėmis sąlygomis 200 °C temperatūroje formuojasi $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} \cdot m\text{H}_2\text{O}$ sistemoje, kai C/S santykis yra lygus 1,2, 1,6 arba 2,0. Panašius rezultatus taip pat pateikė Pytel [172], kuris nagrinėjo skoitito sintezę $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ sistemoje.

Gautus RSDA rezultatus patvirtino ir FT-IR bei VTA analizių gauti duomenys (žr. 3.2 pav.). Plati ir gana intensyvi sugerties juosta $\sim 3456 \text{ cm}^{-1}$ ir kiek mažesnis sugerties juostos efektas $\sim 1634 \text{ cm}^{-1}$ atitinkamai būdingi kristalinių OH grupių struktūriniams pokyčiams ir deformaciniais H-O-H virpesiams H_2O molekulėje [173, 174] (žr. 3.2 pav., a). Svarbu tai, kad plati absorbcijos juosta, kuri prasideda žemųjų dažnių srityje ($2800\text{--}3300 \text{ cm}^{-1}$), byloja apie pusiau kristalinės struktūros KHS egzistavimą, kuriuose struktūrinis vanduo silpnai surištas. O-H virpesių poslinkis į aukštųjų dažnių sritį ($3400\text{--}3700 \text{ cm}^{-1}$) patvirtina, kad sistemoje vyrauja ir KHS, kurie turi tik –OH grupes, kurių struktūroje dominuoja vandeniliniai ryšiai. Taip pat įvairios struktūros KHS susidarymą patvirtina ir simetriniai bei asimetriniai Si-O ryšių virpesiai ties $800\text{--}1200 \text{ cm}^{-1}$, Si-O-Si deformaciniai virpesiai, kurių maksimumas pasiekiamas $660\text{--}670 \text{ cm}^{-1}$ intervale bei $[\text{SiO}_4]^{4-}$ tetraedro vidinės deformacijos $\sim 479 \text{ cm}^{-1}$. Visi šie virpesiai atitinka RSDA metodu identifikuotų KHS ($\alpha\text{-C}_2\text{SH}$, C-S-H(I) / C-S-H(II)) struktūrą. CaCO_3 egzistavimą sistemoje patvirtina (C-O₃)²⁻ virpesiai ties 1471 cm^{-1} . $\text{Ca}(\text{OH})_2$ susidarymą patvirtina sugerties efektas (petys) ties $\sim 3643 \text{ cm}^{-1}$ (žr. 3.2 pav., a).



3.2 pav. Sintezės produktų ($1,5\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}\cdot m\text{H}_2\text{O}$, 1 h, $200\text{ }^\circ\text{C}$) FT-IR (a) ir VTA (1 kr. – TGA, 2 kr. – DSK) (b) kreivės

DSK kreivėje endoterminis efektas $\sim 155\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūros aplinkoje, priskiriamas struktūrinio vandens pašalinimui iš sintezės produktų [175–177] (žr. 3.2 pav., b, 2 kr.). $\sim 443\text{ }^\circ\text{C}$ vyksta H_2O molekulių atskilimas iš $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ ir portlandito. $650\text{--}750\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūros aplinkoje stebimi endoterminiai efektai, kurie būdingi CaCO_3 skilimui ($\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$). Tikėtina, kad susidaręs kalцитas yra kelių amorfinių atmainų, todėl DSK kreivėje matomi dvigubas efektas. Taip pat DSK kreivėje identifikuojami du egzoterminiai efektai (C-S-H(I) ($832\text{ }^\circ\text{C}$) ir C-S-H(II) ($863\text{ }^\circ\text{C}$)) aukštesnėje nei $800\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūros aplinkoje, kurie rodo KHS persikristalizavimą į volastonitą (žr. 3.2 pav., b, 2 kr.).

Ilginant hidroterminės sintezės trukmę, struktūrinio vandens masės nuostoliai terminio apdorojimo $30\text{--}200\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūros aplinkoje sumažėja 2,2 karto (iki 1,07 %) (žr. 3.2 pav., b, 1 kr. ir 3.1 lent.). Remiantis literatūros duomenimis, $30\text{--}200\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūros aplinkoje drėgmės nuostoliai daugiausia susiję su C-S-H fazių dehidracija [178]. Pusiaus kristalinės struktūros KHS daugiausia drėgmės netenka šioje temperatūros aplinkoje, o vėliau vanduo iš C-S-H struktūros junginių pašalinama palaipsniui, nedideliais kiekiais [179]. Ši tendencija pastebima ir TGA kreivėje – temperatūriniame intervale iki $200\text{ }^\circ\text{C}$ identifikuojami ryškūs masės nuostoliai, kurie aukštesnės temperatūros aplinkoje reikšmingiau sumažėja tik vykstant kitų junginių struktūriniams pokyčiams. Tikėtina, kad, sistemoje susidarant daugiau kristalinės struktūros KHS (ilginant izoterminio išlaikymo trukmę iki 72 h), mažėja masės nuostoliai, o kartu ir pusiau kristalinės struktūros KHS kiekis. $400\text{--}500\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūros intervale masės nuostoliai didėja nuo 1,67 iki 2,06 %, nes sintezės produktuose identifikuotas didesnis $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ kiekis. $650\text{--}750\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūros aplinkoje kalcito skilimo metu bandinių masė dėl išsiskiriančio CO_2 sumažėja nuo 7,68 nuo 3,76 %. Pažymėtina, kad kalцитas taip pat lėtai skyla viso terminio apdorojimo metu [180], o temperatūroje, didesnėje nei $600\text{ }^\circ\text{C}$, įvykstant galutiniam skilimui, netenka daugiausia masės [178]. Terminio ($30\text{--}930\text{ }^\circ\text{C}$) apdorojimo metu bandiniai (priklausomai nuo izoterminio išlaikymo trukmės (1 ar 72 h) netenka 11,8 ir 6,9 % masės.

3.1 lentelė. Sintezės produktų ($1,5\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}\cdot m\text{H}_2\text{O}$, 1-72 h, 200 °C) terminių efektų duomenys

Izoterminio išlaikymo trukmė, h	Terminių efektų temperatūriniai intervalai, °C									
	30–200		400–500		650–750		800–880		880–930	
	Δm^1 , %	ΔH^2 , J/g	Δm , %	ΔH , J/g	Δm , %	ΔH , J/g	Δm , %	ΔH , J/g	Δm , %	ΔH , J/g
1	2,39	–260,04	1,67	–104,54	7,68	–248,87	0,06	42,01	–	–
8	2,01	–223,83	1,95	–95,50	2,57	–119,53	–	–	0,02	21,55
72	1,07	–180,77	2,06	–54,27	3,76	–52,48	0,01	13,10	0,02	9,05

Apibendrinant $1,5\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}\cdot m\text{H}_2\text{O}$ sistemoje gautus rezultatus, galima teigti, kad aukštesnė temperatūra ir ilgesnė hidroterminio apdorojimo trukmė skatina pradinį žaliavų sąveiką ir KHS, kurių stochiometrinė C/S sudėtis atitinka pradinį mišinį, kristalizaciją. Po 1 izoterminio apdorojimo valandos sistemoje dominuoja pusiau kristalinės struktūros junginiai ir portlanditas, kai po 72 h – kilchoanitas (C/S = 1,5) ir $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ (C/S = 2).

3.2. Co^{2+} jonų įtaka kalcio hidrosilikatų susidarymui $1,5\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}\cdot m\text{H}_2\text{O}$ sistemoje 150–200 °C temperatūros aplinkoje

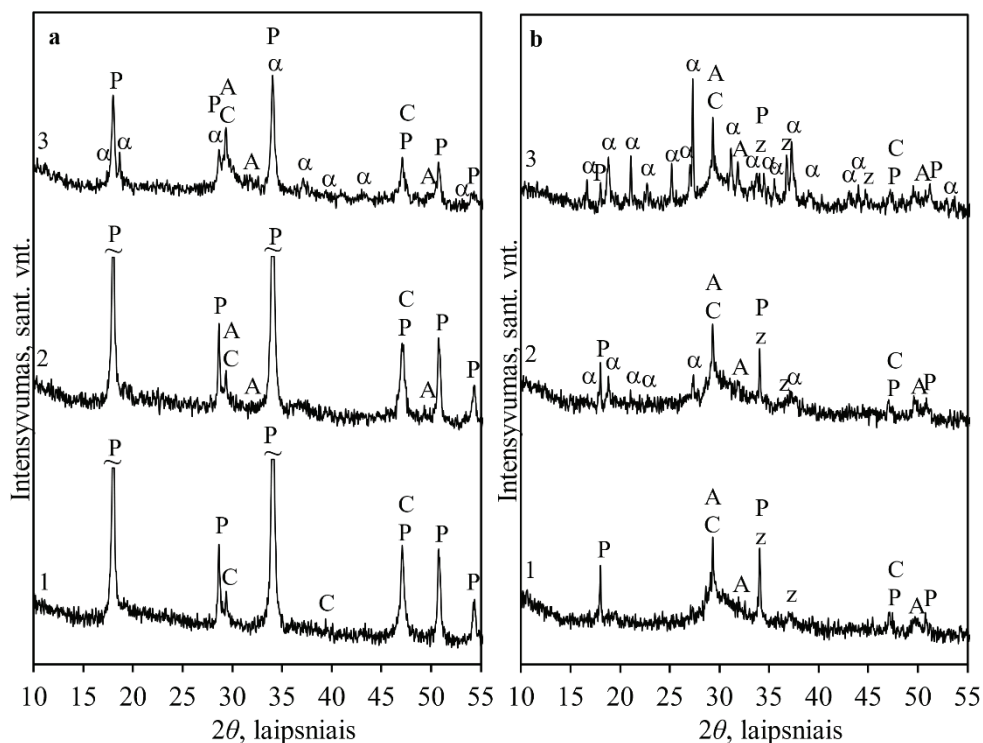
Nustatyta, kad $1,5\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}\cdot m\text{H}_2\text{O}$ sistemoje $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ priedas (10 g Co^{2+} /l) po 1 h hidroterminio apdorojimo 150 °C temperatūros aplinkoje neturi įtakos junginių susidarymo sekai, nes identifikuojami analogiški junginiai (portlanditas, kalцитas bei pusiau kristalinės struktūros KHS) kaip ir grynoje sistemoje (žr. 3.3 pav., a, 1 kr.). Ilginant hidroterminio išlaikymo trukmę iki 72 h, difrakciniai maksimumai, būlojantys apie portlandito kiekį, labai mažėja ir ima susidaryti $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$, kuris grynoje sistemoje 150 °C temperatūros aplinkoje neidentifikuotas (žr. 3.1, a ir 3.3, a pav.).

Didinant hidroterminio išlaikymo temperatūrą iki 200 °C pastebėta, kad sistemoje vyrauja pusiau kristalinės struktūros junginiai (t. y. kristalinių junginių difrakciniai intensyvumai daug mažesni, lyginant su grynoje sistemoje susidarančių junginių vertėmis), daug sunkiau reaguoja pradinės žaliavos.

RSDA duomenys taip pat rodo, kad sistemoje nesusidaro jokių NO_3^- jonų turinčių kristalinių junginių. Remiantis druskų tirpumo lentele, visi nitratai yra tirpūs vandenyje, todėl tikėtina, kad nitrato jonai lieka skystojoje terpėje.

¹ Masės kitimo priklausomybė nuo temperatūros.

² Šilumos kiekis, reikalingas tiriamojo ir etaloninio bandinio temperatūroms suvienodinti.



3.3 pav. Sintezės produktų ($1,5\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}\cdot\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot m\text{H}_2\text{O}$, $150\text{ }^\circ\text{C}$ (a) ir $200\text{ }^\circ\text{C}$ (b)) RSDA kreivės, kai izoterminio išlaikymo trukmė, h: 1 – 1; 2 – 8; 3 – 72; A – C-S-H(I) ir / arba C-S-H(II); α – $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$; C – kalцитas; P – portlanditas; z – kobalto oksidas

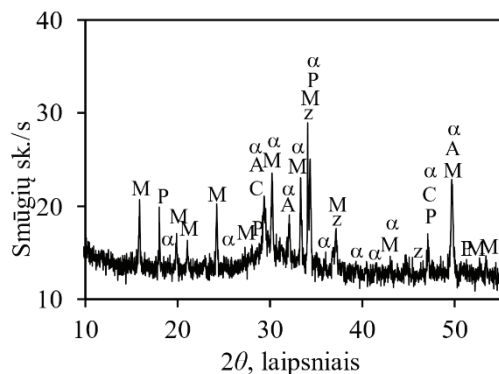
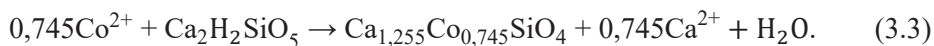
Be to, kartu pastebimos ir kobalto oksido (CoO ; PDF 42-1300; d – 0,262; 0,161; 0,137 nm) užuomazgos, kuris stabilus visomis eksperimentinėmis sąlygomis (žr. 3.3 pav., b, 1 kr.). Literatūroje teigiama, kad kobalto druska pirmiausia reaguoja su šarminių žemių metalu ir sudaro hidroksidą, kuris dehidratuoja $168\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūros aplinkoje, sudarydamas kobalto (II) oksidą [181]:



$200\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūros aplinkoje, ilginant izoterminio išlaikymo trukmę iki 8 h, pastebėta, kad nežymiai didėja difraccinių maksimumų intensyvumai, būdingi $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ (žr. 3.3 pav., 2 kr.).

Nustatyta, kad sintezę vykdant 24-48 h, vyksta Co^{2+} ir Ca^{2+} jonų mainų reakcija, kurios metu dėl stiprios Co^{2+} jonų ir kalcio silikatų sąveikos susidaro kalcio kobalto silikatas – monticelitas ($\text{Ca}_{1,255}\text{Co}_{0,745}\text{SiO}_4$; PDF 4-14-9775; d – 0,261; 0,183;

0,295 nm) (žr. 3.4 pav.). Tikėtina, kad kobalto jonai reaguoja su aukšto bazingumo α -C₂SH. Jis galėtų susidaryti vykstant šiai reakcijai:



3.4 pav. Sintezės produktų ($1,5\text{CaO-SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O-Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$, 24 h, 200 °C) RSDA kreivė; A – C-S-H(I) ir / ar C-S-H(II); α – α -C₂SH; C – kalcitas; M – monticelitas; P – portlanditas; z – kobalto oksidas

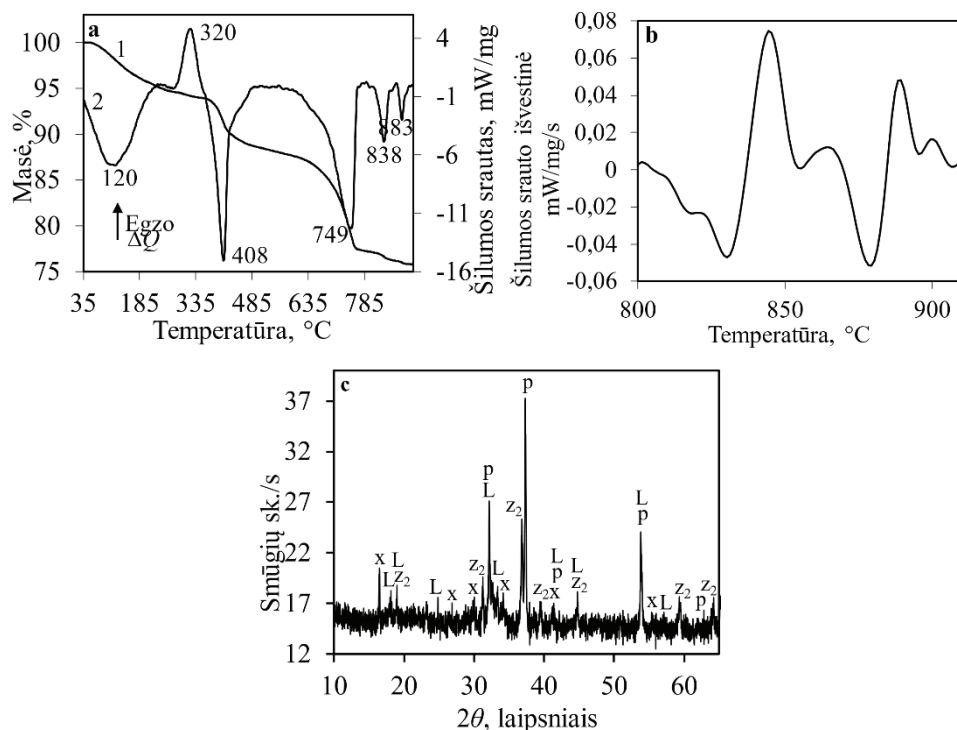
Literatūroje pateikiami duomenys patvirtina, kad gamtoje monticelitas formuojasi jonų mainų reakcijos metu, o junginiui būdinga cheminė formulė $\text{Ca}_{(x-y-z)}\text{Mg}_y\text{Fe}_z\text{SiO}_4$ ($x < 2$) [102]. Visgi šis junginys, ilgėjant hidroterminės sintezės trukmei, nėra stabilus ir α -C₂SH tampa dominuojančiu junginiu po 72 h izoterminio išlaikymo (žr. 3.3 pav., 3 kr.).

Po sintezės AAS metodu ištyrus skystąją terpę nustatyta, kad nepriklausomai nuo temperatūros ir izoterminio išlaikymo trukmės, hidroterminės sintezės metu visi Co^{2+} jonai pašalinami iš skystosios terpės.

Šiuos duomenis patvirtino ir VTA rezultatai, kurios grafikuose matomi ne tik KHS ir kalcitui būdingi endoterminiai efektai, aptarti prie grynos sistemos rezultatų, bet ir egzoterminiai efektai 320–325 °C temperatūros intervale (žr. 3.5 pav., a, 2 kr.). Remiantis literatūros šaltiniais, aukštesnėje nei 300 °C temperatūros aplinkoje vykstant egzoterminei reakcijai CoO persikristalizuoja į dvigubą kobalto oksidą Co_3O_4 ($\text{CoO} \cdot \text{Co}_2\text{O}_3$) [182].

Pastebėta, kad aukštesnėje nei 850 °C temperatūroje DSK kreivėje nepastebimi egzoterminiai virsmas, būdingi volastonito susidarymui (žr. 3.5 pav., a, 2 kr.). Šilumos srauto išvestinė parodė, kad sistemoje šis virsmas nebuvo užgožtas dviejų panašioje temperatūroje identifikuotų endoterminių virsmų (838 ir 883 °C) (žr. 3.5 pav., b). Atlikus bandinio terminį apdorojimą 900 °C temperatūros aplinkoje, matoma, kad volastonitas tarp sintezės produktų neidentifikuotas, tačiau susidaro aukšto bazingumo kalcio silikatas – larnitas ($\text{C/S} = 2$; $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$; PDF 33-302; $d = 0,278$,

0,279, 0,219 nm) (žr. 3.5 pav., c). Tikėtina, kad larnitas persikristalizuoja iš C-S-H(II), nes kiti KHS sistemoje po sintezės nesusidarė (žr. 3.3 pav., b, 1 kr.).



3.5 pav. Sintezės produktų ($1,5\text{CaO-SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O-Co(NO}_3)_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$, 1 h, 200 °C) VTA (1 kr. – TGA, 2 kr. – DSK) (a), dDSK (b) ir 900 °C temperatūros aplinkoje išdegtos bandinio RSDA (c) kreivės; L – belitas; p – kalcio oksidas; z_2 – kobalto oksidas ir / arba kalcio kobalto oksidas; x – kalcio kobalto oksidas

Manoma, kad minėti endoterminiai efektai yra susiję su kobalto turinčių junginių struktūriniais pokyčiais. Gryno Co_3O_4 skilimo temperatūra yra apie 920 °C [183]. Tačiau, sistemoje esant kitų komponentų, temperatūra gali tapti žemesnė. Kai kurie autoriai teigia, kad zolių-gelių sintezės metu ($\text{Ca/Co} = 0,111, 0,250$ arba $0,428$) gali susidaryti įvairių kobalto turinčių junginių, kuriuose dalis Co^{2+} jonų persikristalizuoja į Co_3O_4 (kaip ir tiriamojame sistemoje), o kita dalis jungiasi į silicio-deguonies grandinę ir sudaro kobalto silikatą – Co_2SiO_4 . Tokioje sistemoje terminio apdorojimo metu Co_3O_4 rekristalizacijos efektas identifikuojamas žemesnėje temperatūros aplinkoje (apie 850 °C) [184]. Šiame darbe tirtomis eksperimentinėmis sąlygomis (HT, 1 h, 200 °C) RSDA rezultatuose kobalto silikatas neidentifikuotas, tačiau manoma, kad Ca_2SiO_4 gali turėti panašią įtaką endoterminio virsmo temperatūros vertės sumažėjimui. Taip pat Co_3O_4 struktūroje, sistemoje esant silicio, hidroterminėje aplinkoje kobalto oksido struktūroje gali būti ir nedidelis silicio kiekis ($\text{Co}_{2,85}\text{Si}_{0,15}\text{O}_4$) [185]. Konkretų junginį dėl itin artimo atstumo tarp atominių plokštumų nustatyti sudėtinga (Co_3O_4 ir / arba $\text{Co}_{2,85}\text{Si}_{0,15}\text{O}_4$; PDF 4-7-8056 / 4-22-

3965; $d - 0,243, 0,143, 0,286 / 0,244, 0,143, 0,286$ nm). Tai taip pat gali turėti įtakos endoterminio virsmo temperatūrai. Antrasis endoterminis efektas (~ 883 °C) galėtų būti priskirtas kalcio kobalto oksido ($\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$; PDF 58-661; $d - 0,295, 0,537, 0,268$ nm) susidarymui (žr. 3.5 pav., a ir c). Įprastai $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ susidaro reaguojant Co_3O_4 ir kalcio karbonatui kietafazio sukepimo metu [183, 186], kas tikėtina ir šiomis eksperimentinėmis sąlygomis.

TGA kreivėje ir lentelėje matomi masės nuostoliai patvirtina, kad pradinės medžiagos reaguoja sunkiai. Sistemose, kai sintezė vykdyta 1 ir 72 h, atitinkamai lieka nesureagavęs 29,3 ir 19,3 % CaO (remiantis portlandito ir kalcito skilimo metu susidarančiais masės nuostoliais) (žr. 3.5 pav., a, 1 kr. ir 3.2 lent.).

3.2 lentelė. Sintezės produktų ($1,5\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}\cdot\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot m\text{H}_2\text{O}$, 1-72 h, 200 °C) terminių efektų duomenys

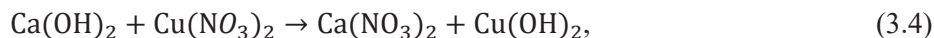
Izoterminio išlaikymo trukmė, h	Terminių efektų temperatūriniai intervalai, °C							
	30–200		250–400		400–500		650–750	
	Δm , %	ΔH , J/g	Δm , %	ΔH , J/g	Δm , %	ΔH , J/g	Δm , %	ΔH , J/g
1	4,91	–197,94	0,71	82,27	5,26	–220,57	10,21	–318,71
72	9,36	–285,35	1,43	10,84	3,31	–37,35	7,14	–173,96
	800–860				860–930			
	Δm , %		ΔH , J/g		Δm , %		ΔH , J/g	
1	0,77		–34,83		0,34		–18,70	
72	1,25		–50,53		0,23		–5,99	

Remiantis TGA duomenimis, tikėtina, kad didžioji dalis $1,5\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}\cdot\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot m\text{H}_2\text{O}$ sistemoje susidarančių junginių yra pusiau kristalinės struktūros KHS, nes masės nuostoliai 30–200 °C temperatūros intervale, lyginant su gryna sistema, padidėjo net 2–8,7 karto (žr. 3.1 ir 3.2 lent.). Co^{2+} jonai turi neigiamą įtaką žaliavų sąveikai, nes nepriklausomai nuo hidroterminės sintezės trukmės, sistemoje liko nesureagavęs gerokai didesnis kiekis CaO, tad sintezės produktai pasižymėjo didesniu portlandito ir kalcio karbonatų kiekiu. Ilginant izoterminio išlaikymo trukmę, daugiau kobalto jonų įsiterpė į sintezės metu susidariusių junginių struktūrą, o ne formavo atskirus junginius: 280–400 °C temperatūros intervale vyksta mažesnio intensyvumo CoO persikristalizavimo egzoterminis efektas (šilumos kiekis atitinkamai sumažėjo nuo 82,27 iki 10,84 J/g).

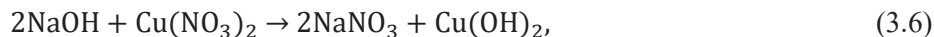
3.3. Cu^{2+} jonų įtaka kalcio hidrosilikatų susidarymui $1,5\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}\cdot m\text{H}_2\text{O}$ sistemoje 150–200 °C temperatūros aplinkoje

Hidroterminei sintezei (150 °C) naudojant 10 g/l (100 mg $\text{Cu}^{2+}/\text{g}_{\text{KHS}}$) koncentracijos Cu^{2+} jonų tirpalo priedą pastebėta, kad kaip ir sistemoje su kobalto jonų priedu skatinamas $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ junginio susidarymas net žemoje temperatūros aplinkoje (žr. 3.6 pav., a). Be to, $1,5\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}\cdot\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\cdot m\text{H}_2\text{O}$ sistemoje

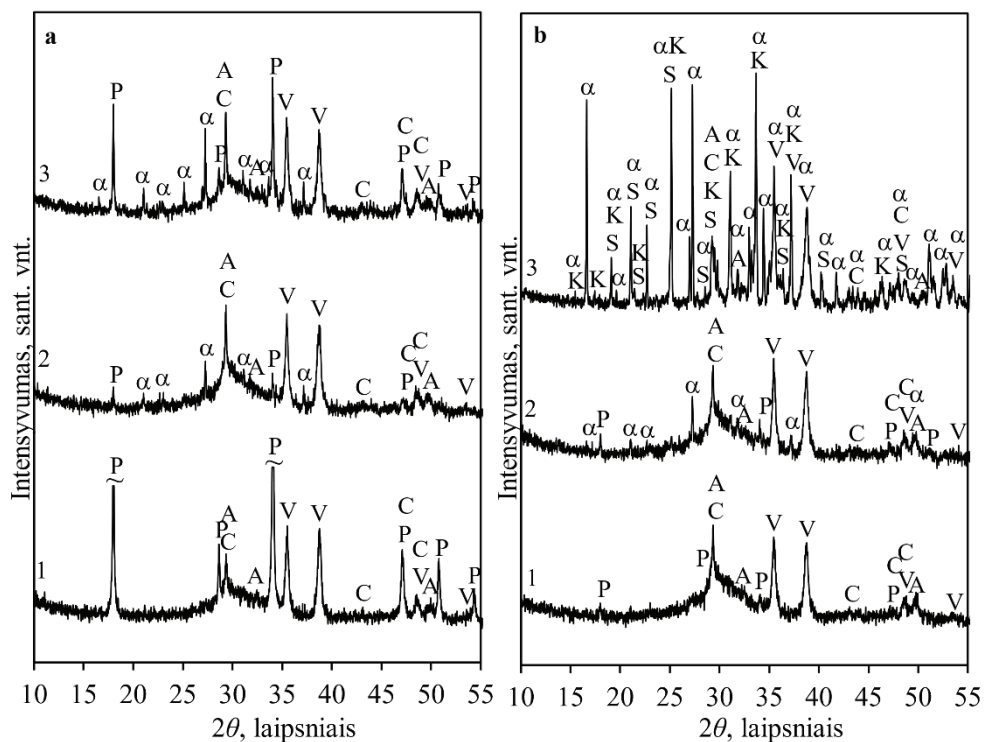
susidaro ir visomis eksperimentinėmis sąlygomis stabilus išlieka vario oksidas (CuO; PDF 4-7-1375; $d = 0,233; 0,253; 0,187$ nm). CuO susidarymas gali būti paaiškinamas pakopine chemine reakcija: 1) Ca^{2+} ir Cu^{2+} jonų pakaitų reakcijos metu susidaro vario hidroksidas (3.4); 2) vario hidroksidas hidroterminės sintezės metu skyla į vario oksidą (3.5):



Panašius tyrimus aprašė ir Quirino ir kt. [187], kurie vario oksidą sintetino hidroterminės sintezės sąlygomis ($\text{Cu(NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} - \text{NaOH} - \text{nH}_2\text{O}$ ir $\text{Cu(NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} - \text{NH}_4\text{OH} - \text{nH}_2\text{O}$ sistemose, 130°C , 12 h) mikrobangų reaktoriuje:



Sintezės temperatūrą padidinus iki 200°C , pastebėta, kad pirmiausia susidaro pusiau kristalinės struktūros junginiai ir identifikuojamos nedidelio intensyvumo smailės, būdingos portlanditui (žr. 3.6 pav., b, 1 kr.).

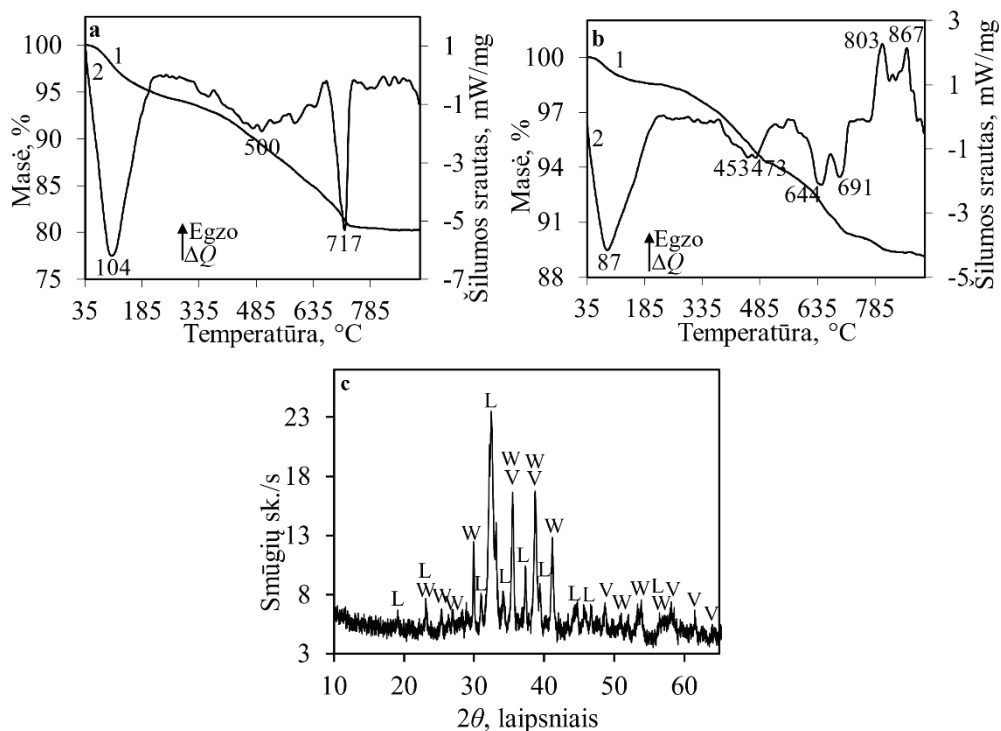


3.6 pav. Sintezės produktų ($1,5\text{CaO} - \text{SiO}_2 \cdot \text{nH}_2\text{O} - \text{Cu(NO}_3)_2 \cdot \text{mH}_2\text{O}$, 150°C (a) ir 200°C (b)) RSDA kreivės, kai izoterminio išlaikymo trukmė, h: 1 – 1; 2 – 8; 3 – 72; A – C-S-H(I) ir / ar C-S-H(II); α – C_2SH ; C – kalcitas; K – kilchoanitas; P – portlanditas; S – skoititas; V – vario oksidas

Sintezės trukmę ilginant iki 8 h, portlandito difrakcinių maksimumų intensyvumas išlieka panašus, tačiau pradeda kristalizuotis aukšto bazingumo KHS – α -C₂SH. Po 72 h sistemoje vyrauja analogiški KHS junginiai kaip ir sistemoje be metalo jonų priedo. Susidarę junginiai pasižymi tvarkinga kristalų struktūra, kuriai, lyginant su gryna sistema, Cu²⁺ jonų priedas, priešingai nei Co²⁺, pastebimos įtakos neturi (žr. 3.6 pav., b, 3 kr.). Taip pat kaip ir žemesnėje temperatūros aplinkoje, visomis eksperimentinėmis sąlygomis identifiikuotas vario oksidas.

AAS analizės duomenys parodė, kad 1,5CaO-SiO₂·nH₂O-Cu(NO₃)₂·mH₂O sistemoje po sintezės vario jonų kiekis skystoje terpėje neviršija 0,01 %. Kadangi Cu²⁺ jonai neturėjo didelės įtakos hidroterminės sintezės metu susidarančių junginių sudėčiai, galima daryti prielaidą, kad didžioji dalis vario jonų sudarė vario oksidą, apie kurio stabilumą byloja visomis eksperimentinėmis sąlygomis identifikuojami aiškūs CuO būdingi difrakciniai maksimumai (žr. 3.6 pav.).

Remiantis gautais terminės analizės rezultatais nustatyta, kad tiriant bandinius, gautus po 1 h izoterminio išlaikymo 200 °C temperatūros aplinkoje, pirmiausia atskyra daugiau struktūrinio vandens (masės nuostoliai – 5 %), nes sistemoje vyrauja pusiau kristalinės struktūros KHS (žr. 3.7 pav., a, 1 kr.).



3.7 pav. Sintezės produktų (1,5CaO-SiO₂·nH₂O-Cu(NO₃)₂·mH₂O, 1 (a, c) ir 72 (b) h, 200 °C) VTA (1 kr. – TGA, 2 kr. – DSK) (a, b) ir 900 °C temperatūros aplinkoje išdegto bandinio RSDA (c) kreivės; L – belitas; W – volastonitas

Visgi didžiausią susidomėjimą kelia endoterminiai efektai, identifikuoti 280–650 °C temperatūros intervale (žr. 3.7 pav., a, 2 kr.). Manoma, kad šių efektų prigimtis gali būti susijusi su vario oksido terminiais virsmis. Perelshtein ir kt. [188] aiškina, kad temperatūroje, aukštesnėje nei 350 °C, CuO persikristalizuoja į kitą vario oksido atmainą – monoklininės struktūros tenoritą. Autoriai teigia, kad po terminio apdorojimo RSDA rezultatai parodė, jog pagrindiniai CuO difrakciniai maksimumai nepasikeičia, tik tampa dar intensyvesni. Efektas ~717 °C priskiriamas kalcito skilimui.

72 h sintetintų bandinių VTA rezultatai parodė, kad, didėjant kristalinės struktūros KHS kiekiui sistemoje, 3,5 karto mažėja masės nuostoliai, būdingi struktūrinio vandens išsiskyrimui (žr. 3.7 pav., a, b ir 3.3 lent.). Dėl susidariusio skaitinio kiekio didėja (nuo 2,87 iki 3,13 %) išsiskiriančio CO₂ kiekis. Taip pat pastebėta, kad susiaurėja efekto temperatūros intervalas, bylojantis apie α-C₂SH dehidrataciją ir vario oksido egzistavimą sistemoje.

3.3 lentelė. Sintezės produktų (1,5CaO-SiO₂·nH₂O-Cu(NO₃)₂·mH₂O, 1-72 h, 200 °C) terminių efektų duomenys

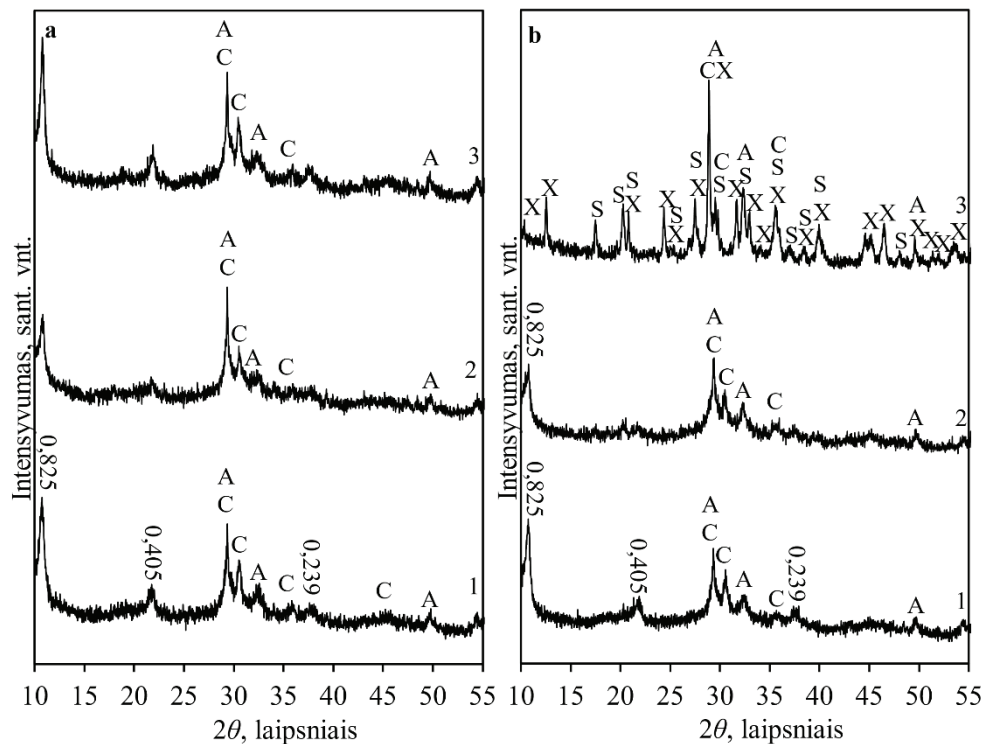
Izoterminio išlaikymo trukmė, h	Terminių efektų temperatūriniai intervalai, °C							
	30–200		280–650		650–750		800–930	
	Δm, %	ΔH, J/g	Δm, %	ΔH, J/g	Δm, %	ΔH, J/g	Δm, %	ΔH, J/g
1	5,16	–176,94	10,54	–151,71	2,87	–63,24	–	–
72	1,48	–105,75	2,83	–37,76	3,13	–72,05	0,74	72,05

Taip pat pastebėta, kad po ilgesnės izoterminio išlaikymo trukmės identifikuojami du egzoterminiai efektai, patvirtinantys aukstatemperatūrio kalcio silikato – volastonito susidarymą, persikristalizuojant mažesnio bazingumo C-S-H (žr. 3.7 pav., b ir 3.3 lent.). Bandinyje, sintetintame 1 h, egzoterminiai virsmai neidentifikuoti. Tačiau, bandinį termiškai apdorojus 900 °C temperatūros aplinkoje, pastebėta, kad sistemoje dominuoja CuO, larnitas (tikėtina, kad kaip ir sistemoje su Co²⁺ jonais susidaro iš C-S-H(II) bei volastonitas (CaSiO₃; PDF 4-11-2265 *d* – 0,298; 0,332; 0,309 nm) (žr. 3.7 pav., c). Volastonitas šiomis sąlygomis susidaro be egzoterminio virsmo. Literatūros šaltiniuose teigiama, kad DSK kreivėse egzoterminis virsmas nematomas, jei volastonitas daugiausia formuojasi iš aušto bazingumo KHS arba KHS, kuriuose yra įsiterpusių metalų jonų (pvz., rekrystalizuojantis tobermoritui su įsiterpusiais Mg²⁺ arba Fe²⁺ jonais) [189, 190].

Taigi sistemoje su Cu²⁺ jonų priedu, kaip ir grynoje sistemoje, aukštesnė temperatūra ir ilgesnė išlaikymo trukmė turi teigiamą įtaką kristalinių KHS susidarymui ir kur kas mažiau keičia fazinę sudėtį nei Co²⁺ jonai. Nustatyta, kad vario jonai nėra linkę terptis į sintezės metu susidarančių junginių struktūrą, nes spontaniškai vyksta mainų reakcija tarp Ca(OH)₂ ir Cu(NO₃)₂ junginių, kurios metu susidaręs vario hidroksidas didinant temperatūrą skyla, formuodamas vario oksidą.

3.4. Cr^{3+} jonų įtaka kalcio hidrosilikatų susidarymui $1,5\text{CaO-SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O-mH}_2\text{O}$ sistemoje 150–200 °C temperatūros aplinkoje

Sintezai naudojant 10 g/l (100 mg $\text{Cr}^{3+}/\text{g}_{\text{KHS}}$) koncentracijos Cr^{3+} jonų priedą 150 °C temperatūros aplinkoje pastebėta, kad chromo priedas neigiamai veikia kristalinių junginių stabilumą (žr. 3.8 pav., a). Priešingai nei grynoje sistemoje, po sintezės su chromo jonų priedu, net esant trumpai izoterminio išlaikymo trukmei, neidentifikuojami difrakciniai maksimumai, būdingi portlanditui.



3.8 pav. Sintezės produktų ($1,5\text{CaO-SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O-Cr}(\text{NO}_3)_3\cdot m\text{H}_2\text{O}$, 150 °C (a) ir 200 °C (b)) RSDA kreivės, kai izoterminio išlaikymo trukmė, h: 1 – 1; 2 – 8; 3 – 72; A – C-S-H(I) ir / ar C-S-H(II); C – kalcitas; O – kalcio olivinas; S – skoititas; X – ksonotlitas

Taip pat visomis eksperimentinėmis sąlygomis identifikuotos difrakcinių maksimumų užuomazgos, būdingos kintamosios struktūros junginiams, kurių nėra PDF-4 duomenų bazėje. Tikėtina, kad šių junginių sudėtyje yra chromo, nes kai kurie difrakciniai maksimumai yra labai artimi į tuos, kurie apibūdina šiuos junginius: $\text{Ca}_5\text{Cr}_2\text{SiO}_{12}$, $\text{Ca}_5\text{Cr}_3\text{O}_{12}$ ir / arba $\text{Ca}_5\text{Cr}_3\text{O}_{4,5}$; (PDF 38-292, 38-393 ir / arba 38-294) (žr. 3.8 pav.). Juos sunku tiksliai identifikuoti, nes jiems būdingi panašūs atstumai tarp atominių plokštumų, todėl difrakciniai maksimumai RSDA kreivėse persidengia (žr. 3.4 lent.).

3.4 lentelė. Kalcio chromo oksidų ir kalcio silicio chromo oksido RSDA etalonų informacija

Cheminė formulė	PDF numeris	Atstumas tarp atominių plokštumų d , nm
$\text{Ca}_5\text{Cr}_3\text{O}_{12}$	38-292	0,290; 0,285; 0,268
$\text{Ca}_5\text{Cr}_2\text{SiO}_{12}$	38-293	0,287; 0,284; 0,265
$\text{Ca}_5\text{Cr}_3\text{O}_{4,5}$	38-294	0,289; 0,279; 0,284

Padidinus hidroterminės sintezės temperatūrą iki 200 °C pastebėta, kad, esant 1–16 h izoterminiai išlaikymo trukmei, fazinė susidariusių junginių sudėtis kinta nedaug, lyginant su žemesnėje temperatūros aplinkoje atliktomis sintezėmis: sistemoje dominuoja pusiau kristalinės struktūros junginiai ir kalcitas (žr. 3.8 pav., b, 1 ir 2 kr.). Po 24 h izoterminio išlaikymo, susidaro tvarkingesnę kristalų gardelę turinys junginiai. Po 72 h sintezės identifikuota, kad sistemoje taip pat susidaro skoititas, mažo molinio santykio KHS – ksonotlitas (žr. 3.8 pav., b, 3 kr.).

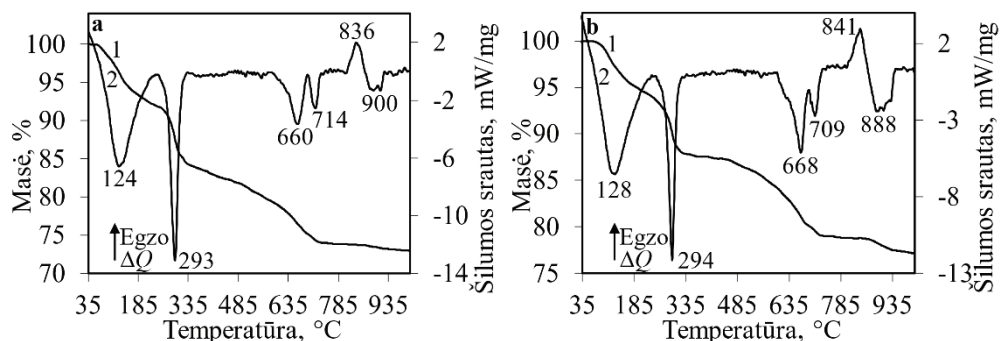
AAS analizė patvirtino, kad visomis eksperimentinėmis sąlygomis, nepriklausomai nuo to, ar RSDA identifikuoti chromo junginiams galimai būdingi difrakciniai maksimumai (0,825, 0,405, 0,239 nm), visi Cr^{3+} jonai sudarė amorfinės struktūros junginius arba terpėsi į sintezės produktų struktūrą, nes skystojoje terpėje jų kiekis neviršijo 0,01 %. Susidarę junginiai taip pat nėra tirpūs vandenyje (t. y. tirpinant bandinius po sintezės, tirpalas nepakeičia spalvos ir jonų kiekis joje nenustatytas). Pažymėtina, kad 200 °C temperatūros aplinkoje po 24 h izoterminio išlaikymo, minėti difrakciniai maksimumai neidentifikuoti.

VTA duomenys patvirtino RSDA rezultatus (žr. 3.5 lent., 3.8 ir 3.9 pav.). Visų pirma dideli struktūrinio vandens masės nuostoliai 35–200 °C temperatūroje patvirtina, kad didžioji dalis sistemoje susidariusių junginių yra pusiau kristalinės struktūros KHS, kurių struktūroje vandens kiekis mažėja, ilginant hidroterminės sintezės trukmę arba didinant temperatūrą. Remiantis VTA rezultatais matoma, kad sistemoje nėra nei portlandito, nei $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ užuomazgų, o egzoterminiai virsmai patvirtina volastonito formavimąsi (žr. 3.9 pav., 2 kr.).

3.5 lentelė. Sintezės produktų ($1,5\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}\cdot\text{Cr}(\text{NO}_3)_3\cdot m\text{H}_2\text{O}$, 1-72 h, 150–200 °C) terminių efektų duomenys

Izoterminio išlaikymo trukmė ir temperatūra, h ir °C	Terminių efektų temperatūriniai intervalai, °C									
	30–200		250–400		650–750		800–860		860–930	
	Δm , %	ΔH , J/g	Δm , %	ΔH , J/g	Δm , %	ΔH , J/g	Δm , %	ΔH , J/g	Δm , %	ΔH , J/g
1, 150	8,18	–186,44	7,52	–150,87	5,36	–83,27	0,17	28,08	0,43	–20,67
72, 150	5,19	–231,88	5,93	–144,67	4,56	–99,16	0,17	47,92	0,77	–40,84
1, 200	6,02	–210,99	5,62	–115,44	4,99	–48,89	0,12	30,97	1,25	–64,45
72, 200	4,86	–149,23	2,81	–109,99	2,49	–31,4	0,68	11,53	0,31	–18,84

Analizuojant terminius virsmus, didelis dėmesys skirtas endoterminio efekto, vykstančio ~300 °C temperatūros aplinkoje, analizei. Literatūros šaltiniuose teigiama, kad Cr^{3+} oksidacija į Cr^{6+} vyksta, kai sistemoje yra CaO, kuris pažemina oksidacijos temperatūrą iki 200–400 °C [191]. Mao ir kt. [191] patvirtino, kad kalcio chromatas yra linkęs susidaryti iš tarpinio produkto – chromo-kalcio hidroksido hidrato, kurio sudėtyje chromas yra Cr (III), o po oksidacijos tampa Cr (VI). Kadangi RSDA kreivėse neidentifikuojami chromo junginiams būdingi difrakciniai maksimumai, tikėtina, kad minėto metalo jonai terpiasi į pusiau kristalinės struktūros produktus. Tai pastebima ir literatūroje – chromas gali terptis ir į pusiau kristalinės struktūros junginius C-S-H(I), C-S-H(II) [192, 193]. Didinant izoterminio išlaikymo temperatūrą ir trukmę, stiprėja joniniai ryšiai, todėl chromo jonai tampa stabilesni kitų junginių struktūroje (vykstant endoterminiam virsmui, sumažėja tiek masės nuostoliai, tiek išskiriamas šilumos kiekis) (žr. 3.5 lent.).



3.9 pav. Sintezės produktų ($1,5\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}\cdot\text{Cr}(\text{NO}_3)_3\cdot m\text{H}_2\text{O}$, 1 h, 150 °C (a) ir 200 °C (b)) VTA (1 kr. – TGA, 2 kr. - DSK) kreivės

Taigi nustatyta, kad Cr^{3+} jonai $1,5\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}\cdot m\text{H}_2\text{O}$ sistemoje susidarantių jungių struktūrai turi didelę įtaką: nors pradinės žaliavos sureaguoja, susidarantys junginiai pasižymi daug mažesnio intensyvumo ir įvairovės difrakciniais maksimumais, būdingais kristalinės struktūros KHS.

Apibendrinant 3.1–3.4 poskyriuose pateiktus rezultatus galima teigti, kad žemesnėje temperatūros aplinkoje (150 °C) pradinės žaliavos reaguoja sunkiai: visose sistemose, išskyrus su Cr^{3+} jonų priedu, dominuoja portlanditas. Be to, sistemose susidarantių kristalinių junginių, kurie turėtų didelio intensyvumo difrakcinius maksimumus, identifikuota nedaug net po 72 izoterminio išlaikymo valandų (dominuoja pusiau kristalinės (C-S-H(I) / C-S-H(II)) struktūros junginiai, kalcitas).

200 °C temperatūros aplinkoje susidarantių junginių seka pateikta 3.6 lentelėje. Nustatyta, kad hidroterminėmis sąlygomis $1,5\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}\cdot m\text{H}_2\text{O}$ sistemoje susidarantių junginių sudėčiai didžiausią įtaką turintys veiksniai yra pereinamojo metalo prigimtis ir sintezės trukmė.

Nustatyta, kad Cu^{2+} jonų priedas turi mažiausią įtaką susidarantių junginių struktūrai, t. y. nustatyta panaši junginių susidarymo eiga kaip ir grynoje sistemoje.

Co^{2+} jonai didina portlandito stabilumą, kai sintezėje su Cr^{3+} jonų priedu šio junginio nebeidentifikuojama jau po minimalios izoterminio išlaikymo trukmės. Visgi abu minėti jonai skatina pusiau kristalinių struktūrų susidarymą. Cr^{3+} jonai geba terptis į susiformavusių junginių struktūrą, kai Cu^{2+} ir Co^{2+} jonai dalyvauja įvairiose cheminėse reakcijose, formuojant vario oksidą, kobalto oksidą ir monticelitą.

3.6 lentelė. Junginių susidarymas $1,5\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}\cdot m\text{H}_2\text{O}$ (1–72 h, 200 °C) sistemoje, esant skirtingam metalų jonų priedui³

Izoterminio išlaikymo trukmė, h	Priedas Me^{x+} , 10 g/l			
	be priedo	Co^{2+}	Cu^{2+}	Cr^{3+}
1		C-S-H(I) / C-S-H(II)	C-S-H(I) / C-S-H(II)	
4	$\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ C-S-H(I) / C-S-H(II) portlanditas kalcitas	kobalto oksidas portlanditas kalcitas	vario oksidas portlanditas kalcitas	
8		$\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ C-S-H(I) / C-S-H(II) kobalto oksidas	$\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ C-S-H(I) / C-S-H(II) vario oksidas portlanditas, kalcitas	C-S-H(I) / C-S-H(II) kalcitas
16	$\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ C-S-H(I) / C-S-H(II) kalcitas	portlanditas kalcitas	$\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ C-S-H(I) / C-S-H(II) vario oksidas kalcitas	
24	$\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ C-S-H(I) / C-S-H(II) kilchoanitas kalcitas	$\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ C-S-H(I) / C-S-H(II) kobalto oksidas monticelitas portlanditas kalcitas	$\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ C-S-H(I) / C-S-H(II) vario oksidas kilchoanitas kalcitas	C-S-H(I) / C-S-H(II) ksonotlitas kalcitas
48	$\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ C-S-H(I) / C-S-H(II) kilchoanitas pavlovskyitas skoititas kalcitas	$\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ C-S-H(I) / C-S-H(II) kobalto oksidas portlanditas kalcitas	$\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ C-S-H(I) / C-S-H(II) vario oksidas kilchoanitas skoititas kalcitas	C-S-H(I) / C-S-H(II) ksonotlitas skoititas kalcitas
72		$\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ C-S-H(I) / C-S-H(II) kobalto oksidas portlanditas kalcitas		

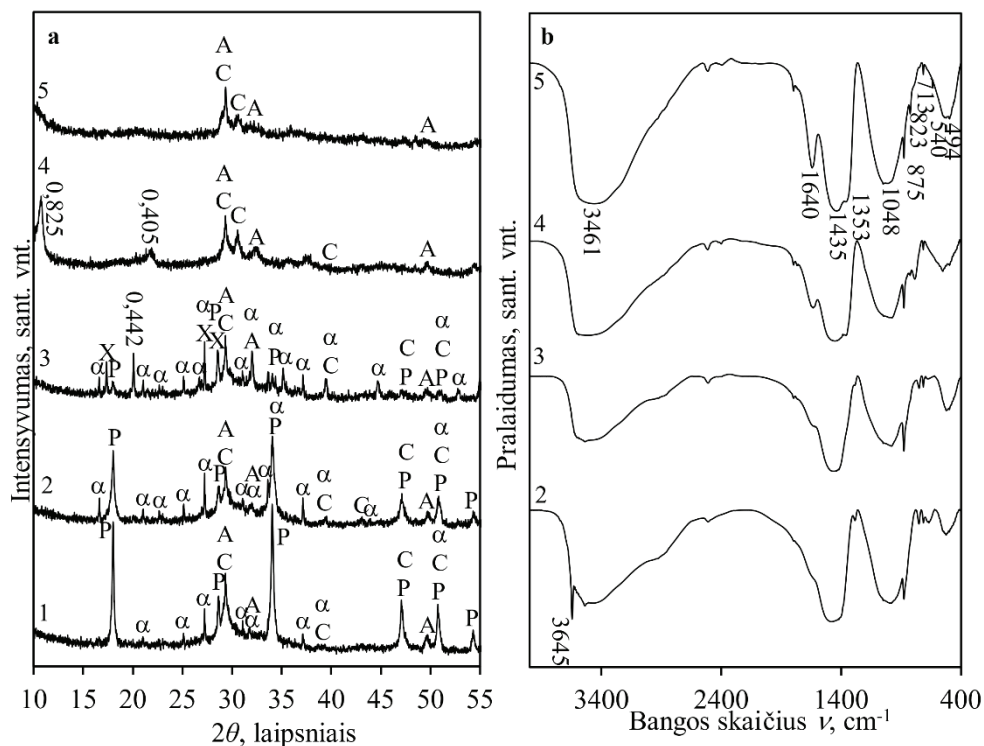
Taigi dėl Cr^{3+} jonų išskirtinumo hidroterminės sintezės metu veikiant $1,5\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}\cdot m\text{H}_2\text{O}$ sistemą (izoterminio apdorojimo metu keičiasi susidarantių junginių kristalizacijos eiga ir sudėtis, o skystojoje terpėje esantys Cr^{3+} jonai surišami į netirpius junginius) ir tolesnio naudojimo (remiantis literatūra, KHS su įsiterpusiais

³ Metalų jonų priedo bei CaO ir SiO_2 santykis – 100 mg/g

Cr^{3+} jonais gali būti naudojami tokiuose procesuose kaip katalizė [164]), tolesniuose etapuose nuspręsta ištirti minėto metalo jonų priedo kiekio įtaką produktų susidarymui $1,5\text{CaO-SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O-mH}_2\text{O}$ sistemoje.

3.5. Cr^{3+} jonų kiekio įtaka $1,5\text{CaO-SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O-mH}_2\text{O}$ sistemoje susidarančių junginių sudėčiai 200 °C temperatūros aplinkoje

Siekiant ištirti chromo jonų koncentracijos įtaką ir įsiterpimo galimybę į $1,5\text{CaO-SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O-mH}_2\text{O}$ sistemoje susidarančių junginių struktūrą, priedo kiekis buvo keičiamas nuo 1 iki 15 g/l Cr^{3+} (atininkamai nuo 10 iki 150 mg $\text{Cr}^{3+}/\text{g}_{\text{KHS}}$) jonų koncentracijos, hidroterminę sintezę 200 °C temperatūros aplinkoje vykdant nuo 1 iki 72 h.



3.10 pav. Sintezės produktų ($1,5\text{CaO-SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O-Cr}(\text{NO}_3)_3\cdot m\text{H}_2\text{O}$, 1 h, 200 °C) RSDA (a) ir FT-IR (b) kreivės, kai Cr^{3+} koncentracija pradiniam tirpale, g/l: 1 – 0; 2 – 1; 3 – 5; 4 – 10; 5 – 15; A – C-S-H(I) ir / arba C-S-H(II); α – C_2SH ; C – kalcitas; P – portlanditas

Po 1 h izoterminio išlaikymo 200 °C temperatūros aplinkoje, naudojant mažesnių Cr^{3+} jonų koncentracijų (1 ir 5 g/l (CS-Cr1, CS-Cr5)) tirpalus, susidaro kristaliniai junginiai su galimai įsiterpusiais Cr^{3+} jonais ($\alpha\text{-C}_2\text{SH}$, ksonotlitas) ir mažėja portlandito stabilumas, lyginant su gryna sistema (žr. 3.10 pav., a, 1–3 kr.). Pagrindinės portlandito difrakcinio maksimumo vertės intensyvumas (d – 0,491 nm, 2θ – 18,05°), kai Cr^{3+} jonų kiekis pradiniam tirpale kito nuo 0 iki 5 g/l, atitinkamai mažėjo nuo 22,03 iki 4,77 smūgių sk./s, o smailės plotas – nuo 9,693 iki 1,674 sant.

vnt. Tikėtina, kad šiam pokyčiui didžiausią įtaką turėjo pH vertės kitimas hidroterminio apdorojimo metu: esant mažiausiai Cr^{3+} jonų priedo koncentracijai pH vertė didėjo nuo 2,88 prieš sintezę iki 11,75 po sintezės (žr. 3.7 lent.). Nors CaO kiekis sistemoje 1,5 karto didesnis nei SiO_2 , tikėtina, kad maža skystosios terpės pH vertė lėmė spartesnę CaO reakciją, dėl kurios susidarė didesnis kiekis $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ junginio (lyginant su gryna sistema, pagrindinės smailės ($d = 0,327$ nm) intensyvumas padidėjo nuo 9,24 iki 13,02 smūgių sk./s), kuris stabilus šarminėje terpėje [2].

3.7 lentelė. Skystosios terpės parametrai hidroterminio apdorojimo metu (1 h, 200 °C)

Prieš sintezę		Po sintezės	
Bandinio žymuo	pH	Skystojoje terpėje likęs Cr^{3+} jonų kiekis, mg/l	pH
CS-Cr0	6,55	–	11,25
CS-Cr1	2,88	1,06	11,75
CS-Cr5	2,34	2,4	11,55
CS-Cr10	2,08	4,1	8,93
CS-Cr15	1,93	0,7	7,75

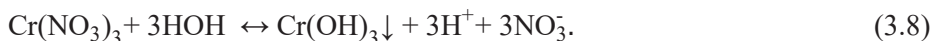
Analizuojant CS-Cr5 bandinį pastebėta, kad kartu su aukšto bazingumo KHS susidaro ir ksonotlitas ($\text{Ca}_6\text{Si}_6\text{O}_{17}(\text{OH})_2$; PDF 4-16-1649; $d = 0,305$; $0,324$; $0,280$ nm). Tikėtina, kad Cr^{3+} jonų priedas $1,5\text{CaO-SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O-mH}_2\text{O}$ sistemoje skatina mažesnio molinio santykio ($\text{C/S} \leq 1$) junginių susidarymą. Taip pat identifikuota difrakcinė smailė ($d = 0,442$ nm), kuri neatitinka jokio PDF-4 duomenų bazėje indeksuoto junginio (žr. 3.10 pav., a).

Moksliniame šaltinyje [194] teigiama, kad 180 °C temperatūros hidroterminėje aplinkoje ksonotlitas ($\text{C/S} = 1$) formuojasi lengvai ir yra dominuojanti fazė iki 300 °C temperatūros. Chan ir kt. [167] teigia, kad ksonotlitas susidaro, kai $\text{C/S} = 1$, o hidroterminio apdorojimo temperatūra – 180 °C, trukmė – 20 h. Ksonotlitas savo struktūra panašus į tobermoritą. Jis pradeda susidaryti iš C-S-H(I) žemesnėje (120–140 °C), tačiau nesunkiai susintetinamas ir aukštesnėje (185 °C) temperatūros aplinkoje, temperatūrą didinant ir sistemoje nesant aliuminio jonų priedų, persikristalizuoja į ksonotlitą [168–170, 194]. Dambrauskas ir kt. [65] tyrime nustatė, kad ksonotlitas susidaro sąlygomis, panašiomis į šio darbo (HT, $\text{C/S} = 1,5$, 1 h, 200 °C), sistemoje esant Cr^{3+} ir Al^{3+} jonų.

Ištirta, kad didinant Cr^{3+} jonų koncentraciją (10–15 g/l (CS-Cr10, CS-Cr15)), nuosekliai mažėja kristalinių KHS stabilumas. CS-Cr10 ir CS-Cr15 bandiniuose dominuoja pusiau kristalinės struktūros KHS (žr. 3.10 pav., a, 4 ir 5 kr.). Nustatyta, kad visomis eksperimentinėmis sąlygomis neįsiterpęs Cr^{3+} jonų kiekis po hidroterminio apdorojimo skystojoje terpėje neviršija 0,1 %. Nors AAS metodas matuoja bendrą elementų kiekį, hidroterminės sintezės metu oksidacijos-redukcijos reakcijos nėra tikėtinos, chromo jonai sintezės produktuose išlieka stabiliausios

formos (Cr(III)), be to, neidentifikuojamos vandenyje tirpios kalcio chromato nuosėdos (remiantis [195], Cr³⁺ oksidacijos laipsnį keičia, kai pH > 13). Taip pat pH vertė turi didelę įtaką kristalinių KHS stabilumui, nes po sintezės vertė kinta nuo 7,75 iki 8,93 po sintezės.

Teoriškai chromo nitrato druska, reaguodama su vandeniu, visos hidrolizės metu turėtų sudaryti nuosėdas, todėl pH vertę labiausiai lemia vandenilio jonai. Tuomet pagal H⁺ jonų koncentraciją (kurių yra tris kartus daugiau nei chromo nitrato druskos) galima apskaičiuoti tirpalo pH vertę:

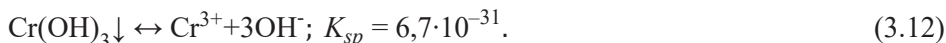


$$c_{\text{Cr}(\text{NO}_3)_3} = \frac{c_{\text{Cr}^{3+}} \cdot M_{\text{Cr}(\text{NO}_3)_3}}{M_{\text{Cr}}} = \frac{1 \text{ g/l} \cdot 238 \text{ g/mol}}{52 \text{ g/mol}} = 4,58 \text{ g/l} \quad (3.9)$$

$$C_M = \frac{c_{\text{Cr}(\text{NO}_3)_3}}{M_{\text{Cr}(\text{NO}_3)_3}} = \frac{4,58 \text{ g/l}}{238 \text{ g/mol}} = 0,0192 \text{ mol/l} \quad (3.10)$$

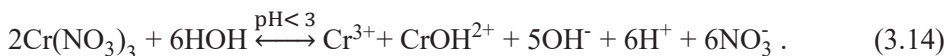
$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+] = -\log\left(0,0576 \frac{\text{mol}}{\text{l}}\right) = 1,24 \quad (3.11)$$

Tačiau pažymėtina, kad pH vertei įtakos turėjo ne tik H⁺, bet ir OH⁻ jonai, nes chromo hidroksido nuosėdos sistemoje neidentifikuotos (vyksta grįžtamoji reakcija). Pagal tirpumo dėsnio sampratą apskaičiuota, kad tirpumo sandauga (TS) didesnė nei druskos tirpumo sandaugos konstanta (K_{sp}), todėl ir OH⁻ jonai lėmė pH vertę, kuri praktiškai išmatuota didesnė nei teoriškai apskaičiuota:



$$\text{TS} = [\text{Cr}^{3+}] \cdot [\text{OH}^-]^3 = 0,0192 \frac{\text{mol}}{\text{l}} \cdot 0,0576^3 \left(\frac{\text{mol}}{\text{l}}\right)^3 = 3,67 \cdot 10^{-6} \left(\frac{\text{mol}}{\text{l}}\right)^4 \quad (3.13)$$

Remiantis šaltinio [195] duomenimis nustatyta, kad rūgštinėje terpėje chromo nitrato druska disocijuoja pagal šią reakciją (vyksta pakopinė hidrolizė):



Tuomet pH vertė gali būti apskaičiuojama tokia eiga:

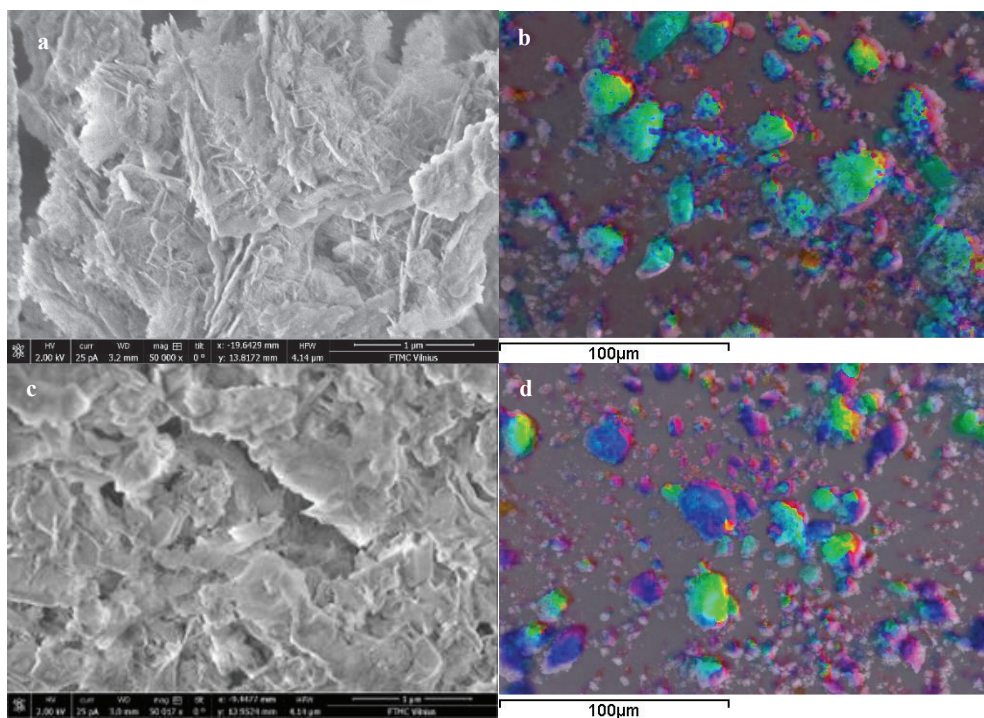
$$[\text{H}^+] = [\text{H}^+] - [\text{OH}^-] = 0,0576 \frac{\text{mol}}{\text{l}} - 0,0480 \frac{\text{mol}}{\text{l}} = 0,0096 \frac{\text{mol}}{\text{l}}, \quad (3.15)$$

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+] = -\left(0,0096 \frac{\text{mol}}{\text{l}}\right) = 2,02 \quad (3.16)$$

Remiantis pateikta tirpalo rūgštingumo vertės skaičiavimo eiga, galima sudaryti tokią skystosios terpės pH rodiklio vertės priklausomybę nuo Cr³⁺ jonų koncentracijos pradinėje skystojoje terpėje: 2,02 (1 g Cr³⁺/l) > 1,32 (5 g Cr³⁺/l) > 1,02 (10 g Cr³⁺/l) > 0,84 (15 g Cr³⁺/l). Pažymėtina, kad didėjant chromo druskos koncentracijai pradiniam tirpale, sintezės metu mažėja pH vertė, todėl tai turi įtakos portlandito stabilumui ir KHS susidarymui. Kai Cr³⁺ jonų koncentracija > 10 g/l, terpė po reakcijos tampa silpnai bazinė (pH ~ 8–9), todėl šioje terpėje portlanditas nėra stabilus, nes junginys identifikuojamas, kai terpės pH = 11,5–14,0 [196].

Šiuos rezultatus patvirtino ir FT-IR analizė metu gauti rezultatai (3.10 pav., b). Nustatyta, kad aukštų bangos dažnių srityse absorbcijos maksimumas plėtėja / gilėja, didėjant Cr^{3+} jonų koncentracijai pradinėje skystojoje terpėje. Tai patvirtina pusiau kristalinės struktūros junginių susidarymą. Taip pat $1250\text{--}800\text{ cm}^{-1}$ srityje galima identifikuoti SiO_2 molekulei būdingus asimetrinius valentinius Si-O ryšių virpesius. Didėjant Cr^{3+} jonų koncentracijai, jų intensyvumas mažėja, todėl jie sudaro mažesnio molinio santykio junginius, kurie buvo identifikuoti RSDA kreivėse (ksontolitas, C-S-H(I)). Cr^{3+} jonų įsiterpimą į KHS struktūrą (Si-O-Cr(III)) patvirtinimo absorbcijos juosta $800\text{--}450\text{ cm}^{-1}$ srityje [197–200]. Nors šis efektas iš dalies sutampa ir su silicio-deguonies tetraedro vidinių deformacijų virpesiais, matoma, kad, sistemoje mažėjant kristalinės struktūros KHS, efekto intensyvumas išlieka stabilus.

Cr^{3+} jonų įsiterpimą į sintezės produktų struktūrą patvirtino ir SEM / EDX analizių gauti rezultatai. Matoma, kad susidaro netaisyklingos formos kristalų aglomeratai, kurių formą iš SEM nuotraukų nustatyti sudėtinga (žr. 3.11 pav., a, c). Kadangi tarp RSDA rezultatų atskiri chromo turinys junginiai neidentifikuoti, tikėtina, kad Cr^{3+} jonai įsiterpė į netaisyklingos formos $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ plokšteles arba į artimai susijusių (angl. *honeycomb*) C-S-H(I) / C-S-H(II) junginių struktūrą.



3.11 pav. Sintezės produktų ($1,5\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}\cdot\text{Cr}(\text{NO}_3)_3\cdot m\text{H}_2\text{O}$, 1 h, $200\text{ }^\circ\text{C}$) SEM (a, c) ir EDS (b, d) nuotraukos. Bandiniai: a, b) CS-Cr1; c, d) CS-Cr10; šviesiai mėlyna – Ca; tamsiai mėlyna – Cr; žalia – Si; raudona – O

Elementų pasiskirstymo žemėlapiuose matoma, kad Cr^{3+} jonai pasiskirstę visoje tiriamojo ploto erdvėje – nėra koncentruoti vienoje vietoje (žr. 3.11 pav., b, d). Kadangi po hidroterminės sintezės chromo jonų kiekis skystojoje terpėje minimalus,

manoma, kad Cr^{3+} jonai terpiasi tiek į kristalinės, tiek į pusiau kristalinės struktūros junginius. Panašūs rezultatai aprašyti ir kitų mokslininkų darbuose, kuriuose teigiama, kad Cr^{3+} jonai terpiasi ne tik į kristalinės, bet ir į pusiau kristalinės (C-S-H(I) / C-S-H(II)) struktūros junginius [192, 193].

EDS metodu nustatyta viso tiriamojo ploto elementinė sudėtis (perskaičiuota į oksidinę) ne tik patvirtino, kad chromo jonai terpiasi į susidariusių jungių struktūrą, tačiau ir tai, kad CS-Cr1 bandinyje vyrauja aukšto bazingumo (C/S ~ 1,51), o CS-Cr10 – mažo bazingumo (C/S ~ 1,04) junginiai (žr. 3.8 lent.). Šie duomenys pagrindžia RSDA rezultatus, iš kurių matome, kad CS-Cr1 bandinyje dominuoja $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ (žr. 3.10 pav., a, 2 kr.), o CS-Cr10 identifikuojama tik pusiau kristaliniai junginiai, kurių didžiąją dalį turėtų sudaryti C-S-H(I) (žr. 3.10 pav., a, 4 kr.).

3.8 lentelė. CS-Cr1 ir CS-Cr10 bandinių oksidinė sudėtis pagal EDS analizę

Bandinio žymuo	Oksidinė sudėtis, masės %		
	CaO	Cr_2O_3	SiO_2
CS-Cr1	57,03	2,64	40,33
CS-Cr10	38,94	20,47	40,37

RSFA rezultatai taip pat patvirtino Cr^{3+} jonų įsiterpimą į sintezės produktų struktūrą ir mažesnio bazingumo KHS formavimąsi (žr. 3.9 lent.). Gauti duomenys leidžia teigti, kad Cr^{3+} jonai sistemoje daugiausia keičia Ca^{2+} jonus (molinis Ca/Cr santykis Ca^{2+} jonų atžvilgiu mažėja). Tikėtina, kad Ca^{2+} jonai lieka skystojoje terpėje sudarydami tirpias druskas su NO_3^- jonais. Kadangi fazinėje produktų sudėtyje chromo silikatai neidentifikuoti, manoma, kad Cr^{3+} jonai išsidėsto už silicio-deguonies komplekso ribų, t. y. Cr^{3+} jonai atsiduria struktūros tarp sluoksnyje ir jungia kompleksus tarpusavyje.

3.9 lentelė. Sintezės produktų ($1,5\text{CaO-SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O-Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$, 1 h, 200 °C) molinė sudėtis pagal RSF analizę

Bandinio žymuo	Molinis Ca ir Cr elementų santykis kietojoje fazėje	
	Ca^{2+}	Cr^{3+}
CS-Cr0	1	0
CS-Cr1	1	0,022
CS-Cr5	1	0,119
CS-Cr10	1	0,292
CS-Cr15	1	0,431

Kaip aptarta literatūros apžvalgoje, dažniausiai, didėjant C/S moliniam santykiui, silicio-deguonies kompleksų jungimo funkciją atlieka Ca^{2+} jonai, tačiau dažnai juos keičia ir Al^{3+} [88, 90]. Be to, literatūroje teigiama, kad Al^{3+} jonai geba

dalyvauti jonų mainų reakcijoje ne tik su Ca^{2+} , bet ir su Si^{4+} jonais, įsiterpdami į silicio-deguonies kompleksą mažo bazingumo KHS junginiuose [88, 95].

3.10 lentelė. Metalų jonų spindulių skersmens vertės priklausomai nuo jono koordinacijos skaičiaus junginyje (pagal [201])

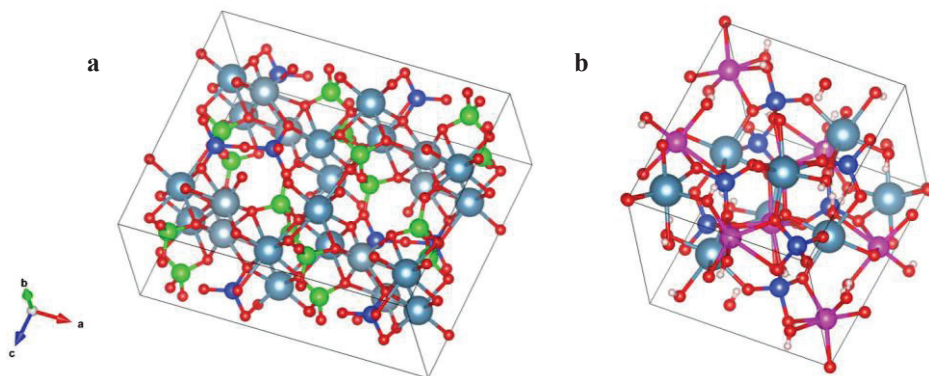
Metalo jonas	Metalo jono spindulys, nm	Koordinacijos skaičius junginyje
Ca^{2+}	0,100; 0,112	6; 8
Si^{4+}	0,040	6
Al^{3+}	0,054	6
Cr^{3+}	0,062	6
Co^{2+}	0,065	6
Cu^{2+}	0,077	6

Tikėtina, kad dėl panašaus Al^{3+} ir Cr^{3+} jonų spindulio (žr. 3.10 lent.) chromas panašiai kaip ir aliuminis hidroterminio apdorojimo metu terpiasi į aukšto bazingumo KHS struktūrą ir keičia Ca^{2+} jonus jų tarpsluoksnyje (žr. 3.12 pav., b). Be to, mažėjant terpės pH vertei, $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ praranda stabilumą ir netekdamas Ca^{2+} jonų persikristalizuoja į ksonotlitą. Ksonotlitas turi dvigubai didesnę kristalų gardelę, o kartu ir dvigubai daugiau $[\text{SiO}_4]^-$ tetraedrinių struktūrų, kuriuose gali įsitvirtinti Cr^{3+} jonai (žr. 3.11 lent.).

3.11 lentelė. $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ ir ksonotlito junginių gardelės struktūros parametrai

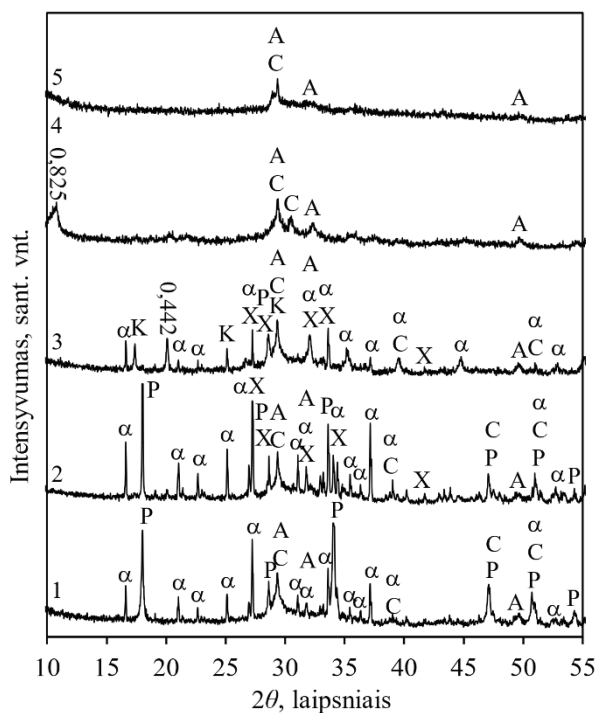
Junginys	Kristalo struktūra						Poliedrų skaičius viename kristalų gardelės vienete	Pagrindinės atstumų tarp atominių plokštumų vertės, nm
	Gardelės parametrai, nm			Kampas tarp kristalografi nių ašių, °				
	a	b	c	α	β	γ		
α-C ₂ SH	0,9487	0,9179	1,0667	90	90	90	28	0,327; 0,242; 0,422
Ksonotlitas	1,7032	0,7363	1,7032	90	90	90	48	0,305; 0,324; 0,280

Todėl manoma, kad, didėjant chromo koncentracijai pradiniam tirpale, Cr^{3+} jonai gali keisti ir nedidelę dalį Si^{4+} jonų mažo bazingumo junginiuose (žr. 3.12 pav., a).



3.12 pav. Struktūrinis ksonotlito (C/S = 1) (a) ir α -C₂SH (C/S = 2) (b) kristalo modelis; pilka – Ca; mėlyna – Si; raudona – O; rausva – H; žalia – Cr (vietoje Si⁴⁺ Si-O tetraedre); rožinė – Cr (vietoje Ca²⁺ struktūros tarpsluoksnyje)

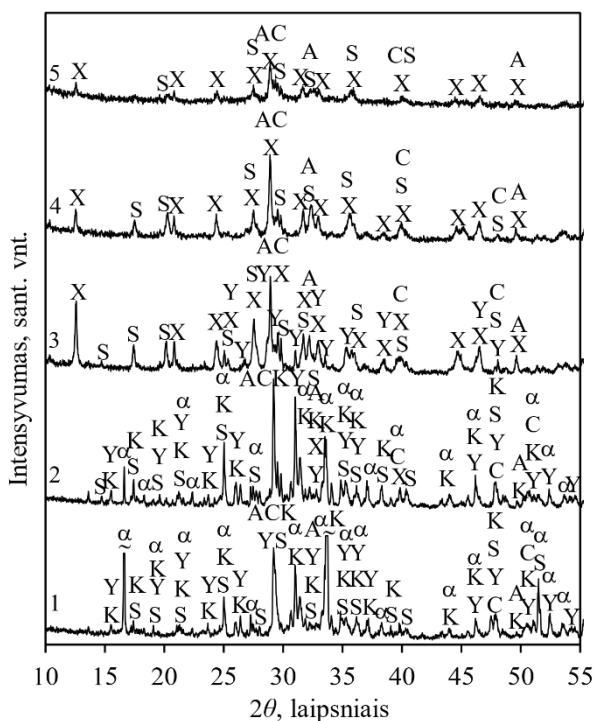
Pailginus izoterminio išlaikymo trukmę iki 4 h ryškūs fazinės sudėties pokyčiai neidentifikuoti. Sistemoje vyrauja tie patys junginiai, identifikuojamos intensyvios smailės, būdingos portlanditui.



3.13 pav. Sintezės produktų (1,5CaO-SiO₂·nH₂O-Cr(NO₃)₃-mH₂O, 8 h, 200 °C) RSDA kreivės, kai Cr³⁺ koncentracija pradiniamie tirpale, g/l: 1 – 0; 2 – 1; 3 – 5; 4 – 10; 5 – 15; A – C-S-H(I) ir / arba C-S-H(II); α – α -C₂SH; C – kalcitas; P – portlanditas; X – ksonotlitas; K – kilchoanitas

Po 8 h sintezės pastebėta, kad CS-Cr0, CS-Cr1 ir CS-Cr5 bandiniuose didėja difrakcinių maksimumų, būdingų α -C₂SH, intensyvumai, todėl neatsitiktinai mažėja portlandito smailių intensyvumas (žr. 3.13 pav.). Taip pat, esant mažesnei Cr³⁺ koncentracijai (1 g Cr³⁺/l), pradeda formuotis mažo molinio santykio KHS – ksonotlitas. Įdomu ir tai, kad CS-Cr5 bandinyje pastebėtos difrakcinių maksimumų užuomazgos, būdingos kilchoanitui (Ca₃Si₂O₇; PDF 29-370; *d* – 0,288; 0,267; 0,305 nm) (žr. 3.13 pav., 3 kr.). Kilchoanitas gali būti α -C₂SH rekristalizacijos produktas, kurio susidarymą skatina sistemoje esantys Cr³⁺ jonai. Analogiškomis sintezės sąlygomis (be Cr³⁺ jonų priedo) šis junginys susidaro tik po 24 h izoterminio išlaikymo 200 °C temperatūros aplinkoje (žr. 3.6 lent.).

Nustatyta, kad po 16–24 h susidarančių kristalinių KHS difrakcinių maksimumų intensyvumas didėja, mažėja portlandito kiekis CS-Cr0 ir CS-Cr1 bandiniuose. Toliau ilginant izoterminio išlaikymo trukmę (48-72 h), identifikuoti mažo intensyvumo smailės, būdingos kristalinės struktūros junginiams net didžiausios koncentracijos (CS-Cr15) bandinyje: formuojasi skoititas ir ksonotlitas (žr. 3.14 pav., 5 kr.).



3.14 pav. Sintezės produktų (1,5CaO-SiO₂·nH₂O-Cr(NO₃)₃·mH₂O, 72 h, 200 °C) RSDA kreivės, kai Cr³⁺ koncentracija pradiniam tirpale, g/l: 1 – 0; 2 – 1; 3 – 5; 4 – 10; 5 – 15; A – C-S-H(I) ir / arba C-S-H(II); α – α -C₂SH; C – kalcitas; K – kilchoanitas; S – skoititas; Y – pavlovskitas; X – ksonotlitas

Pažymėtina, kad CS-Cr5, CS-Cr10 ir CS-Cr15 bandiniuose, kaip ir sintezę atliekant 1 h, dėl žemos pH vertės ir Ca²⁺ jonų išsiskyrimo ardant aukšto bazingumo KHS struktūrą, dominuoja mažo C/S molinio santykio KHS. Mažesnės koncentracijos

bandinyje (CS-Cr1) dominuoja gana įvairaus molinio santykio ($C/S = 1-1,6$) kristaliniai KHS ($\alpha-C_2SH$, skoititas, pavlovskitas, skoititas, ksonotlitas), kurių sudėtis panaši į grynos sistemos (žr. 3.14 pav., 1–2 kr.).

Remiantis RSDA ir AAS rezultatais galima teigti, kad, ilginant izoterminio išlaikymo trukmę, Cr^{3+} jonai išlieka susintetintų junginių struktūroje, t. y. išmatuotas Cr^{3+} jonų kiekis po hidroterminės sintezės visomis eksperimentinėmis sąlygomis nesiekia nei 0,2 % (žr. 3.12 lent.).

3.12 lentelė. Skystosios terpės AAS parametrai hidroterminio apdorojimo metu (4–72 h, 200 °C)

Bandinio žymuo	Izoterminio išlaikymo trukmė, h			
	4	8	24	72
	Skystojoje terpėje likęs Cr^{3+} jonų kiekis, %			
CS-Cr1	0,09	0,07	0,00	0,00
CS-Cr5	0,00	0,00	0,00	0,00
CS-Cr10	0,00	0,01	0,01	0,18
CS-Cr15	0,00	0,00	0,00	0,12

Suprantama, kad Cr^{3+} jonų koncentracija pradiniam tirpale keičia skystosios terpės pH reikšmę, kuri turi lemiamą įtaką tarpinių junginių susidarymo eigai. Junginių susidarymo seka, priklausomai nuo Cr^{3+} jonų koncentracijos ir izoterminio išlaikymo trukmės, pateikta 3.13 lentelėje:

3.13 lentelė. Junginių susidarymas $1,5\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}\cdot\text{Cr}(\text{NO}_3)_3\cdot m\text{H}_2\text{O}$ (1–72 h, 200 °C) sistemoje, didėjant Cr^{3+} jonų koncentracijai pradinėje skystoje terpėje

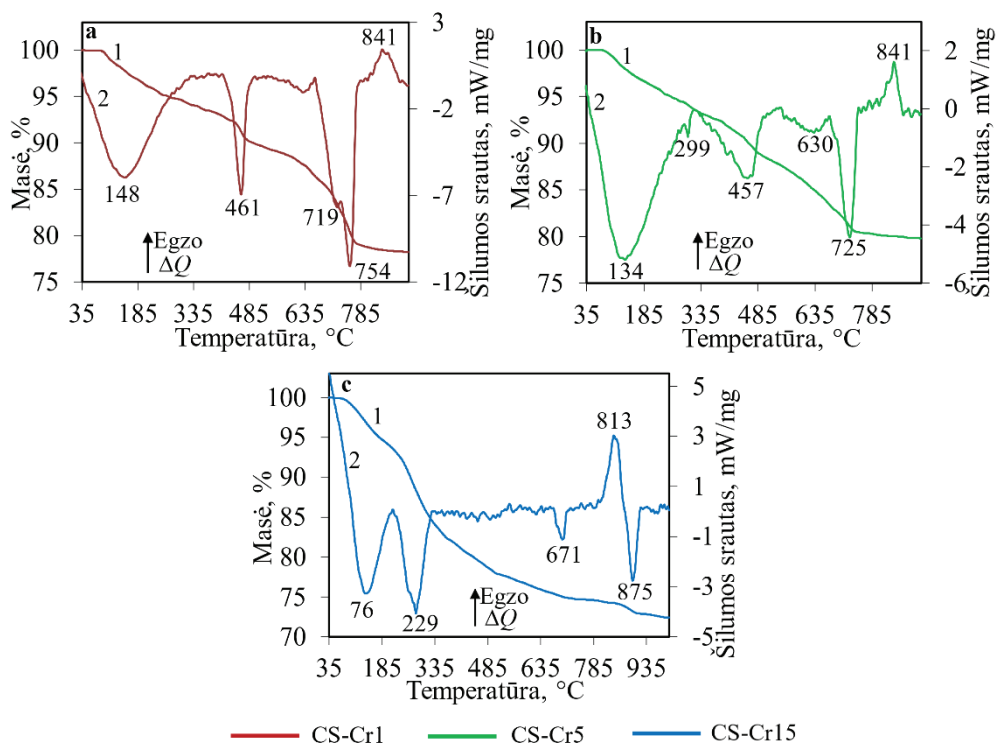
Izoterminio išlaikymo trukmė, h	Koncentracija, Cr^{3+} g/l			
	1	5	10	15
1	$\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ C-S-H(I) / C-S-H(II) portlanditas, kalcitas	$\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ ksonotlitas C-S-H(I) / C-S-H(II) portlanditas, kalcitas		
4	↓ ksonotlitas $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ C-S-H(I) / C-S-H(II) portlanditas, kalcitas	↓ $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ ksonotlitas C-S-H(I) / C-S-H(II) kilchoanitas kalcitas	C-S-H (I) kalcitas	
8	↓ ksonotlitas $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ C-S-H(I) / C-S-H(II) kalcitas	↓ $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ ksonotlitas C-S-H(I) / C-S-H(II) kilchoanitas kalcitas		C-S-H(I) kalcitas
16	↓ $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ C-S-H(I) / C-S-H(II) kilchoanitas kalcitas	↓ $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ ksonotlitas C-S-H(I) / C-S-H(II) kilchoanitas pavlovskyitas skoititas kalcitas	↓ C-S-H(I) ksonotlitas kalcitas	↓
24	↓ $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ C-S-H(I) / C-S-H(II) kilchoanitas pavlovskyitas skoititas kalcitas	↓ ksonotlitas C-S-H(I) / C-S-H(II) skoititas pavlovskyitas kalcitas	↓ C-S-H(I) ksonotlitas skoititas kalcitas	↓
48	↓ $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ C-S-H(I) / C-S-H(II) kilchoanitas pavlovskyitas skoititas kalcitas	↓ ksonotlitas C-S-H(I) / C-S-H(II) skoititas pavlovskyitas kalcitas	↓ C-S-H(I) ksonotlitas skoititas kalcitas	↓ C-S-H(I) ksonotlitas skoititas kalcitas
72	↓ $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ C-S-H(I) / C-S-H(II) kilchoanitas pavlovskyitas skoititas kalcitas	↓ ksonotlitas C-S-H(I) / C-S-H(II) skoititas pavlovskyitas kalcitas	↓ C-S-H(I) ksonotlitas skoititas kalcitas	↓ C-S-H(I) ksonotlitas skoititas kalcitas

Apibendrinant gautus rezultatus, galima teigti, kad visomis eksperimentinėmis sąlygomis (1–72 h, 200 °C, 1–15 g Cr^{3+} /l), Cr^{3+} jonai terpiasi į sintezės produktų struktūrą. Lyginant su gryna sistema ($\text{CS}\cdot\text{CrO}$), priklausomai nuo chromo jonų kiekio pradinėje skystoje terpėje, stebimas portlandito stabilumo sumažėjimas, difrakcinių maksimumų, būdingų $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ junginiui, didėjimas arba sumažėjimas. Nustatyta, kad trumpa izoterminio išlaikymo trukmė neturi įtakos pradinių žaliavų sąveikai ir leidžia

efektyviai įterpti visus Cr^{3+} jonus į sintezės produktų struktūrą. Todėl tolesniame tyrimų etape ištirtas KHS su įsiterpusiais (1 h, 200 °C) Cr^{3+} jonais terminis stabilumas 30–1000 °C temperatūros aplinkoje.

3.6. Sintetinių kalcio hidrosilikatų, modifikuotų Cr^{3+} jonais, junginių terminės savybės

Bandinių terminiai elgsenai ištirti pirmiausia atlikta VTA analizė. Nustatyta, kad didėjant Cr^{3+} jonų koncentracijai pradinėje skystojoje terpėje (nuo 1 iki 15 g/l), pirmojo endoterminio efekto temperatūra (~50–150 °C) dėl didėjančio susidariusių produktų amorfiškumo slenkasi į žemesnių temperatūrų pusę (nuo 148 iki 76 °C), t. y. produktas lengviau netenka vandens (žr. 3.15 pav.). Lyginant CS-Cr0 ir CS-Cr15 bandinius, masės nuostolių kiekis didėja nuo 2,4 iki 6,6 %, kuriems išskirti sunaudojama 136,1 J/g mažiau šilumos (žr. 3.14 lent.).



3.15 pav. Sintezės produktų ($1,5\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}\cdot\text{Cr}(\text{NO}_3)_3\cdot m\text{H}_2\text{O}$, 1 h, 200 °C) VTA (DSK – 1 kr. ir TGA – 2 kr.) kreivės: bandiniai: a) CS-Cr1; b) CS-Cr5; c) CS-Cr15

Kitas endoterminis (~250 °C) efektas priskiriamas junginių, kurių struktūroje yra Cr^{3+} jonų, terminiams virsmams: didėjant šių metalų kiekiui pradiniam mišinys, didėja ir endoterminio efekto plotas bei masės nuostoliai (žr. 3.14 lent.).

3.14 lentelė. Sintezės produktų ($1,5\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}\cdot\text{Cr}(\text{NO}_3)_3\cdot m\text{H}_2\text{O}$, 1 h, 200 °C, 1–15 g Cr^{3+}/l) terminių efektų duomenys

Bandinio žymuo	Terminių efektų temperatūriniai intervalai, °C							
	30-200		250-400		400-500		650-750	
	Δm , %	ΔH , J/g	Δm , %	ΔH , J/g	Δm , %	ΔH , J/g	Δm , %	ΔH , J/g
CS-Cr0	2,39	–260,04	–	–	1,67	–104,54	7,68	–248,87
CS-Cr1	5,18	–210,68	–	–	2,98	–83,64	9,61	–274,79
CS-Cr5	5,58	–210,60	0,74	–2,28	4,78	–77,89	7,03	–87,95
CS-Cr10	6,02	–210,99	5,62	–115,44	–	–	4,99	–48,89
CS-Cr15	6,63	–123,91	9,05	–93,99	–	–	0,53	–12,15
	800–860				860–930			
	Δm , %		ΔH , J/g		Δm , %		ΔH , J/g	
CS-Cr0	0,06		42,01		–		–	
CS-Cr1	0,46		34,54		–		–	
CS-Cr5	0,19		20,36		–		–	
CS-Cr10	0,12		30,97		1,25		64,45	
CS-Cr15	0,73		45,15		0,95		–28,03	

Plačiai ši terminį efektą ištyrė ir kiti mokslininkai, kurie nuosekliai aprašė chromo jono oksidacinio laipsnio kitimą, didėjant terminio apdorojimo temperatūrai bei sistemoje esant CaO [191, 202, 203] (žr. 3.15 lent.). Tikėtina, kad tiriamojame sistemoje taip pat vyksta sąveika tarp sintezės produktų ir juose įsiterpusių Cr^{3+} jonų, kurios metu Cr^{3+} palaipsniui keičia oksidacijos laipsnį į +6 (tolesniuose etapuose termiškai apdorotuose sintetiniuose bandiniuose vertinamas bendras kintamo oksidacinio laipsnio chromo elemento kiekis – Cr^*).

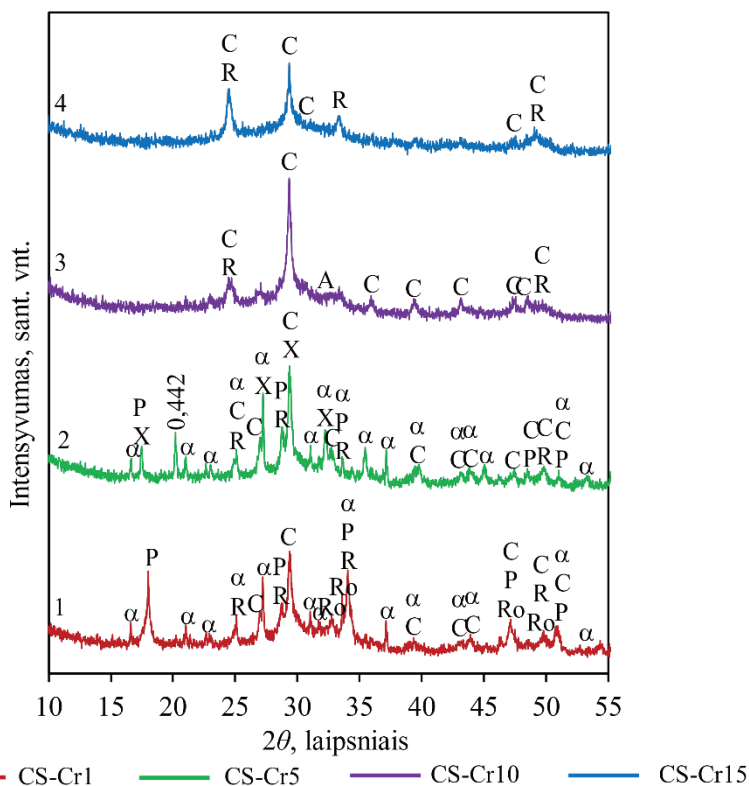
3.15 lentelė. Chromo (III) nitrato (V) nonahidrato rekristalizacija

Junginys prieš terminį apdorojimą	Terminio apdorojimo temperatūra, °C	Termiškai apdorotas junginys
$\text{Cr}^{\text{III}}_{1-x}\text{Cr}^{\text{VI}}_x\text{O}_y(\text{OH})_w(\text{NO}_3)_t\cdot p\cdot\text{H}_2\text{O}$	~100–170	$\text{Cr}^{\text{III}}_{1-x}\text{Cr}^{\text{VI}}_x\text{O}_y(\text{NO}_3)_t$
$\text{Cr}^{\text{III}}_{1-x}\text{Cr}^{\text{VI}}_x\text{O}_y(\text{NO}_3)_t$	~150–200	$\text{Cr}^{\text{III}}_{\sim 0,01}\text{Cr}^{\text{VI}}_{\sim 0,99}\text{O}_{\sim 2,99} + (\text{NO}_2, \text{O}_2)$
$\text{Cr}^{\text{III}}_{\sim 0,01}\text{Cr}^{\text{VI}}_{\sim 0,99}\text{O}_{\sim 2,99}$	~200–395	$\text{Cr}^{\text{III}}_{\sim 0,15}\text{Cr}^{\text{VI}}_{\sim 0,85}\text{O}_{\sim 2,70}$

Kitas endeterminis efektas (400–500 °C) byloja apie portlandito ir $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ dehidrataciją. Didėjant chromo jonų koncentracijai pradiniam mišinijame, portlandito

kiekis mažėja, tačiau dėl padidėjusio α -C₂SH kiekio CS-Cr5 bandinyje susidaro didesni masės nuostoliai. CS-Cr15 bandinyje neidentifikuoti masės ar šilumos nuostoliai, būdingi portlandito ar α -C₂SH skilimui. Toliau vyksta endoterminiai virsmai, charakterizuojantys CO₂ dujų išsiskyrimą iš sintezės produktų 650–750 °C temperatūros aplinkoje. Didėjant Cr³⁺ jonų koncentracijai pradiniam mišinijje pastebėta, kad mažėja susidarancio kalcito kiekis (nuo 9,61 iki 0,53 %) ir skilimo metu išsiskirianti šiluma (nuo 274,79 iki 12,15 J/g).

Aukštesnėje nei 800 °C temperatūros aplinkoje identifikuojami egzoterminiai virsmai, būdingi volastonito susidarymui. CS-Cr1, CS-Cr5 ir CS-Cr10 bandinių egzoterminio efekto maksimumas identifikuojamas aukštesnėje (841 °C) nei CS-Cr15 (813 °C) temperatūros aplinkoje (žr. 3.9, 3.15 pav. ir 3.14 lent.). Viena pagrindinių priežasčių ta, kad sistemoje su mažesniu Cr³⁺ jonų priedo kiekiu susidaro aukštesnio bazingumo KHS, kurie persikristalizuoja į volastonitą aukštesnėje temperatūros aplinkoje. Šie duomenys patvirtina ir kitų analizių rezultatus. Pavyzdžiui, EDS elementų pasiskirstymo žemėlapyje nustatyta KHS sudėtis skirtinguose bandiniuose: CS-Cr1 bandinio C/S ~ 1,51, o CS-Cr10 ~ 1,04 (žr. 3.11 pav. b, d ir 3.8 lent.).

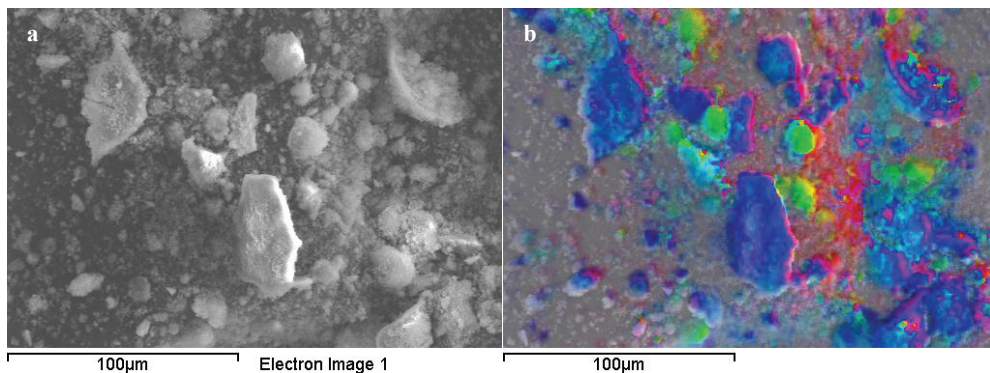


3.16 pav. 280 °C temperatūros aplinkoje išdegtų CS-Cr1 (1), CS-Cr5 (2), CS-Cr10 (3) ir CS-Cr15 (4) bandinių RSDA kreivės; α – α -C₂SH; C – kalcitas; P – portlanditas; R – kalcio chromatas; Ro – kalcio chromo oksidas; X – ksonotilitas

Norint identifikuoti atitinkamuose etapuose (remiantis terminių efektų duomenimis) susidarančius junginius, sintezės produktai termiškai apdoroti skirtingose temperatūros aplinkose bei išnagrinėta jų fazinė sudėtis. 280 °C temperatūra pasirinkta norint patvirtinti Cr^{3+} jonų įsiterpimą į sintezės produktų struktūrą, 500 °C – patvirtinti aukšto bazingumo KHS dehidrataciją, 750 °C – patvirtinti kalcito skilimą bei 1000 °C – ištirti terminį susintetintų junginių stabilumą aukštoje temperatūros aplinkoje.

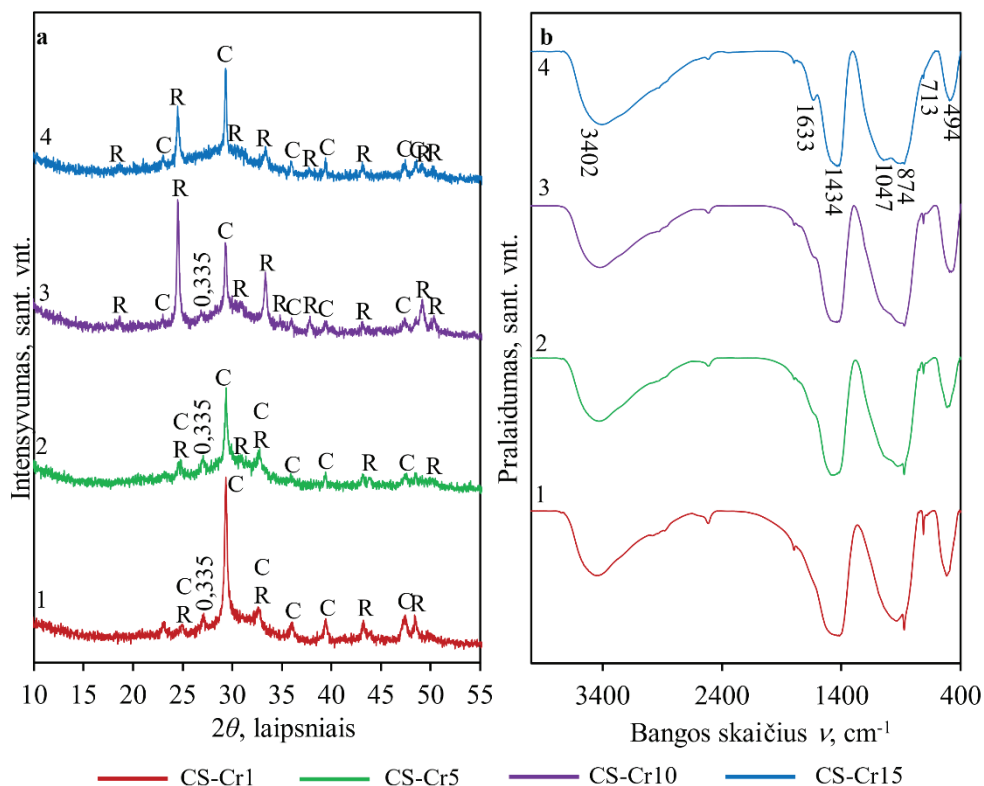
Nustatyta, kad pirmojo terminio apdorojimo (280 °C) metu vykstant hidroterminiai sintezei susidarę junginiai išliko stabilūs, tačiau susidarė kalcio chromatas (CaCrO_4 ; PDF Nr. 1-87-1647; $d = 0,361; 0,268; 0,185 \text{ nm}$) (žr. 3.16 pav.). Gauti rezultatai patvirtino DSK kreivėse identifikuotus endoterminius virsmus: Cr^{3+} jonai terpiasi į sintezės metu susidarančių KHS struktūrą, kurie 200–350 °C temperatūros aplinkoje palaipsniui keičia oksidacijos laipsnį iš +3 į +6, sudarydami kalcio chromatą.

Tikėtina, kad Cr^{3+} daugiausia terpsėsi į pusiau kristalinės struktūros C-SH(I) / C-S-H(II), nes 30–150 °C pradedant dehidratuoti šiems junginiams, dalis Cr^{3+} jonų tampa laisvi ir gali dalyvauti oksidacijos-redukcijose reakcijose aukštesnėje temperatūros aplinkoje. Visgi, remiantis aptartais literatūros šaltiniais, Cr^{3+} sintezės metu gali terptis ir į kristalinės struktūros KHS ($\alpha\text{-C}_2\text{SH-Cr}$, ksonotlitas-Cr). Tai patvirtina ne tik mokslininkų atlikti tyrimai [192, 193], bet ir SEM nuotraukos / elementų pasiskirstymo žemėlapis, kuriuose aiškiai matoma, kad chromo atomų sankaupos identifikuojamos ne tik kalcio chromato plokštelėse, bet ir neaiškos struktūros, pusiau kristalinių ar kristalinių KHS paviršiuje (žr. 3.17 pav.).



3.17 pav. 280 °C temperatūros aplinkoje išdegto CS-Cr15 bandinio SEM (a) ir EDS (b) nuotraukos; šviesiai mėlyna – Ca; tamsiai mėlyna – Cr; žalia – Si; raudona – O

Nustatyta, kad, išdegus sintezės produktus (CS-Cr1, CS-Cr5) 500 °C temperatūros aplinkoje, visiškai skyla portlanditas ir $\alpha\text{-C}_2\text{SH-Cr}$ (žr. 3.18 pav.).

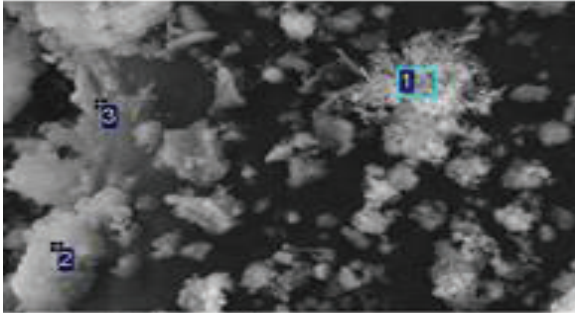


3.18 pav. 500 °C temperatūros aplinkoje išdegtų CS-Cr1 (1), CS-Cr5 (2), CS-Cr10 (3) ir CS-Cr15 (4) bandinių RSDA (a) ir FT-IR (b) kreivės; C – kalcitas; R – kalcio chromatas

Pastebėta, kad šiame temperatūrų intervale CS-Cr10 ir CS-Cr15 bandiniuose nematomas endoterminis efektas, tačiau smarkiai mažėja masė TG kreivėje (žr. 3.9 pav., b, 1 kr. ir 3.15 pav., 1 kr.), todėl tikėtina, kad šiuose bandiniuose vyksta ir daugiau struktūrinių pokyčių, kurių procesų šilumos suma lygi nuliui. Šių procesų metu ne tik didėja difraccinių maksimumų intensyvumai, būdingi kalcio chromatui (tikėtina, kad didėja Cr^{3+} jonų kiekis, kuris gali dalyvauti oksidacijos-redukcijos reakcijose, skylant $\alpha\text{-C}_2\text{SH-Cr}$), bet ir vyksta tam tikri fazių persikristalizavimo procesai amorfinėje mišinio dalyje (žr. 3.18 pav., a).

Atlikus EDS analizę, ištirta, kad dalis chromo jonų sudaro kalcio chromatą (trečiame spektre identifikuojamas tik nedidelis kiekis silicio), o kita dalis terpiasi į pusiau kristalinės struktūros junginius, kurių molinis C/S santykis $\sim 1,4$ (žr. 3.18 pav. a ir 3.16 lent.). Tai viena iš priežasčių, skatinanti volastonito susidarymą aukštesnėje temperatūros aplinkoje.

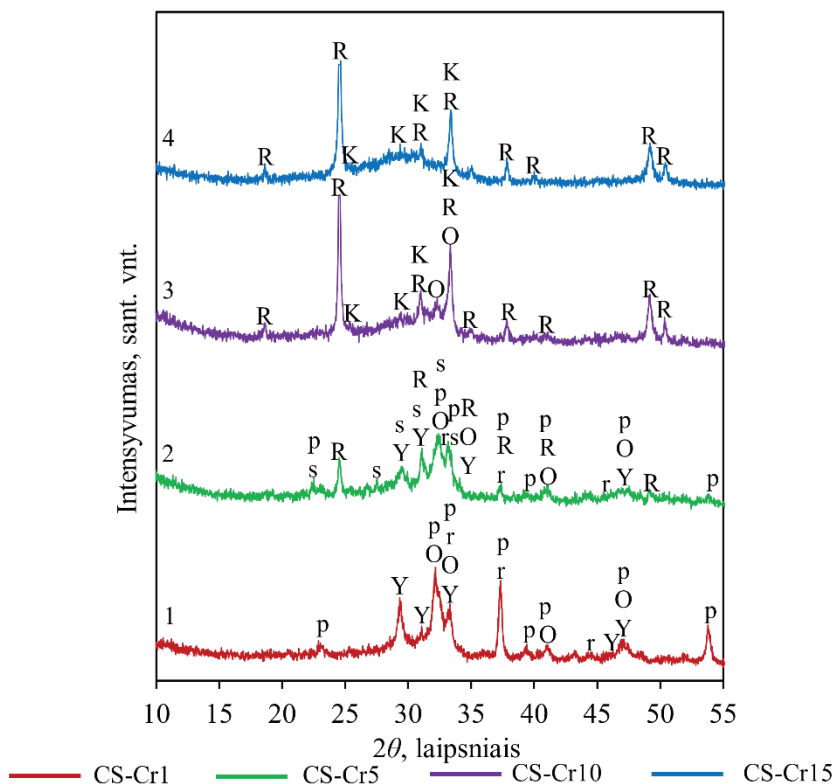
3.16 lentelė. 500 °C temperatūros aplinkoje išdegto CS-Cr10 bandinio SEM ir EDS analizių duomenys

CS-Cr10	Spektro Nr.	Cheminio elemento kiekis, masės %			
		Ca	Cr	Si	O
	1.	18,28	3,10	12,01	66,52
	2.	31,32	3,30	13,09	52,18
	3.	23,17	34,51	1,37	40,95

Gautus rezultatus patvirtino ir FT-IR analizės duomenys (žr. 3.18 pav., b). Ištirta, kad didėjant Cr^{3+} jonų koncentracijai pradinėje skystojoje terpėje, didėja pusiau kristalinės struktūros junginių kiekis sistemoje (adsorbcijos juosta, kurios maksimumas $\sim 3402 \text{ cm}^{-1}$, plėtėja ir slenkasi į mažesnių verčių pusę) [173, 174]. Platesnė juosta $1400\text{--}1500 \text{ cm}^{-1}$ srityje ir nedidelio intensyvumo efektai ~ 874 ir 713 cm^{-1} , kurie būdingi $(\text{C-O})^{2-}$ grupės virpesiams patvirtina, kad sintezės produktai linkę karbonizuotis, tačiau karbonato kiekis sistemoje mažėja, didėjant Cr^{3+} jonų koncentracijai [192, 193]. Infraraudonojo spektro srityje nuo 1200 iki 800 cm^{-1} patvirtinamas silicio egzistavimas sistemoje: juostos pradžioje identifikuojami simetriniai ir asimetriniai Si-O virpesiai, o virpesių bangos skaičiui slenkantis į mažesnę pusę – Si-O-Si deformaciniai virpesiai [193]. Taip pat šiame intervale ($1190\text{--}830 \text{ cm}^{-1}$) identifikuojami ir chromo ryšiams būdingi virpesiai: Cr=O , Cr(=O)_2 , ir $\text{Cr(=O)}_2(\text{O-Si})_2$, kurių oksidacijos laipsnis +6 [174, 204]. Visgi identifikuota, kad sistemoje liko ir nedidelė dalis įsiterpusių Cr^{3+} jonų, nes paskutinis virpesys ($\sim 494 \text{ cm}^{-1}$) gali būti priskirtas ne tik $[\text{SiO}_4]^{4-}$ [174] tetraedro vidinėms deformacijoms, bet ir Cr-O virpesiams [197–199].

Siekiant ištirti chromo junginių patvarumą skylant kalcitui, bandiniai išdegti ir 750 °C temperatūros aplinkoje (žr. 3.19 pav.). Pastebėta, kad šioje temperatūros aplinkoje kalcitas visiškai skyla, t. y. nebeidentifikuojami jam būdingi difrakciniai maksimumai, o skilimo metu susidaręs kalcio oksidas reaguoja ir sudaro KS (kalcio olivinas, pavlovskitas (CS-Cr1, CS-Cr5), kilchoanitas (CS-Cr10, CS-Cr15)). Beveik visuose bandiniuose susidaro bevandenis silikatas – $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ (Ca_2SiO_4 ; PDF 4-12-6738; $d - 0,276; 0,270; 0,194 \text{ nm}$), kuris, esant didesniai Cr^* jonų kiekiui, yra linkęs persikristalizuoti į termodinamiškai stabilesnius, mišinio molinį santykį atitinkančius junginius – kilchoanitą ($\text{C/S} = 1,5$) ir pavloskitą ($\text{C/S} = 1,6$) (žr. 3.19 pav., 3, 4 kr.). Pažymėtina, kad $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ gali susidaryti ir dehidratuojant $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ $400\text{--}500 \text{ °C}$ temperatūros aplinkoje. Šiam junginiais skylant CS-Cr1 ir CS-Cr5 bandiniuose

susidaro ne tik kalcio olivinas, bet ir chromo silikatas (Cr_2SiO_4 ; PDF 27-129; $d = 0,240; 0,270; 0,161 \text{ nm}$) (žr. 3.19 pav., 1 ir 2 kr.). Literatūros šaltinyje [205] teigiama, kad chromo silikato struktūra labai artima olivinų struktūrai (ortosilikatas, kuriame Si-O jungties ilgis yra $0,164 \text{ nm}$).

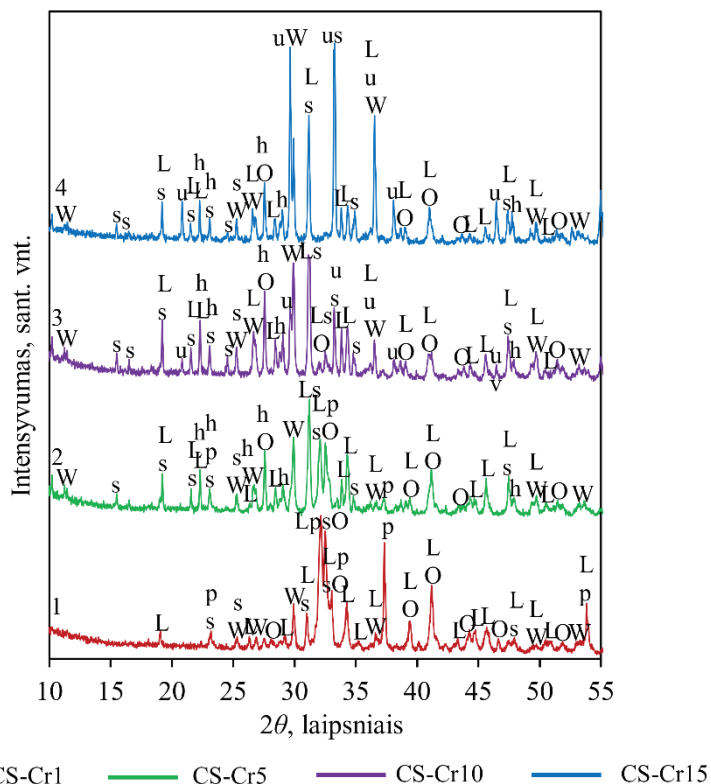


3.19 pav. 750 °C temperatūros aplinkoje išdegtų CS-Cr1 (1), CS-Cr5 (2), CS-Cr10 (3) ir CS-Cr15 (4) bandinių RSDA kreivės; K – kilchoanitas; p – kalcio oksidas; R – kalcio chromatas; r – chromo silikatas; s – kalcio chromo silicio oksidas ir / ar kalcio chromo oksidas; O – kalcio olivinas; Y – pavlovskitas

Taip pat pastebėta, kad CS-Cr1 ir CS-Cr5 bandiniuose kalcio chromatas palaipsniui pradeda redukuotis į mažesnio oksidacinio skaičiaus junginius, t. y. formuojasi įvairūs chromo jonų turintys junginiai, kur chromas gali būti net kelių oksidacinių laipsnių: chromo silikatas, kalcio chromo silicio oksidas ir / arba kalcio chromo oksidas ($\text{Ca}_5\text{Cr}_2\text{SiO}_{12}$, $\text{Ca}_5\text{Cr}_3\text{O}_{12}$ ir / arba $\text{Ca}_5\text{Cr}_3\text{O}_{4,5}$) (žr. 3.19 pav., 2 kr.). Kaip minėta, šiuos junginius identifikuoti sunku dėl artimo atstumo tarp atominių plokštumų (žr. 3.4 lent.). CS-Cr10 ir CS-Cr15 bandiniuose kalcio chromatas išlieka termiškai stabilus, kitų kristalinių chromo jonų turinčių junginių neidentifikuojama (žr. 3.19 pav., 3, 4 kr.). Mokslininkai teigia, kad Cr (VI) pradeda redukuotis į Cr (III) junginius temperatūrai padidėjus iki 500 °C: kalcio chromato ir kitų šešiavalenčių chromo junginių kiekis mažėja. Tačiau tuo pačiu metu šioje temperatūros aplinkoje palaipsniui skyla Ca(OH)_2 ir $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$, kiek vėliau ir CaCO_3 susidarant CaO , kurio

perteklius vėlgi skatina Cr (III) junginių oksidaciją į aukštesnio oksidacinio laipsnio chromo junginius. Todėl, išdegus bandinius 750 °C temperatūroje, matoma, kad bandiniuose, sintetintuose su mažesniu chromo jonų kiekiu (1–5 g/l), oksidacija vyksta, o CS-Cr10 ir CS-Cr15 – pasibaigusi. Toliau didėjant terminio apdorojimo temperatūrai, vyksta chromo turinčių junginių redukcija.

Norint ištirti susintetintų bandinių stabilumą aukštoje temperatūros aplinkoje, atlikti degimai ir 1000 °C. Kaip ir tikėtasi, aukštesnėje temperatūros aplinkoje, mažėjant laisvų Ca^{2+} jonų sistemoje, dalis chromo turinčių junginių redukuojasi į +3 oksidacijos laipsnio chromo junginius, kiti lieka +6 arba kintamo oksidacijos laipsnio – susidaro kalcio chromo silicio oksidas ir / arba kalcio chromo oksidas, kalcio chromato hidratas ($\text{CaCrO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; PDF 4-14-561; $d = 0,387; 0,382; 0,308$ nm), uvarovitas ($\text{Ca}_3\text{Cr}_2(\text{SiO}_4)_3$; PDF 4-7-6462; $d = 0,269; 0,301; 0,161$ nm) (žr. 3.20 pav.).



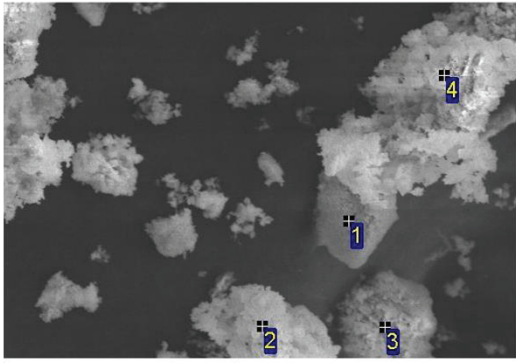
3.20 pav. 1000 °C temperatūros aplinkoje išdegtų CS-Cr1 (1), CS-Cr5 (2), CS-Cr10 (3) ir CS-Cr15 (4) bandinių RSDA kreivės; h – kalcio chromato hidratas; L – belitas; O – kalcio olivinas; p – kalcio oksidas; s – kalcio chromo silicio oksidas ir/ar kalcio chromo oksidas; u – uvarovitas; W – volastonitas

RSDA analizės rezultatai patvirtino, kad sistemoje visi kristalinės ir pusiau kristalinės struktūros KHS ($\alpha\text{-C}_2\text{SH}$, ksonotlitas, C-S-H(I) / C-S-H(II) ir jų tarpinės formos) persikristalizavo į aukštoje temperatūroje stabilesnes formas: volastonitą, belitą ir kalcio oliviną. Ksonotlito rekristalizaciją VTA grafikuose identifikuoti

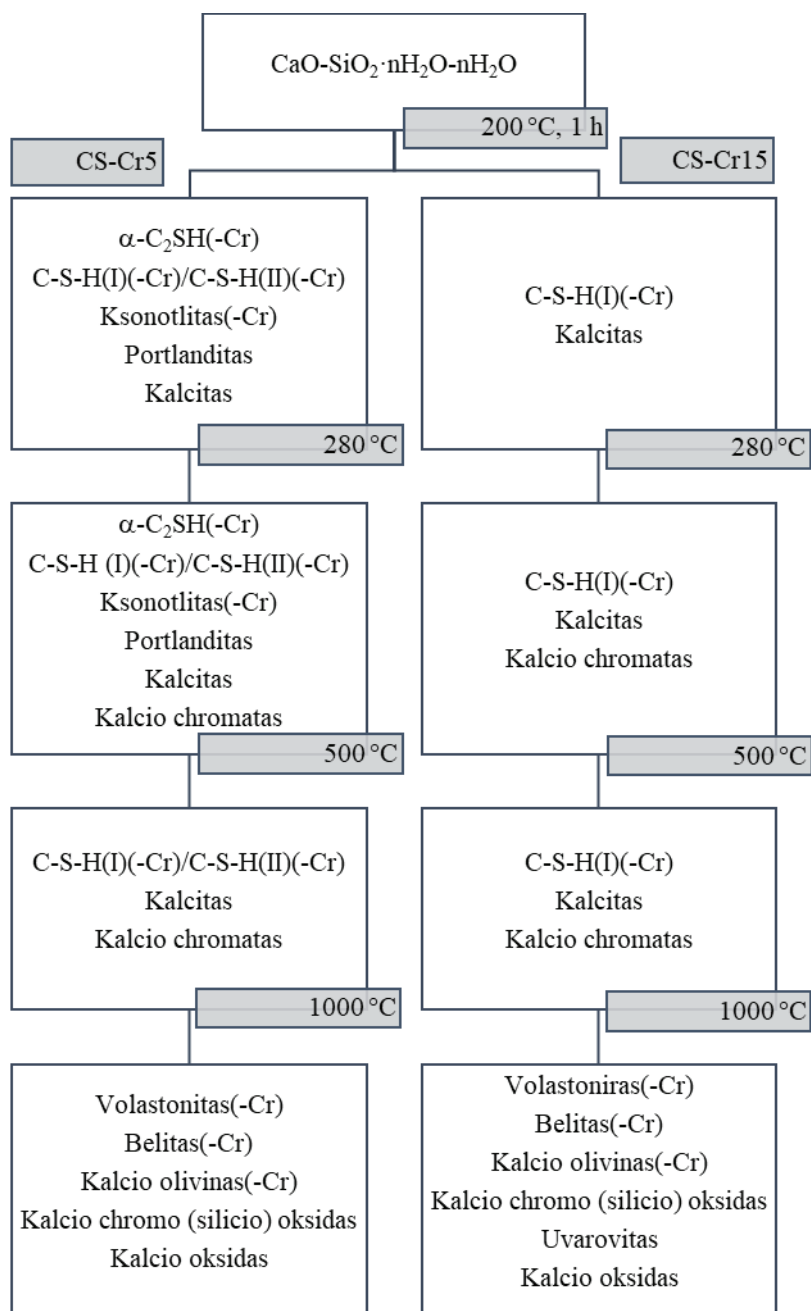
sudėtinga, nes junginys itin artimos struktūros volastonitui, persikristalizuoja be energetinio virsmo [189, 190].

Remiantis SEM ir EDS analizių duomenimis, tikėtina, kad dalis Cr^{3+} jonų liko įsiterpę aukšto arba žemo bazingumo bevandenių kalcio silikatų struktūroje ir susidarė volastonitas-Cr, belitas-Cr ir / arba kalcio olivinas-Cr. Panašu, kad spektras Nr. 2 gali būti priskirtas uvarovito mineralui. Kiti spektrai atspindi įvairaus C/S molinio santykio (~1,2–2,2) kalcio silikatų su įsiterpusiais chromo jonais sudėtį (žr. 3.17 lent.).

3.17 lentelė. 1000 °C temperatūros aplinkoje išdegto CS-Cr10 bandinio SEM ir EDS analizių duomenys

CS-Cr10 SEM nuotrauka	Spektro Nr.	Cheminio elemento kiekis, masės %			
		Ca	Cr	Si	O
	1.	46,51	3,12	20,41	29,96
	2.	28,36	11,02	7,49	52,71
	3.	22,15	1,66	20,92	55,28
	4.	23,87	7,98	15,97	52,18

Įdomu ir tai, kad didėjant Cr^{3+} jonų koncentracijai pradiniam mišinyje, didėja difrakcinių maksimumų intensyvumas, būdingas kalcio silikatų susidarymui (ypač skatinama volastonito kristalizacija). Žinant tai, kad volastonitas daugiausia susidaro iš pusiau kristalinės struktūros C-S-H(I) ir / ar C-S-H(II) (šiuo atveju C-S-H(I)), matoma, kad nors po hidroterminės sintezės sistemoje vyravo pusiau kristalinės ar amorfinės struktūros junginiai, termiškai apdorojus 1000 °C formuojasi stabilūs, kristaliniai kalcio silikatai (žr. 3.20 pav., 4 kr.).



3.21 pav. Terminis CS-Cr5 ir CS-Cr15 bandinių stabilumas

Apibendrinant pažymėtina, kad sintezės metu visi chromo jonai yra linkę terptis į sintezės metu susidarančių junginių struktūrą. Tačiau, didinant terminio apdorojimo temperatūrą nuo 30 iki 1000 °C, dalis chromo jonų išlieka stabilūs KHS / KS struktūroje, o kita dalis dalyvauja oksidacijos-redukcijos reakcijose, sudarydami įvairius kristalinius chromo junginius (žr. 3.21 pav.). Taigi šiomis sąlygomis

susintetinti junginiai yra termiškai patvarūs, Cr* jonai įsiterpia ar sudaro aukštoje temperatūros aplinkoje stabilūs junginius.

Tolėsnį susintetintų junginių naudojimą lemia produktų savitasis paviršiaus plotas ir morfologija (porų forma, jų tūris ir pasiskirstymas pagal spindulius). Todėl kitame etape ištirtos KHS su įsiterpusiais Cr³⁺ jonais (CS-Cr5, CS-Cr15) junginių savitojo paviršiaus ploto suvyvės.

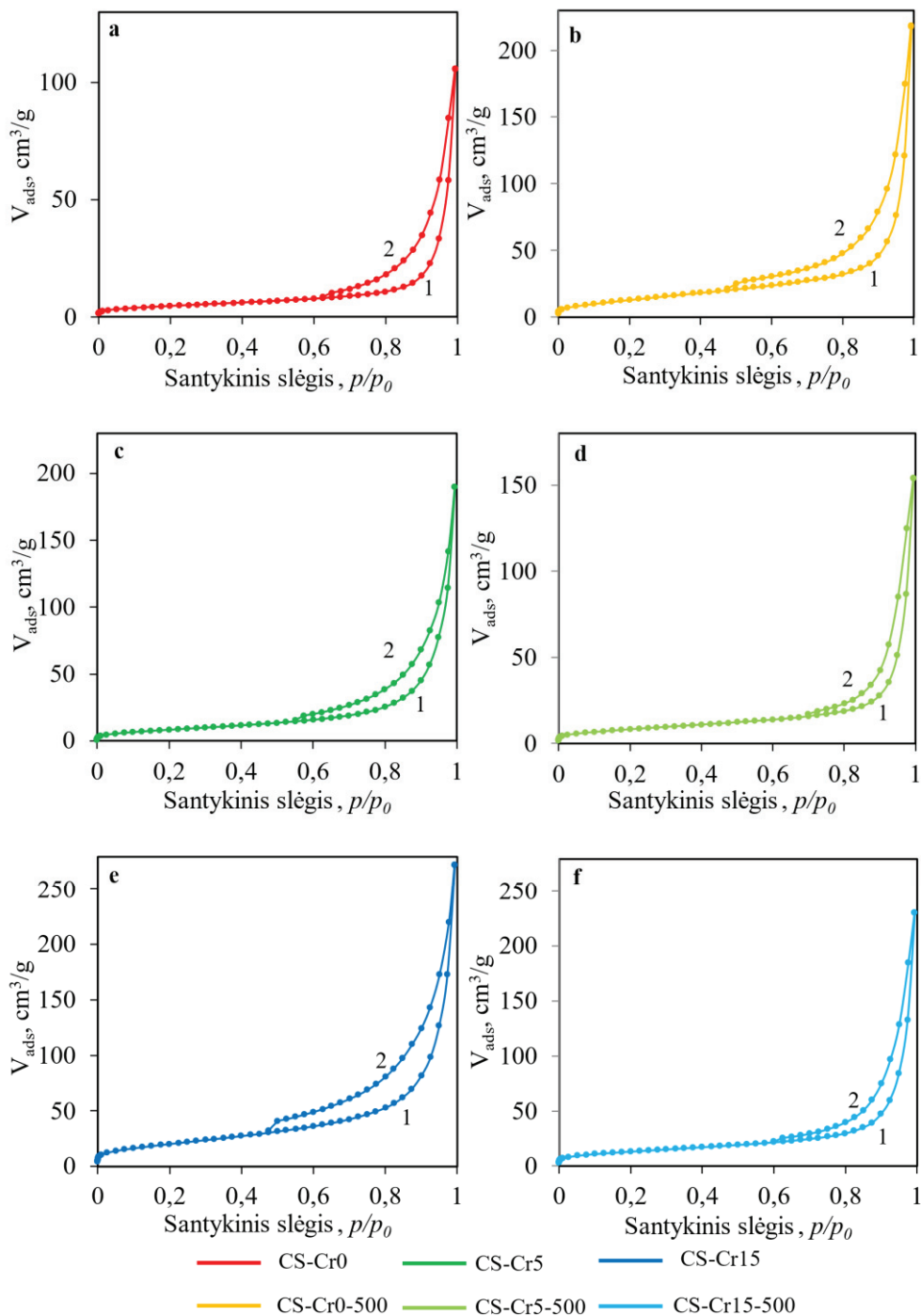
3.7. Sintetinių ir sintetinių-termiškai apdorotų kalcio hidrosilikatų, modifikuotų Cr* jonais, junginių aktyvumo parametrų analizė

Sintezės produktų (žr. 3.18 lent.) aktyvumo parametrai nustatyti analizuojant azoto adsorbcijos ir desorbcijos izotermes Brunauerio, Emmeto ir Tellerio (BET) metodu [9]. Duomenys gauti dinaminėmis sąlygomis N₂ aplinkoje matuojant bandinių adsorbuoto N₂ masės X , g, kitimo priklausomybę nuo santykio p/p_0 (p – dalinis adsorbtuvo garų slėgis virš adsorbento 77 K temperatūroje; p_0 – adsorbtuvo sočiųjų garų slėgis virš gryno tirpalo, esant adsorbcijos temperatūrai).

3.18 lentelė. Aktyvumo parametrams nustatyti naudoti bandiniai

Bandinio žymuo	Bandinio paruošimas
CS-Cr0	Hidroterminė sintezė (išlaikymas – 1 h, temperatūra – 200 °C)
CS-Cr5	
CS-Cr15	
CS-Cr0-500	Hidroterminė sintezė (išlaikymas – 1 h, temperatūra – 200 °C); Terminis apdorojimas (išlaikymas – 1 h, temperatūra – 500 °C)
CS-Cr5-500	
CS-Cr15-500	

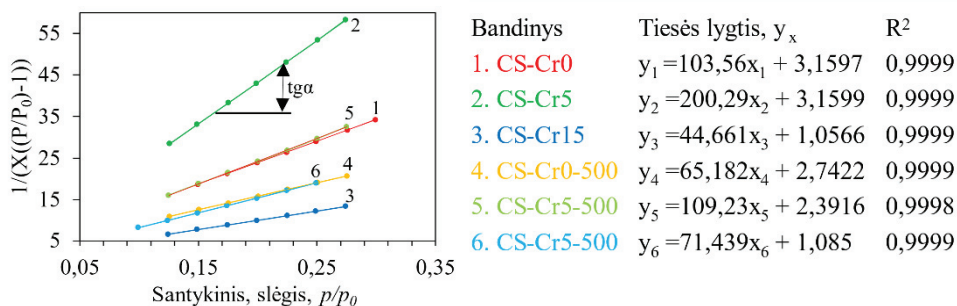
Remiantis IUPAC klasifikacija, sintetiniams bandiniams (kaip ir daugeliui kitų KHS [206–208]) būdingos pereinamosios formos tarp II (neporingosios arba makroporės medžiagos) ir IV (mezoporės (2–50 nm) medžiagos) tipo N₂ adsorbcijos izotermės (žr. 3.22 pav.). II tipo izotermėms būdingas status adsorbcijos izotermės kilimas, kai $p/p_0 > 0,95$. Tai susiję su begalinio N₂ sluoksnio formavimusi ant bandinių paviršiaus. IV tipo izotermei būdinga histerezės kilpa, kai p/p_0 didėjant virš 0,95, adsorbuotas dujų tūris nedidėja, t. y. adsorbcijos izotermė yra lygiagreti su abscisių ašimi.



3.22 pav. Bandinių N_2 adsorbcijos (1) ir desorbcijos (2) izotermės 77 K temperatūroje

Visiems susintetintiems ir susintetintiems-termiškai apdorotiems bandiniams būdingas histerezės reiškinys: adsorbcijos (1) ir desorbcijos (2) izotermės nesutampa (tipiškas mezoporių medžiagų bruožas) (žr. 3.22 pav.). H1 tipo histerezės būdingos bandiniams, turintiems cilindrinės poras arba panašaus dydžio sferines daleles, H3 – bandiniams, kuriuose vyrauja plyšio formos poros tarp lygiagrečiųjų plokštumų [209], tad 3.22 pateiktos histerezės kilpos turi abiem tipams būdingų bruožų (t. y. visomis eksperimentinėmis sąlygomis adsorbcijos izotermės kyla stačiai, kertasi su desorbcijos kreive, kai $p/p_0 \sim 0,5\text{--}0,7$, staigiai kyla į viršų, kai $p/p_0 \sim 0,95$). Kadangi adsorbcijos / desorbcijos izotermės identifikuotos kaip II / IV tipo, jos gali būti taikomos skaičiuojant BET.

BET koordinatėse brėžtos izotermės patvirtino, kad visomis eksperimentinėmis sąlygomis bandinių porų paviršiuje susidaro stabilus adsorbuoto N_2 vienmolekulis sluoksnis, t. y. santykiniams slėgiams esant $0,1 \leq p/p_0 \leq 0,3$, BET koordinatėse $(1/(X((p_0/p)-1)))-(p/p_0)$ visiems bandiniams gautos tiesės, kurių reikšmingumo koeficientas R^2 yra daugiau nei 0,99 (žr. 3.23 pav.). Tai pagrindžia BET skaičiavimų patikimumą.



3.23 pav. Bandinių N_2 adsorbcijos izotermės BET koordinatės 77 K temperatūroje

Antras parametras, rodantis BET skaičiavimų tikslumą, yra konstantos C_{BET} vertė. Remiantis literatūros šaltiniais, C_{BET} turėtų būti 50–150, kai vyksta fizikinė adsorbcija ir nevyksta kitos reakcijos ar chemisorbcija, t. y. nevyksta vienmolekulinio ir daugiamolekulinio sluoksnių dalinis sutapimas [82, 86, 210, 211]. Visgi rezultatai laikomi patikimais ir paklaidos nedidelės, kai $C_{BET} > 2$ (tuomet B taškas neidentifikuojamas kaip vienas izotermės taškas (molekuliniai sluoksniai iš dalies sutampa), apskaičiuotos X_m vertės turėtų būti įvertinamos, atsižvelgiant į galimas paklaidas) [210, 212]. Eksperimentinėmis sąlygomis nustatyta C_{BET} vertė svyruoja nuo 30 iki 65 ir, termiškai apdorojant sintetinius bandinius, kiek didėja (atitinkamai CS-Cr0, CS-Cr5 ir CS-Cr15: nuo 64,41 iki 65,18; nuo 33,77 iki 46,67 ir nuo 43,29 iki 66,85) (žr. 3.19 lent.).

Savitojo paviršiaus ploto skaičiavimai parodė, kad grynoje sistemoje susintetinto bandinio savitojo paviršiaus plotas didėja nuo 17,12 m^2/g po sintezės, iki 51,27 m^2/g bandinį termiškai apdorojus (žr. 3.19 lent.). CS-Cr5 bandinio savitasis paviršiaus plotas išlieka panašus ($\sim 30 m^2/g$). Tačiau terminis apdorojimas turėjo neigiamą įtaką CS-Cr15 bandinio S_{BET} vertei, nes po degimo vertė sumažėjo $\sim 1,6$ karto (nuo 76,17 iki 48,02 m^2/g). Tikėtina, kad savitojo paviršiaus ploto vertės didėjimą CS-Cr0-500 bandinyje skatina naujų porų susidarymas sklylant portlanditui

bei α -C₂SH atpalaiduojami tarpmolekuliniai ryšiai ir susidaro naujos poros. Tikėtina, kad termiškai apdoroto CS-Cr15 bandinio savitasis paviršiaus plotas mažėja dėl kristalinio kalcio chromato susidarymo.

3.19 lentelė. Bandinių akytumo parametrai

Bandinio žymuo	BET tiesės lygties konstantos		Savitasis paviršiaus plotas S_{BET} , m ² /g	Konstanta C_{BET}	Reikšm. koeficientas R^2
	Tiesės polinkio kampas $S = tg\alpha$	Ordinačių ašyje atkertamos atkarpos ilgis I			
CS-Cr0	200,3	3,16	17,12	64,41	0,9999
CS-Cr5	103,56	3,16	32,62	33,77	0,9999
CS-Cr15	44,66	1,06	76,17	43,29	0,9999
CS-Cr0-500	65,18	2,74	51,27	65,18	0,9999
CS-Cr5-500	109,23	2,39	31,20	46,67	0,9998
CS-Cr15-500	71,44	1,06	48,02	66,85	0,9999

Teigiama, kad KHS savitasis paviršiaus plotas kinta nuo 1 iki 500 m²/g, priklauso nuo sintezės sąlygų, bandinių paruošimo, priemonių ir kitų veiksnių [213, 214]. Lyginant su kitų mokslininkų atliktais tyrimais [175], bandinių CS-Cr5 ir CS-Cr15 bei CS-Cr5-500 ir CS-Cr15-500 savitojo paviršiaus ploto vertės buvo mažesnės nei kalcio hidrosilikatų su adsorbcijos metu įterptais Cr³⁺ jonais (iš 10 g/l skystosios terpės), kurie buvo hidrotermiškai išlaikyti 16 h (104,76 m²/g) ir termiškai apdoroti 550 °C temperatūros aplinkoje (68,92 m²/g). Šie skirtumai galėjo atsirasti ne tik dėl ilgesnės hidroterminės sintezės trukmės, tačiau ir dėl skirtingų pradinių žaliavų, sintezės, terminio apdorojimo ar kitų specifinių parametru. Visgi įvairūs autoriai ištyrė, kad grynose sistemose gautų KHS / KS savitojo paviršiaus ploto vertės yra žemesnės, pavyzdžiui, volastonito (C/S = 1) – 1,15, kilchoanito (C/S = 1,5) – 15,24, α -C₂SH (C/S = 2) – 33,81 m²/g [165, 215]. Tad galima teigti, kad Cr³⁺ jonai didina termiškai neapdorotų KHS savitojo paviršiaus plotą.

Siekiant išsiaiškinti vyraujančių porų tipą susintetintuose bandiniuose, pritaikytas matematinis modelis bandinių porų formai apskaičiuoti. Remiantis histerezių kilpų tipais (žr. 3.22 pav.), porų formai apskaičiuoti buvo pasirinkti dažniausiai KHS pasitaikančių porų (cilindrinų ir plyšio formos porų tarp lygiagrečių kristalų plokštumų) modeliai [165, 216–220]. Yra žinoma, kad bandiniuose susidaro įvairaus skersmens ir skirtingos formos porų, todėl skirtingose sistemose galima nustatyti tik dominuojančias poras. Porų modelio tinkamumą rodo eksperimentiškai išmatuotų savitojo paviršiaus ploto verčių artumas apskaičiuotoms savitojo paviršiaus ploto vertėms ΣA , m²/g (turėtų būti ne daugiau nei 20 %).

Cilindrinų porų ir plyšio formos porų tarp lygiagrečių kristalų plokštumų modelių skaičiavimai atlikti naudojant koreliuotą Kelvino lygtį, taikant Orr ir Valle metodiką. Skaičiavimai kaip pavyzdys pateikiami vienam bandiniui, tačiau analogiška metodika pritaikyta visiems BET tyrimuose naudotiems bandiniams.

Pradiniai skaičiavimai yra tinkami abiem modeliams – naudojant adsorbuotą N₂ tūrio kiekį, esant skirtingiems santykiniams slėgiams, iš Kelvin ir Halsey lygčių apskaičiuojamas Kelvin porų spindulys ir adsorbuoto N₂ sluoksnio storis. CS-Cr5 bandinio skaičiavimų rezultatai pateikti 3.20 lentelėje.

3.20 lentelė. CS-Cr5 bandinio Kelvino porų spindulio ir adsorbuoto N₂ sluoksnio skaičiavimų rezultatai

Eil. Nr.	Santykinis slėgis p/p_0	Bandinio paviršiuje adsorbuotas N ₂ tūris V_{ads} , cm ³ /g	Porų Kelvino spindulys r_k , nm	N ₂ sluoksnio storis t , Å	Tikrasis porų spindulys r_p , Å
1	0,98	141,81	394,26	20,92	415,18
2	0,97	114,39	372,39	20,53	392,92
3	0,95	103,76	189,89	16,40	206,29
4	0,95	82,68	183,46	16,21	199,68
5	0,93	77,62	123,04	14,19	137,23
6	0,92	68,50	121,08	14,12	135,20
7	0,90	57,46	91,67	12,87	104,53
8	0,90	57,02	90,49	12,81	103,30
9	0,88	49,42	71,82	11,86	83,68
10	0,88	45,16	71,79	11,86	83,65
11	0,85	43,33	58,99	11,11	70,10
12	0,85	38,60	58,88	11,10	69,98
13	0,83	36,50	49,79	10,50	60,28
14	0,83	34,61	49,72	10,49	60,21
15	0,80	32,20	42,86	9,99	52,85
16	0,80	31,59	42,71	9,97	52,68
17	0,77	28,96	37,34	9,54	46,88
18	0,77	28,39	37,17	9,52	46,70
19	0,75	26,77	33,18	9,17	42,35
20	0,75	25,76	33,14	9,16	42,30
21	0,73	24,74	29,82	8,85	38,66
22	0,72	23,22	29,62	8,83	38,45

23	0,70	22,94	26,85	8,54	35,39
24	0,70	21,60	26,72	8,53	35,25
25	0,68	21,44	24,29	8,26	32,55
26	0,68	20,28	24,29	8,26	32,55
27	0,65	20,08	22,26	8,03	30,29
28	0,65	19,04	22,11	8,01	30,12
29	0,63	18,81	20,34	7,79	28,13
30	0,62	18,09	20,30	7,78	28,08
31	0,60	17,28	18,72	7,58	26,30
32	0,60	16,50	18,70	7,57	26,27
33	0,58	15,83	17,30	7,38	24,68
34	0,57	15,50	17,25	7,37	24,62
35	0,55	15,21	16,03	7,19	23,22
36	0,55	14,62	16,00	7,19	23,18
37	0,52	14,05	14,81	7,01	21,82
38	0,55	14,62	16,00	7,19	23,18
39	0,52	14,05	14,81	7,01	21,82

Suminis savitasis paviršiaus plotas ΣA skaičiuojamas sumuojant teorinių porų sienelių savitąjį paviršiaus plotą A , mažėjant santykiniam slėgiui, iki tol, kol suminio savitojo paviršiaus ploto ir N_2 sluoksnio storio skirtumo sandauga ($\Sigma A \cdot \Delta t$) tampa didesnė nei išgarinto skystojo adsorbato tūrio pokyčio (ΔV_L) reikšmė [7, 82, 165]. Tai rodo, kad desorbuotos dujos yra ne skysčio nuo sienelės garų kilmės. CS-Cr5 bandinio suminio paviršiaus ploto skaičiavimai pateikti 3.21 lentelėje.

3.21 lentelė. CS-Cr5 bandinio suminio paviršiaus ploto skaičiavimo vienetai, taikant skirtingus porų modelius

Eil. Nr.	Vidutinis Kelvino porų spindulys $r_k, \text{\AA}$	Vidutinis tikrasis porų spindulys (r_p, d_p), $\text{\AA}$	N_2 sluoksnio storio pokytis $\Delta t, \text{\AA}$	Adsorbuoto N_2 tūrio pokytis $\Delta V_{ads}, \text{cm}^3/\text{g}$	Išgarinto skysto adsorbato tūrio pokytis $\Delta V_L \cdot 10^3, \text{cm}^3/\text{g}$	$\Sigma A \cdot \Delta t (\cdot 10^3, \text{cm}^3/\text{g})$	Tikrasis porų tūris $V_p \cdot 10^3, \text{cm}^3/\text{g}$	Porų sienelių paviršiaus plotas $A, \text{m}^2/\text{g}$	Suminis paviršiaus plotas $\Sigma A, \text{m}^2/\text{g}$
Cilindrinis porų modelis									
1	383,32	404,05	0,39	27,42	42,23	0,00	46,92	2,32	0,17

2	281,14	299,60	4,13	10,63	16,37	0,07	18,51	1,24	1,41
3	186,68	202,98	0,19	21,08	32,47	0,03	38,35	3,78	5,19
4	153,25	168,45	2,02	5,06	7,79	1,05	8,15	0,97	6,15
5	122,06	136,21	0,08	9,12	14,04	0,05	17,43	2,56	8,71
6	106,37	119,86	1,25	11,03	16,99	1,09	20,19	3,37	12,08
7	91,08	103,92	0,06	0,45	0,69	0,07	0,81	0,16	12,24
8	81,15	93,49	0,95	7,59	11,70	1,16	13,98	2,99	15,23
9	71,81	83,67	0,00	4,26	6,56	0,00	8,90	2,13	17,36
10	65,39	76,88	0,75	1,84	2,83	1,30	2,10	0,55	17,90
11	58,94	70,04	0,01	4,73	7,28	0,01	10,27	2,93	20,83
12	54,34	65,13	0,60	2,10	3,23	1,26	2,84	0,87	21,71
13	49,75	60,25	0,00	1,89	2,91	0,01	4,25	1,41	23,12
14	46,29	56,53	0,51	2,42	3,72	1,17	3,80	1,34	24,46
15	42,78	52,76	0,01	0,60	0,93	0,03	1,37	0,52	24,98
16	40,03	49,78	0,44	2,63	4,06	1,09	4,59	1,84	26,83
17	37,26	46,79	0,01	0,57	0,88	0,04	1,32	0,56	27,39
18	35,18	44,52	0,35	1,62	2,49	0,97	2,44	1,09	28,48
19	33,16	42,33	0,00	1,01	1,56	0,01	2,53	1,19	29,68
20	31,48	40,48	0,32	1,01	1,56	0,94	1,03	0,51	30,18
21	29,72	38,56	0,02	1,53	2,35	0,06	3,86	2,00	32,19
22	28,24	36,92	0,29	0,28	0,43	0,92			
Plyšių tarp lygiagrečių kristalų plokštumų modelis									
1	383,32	424,78	0,39	27,42	42,23	0,00	46,80	2,20	0,17
2	281,14	318,07	4,13	10,63	16,37	0,07	18,36	1,15	1,32
3	186,68	219,29	0,19	21,08	32,47	0,02	38,08	3,47	4,80
4	153,25	183,66	2,02	5,06	7,79	0,97	7,02	0,76	5,56
5	122,06	150,37	0,08	9,12	14,04	0,04	17,20	2,29	7,85
6	106,37	133,35	1,25	11,03	16,99	0,98	18,84	2,83	10,67
7	91,08	116,75	0,06	0,45	0,69	0,06	0,73	0,13	10,80
8	81,15	105,82	0,95	7,59	11,70	1,03	12,58	2,38	13,18
9	71,81	95,53	0,00	4,26	6,56	0,00	8,72	1,83	15,00
10	65,39	88,36	0,75	1,84	2,83	1,13	0,77	0,17	15,18
11	58,94	81,15	0,01	4,73	7,28	0,01	10,00	2,46	17,64

12	54,34	75,93	0,60	2,10	3,23	1,07	1,54	0,41	18,05
13	49,75	70,74	0,00	1,89	2,91	0,01	4,11	1,16	19,21
14	46,29	66,77	0,51	2,42	3,72	0,97	2,56	0,77	19,98
15	42,78	62,74	0,01	0,60	0,93	0,02	1,29	0,41	20,39
16	40,03	59,54	0,44	2,63	4,06	0,89	3,39	1,14	21,53
17	37,26	56,32	0,01	0,57	0,88	0,03	1,23	0,44	21,96
18	35,18	53,87	0,35	1,62	2,49	0,78	1,43	0,53	22,50
19	33,16	51,49	0,00	1,01	1,56	0,01	2,40	0,93	23,43
20	31,48	49,49	0,32	1,01	1,56	0,74	0,12	0,05	23,47
21	29,72	47,40	0,02	1,53	2,35	0,04	3,61	1,52	25,00
22	28,24	45,61	0,29	0,28	0,43	0,71			

Remiantis gautais duomenimis, matoma, kad CS-Cr5 bandinyje vyrauja cilindrinės formos poros, nes skirtumas tarp išmatuotų S_{BET} ir ΣA reiškinių yra tik 1,32 %, o porų tarp lygiagrečių plokštumų modelis šiam bandiniui aprašyti nėra tinkamas, t. y. $|S_{BET} - \Sigma A| > 20 \%$ (23,67 %) (žr. 3.22 lent.). Suminis cilindrinų porų tūris CS-Cr5 bandinyje $\Sigma V_p = 213,64 \text{ mm}^3/\text{g}$. Modelius pritaikius kitų bandinių porų skaičiavimams, nustatyta, kad juose neįmanoma išskirti vyraujančių porų tipo, t. y. $|S_{BET} - \Sigma A| = 22,90\text{--}92,45 \%$. Tad visi kiti bandiniai yra daugiadispesiai, juos sudaro įvairaus dydžio ir formos poros ir jų neįmanoma apibūdinti vienu porų modeliu. Šie rezultatai patvirtina N_2 adsorbcijos izotermių klasifikacijos rezultatus, kuriais remiantis sudėtinga nustatyti tiek adsorbcijos izotermių, tiek histerezės kilpų tipus.

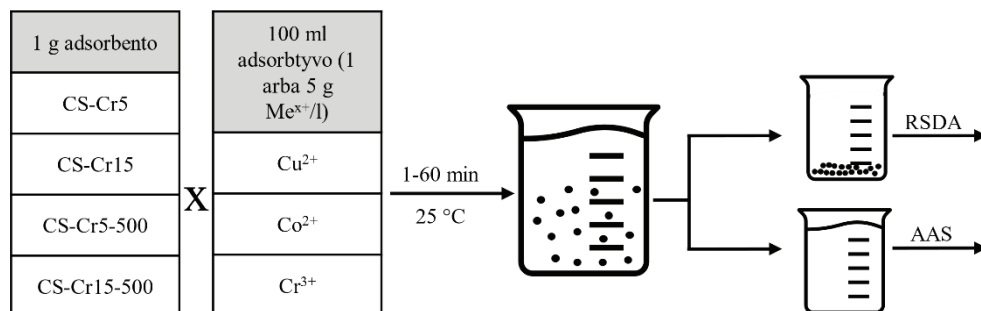
3.22 lentelė. Bandinių savitojo paviršiaus ploto išmatuotų ir apskaičiuotų parametų vertės

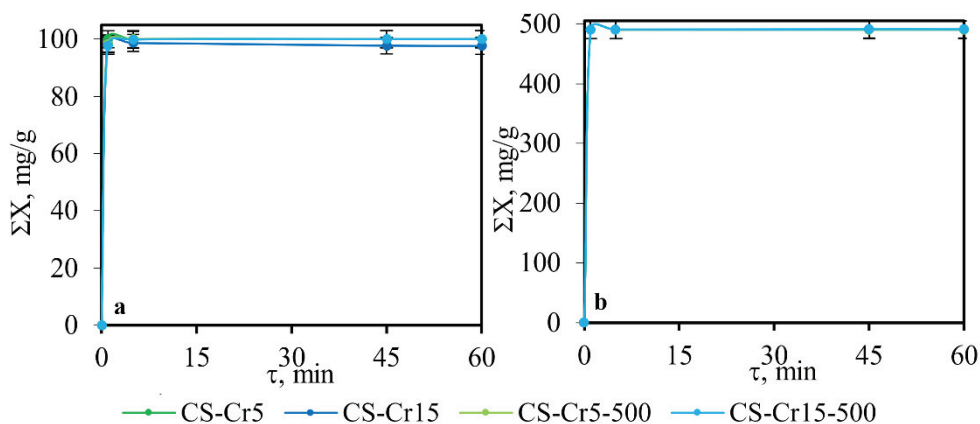
Bandinio žymuo	S_{BET} , m^2/g	Modelio pritaikymas cilindrinėms poroms skaičiuoti			Modelio pritaikymas plyšio tarp lygiagrečių kristalų plokštumų poroms skaičiuoti		
		ΣA , m^2/g	$ S_{BET} - \Sigma A $, m^2/g	$ S_{BET} - \Sigma A $, %	ΣA , m^2/g	$ S_{BET} - \Sigma A $, m^2/g	$ S_{BET} - \Sigma A $, %
CS-Cr0	17,12	13,20	3,29	22,90	3,13	13,99	81,72
CS-Cr5	32,62	32,19	0,43	1,32	7,62	12,16	23,67
CS-Cr15	76,17	23,70	52,47	69,89	5,75	70,42	92,45
CS-Cr0-500	51,27	6,31	44,96	87,69	6,02	45,25	88,26
CS-Cr5-500	31,20	22,69	8,51	27,28	4,15	27,05	86,70
CS-Cr15-500	48,02	33,45	14,57	30,34	25,78	22,24	46,31

Nustatyta, kad Cr^{3+} jonai turi teigiamą įtaką KHS savitojo paviršiaus ploto parametrui. Priklausomai nuo metalo jonų kiekio pradinėje skystoje terpėje, ardama kristalinių KHS struktūra, o tai didina savitąjį paviršiaus plotą. Bandinius termiškai apdorojus $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūros aplinkoje, didėjančiomis S_{BET} vertėmis pasižymi tik CS-Cr0-500 bandinys, nes šioje temperatūros aplinkoje vyksta dehidratacija, atpalaiduojami tarpmolekuliniai ryšiai. CS-Cr5-500 ir CS-Cr15-500 bandiniuose susidaro kristalinis kalcio chromatas, todėl tai turi neigiamą įtaką savitojo paviršiaus ploto vertei. Bandiniai yra daugiadispersiai: sudaryti iš skirtingo dydžio ir formos porų, tačiau CS-Cr5 bandinyje vyrauja cilindrinės formos poros.

3.8. Sintetinių ir sintetinių-termiškai apdorotų kalcio hidrosilikatų, modifikuotų Cr^* jonais, adsorbcinės savybės

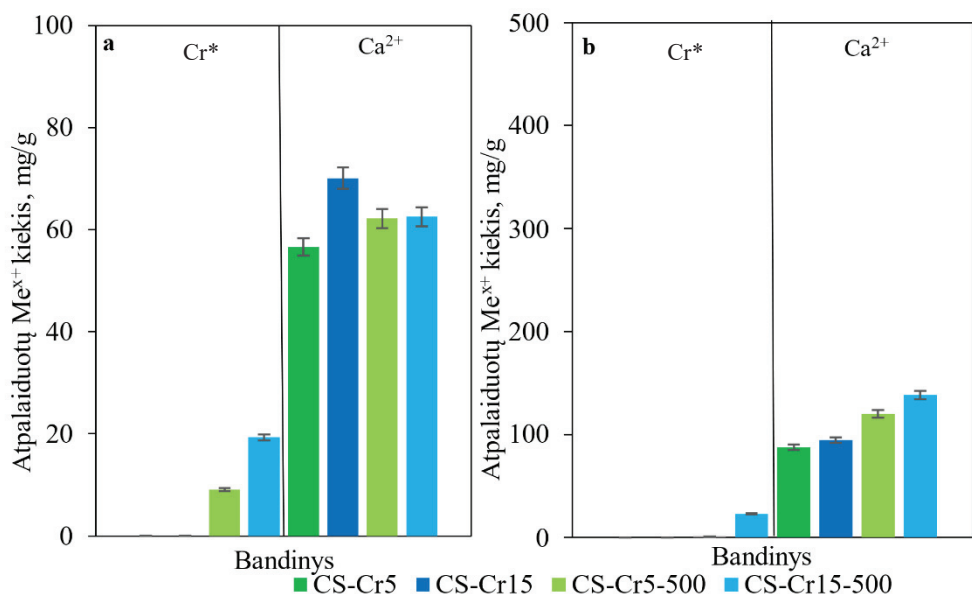
Siekiant įvertinti Cr^{3+} jonų koncentracijos ir terminio apdorojimo įtaką gautų bandinių Cu^{2+} , Co^{2+} ir Cr^{3+} jonų adsorbcinėms savybėms, tolesniuose tyrimuose naudoti sintetiniai (CS-Cr5, CS-Cr15) ir papildomai termiškai apdoroti (CS-Cr5-500, CS-Cr15-500) bandiniai (žr. 3.24 pav.).





3.25 pav. Cu^{2+} jonų adsorbcijos integralinės kinetinės kreivės, kai pradinė skystosios terpės koncentracija, g Cu^{2+} /l: a) 1; b) 5

Po 60 min adsorbcijos proceso, matuojant chromo ir kalcio elementų kiekį skystojoje terpėje, pastebėta, kad sintetiniai adsorbentai proceso metu neatpalaiduoja Cr^* į skystąją terpę (žr. 3.26 pav.). Visgi į skystąją terpę paleidžiama 56–70 ir 88–95 mg/g Ca^{2+} jonų (atitinkamai 1 ir 5 g Cu^{2+} /l koncentracijos skystosiose terpėse). Terminiškai apdoroti adsorbentai (CS-Cr5-500, CS-Cr15-500) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ tirpale yra nepatvarūs, nes paleidžia ne tik Ca^{2+} , bet ir sintezės metu įterptus Cr^* jonus, t. y. po adsorbcijos išsiskiriantis Cr^* jonų kiekis – 9–19 mg/g_{CS-Cr5-500} ir 1–23 mg/g_{CS-Cr15-500}. Tai gali būti paaiškina ir tuo, kad terminio apdorojimo metu susidaro kalcio chromatas, kuris yra tirpus vandenyje, todėl CrO_4^- esantis anijonas vandeninėje terpėje tampa laisvas ir nudažo tirpalą jonui būdinga ryškiai geltona spalva. $\text{Cr}(\text{VI})$ junginiai pasižymi toksiniu ir kancerogeniniu poveikiu gyvajai gamtai, todėl tokius adsorbentus naudoti draudžiama.



3.26 pav. Cu^{2+} jonų adsorbcijos (1 h, 25 °C) metu atpalaiduotų Cr^* ir Ca^{2+} jonų kiekis, mg/g, kai pradinė skystosios terpės koncentracija, g Cu^{2+} /l: a) 1; b) 5

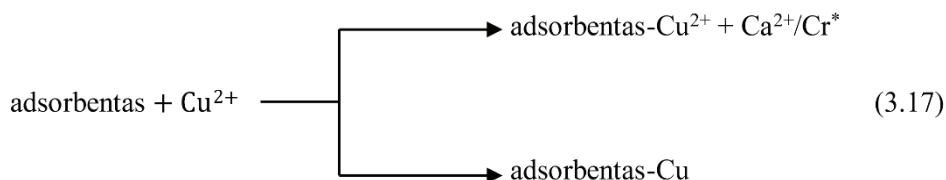
Ištirta, kad Cu^{2+} jonai adsorbcijos metu yra stabiliai imobilizuojami į adsorbentų struktūrą, nes desorbcijos tyrimai (išdžiovinta medžiaga 25 °C temperatūros aplinkoje laikyta distiliuotame vandenyje 1 h ir atlikta AAS analizė) parodė, kad vario jonai atgal į skystąją terpę nėra atpalaiduojami. Vadinas, vyksta ne fizikinė (sąveikauja tarpmolekuliniai ryšiai, yra grįžtama), tačiau cheminė adsorbcija.

3.23 lentelė. Mainų ir jungimosi reakcijose dalyvaujančių Cu^{2+} jonų kiekis

Bandinio žymuo	Adsorbuoto Cu ²⁺ kiekis, mol	Reakcijoje dalyvaujančių Cu ²⁺ jonų kiekis, mol	
		Mainų reakcija	Jungimosi reakcija
Kai adsorbuojama iš 1 g Cu ²⁺ /l skystosios terpės			
CS-Cr5	0,00157	0,00142	0,00016
CS-Cr15	0,00154	0,00154	–
CS-Cr5-500	0,00157	0,00157	–
CS-Cr15-500	0,00157	0,00157	–
Kai adsorbuojama iš 5 g Cu ²⁺ /l skystosios terpės			
CS-Cr5	0,00773	0,00219	0,00554
CS-Cr15	0,00772	0,00237	0,00535
CS-Cr5-500	0,00772	0,00302	0,00470
CS-Cr15-500	0,00774	0,00390	0,00384

Chemosorbcijos metu iš skystosios terpės adsorbuojami Cu^{2+} jonai, vykstant jonų mainų ir / ar jungimosi cheminėms reakcijoms, kurias lydi Ca^{2+} bei nedidelio kiekio Cr^* jonų difuzija į skystąją terpę (žr. 3.26 pav. ir 3.23 lent.).

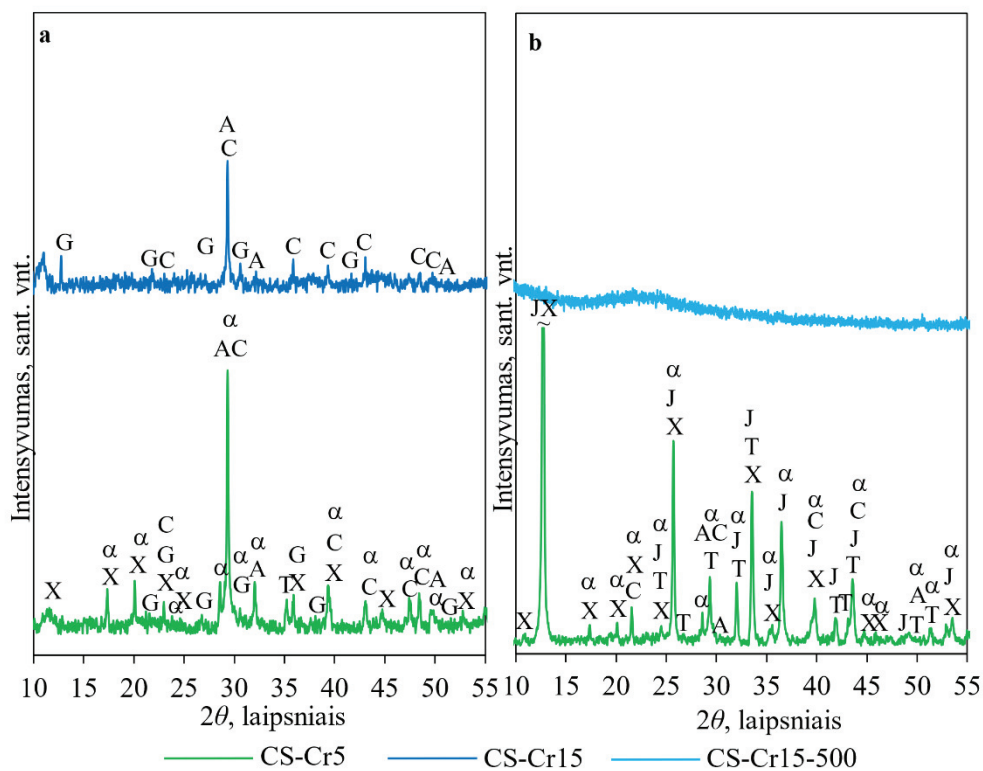
Apskaičiuota, kad, adsorbuojant iš mažos koncentracijos Cu^{2+} jonų skystosios terpės, 90–100 % vario jonų sistemoje keičia Ca^{2+} (Cr^*) jonus (žr. 3.23 lent.). Tikėtina, kad išstumdamas Ca^{2+} / Cr^* jonus iš adsorbentų struktūros, Cu^{2+} jonai dėl artimo joninio spindulio vertės (0,077 nm) elgiasi panašiai kaip ir Cr^{3+} jonai CS-Cr sintezės metu: keičia metalų jonus junginių tarpsluoksnyje. Didesnės koncentracijos skystojoje terpėje vyrauja priešinga tendencija: mainų reakcijose dalyvauja 30–50 %, o jungimosi – 50–70 % vario jonų:



Cheminės sąveikos pobūdį lemia Cu^{2+} jonų koncentracija pradinėje skystojoje terpėje bei KHS su įsiterpusiais Cr^* jonais bandinių cheminė prigimtis. Nustatyta, kad adsorbcijos efektyvumas priklauso ne tik nuo adsorbento ir adsorbato paviršiaus savybių, bet ir nuo funkcinų grupių skaičiaus ir jų prigimties [221, 222].

Adsorbcijai naudojant 1 g Cu^{2+} /l koncentracijos skystąją terpę pastebėta, kad anksčiau išanalizuotų bandinių fazinė sudėtis kinta nežymiai, tačiau identifikuojamas vario silikatas – plancheitas ($\text{Cu}_8\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; PDF 11-264; $d = 1,000$; 0,690; 0,485 nm) (žr. 3.27 pav., a). Matoma, kad jonų mainų reakcijos metu Cu^{2+} jonai keičia dalį Ca^{2+} jonų žemo molinio santykio KHS. Šis mineralas (molinis CuO/SiO_2 santykis ~0,75) įprastai susidaro keleto cheminių reakcijų metu hidroterminėje aplinkoje, kai vario jonai sąveikauja su jau susidariusiais silikatais [223]. Jungimosi (naujų junginių susidarymas ar Cu^{2+} jonų įsiterpimas KHS tarpsluoksnyje) reakcijos nėra tikėtinos ir tokie junginiai neidentifikuoti, analizuojant jų fazinę sudėtį (žr. 3.23 lent. ir 3.27 pav., a).

Didesnės koncentracijos (5 g Cu^{2+} /l) skystojoje terpėje vyksta ryškesni pokyčiai (žr. 3.27 pav., b). Kai sistemoje desorbuoja mažiausias Ca^{2+} kiekis (CS-Cr5, 0,00219 mol), dėl jonų mainų mažėja KHS molinis C/S santykis, t. y. anksčiau identifikuoti KHS persikristalizuoja į tobermoritą ($\text{Ca}_{2,2}\text{Si}_3\text{O}_{7,5}\text{OH} \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$; PDF 11-271; $d = 0,303$; 0,300; 0,279 nm). Dėl didelės Cu^{2+} jonų koncentracijos skystojoje terpėje vyksta ir naujų junginių susidarymo reakcijos, nes stebimi didelio intensyvumo difrakciniai maksimumai, būdingi rouaitui ($\text{Cu}_2(\text{NO}_3)(\text{OH})_3$; PDF 4-11-9699; $d = 0,961$; 0,345; 0,246 nm). Rouaitas susidaro kambario temperatūros aplinkoje, kai tirpalo pH < 5 (būtent maža pH vertė trukdo susidaryti CuO) ir yra termiškai stabilus iki 202 °C temperatūros. Aukštesnėje temperatūros aplinkoje (iki 302 °C) junginys visiškai skyla į CuO [224].



3.27 pav. Adsorbentų RSDA kreivės po Cu^{2+} jonų adsorbcijos (1 h, 25 °C), kai pradinė skystosios terpės koncentracija, g Cu^{2+} /l: a) 1; b) 5; A – C-S-H(I) ir / arba C-S-H(II); α – C_2SH ; C – kalcitas; J – rouaitas; G – plancheitas; T – tobermoritas; X – ksonotlitas

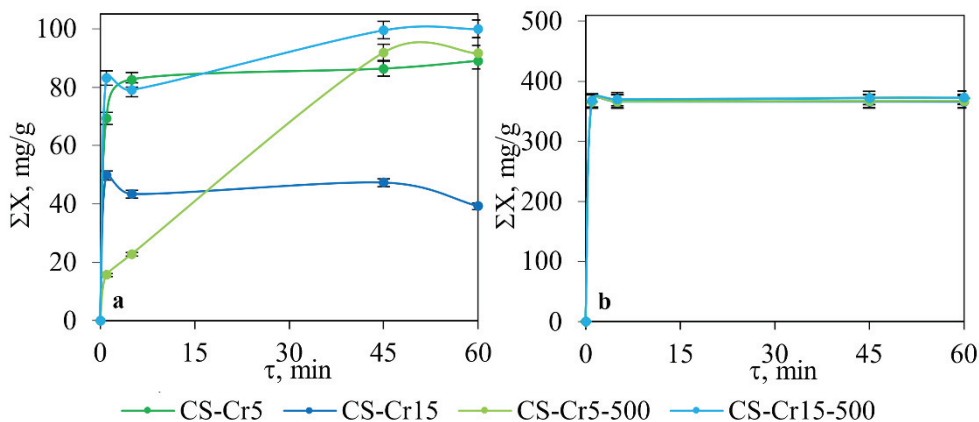
Mažiausiai stabilus buvo CS-Cr15-500 bandinys: mažėjant terpės pH vertei, suardoma KHS ir kalcio chromato kristalų gardelė, t. y. difunduoja ne tik kalcio, bet ir ~5,6 % chromo jonų (žr. 3.26 pav., b ir 3.27 pav., b). Visgi adsorbcijos efektyvumas Cu^{2+} jonams siekė 98,27 %.

Taigi sintetiniai kalcio hidrosilikatai su įsiterpusiais Cr^{3+} jonais pasižymi didele adsorbcijos talpa Cu^{2+} jonams: per pirmąsias 5 min adsorbuojama daugiau nei 97 % Cu^{2+} jonų, esančių skystojoje terpėje. Visomis eksperimentinėmis sąlygomis, priklausomai nuo adsorbtivo koncentracijos, adsorbentų fazinė sudėtis kinta nežymiai, nors formuojasi patvarūs vario junginiai. Pažymėtina, kad termiškai apdoroti adsorbentai (CS-Cr5-500, CS-Cr15-500) yra mažiau stabilūs, nes adsorbcijos metu 6–23 % Cr^{3+} jonų atpalaiduojama į skystąją terpę.

3.8.2. Sintetinių CS-Cr5 ir CS-Cr15 ir sintetinių-termiškai apdorotų CS-Cr5-500 ir CS-Cr15-500 bandinių adsorbcinės savybės Co^{2+} jonų skystojoje terpėje

Nustatyta, kad vykdant Co^{2+} jonų adsorbciją priešingai nei Cu^{2+} jonų atveju, kobalto jonų adsorbcijos efektyvumas 1 g Co^{2+} /l koncentracijos tirpaluose priklausė

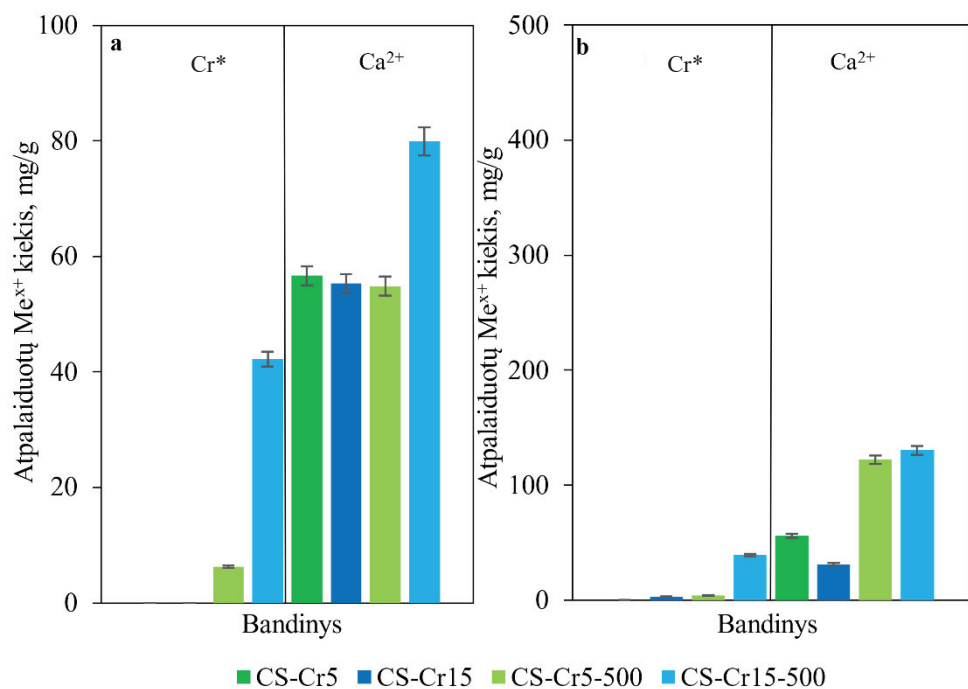
nuo adsorbentų prigimtės ir kito nuo 39,19 (CS-Cr15) iki 100 % (CS-Cr15-500) (žr. 3.28 pav., a). Ištirta, kad minėtomis sąlygomis adsorbcijos pusiausvyra pasiekama daug lėčiau. Adsorbcijai naudojant 5 g Co^{2+} /l koncentracijos skystąją terpę, nepriklausomai nuo naudojamo adsorbento, adsorbcijos efektyvumas buvo panašus ir siekė ~74 % (~370 mg Co^{2+} /g) (reakcijų pusiausvyra nusistovėjo po ~5 min) (žr. 3.28 pav., b).



3.28 pav. Co^{2+} jonų adsorbcijos (25 °C) integralinės kinetinės kreivės, kai pradinė skystosios terpės koncentracija, g Co^{2+} /l: a) 1; b) 5

CS-Cr15 bandinys Co^{2+} jonų skystoje terpėje (1 g Co^{2+} /l) po 60 min adsorbcijos pasižymi ne tik mažiausiu Co^{2+} adsorbcijos efektyvumu, bet ir atpalaiduoja mažiausiai Cr^{3+} ir Ca^{2+} jonų (atitinkamai 0 ir 55 mg Me^{x+} /g_{CS-Cr15}). Priešingai, CS-Cr15-500 pasižymi geriausia adsorbcine talpa (100 mg Co^{2+} /g_{CS-Cr15}), tačiau yra pats nestabiliausias ir netenka daugiausia minėtų jonų: 42 (Cr^{3+}) ir 80 (Ca^{2+}) mg Me^{x+} /g_{CS-Cr15-500} (žr. 3.28 pav., a ir 3.29 pav., a).

Naudojant didesnės koncentracijos (5 g Co^{2+} /l) adsorbtivą matoma, kad mažiausiai stabilus taip pat yra CS-Cr15-500 bandinys (iš adsorbento struktūros atpalaiduojama 39 mg Cr^{3+} /g ir 130 mg Ca^{2+} /g) (žr. 3.29 pav., b). Ir nors šiame tirpale visomis eksperimentinėmis sąlygomis adsorbcijos efektyvumas buvo panašus, tinkamiausias adsorbentas Co^{2+} jonams imobilizuoti galėtų būti CS-Cr5 bandinys, nes jis išlieka stabilus, t. y. Cr^{3+} jonai skystoje terpėje neidentifikuoti (CS-Cr15 atpalaiduoja 3 mg, CS-Cr5-500 – 4 mg Cr^{3+} /g) (žr. 3.29 pav., b). Desorbcijos tyrimų duomenys patvirtino, kad nors Ca^{2+} (Cr^{3+}) jonai po adsorbcijos atpalaiduojami į skystąją terpę, adsorbuoti Co^{2+} jonai netenka judrio, t. y. negrįžta į skystąją terpę.



3.29 pav. Co²⁺ jonų adsorbcijos (1 h, 25 °C) metu atpalaiduotų Cr* ir Ca²⁺ jonų kiekis, mg/g, kai pradinė skystosios terpės koncentracija, g Co²⁺/l: a) 1; b) 5

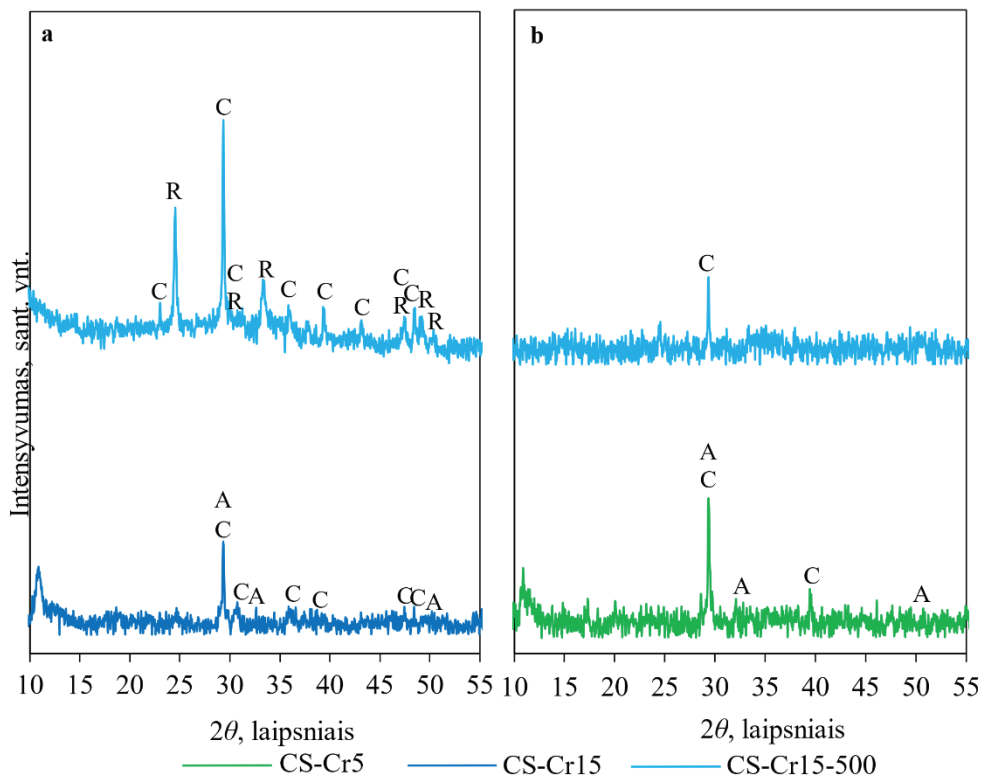
Adsorbcijos metu mažos koncentracijos skystojoje terpėje daugiau nei 93 % Co²⁺ dalyvavo mainų reakcijose su Ca²⁺ ir / arba Cr* jonais (žr. 3.24 lent.).

3.24 lentelė. Mainų ir jungimosi reakcijose dalyvaujančių Co²⁺ jonų kiekis

Bandinio žymuo	Adsorbuoto Co ²⁺ kiekis, mol	Reakcijoje dalyvaujančių Co ²⁺ jonų kiekis, mol	
		Mainų reakcija	Jungimosi reakcija
Kai adsorbuojama iš 1 g Co ²⁺ /l skystosios terpės			
CS-Cr5	0,00151	0,00142	0,00009
CS-Cr15	0,00066	0,00066	–
CS-Cr5-500	0,00155	0,00149	0,00006
CS-Cr15-500	0,00169	0,00169	–
Kai adsorbuojama iš 5 g Co ²⁺ /l skystosios terpės			
CS-Cr5	0,00631	0,00140	0,00491
CS-Cr15	0,00620	0,00084	0,00536
CS-Cr5-500	0,00623	0,00039	0,00584
CS-Cr15-500	0,00632	0,00401	0,00231

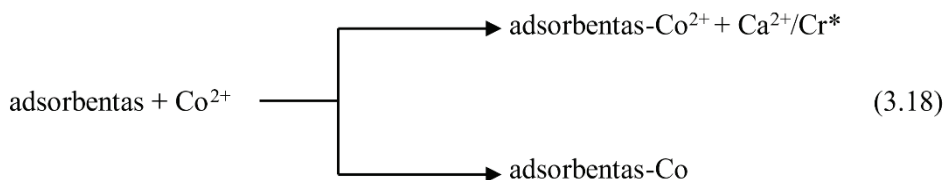
Taip pat pastebėta, kad suardoma CS-Cr15 ir CS-Cr15-500 bandinių struktūra, nes paleidžiama daugiau jonų, nei adsorbuojama iš skystosios terpės. Esant didesnei Co^{2+} jonų koncentracijai pradinėje skystoje terpėje, CS-Cr5, CS-Cr15 ir CS-Cr5-500 bandiniai labiau linkę dalyvauti jungimosi (atitinkamai 77,84, 86,45 ir 93,81 % jonų), o CS-Cr15-500 – mainų reakcijose (63,47 %).

Po adsorbcijos (1 g Co^{2+} /l) ištyrus CS-Cr15 bandinio fazinę sudėtį pastebėta, RSDA rezultatai panašūs kaip ir prieš adsorbciją – vyrauja amorfinės ar pusiau kristalinės struktūros KHS ir kalцитas (žr. 3.30 pav., a). Geriausiai adsorbavusiame CS-Cr15-500 bandinyje difrakciniai maksimumai, būdingi kristaliniams junginiams, mažėja, tačiau fazinė sudėtis išlieka panaši kaip ir po terminio apdorojimo – sistemoje vyrauja kalцитas ir kalcio chromatas. Tikėtina, kad jonų mainų reakcijų metu Co^{2+} keičia Ca^{2+} ir Cr^* jonus pusiau kristalinės struktūros junginių tarpsluoksnyje.



3.30 pav. Adsorbentų RSDA kreivės po Co^{2+} jonų adsorbcijos (1 h, 25 °C), kai pradinė skystosios terpės koncentracija, g Co^{2+} /l: a) 1; b) 5; A – C-S-H(I) ir / arba C-S-H(II); C – kalцитas; R – kalcio chromatas

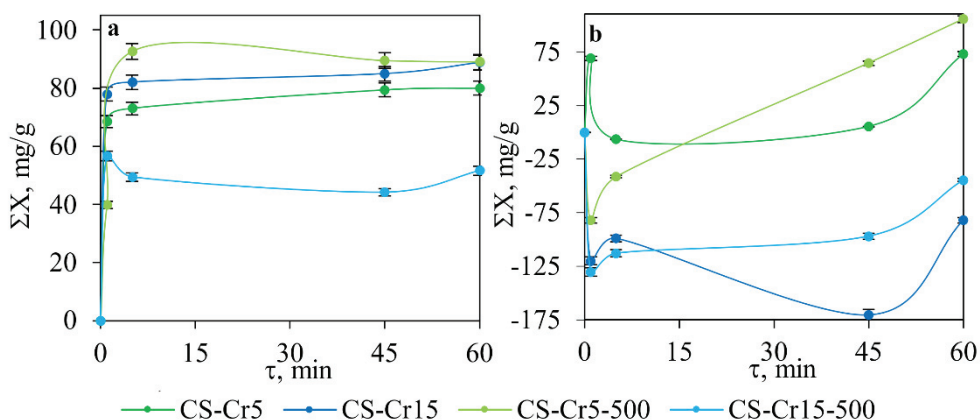
Adsorbcijai naudojant 5 g Co^{2+} /l koncentracijos skystąją terpe, RSDA rentgenogramos duomenys parodė, kad visomis eksperimentinėmis sąlygomis sistemose adsorbentų kristalų gardelė suardoma, dominuoja amorfinės struktūros junginiai (žr. 3.30 pav., b). Visgi, Co^{2+} jonai nėra paleidžiami į skystąją terpe, o 3.24 lentelėje matoma, kad vyksta ne tik jonų mainų, bet ir jungimosi reakcijos:



Apibendrinant galima teigti, kad įvertinus adsorbcinę talpą ir adsorbentų patvarumą, geriausiai Co^{2+} jonus iš skystosios terpės adsorbuoja CS-Cr5 (atitinkamai 89 ir 372 mg $\text{Co}^{2+}/\text{g}_{\text{CS-Cr5}}$) bandinys. CS-Cr15 bandinys pasižymi panašia adsorbcine geba ir patvarumu, didelės koncentracijos Co^{2+} skystojoje terpėje, tačiau mažos koncentracijos adsorbtivyje adsorbcijos efektyvumas daug mažesnis (39 mg $\text{Co}^{2+}/\text{g}_{\text{CS-Cr15}}$), lyginant su CS-Cr5 bandiniu. Termiškai apdoroti adsorbentai (CS-Cr5-500, CS-Cr15-500) vėlgi nėra tinkami Co^{2+} jonų adsorbcijai iš skystosios terpės. Nors CS-Cr15-500 pasižymi didžiausia adsorbcine talpa (100 ir 373 mg $\text{Co}^{2+}/\text{g}_{\text{CS-Cr15-500}}$), Co^{2+} jonai sistemoje keičia Cr^* jonus, kurie atpalaiduojami į skystąją terpę.

3.8.3. Sintetinių CS-Cr5 ir CS-Cr15 ir sintetinių-termiškai apdorotų CS-Cr5-500 ir CS-Cr15-500 bandinių adsorbcinės savybės Cr^{3+} jonų skystojoje terpėje

Naudojant susintetintus / sintetinius-termiškai apdorotus bandinius Cr^{3+} jonų adsorbcijai iš skystosios terpės, nustatyta, kad ne visi adsorbentai tinkami šiems jonams imobilizuoti į sintezės produktų struktūrą. Geriausiai Cr^{3+} jonus iš 1 g Cr^{3+}/l skystosios terpės adsorbuoja CS-Cr5-500 ir CS-Cr15 (~89 mg Cr^{3+}/g) bandiniai (žr. 3.31 pav., a).

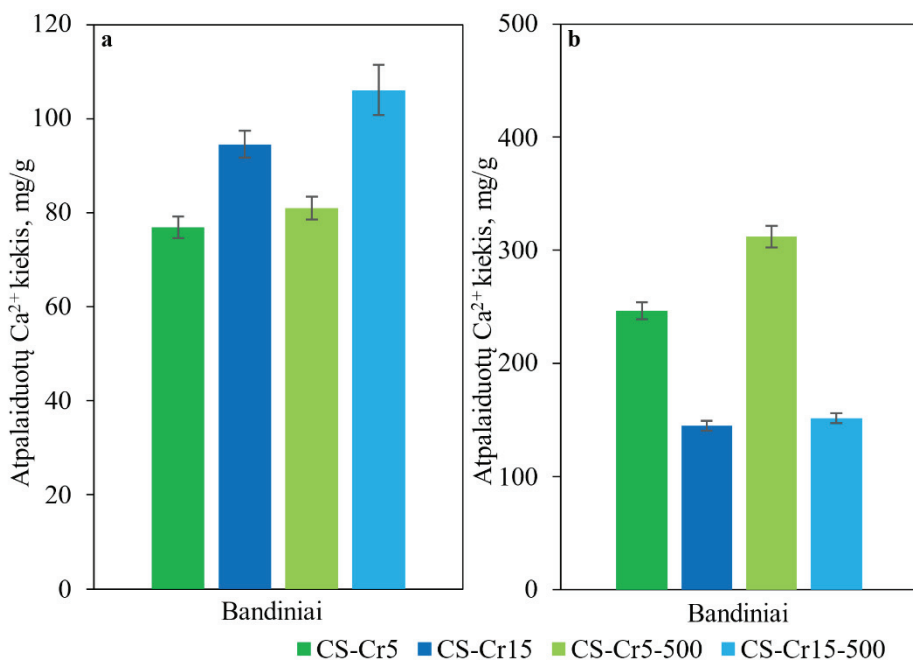


3.31 pav. Cr^{3+} jonų adsorbcijos (25 °C) integralinės kinetinės kreivės, kai pradinė skystosios terpės koncentracija, g Cr^{3+}/l : a) 1; b) 5

CS-Cr15-500 bandinys ne tik pasižymi prasčiausia adsorbcine talpa (52 mg $\text{Cr}^{3+}/\text{g}_{\text{CS-Cr15-500}}$), bet ir yra pats nepatvariausias, nes adsorbcijos metu paleidžiama dvigubai daugiau Ca^{2+} (106 mg $\text{Ca}^{2+}/\text{mg}_{\text{CS-Cr15-500}}$), nei adsorbuojama Cr^{3+} jonų

(žr. 3.32 pav., a). Pažymėtina, kad tirtomis eksperimentinėmis sąlygomis reakcijos pusiausviroji koncentracija per 60 min nenusistovi.

Reakcijai naudojant 5 g Cr^{3+} /l koncentracijos adsorbtyvą, pastebėta, kad aktyviai vyksta ne tik adsorbicija, bet ir Cr^* jonų desorbicija (žr. 3.31 pav., b). Skystojoje terpėje, kai naudotas CS-Cr5 adsorbentas, po 45 min stebima didžiausias Cr^{3+} jonų kiekis – 671 mg Cr^{3+} /g, kuris, ilginant adsorbicijos trukmę, mažėja, bet vis vien nepasiekia pradinės adsorbtyvo koncentracijos. Geriausia adsorbicine talpa (106 mg Cr^{3+} /g_{CS-Cr5-500}), o kartu ir didžiausiu Ca^{2+} jonų judriu skystojoje terpėje (312 mg Ca^{2+} /g_{CS-Cr5-500}) pasižymi CS-Cr5-500 bandinys (žr. 3.32 pav., b).



3.32 pav. Cr^{3+} jonų adsorbicijos (1 h, 25 °C) metu atpalaiduotų Ca^{2+} jonų kiekis, mg/g, kai pradinė skystosios terpės koncentracija, g Cr^{3+} /l: a) 1; b) 5

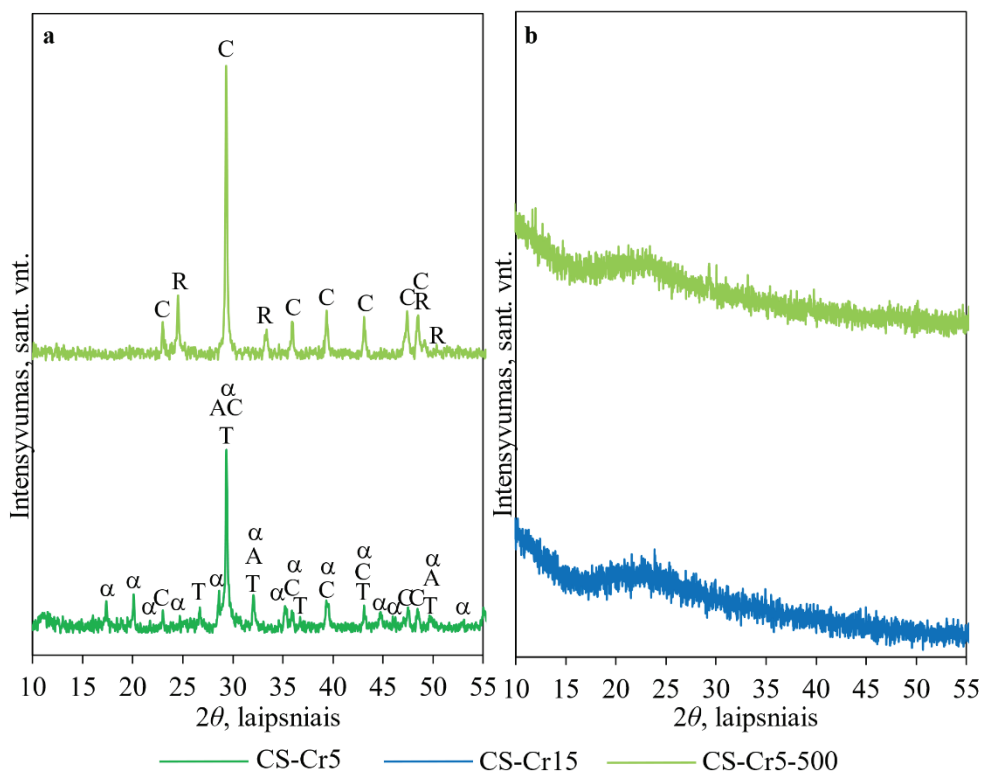
Po 60 min identifikuotas adsorbato (Cr^{3+} jonų) kiekis mažesnis nei iš adsorbentų į skystąją terpę išsiskyrusių Ca^{2+} jonų kiekis, todėl sudėtinga nustatyti, kokiose tiksliai reakcijose dalyvauja Ca^{2+} ir Cr^* jonai (žr. 3.25 lent.).

3.25 lentelė. Mainų ir jungimosi reakcijose dalyvaujančių Cr^{3+} jonų kiekis

Bandinio žymuo	Adsorbuoto Cr ³⁺ kiekis, mol	Reakcijoje dalyvaujančių Cr ³⁺ jonų kiekis, mol	
		Mainų reakcija	Jungimosi reakcija
Kai adsorbuojama iš 1 g Cr ³⁺ /l skystosios terpės			
CS-Cr5	0,00154	0,00154	—
CS-Cr15	0,00171	0,00171	—
CS-Cr5-500	0,00171	0,00171	—
CS-Cr15-500	0,00099	0,00099	—
Kai adsorbuojama iš 5 g Cr ³⁺ /l skystosios terpės			
CS-Cr5	—	—	—
CS-Cr15	0,00140	0,00140	—
CS-Cr5-500	0,00203	0,00203	—
CS-Cr15-500	—	—	—

RSDA rezultatai parodė, kad proceso ($\text{CS-Cr5} + 1 \text{ g Cr}^{3+}/\text{l}$) metu mažėja KHS C/S molinis santykis, nes susidaro tobermoritas, kuris formuojasi skylant $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ ir ksonotlitui (žr. 3.33 pav., a). Tai gali būti patvirtinta AAS analizės duomenimis, kurie parodė, kad Ca^{2+} jonai išsiskyrė iš adsorbento (kiekis skystojoje terpėje po adsorbcijos – 0,00192 mol) (žr. 3.25 lent.). Kitų bandinių ryškūs fazinės sudėties pokyčiai neidentifikuoti, tačiau nustatyta, kad kietojoje fazėje mažėjant Ca^{2+} jonų, taip pat kinta kristalinių junginių smailių aukštis, t. y. mažėja jiems būdingų difrakcinių maksimumų intensyvumas. Akivaizdu, kad CS-Cr5-500 bandinyje, pasižyminčiame geriausia adsorbcine talpa, kaip ir prieš adsorbciją, dominuoja kalcitas ir kalcio chromatas, pusiau kristalinės struktūros KHS.

Adsorbcijai naudojant 5 g Cr^{3+} g/l tirpalą pastebėta, kad dėl stipriai sumažėjusios terpės pH vertės (adsorbcijos pH prieš adsorbciją ~2) ardoma tiek sintetinių, tiek sintetinių-termiškai apdorotų bandinių kristalinė struktūra: iš adsorbentų struktūros atpalaiduojamas didelis kiekis Ca^{2+} jonų (145–312 mg Ca^{2+}/g), vyksta chromo junginių struktūros suardymas (dalis jonų desorbuoja į skystąją terpę), visomis eksperimentinėmis sąlygomis sistemose dominuoja amorfinės struktūros junginiai (žr. 3.33 pav., b). Tikėtina, kad stipriai rūgštinėje terpėje, CrO_4^- jonai virto $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ jonais, kurių druskos taip pat tirpios skystojoje terpėje, todėl difrakcinės smailės, būdingos chromo junginiams, RSDA grafikuose neidentifikuojamos.



3.33 pav. Adsorbentų RSDA kreivės po Cr^{3+} jonų adsorbcijos (1 h, 25 °C), kai pradinė skystosios terpės koncentracija, g Cr^{3+} /l: a) 1; b) 5; A – C-S-H(I) ir / arba C-S-H(II); α – $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$; C – kalcitas; R – kalcio chromatas; T – tobermoritas

Ištirta, kad ne visi KHS su įsiterpusiais Cr^{3+} jonais yra tinkami Cr^{3+} jonų adsorbcijai. Tirtomis eksperimentinėmis sąlygomis geriausiai Cr^{3+} jonus adsorbavo CS-Cr5-500 bandinys, kurio adsorbcijos efektyvumas siekė 88,97 ir 21,10 % (atitinkamai Cr^{3+} jonų kiekis pradinėje skystoje terpėje – 1 ir 5 g/l). Prasčiausia adsorbcinė talpa (desorbcija), 5 g Cr^{3+} /l tirpale pasižymėjo CS-Cr5 ir CS-Cr15-500 bandiniai (atitinkamai 82 ir 45 mg/g desorbavusių Cr^{3+} jonų). Visgi sintetiniai ar sintetiniai-termiškai apdoroti adsorbentai nėra tinkami Cr^{3+} jonų adsorbcijai iš didelės koncentracijos tirpalų, nes suardoma tiek chromo junginių, tiek KHS struktūra – adsorbcijos metu į skystąją terpę pasišalina didelis kiekis Ca^{2+} ir Cr^* jonų.

Remiantis adsorbcijos kinetikos bei RSDA ir AAS rezultatais galima teigti, kad adsorbcijos procesas priklauso nuo sąveikos tarp adsorbento ir Me^{x+} (Cu^{2+} , Co^{2+} arba Cr^{3+}) jonų, adsorbcijos trukmės ir adsorbato koncentracijos. Sintetiniai ar sintetiniai-termiškai apdoroti KHS su įsiterpusiais Cr^* jonais geriausiai adsorbuoja vario, o prasčiausiai – chromo jonus (žr. 3.26 lent.).

Rezultatus lyginant su kitų autorių paskelbtais duomenimis (žr. 3.27 lent.), matoma, kad hidroterminės sintezės metu gauti KHS su įsiterpusiais Cr^* jonais puikiai adsorbuoja Cu^{2+} ir Co^{2+} jonus žemesnėje temperatūroje ir esant trumpesnei adsorbcijos trukmei. Adsorbcinė talpa Cr^{3+} jonams yra 1,7–2,5 karto mažesnė.

3.26 lentelė. Adsorbcinė talpa Me^{x+} jonams

Bandinio žymuo	Adsorbato (Me^{x+}) kiekis skystojoje terpėje, g/l						Adsorbato (Me^{x+}) kiekis skystojoje terpėje, g/l					
	Cu^{2+}		Co^{2+}		Cr^{3+}		Cu^{2+}		Co^{2+}		Cr^{3+}	
	1	5	1	5	1	5	1	5	1	5	1	5
	Adsorbcinė talpa, %						Adsorbcinė talpa, mg Me^{x+} /gKHS					
CS-Cr5	100	98,1	89,0	74,4	79,9	0	100	491	89	372	80	0
CS-Cr15	98,6	98,0	39,2	73,1	88,8	14,6	99	490	39	366	89	73
CS-Cr5-500	100	98,1	91,6	73,5	89,0	21,1	100	490	92	367	89	106
CS-Cr15-500	100	98,3	100	74,6	51,6	0	100	491	100	373	52	0

3.27 lentelė. Įvairių kalcio hidrosilikatų adsorbcinė talpa Me^{x+} jonams skirtingomis eksperimentinėmis sąlygomis

Metalas	Adsorbento kiekis skystojoje terpėje, g/l	Adsorbcijos trukmė, min	Metalo koncentracija, mg/l	Temperatūra, °C	Maksimali adsorbcinė talpa, mg/g	Šaltinis
Cu	0,45–1,75	360	60–300	20–50	356	[225]
	0,4	5–240	63,6	15–35	90	[226]
	0,4	0–1200	100	25	244	[160]
	0,5	0–120	100–1000	25	532	[227]
	0,1	0,5–30	250–1000	25	100	[228]
	0,1	1–60	1000–5000	25	491	š. d. ⁴
Co	0,45–1,75	360	60–300	25–50	272,8	[225]
	0,2–20	5–210	25–500	25–55	154,8	[145]
	0,1	0,5–30	250–1000	25	100	[229]
	0,1	1–60	1000–5000	25	373	š. d.
Cr	0,45–1,75	360	30–300	25–50	207,9	[225]
	0,6	0–90	10–300	15–45	256	[230]
	0,75–5	5–300	25–500	25	188,2	[231]
	0,1	1–60	1000–5000	25	106	š. d.

⁴ š. d. – šiame darbe naudotų adsorbentų adsorbcinė talpa ir eksperimentinės sąlygos

Įvertinus ir hidroterminės sintezės metu įterptų Cr^{3+} jonų kiekį, adsorbcinė talpa sunkiesiems metalų jonams 1 g KHS dar labiau išauga ir vario bei kobalto jonų atžvilgiu gerokai viršija literatūroje pateiktų rezultatų vertes (žr. 3.28 lent.).

3.28 lentelė. Bendras sintezės ir adsorbcijos metu pašalintas Me^{x+} kiekis

Bandinio žymuo	Adsorbato (Me^{x+}) kiekis skystojoje terpėje, g/l					
	Cu^{2+}		Co^{2+}		Cr^{3+}	
	1	5	1	5	1	5
	Bendras adsorbuotas jonų kiekis, $\text{mg Cr}^{3+} + \text{Me}^{x+} / \text{g}_{\text{KHS}}$					
CS-Cr5	150	541	139	422	130	–
CS-Cr15	249	640	189	513	194	223
CS-Cr5-500	141	539	135	413	94	156
CS-Cr15-500	231	618	208	484	176	106

Visgi adsorbentus svarbu įvertinti ne tik pagal adsorbcinę talpą, bet ir pagal jų patvarumą (kadangi Ca^{2+} jonai nėra kenksmingi aplinkai, svarbiausia atkreipti dėmesį į Cr^* jonų stabilumą sintetiniuose junginiuose). Šiam tikslui buvo pasirinkta pritaikyti formulę, kuri parodo KHS su įsiterpusiais Cr^* jonais bandinių adsorbcijos efektyvumo koeficientą:

$$E = \frac{m_{ads}}{m_{ads} + m_{Cr}}; \quad (3.20)$$

čia m_{ads} – adsorbuotų Me^{x+} jonų masė, mg;
 m_{Cr} – išsiskyrusių Cr^* jonų masė, mg.

Adsorbcijos efektyvumo koeficientas parodė, kad Cu^{2+} ir Co^{2+} jonų adsorbcijai termiškai neapdoroti adsorbentai (CS-Cr5, CS-Cr15) yra patvaresni (nivyksta Cr^* jonų difuzija į skystąją terpę). Pažymėtina, kad Cr^{3+} jonų adsorbcijai reikėtų naudoti tik mažos koncentracijos skystąją Cr^{3+} jonų terpę (1 g Cr^{3+}/l) (žr. 3.29 lent.).

3.29 lentelė. Adsorbcijos metu desorbuotų Cr^{3+} kiekis ir adsorbcijos efektyvumo koeficientas

Bandinio žymuo	Adsorbato (Me^{x+}) kiekis skystojoje terpėje, g/l						Adsorbato (Me^{x+}) kiekis skystojoje terpėje, g/l					
	Cu^{2+}		Co^{2+}		Cr^{3+}		Cu^{2+}		Co^{2+}		Cr^{3+}	
	1	5	1	5	1	5	1	5	1	5	1	5
	Adsorbcijos metu atpalaiduotas Cr^* kiekis, $\text{mg Me}^{x+} / \text{g}_{\text{KHS}}$						Adsorbcijos efektyvumo koeficientas					
CS-Cr5	0	0	0	0	0	82,0	1	1	1	1	1	–

CS-Cr15	0	0	0	3,2	0	0	1	1	1	0,99	1	1
CS-Cr5-500	9,1	1,2	6,3	4,0	0	0	0,92	1	0,94	0,99	1	1
CS-Cr15-500	19,3	23,0	42,2	39,2	0	44,5	0,84	0,96	0,70	0,90	1	-

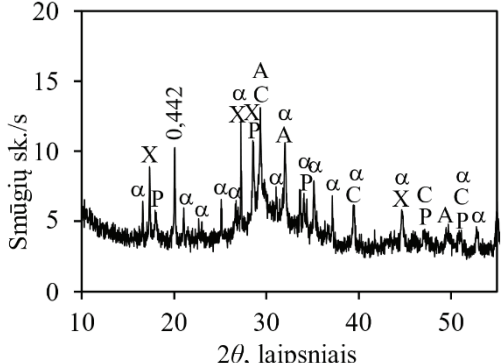
Apskaičiavus bendrą pašalintų sunkiųjų metalų kiekį ir įvertinus adsorbcijos efektyvumo koeficientą, galima sudaryti adsorbentų veiksmingumo eilę, kiekvienam metalui utilizuoti:

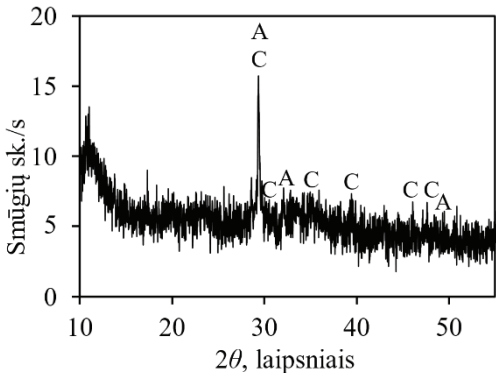
- 1) variui: CS-Cr15 > CS-Cr5 > CS-Cr5-500 > CS-Cr15-500;
- 2) kobaltui: CS-Cr5 > CS-Cr15 > CS-Cr5-500 > CS-Cr15-500;
- 3) chromui: CS-Cr15 > CS-Cr5-500 > CS-Cr15-500 > CS-Cr5.

Remiantis šiais rezultatais, pasiūlytos adsorbentų (naudojamų sunkiųjų metalų jonų adsorbicijoje) prototipų technologinės specifikacijos (žr. Prototipas Nr. 1 ir Prototipas Nr. 2).

Prototipas Nr. 1

CS-Cr5 adsorbento techninė specifikacija

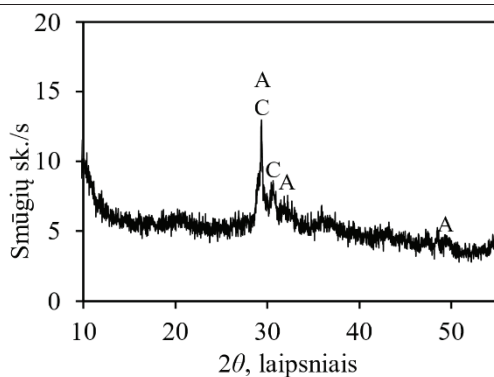
Žaliavos	CaO (1890 m ² /kg, 93 %, 30 s 600 aps./min) Amorf. SiO ₂ (2073 m ² /kg, 3 min 900 aps./min) Cr(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O (99 %) skystoji terpė – 5 g Cr ³⁺ /l (50 mg Cr ³⁺ /g _{CaO+SiO2})
Mišinio sudėtis	C/S = 1,5 V/K = 10 Ca:Si:Cr 1,5:1:0,136
Hidroterminės sintezės sąlygos	1 h 200 °C 10 barų (Ar) viršslėgis
Oksidinė bandinio sudėtis	CaO – 54,29 % SiO ₂ – 33,32 % Cr ₂ O ₃ – 12,39 %
Fazinė produkto sudėtis	20  1 pav. CS-Cr5 RSDA kreivė; A – C-S-H(I) ir / ar C-S-H(II); α – α-C₂SH; C – kalcitas; P – portlanditas; X - ksonotlitas
Savitasis paviršiaus plotas	32,62 m ² /g

Dominuojančių porų tipas ir tūris	Cilindrinės $\Sigma V_p = 213,64 \text{ mm}^3/\text{g}$
Adsorbcijos sąlygos	1 h 25 °C 5 g Co ²⁺ /l (500 mg Co ²⁺ /g)
Adsorbcinė talpa	372 mg Co ²⁺ /g _{CS-Cr5}
Fazinė adsorbento sudėtis po adsorbcijos	 2 pav. CS-Cr5 RSDA kreivė, kai adsorbuojama iš 5 g Co²⁺/l skystosios terpės; A – C-S-H(I) ir / ar C-S-H(II); C – kalcitas
Sintezės ir adsorbcijos metu pašalintas metalų kiekis	422 mg Cr ³⁺ + Co ²⁺ /g

Prototipas Nr. 2

CS-Cr15 adsorbento techninė specifikacija

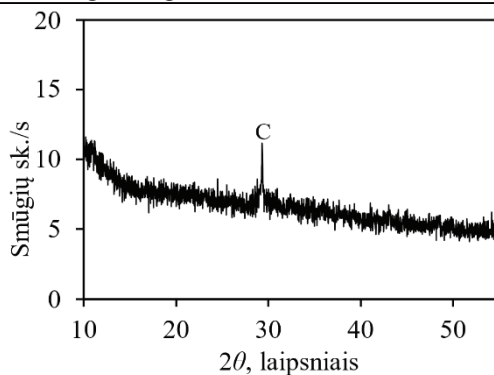
Žaliavos	CaO (1890 m ² /kg, 93 %, 30 s 600 aps./min) Amorf. SiO ₂ (2073 m ² /kg, 3 min 900 aps./min) Cr(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O (99 %) skystoji terpė – 15 g Cr ³⁺ /l (150 mg Cr ³⁺ /g _{CaO+SiO2})
Mišinio sudėtis	C/S = 1,5 V/K = 10 Ca:Si:Cr 1,5:1:0,416
Hidroterminės sintezės sąlygos	1 h 200 °C 10 barų (Ar) viršslėgis
Oksidinė bandinio sudėtis	CaO – 36,38 % SiO ₂ – 35,18 % Cr ₂ O ₃ – 28,44 %
Fazinė produkto sudėtis	



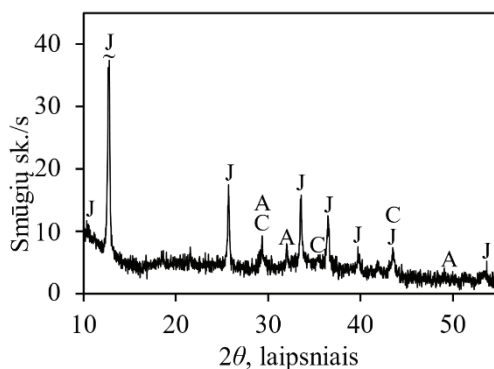
1 pav. CS-Cr15 RSDA kreivė; A – C-S-H(I) ir / ar C-S-H(II); C – kalcitas

Savitasis paviršiaus plotas	76,17 m ² /g
Dominuojančių porų tipas ir tūris	Nenustatyta
Adsorbcijos sąlygos	1 h 25 °C 1 g Cr ³⁺ /l arba 5 g Cu ²⁺ /l (100 mg Cr ³⁺ /g arba 500 mg Cu ²⁺ /g)
Adsorbcinė talpa	44,49 mg Cr ³⁺ /g _{CS-Cr15} 490,2 mg Cu ²⁺ /g _{CS-Cr15}

Fazinė adsorbento sudėtis po adsorbcijos



2 pav. CS-Cr15 RSDA kreivė, kai adsorbuojama iš 1 g Cr³⁺/l skystosios terpės; C – kalcitas



3 pav. CS-Cr15 RSDA kreivė, kai adsorbuojama iš 5 g Cu²⁺/l skystosios terpės; A – C-S-H(I) ir / ar C-S-H(II); C – kalcitas; J – routitas

Sintezės ir adsorbcijos metu pašalintas metalų kiekis	194 mg Cr ³⁺ + Cr ³⁺ /g 640 mg Cr ³⁺ + Cu ²⁺ /g
---	--

Taigi, pritaikius du metodus (hidroterminę sintezę bei adsorbciją) apimančią technologiją, iš skystosios terpės efektyviai galima pašalinti daugiau nei 194 mg sunkiųjų metalų jonų 1 g KHS:

- 1) 194 mg Cr³⁺ + Cr³⁺/g_{KHS} (CS-Cr15 + 1 g Cr³⁺/l);
- 2) 422 mg Cr³⁺ + Co²⁺/g_{KHS} (CS-Cr5 + 5 g Co²⁺/l);
- 3) 640 mg Cr³⁺ + Cu²⁺/g_{KHS} (CS-Cr15 + 5 g Cu²⁺/l).

4. IŠVADOS

1. 150 °C temperatūros aplinkoje 1,5CaO-SiO₂·nH₂O-mH₂O sistemoje visomis eksperimentinėmis sąlygomis (1–72 h, 100 mg Cu²⁺, Co²⁺ arba Cr³⁺/g_{KHS}) pradinės žaliavos reaguoja lėtai, o po 72 izoterminio išlaikymo valandų sintezės produktuose vyrauja C-S-H(I) / C-S-H(II) junginiai ir identifikuojamos α-C₂SH junginiui būdingos užuomazgos. 200 °C temperatūros aplinkoje susidarančių junginių sudėčiai didžiausią įtaką turintys veiksniai yra metalo jono rūšis ir sintezės trukmė. Nustatyta, kad Cr³⁺ jonai terpiasi į susidariusių junginių struktūrą, kai Cu²⁺ ir Co²⁺ jonai dalyvauja įvairiose cheminėse reakcijose, formuodami vario oksidą, kobalto oksidą ir monticelitą.

2. Išnagrinėta, kad hidroterminės sintezės metu (1–72 h, 200 °C, 10–150 mg Cr³⁺/g_{KHS}) 1,5CaO-SiO₂·nH₂O-Cr(NO₃)₃-mH₂O sistemoje daugiau nei 99,8 % Cr³⁺ jonų, esančių skystoje terpėje, terpiasi į sintezės produktų struktūrą. Nustatyta, kad pastarųjų fazinė sudėtis priklauso nuo Cr³⁺ jonų kiekio pradinėje skystoje terpėje ir izoterminio išlaikymo trukmės: maža Cr³⁺ jonų koncentracija (1–5 g/l) skatina α-C₂SH ir ksonotlito kristalizaciją, o didelė (10–15 g/l) – pusiau kristalinės struktūros KHS stabilumą.

3. Įvertintas sintetinių kalcio hidrosilikatų su įsiterpusiais Cr³⁺ jonais bandinių akytumas ir terminis stabilumas 30–1000 °C temperatūros aplinkoje:

3.1. Ištirta, kad kalcio hidrosilikatų su įsiterpusiais Cr³⁺ jonais bandinys (50 mg Cr³⁺/g_{KHS}) yra mezoporė medžiaga su 3,7–40,4 nm skersmens dominuojančiomis cilindrinėmis poromis, kurių suminis porų tūris ΣV_P lygus 213,64 mm³/g. Kituose bandiniuose porų tipo nustatyti nepavyko, juose vyrauja daugiadispersės poros. Pažymėtina, kad Cr³⁺ jonų kiekis pradiniam mišinys turi teigiamą įtaką sintezės produktų akytumo rodikliams: sintezėje naudojant 15 g Cr³⁺/l koncentracijos priedą, S_{BET} vertė padidėjo daugiau nei 4 kartus (nuo 17,12 iki 76,17 m²/g). Termiškai 500 °C temperatūros aplinkoje apdorotų bandinių savitojo paviršiaus ploto vertė mažėjo, nes susidarė kristalinės struktūros kalcio chromatas.

3.2. Kalcio hidrosilikatų su įsiterpusiais Cr³⁺ jonais bandiniai termiškai stabilūs iki 250 °C, nes aukštesnėje temperatūros aplinkoje pradeda formotis kalcio chromatas. Bandinius termiškai apdorojus 1000 °C temperatūros aplinkoje, nustatyta, kad, didėjant Cr³⁺ jonų kiekiui sintezės produktuose, didėja difrakciniai maksimumai, būdingi aukštatempertūriams kalcio silikatams (volastonitui ir belitui) ir susidaro chromo turinys junginiai: kalcio chromo silicio ir / arba kalcio chromo oksidas, uvarovitas.

4. Nustatyta, kad sintetiniai kalcio hidrosilikatų su įsiterpusiais Cr³⁺ jonais (50 arba 150 mg Cr³⁺/g_{KHS}) bandiniai pasižymi didele adsorbcijos talpa Cu²⁺ ir Co²⁺ jonams, kuri atitinkamai lygi 490 ir 372 mg/g. Bandinių adsorbcinė talpa Cr³⁺ jonams yra 1,1–7 kartus mažesnė. Ištirta, kad termiškai apdoroti bandiniai nėra tinkami Cu²⁺, Co²⁺ ir Cr³⁺ jonų adsorbcijai, nes adsorbcijos metu nėra patvarūs, kadangi Cr³⁺ jonai, įterpti vykstant hidroterminėi sintezei, terminio apdorojimo metu keičia oksidacijos laipsnį ir adsorbcijos metu sudaro vandeninėje terpėje tirpius junginius, t. y. neliaka adsorbentų struktūroje. Nustatyta, kad adsorbcijos pusiausviroji geba ir trukmė

priklauso nuo adsorbento cheminės ir mineralinės sudėties bei adsorbtyvo koncentracijos, o vidutinė jonų terpimosi trukmė yra 3–10 min.

5. Pagaminti kalcio hidrosilikatų, modifikuotų Cr^{3+} jonais, bandinių du prototipai, pasižymintys adsorbcijos geba sunkiųjų metalų jonams. Prototipų sintezės ir taikymo metu gali būti sujungta atitinkamai 194, 422 arba 640 mg Cr^{3+} , Co^{2+} arba Cu^{2+} /g sunkiųjų metalų jonų.

5. SUMMARY

5.1. Introduction

The European Green Deal is one of the most important EU documents, obliging the European Union to minimize air, water, and soil pollution, thereby protecting biodiversity and the ecosystem, improving waste management, and transitioning to a circular economy. That is why it is necessary to pay attention to the development of low-emission technologies and sustainable products. One of the directions of the European green course is to use lower amounts of non-recyclable and dangerous chemicals. Although the EU has complex law regulations, it has been forecasted that the global production of chemicals will at least double by 2030. Therefore, in order to minimize contamination, it is necessary to properly utilize and reuse chemical waste so that the use of any chemical is sustainable throughout its life cycle.

Heavy metal ions are often found in large amounts in chemical waste (especially in wastewater, which amounts to 390–500 km³ per year). Although metals are extremely important in various industries (such as fertilizer and pesticide production, metallurgy and energy industry, fuel and waste incineration, catalysis, etc.), a high concentration of heavy metal ions is toxic: it harms human physical and mental health, living flora and fauna. Copper, cobalt, and chromium are some of the most important, as per *Hygienic Standard* (HN 60:2004), whereas the concentration of metals in soil (directly or indirectly via plants, air, or water) should not exceed 30–100 mg/kg. The negative impact of heavy metals can be reduced by removing them from wastewater and subsequently reducing their mobility, i.e., by incorporating them into the structure of other compounds through synthesis or adsorption, and by using the products in further technological processes.

The incorporation of metal ions into the structure of hydrothermal synthesis products is becoming a significant and innovative process. By developing specialized compounds, the synthesis conditions can be varied, thus effectively controlling the morphology of the resulting products and imparting the desired properties. Synthesis in hydrothermal environment (saturated pressure, high temperature and pressure) allows the synthesis of compounds which do not react under normal conditions. This method therefore allows the use of technogenic raw materials rich not only in CaO and SiO₂, but also in heavy metals, which are bound into stable compounds during hydrothermal synthesis. Calcium silicate hydrates (CSH) substituted with heavy metal ions exhibit desirable properties and are environmentally friendly, as the synthesis process recovers a wide range of pollutants. Since CSHs are used not only in the production of binding materials, but also in adsorption processes, it is considered that CSHs substituted with heavy metal ions are also useful for adsorption. Compared to other adsorbents used in the industry, these are long-lasting, environmentally friendly, economical, capable of participating in ion exchange reactions, characterized by thermal and chemical stability, and a large surface area. On top of that, various properties of the products under discussion can be modified by changing the parameters of hydrothermal synthesis.

However, the scientific literature lacks data on the influence of metals on the structure, properties, and further use of compounds when incorporating them into the

CSH structure during synthesis. The intercalation/adsorption of metal ions into the CSH structure is a complex process depending on various factors: the nature and concentration of metal ions, the pH of the liquid medium as well as the hydrothermal synthesis conditions (temperature, duration), the molar ratio of the initial raw materials, etc.

That is why, in order to assess the chemical and structural changes of the samples, and to investigate the thermal and porosity properties, hydrothermal synthesis conditions have been proposed in the present work, whereby heavy metal ions Cu^{2+} , Co^{2+} and Cr^{3+} were substituted into the CSH structure. The proposed synthesis method for modified CSH and the further use of the products could contribute to the European Green Deal objectives of reducing environmental pollution from non-recyclable chemical waste and recycling it in the downstream processes.

The aim of the dissertation

To investigate the synthesis conditions, chemical and physical properties of samples of calcium silicate hydrates ($\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1.5$) modified with Cu^{2+} , Co^{2+} and Cr^{3+} ions and to apply them in adsorption processes.

The objectives of the dissertation

1. To determine the influence of the addition of Cu^{2+} , Co^{2+} or Cr^{3+} ions on the compounds formed in $1.5\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}\cdot m\text{H}_2\text{O}$ system under hydrothermal synthesis conditions (1–72h, 150 and 200°C).

2. To examine the influence of the chromium quantity in the primary mixture (10–150 mg $\text{Cr}^{3+}/\text{g}_{\text{CSH}}$) on the phase composition of the compounds obtained in the $1.5\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}\cdot \text{Cr}(\text{NO}_3)_3\cdot m\text{H}_2\text{O}$ system.

3. To investigate the properties of porosity and thermal stability of samples of synthetic calcium silicate hydrates substituted with Cr^{3+} ions in a temperature range of 30–1000°C.

4. To determine the adsorption capacity of synthetic and synthetic-calcinated calcium silicate hydrates modified with variable valency chromium for Cu^{2+} , Co^{2+} and Cr^{3+} ions.

5. To produce prototype samples of calcium silicate hydrates modified with Cr^{3+} ions capable of adsorption of heavy metal ions.

Statements presented for the defence

1. With an increasing quantity of chromium ions in the primary mixture in the $1.5\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}\cdot \text{Cr}(\text{NO}_3)_3\cdot m\text{H}_2\text{O}$ system, calcium silicate hydrates substituted with Cr^{3+} ions of the semi-crystalline structure can be synthesized by hydrothermal treatment (1–72h, 150 or 200°C).

2. Synthetic calcium silicate hydrates substituted with Cr^{3+} ions (50 or 150 mg $\text{Cr}^{3+}/\text{g}_{\text{CSH}}$) are suitable for the adsorption of Cu^{2+} , Co^{2+} and Cr^{3+} ions.

Scientific novelty of the research

1. It has been established that, during hydrothermal synthesis (200°C, 1h), in the presence of varying concentrations of Cr^{3+} ions (10–150 mg $\text{Cr}^{3+}/\text{g}_{\text{CSH}}$), more than 99% of the Cr^{3+} ions present in the liquid medium replace Ca^{2+} ions in the $1.5\text{CaO}\cdot$

SiO₂·nH₂O-Cr(NO₃)₃-mH₂O system, resulting in the formation of calcium silicate hydrates of a lower basicity (C-S-H(I), xonotlite).

2. A mesoporous calcium silicate hydrate substituted with Cr³⁺ ions (50 mg Cr³⁺/g_{CSH}) has been synthesized by hydrothermal synthesis for the first time. The sample is dominated by cylindrical pores with a diameter of 4 to 40 nm, with a total pore volume of 214 mm³/g, with an adsorption capacity for Cu²⁺ or Co²⁺ ions.

Practical significance of scientific research

A method for the hydrothermal synthesis of calcium silicate hydrates modified with samples of Cu²⁺, Co²⁺ and Cr³⁺ ions has been proposed, which allows the substitution of 150 mg Cr³⁺/g_{CSH}; 100 mg Co²⁺/g_{CSH}; 100 mg Cu²⁺/g_{CSH}. It has been found that the sample of calcium silicate hydrates modified with Cr³⁺ is denoted by a high adsorption capacity for Cu²⁺ and Co²⁺ ions (equal to 490 and 372 mg/g, respectively), whereas, for Cr³⁺ ions, this capacity is 1.1–7 times lower.

Approval and publication of the results

The results of the research have been presented in 3 scientific publications in journals indexed in the *Web of Science* database with the Impact Factor (*JCR SCIE*). In addition, the results of the dissertation have been reported in 5 international conference proceedings or abstracts.

Contribution of the author

The selection of materials was carried out, and the research plan was outlined by Inga Gedeikė and Prof. Dr. Kęstutis Baltakys. The author synthesized and described the synthesis of calcium silicate hydrates substituted with heavy metal ions and also applied synthetic compounds for adsorption processes. The author independently examined the chemical and physical properties of synthetic compounds. Prof. Dr. Kęstutis Baltakys advised on the progress of the experiment and on the preparation of the manuscripts. Assoc. Prof. Dr. Tadas Dambrauskas advised on BET analysis, Assoc. Prof. Dr. Anatolijus Eisinas provided a number of technological recommendations.

Structure and content of the dissertation

The dissertation consists of an introduction, literature review, experimental part, results and discussion, conclusions, a list of references, a list of publications on the topic of dissertation. The list of references includes 231 bibliographic sources. The main results are discussed in 167 pages and presented in 34 tables, 41 figures, and 2 prototypes.

5.2. Materials and Methods

5.2.1. Materials

In the experimental part, the following reagents were used: CaO from Ca(OH)₂ (*Honeywell*, Germany), additionally burned at 550°C temperature for 1 hour, ground for 30 s in a vibrating cup mill *Pulverisette 9* (*Fritsh*, Canada) (speed: 600 rpm), $S_{pav.} = 1889 \text{ m}^2/\text{kg}$ (surface area) with a *1090 LD* granulometer (*Cilas*, France), and the amount of free CaO was equal to 93 wt.% (Table 5.1). Amorphous SiO₂·nH₂O (*Reaktiv*, EU) was ground for 3 min in a vibrating cup mill (speed: 900 rpm), $S_{pav.} =$

2073 m²/kg, the loss of ignition = 6.39 wt.%. Cu(NO₃)₂·3H₂O (10 g/l) (*Penta*, Czech Republic), Co(NO₃)₂·6H₂O (10 g/l, 100 mg/g) (*Penta*, Czech Republic), Cr(NO₃)₃·9H₂O (1–15 g Cr³⁺/l, 10–150 mg/g) (*Acros Organics*, Belgium) solutions were obtained by dissolving these salts in distilled water.

Table 5.1. Information about the reagents and their preparation

Reagent formula	Manufacturer information	Additional preparation	Other properties
Ca(OH) ₂	<i>Honeywell</i> , Germany	Calcination at 550°C for 1h; Grinding for 30s at 600 rpm	Surface area = 1890 m ² /kg; Amount of free CaO = 93 wt.%
SiO ₂ ·nH ₂ O	<i>Reaktiv</i> , EU	Grinding for 3min at 900 rpm	Surface area = 2073 m ² /kg; Loss of ignition = 6.39 wt.%
Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	<i>Penta</i> , Czech Republic	Dissolving in distilled water to reach concentration equal to 10 g Cr ³⁺ /l	
Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	<i>Penta</i> , Czech Republic	Dissolving in distilled water to reach concentration equal to 10 g Cr ³⁺ /l	
Cr(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	<i>Acros Organics</i> , Belgium	Dissolving in distilled water to reach concentration equal to 1 or 15 g Cr ³⁺ /dm ³	

5.2.2. Methods

Hydrothermal synthesis. The dry mixture was mixed with distilled water or Me^{x+} solutions (10, 50, 100 or 150 mg Me^{x+}/g_{CaO+SiO₂}) to reach the liquid/solid (W/S) ratio equal to 10 when the CaO/SiO₂ (C/S) ratio was equal to 1.5 (Table 5.2).

Table 5.2. Molar composition of primary mixtures with molar ratio CaO/SiO₂ = 1.5

System	Liquid phase	Molar composition
1.5CaO-SiO ₂ ·nH ₂ O-mH ₂ O	H ₂ O	Ca:Si 1.5:1
1.5CaO-SiO ₂ ·nH ₂ O-Cu(NO ₃) ₂ -mH ₂ O	10 g Cu ²⁺ /l	Ca:Si:Cu 1.5:1:0.222
1.5CaO-SiO ₂ ·nH ₂ O-Co(NO ₃) ₂ -mH ₂ O	10 g Co ²⁺ /l	CaO:SiO ₂ :Co 1.5:1:0.224
1.5CaO-SiO ₂ ·nH ₂ O- Cr(NO ₃) ₃ -mH ₂ O	1 g Cr ³⁺ /l	Ca:Si:Cr 1.5:1:0.029
	5 g Cr ³⁺ /l	1.5:1:0.136
	10 g Cr ³⁺ /l	1.5:1:0.272
	15 g Cr ³⁺ /l	1.5:1:0.416

Hydrothermal synthesis was carried out in an unstirred suspension under saturated steam at 150 and 200°C temperature, when hydrothermal curing was equal to 1–72 h.

After the hydrothermal treatment, the obtained products were filtered off, rinsed with acetone, dried at $80^{\circ}\text{C} \pm 5$ for 24 h, and sieved through a mesh ($< 80 \mu\text{m}$).

Determination of free CaO. The amount of free CaO (X , 100%) in the sample was calculated by the following formula:

$$X = \frac{N \cdot V \cdot 28.4}{G} \cdot 100\%; \quad (5.1)$$

where N – HCl normality, eq/l;

V – volume of the consumed HCl, l;

28.4 – equivalent of CaO, g;

G – mass of the sample, g.

Determination of the loss of ignition. The data for a weighted sample (1.0000 g) calcinated at a temperature of 1000°C until constant weight and loss on ignition (K) was calculated with the following formula:

$$K = \frac{m - m_1}{m} \cdot 100\%; \quad (5.2)$$

where m – mass of the sample, g;

m_1 – mass of the sample after calcination, g.

X-ray diffraction analysis (XRD). XRD analysis was performed with a *D8 Advance* diffractometer (*Bruker AXS*, Germany) operating at the tube voltage of 40 kV and a tube current of 40 mA. The X-ray beam was filtered with a Ni 0.02 mm filter to select the $\text{CuK}\alpha$ wavelength. The samples were scanned over the range $2\theta = 3\text{--}70^{\circ}$ at a scanning speed of $6^{\circ}/\text{min}$ by using the coupled two theta/theta scan type.

Simultaneous thermal analysis (STA). STA consists of differential calorimetric analysis (DSC, ΔH , J/g) and thermogravimetry (TG, Δm , %) and was carried out in a thermal analyzer *STA PT1000* (*Linseis*, Germany). The flow of N_2 gas was 20 ml/min, at a heating rate of $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$ up to 950°C . Ceramic sample handlers and platinum (Pt) crucibles were used.

Fourier transfer infrared spectroscopy (FT-IR). FT-IR spectra of the samples were obtained with an FT-IR System *FT-IR Frontier* (*Perkin Elmer*, USA). The specimens were prepared by mixing 1 mg of the sample with 200 mg of KBr. The spectral analysis was performed in the range of $4000\text{--}400 \text{ cm}^{-1}$ with a spectral resolution of 1 cm^{-1} .

Atomic absorption spectroscopy (AAS). The concentration of chemical elements (Ca, Co, Cu, Cr) was determined with an *Analyst 400* atomic adsorption spectrometer (*Perkin Elmer*, USA). The following parameters were used: Cu wavelength = 324.75 nm; Co = 240.73 nm; Cr = 357.87 nm; Ca = 422.67 nm; hollow cathode lamp current $I = 30 \text{ mA}$; the type of flame – C_2H_2 -air; oxidant air flow = 10 l/min; acetylene flow = 2.4 l/min.

Scanning electron microscopy (SEM) and Energy-dispersive electron spectroscopy (EDX). To investigate the morphology of the samples, SEM by *Helios Nanolab* (*Fei*, Netherlands) coupled with EDX by *INCAEnergy* (*Oxford Instruments*, UK) was performed by using the accelerating voltage of 30 kV, where the X-ray detector area was 50 mm^2 ; magnification ranged between 1500 and 50000 times; voltage = 2 kV; working distance between the sample and the last edge of the electro-

optical lens (WD) = 2.9–3.9 nm; radiation current = 25–100 pA. The measured elemental composition was converted to oxide composition, %.

X-ray fluorescence spectroscopy (XRF). The chemical composition analysis of the samples was obtained by XRF on an *X-Ray S8 Tiger WD* (Bruker AXS, Germany) equipped with a Rh tube with the energy of 60 kV and the amperage of up to 130 mA in He atmosphere.

Determination of pH. The pH values of the liquid phase were measured with a pH-meter *Hi 9321* (Hanna Instruments, UK) featuring a glass electrode with an accuracy of $pH \pm 0.01$.

Determination of thermal stability. The thermal stability of the synthesized products was estimated in a high-temperature furnace *L5/11* (Nabertherm, USA) with a range of temperature of 25–1000°C and a rate of temperature increase of 8.3°C/min.

Specific surface area S_{BET} analysis. N_2 adsorption at 77 K was performed by using a surface area analyzer *Kelvin 1042 Sorptometer* (Costech Instruments, USA). The S_{BET} area of the synthesized samples was calculated with the BET equation (5.3) using the data of the N_2 adsorption isotherm within the interval $0.05 < p/p_0 < 0.35$:

$$\frac{1}{X(\frac{p_0}{p}-1)} = \frac{C-1}{X_m C} \cdot \frac{p}{p_0} + \frac{1}{X_m C}; \quad (5.3)$$

where X – mass of adsorbed N_2 at relative pressure p/p_0 , g;

p – saturated vapor pressure in equilibrium with the adsorbate condensed in a capillary or a pore, mm Hg;

p_0 – normal adsorbate saturated vapor pressure, mm Hg;

X_m – mass of N_2 adsorbed on the coverage of the monolayer, g;

C – BET constant depending on the N_2 adsorption energy in the monolayer.

Adsorption/desorption of Cr^{3+} , Co^{2+} , Cu^{2+} ions. Me^{x+} ions adsorption was performed at a temperature of 25 °C in an adsorber *SUB 14* (Grant Instruments, USA) in unstirred suspensions of 1 or 5 Me^{x+} g/l (100 or 500 Me^{x+} mg/g) concentration 100 ml liquid phase and 1 g of the adsorbent. The duration of adsorption was 1, 5, 45 and 60 min. After adsorption, the concentration of Me^{x+} in the liquid phase was measured by employing the AAS method, and the solid phase was dried for further investigation.

Desorption was performed by immersing the dried solid phase in distilled water for 60 min at 25°C and measuring the amount of metal ions released by AAS.

Adsorption capacity for Cr^{3+} , Co^{2+} , Cu^{2+} ions. The adsorption capacity q , mg/g, for Me^{x+} ions was calculated according to the following Equation:

$$q = \frac{(C_0 - C) \cdot V}{m}; \quad (5.4)$$

where C_0 – initial concentration of Me^{x+} in the liquid phase, mg/l;

C – residual concentration of Me^{x+} in the liquid phase, mg/l;

V – volume of the liquid phase, l;

m – mass of the adsorbent, g.

Statistical evaluation. All experiments of quantitative analysis were performed at least three times, and the results were calculated as a mean of the obtained values according to the following formula:

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^N X_i}{N}; \quad (5.5)$$

where $\bar{X}$ – mean value;

N – number of samples;

X_i – result of a single sample.

With the objective to calculate the linear correlation of the obtained results, the linear equation was calculated by using the least square method. The Person's linear correlation coefficient was evaluated according to the following formula:

$$R = \frac{n(\sum xy) - (\sum x)(\sum y)}{\sqrt{(n \sum x^2 - (\sum x)^2)(n \sum y^2 - (\sum y)^2)}}; \quad (5.6)$$

where x – values of the independent variable;

y – values of the dependent variable;

n – number of samples.

Calculation of the total pore volume and pore distribution by radii. The total pore volume and the pore size distribution were calculated by employing the corrected Kelvin and Orr *et al.* scheme using the entire N₂ desorption isotherm at a temperature of 77 K. Kelvin equation relates the vapor pressure of the adsorbate depression to the radius of capillarity in the pore filled with the adsorbate:

$$\ln \frac{p}{p_0} = 2 \frac{\gamma \cdot V_m \cdot \cos \theta}{R \cdot T \cdot r_k}; \quad (5.7)$$

where p – saturated vapor pressure in equilibrium with the adsorbate condensed in a capillary or a pore, mm Hg;

p_0 – normal adsorbate saturated vapor pressure, mm Hg;

γ – surface tension of N₂ at 77 K, erg/cm² ($\gamma = 8.85$ erg/cm²);

V_m – molar volume of N₂, cm³/mol ($V_m = 34.7$ cm³/mol);

θ – wetting angle, ° (usually taken at 0°, and then $\cos \theta = 1$);

R – the universal constant of gas, erg/deg·mol ($R = 8.134 \cdot 10^7$ erg/deg·mol);

T – the boiling point of liquid N₂, K ($T = 77$ K);

r_k – Kelvin radius of a pore, Å.

After simplifying several equations in the calculation for the parameters of cylindrical pores, the following equations were used:

$$V_p = \left(\frac{\bar{r}_p}{\bar{r}_k} \right)^2 \cdot (V_L - \Delta t \cdot \sum A); \quad (5.8)$$

where V_p – average volume of a pore with radius $\bar{r}_p$, cm³

$\bar{r}_p$ – actual average of a pore radius in the range of r_2 – r_1 , Å;

V_L – decrease of the volume of the N₂ layer in the pores in the range

p_2 – p_1 , cm³;

t – thickness of the adsorbed layer, Å;
 A – surface area of pore walls, m²/g.

$$A = \frac{2\Delta V_p}{\bar{r}_p} \cdot 10^4; \quad (5.9)$$

where ΔV_p – volume of emitted gas, cm³.

Meanwhile, in the model for pores between two plates, the following equations were used:

$$V_p = \frac{\bar{d}_p}{\bar{r}_k} \cdot (\Delta V_L - 2\Delta t \Sigma A); \quad (5.10)$$

where $\bar{d}_p$ – actual average of the pore radius in the range of r_2 – r_1 , Å.

$$A = \frac{2\Delta V_p}{\bar{d}_p} \cdot 10^4. \quad (5.11)$$

The calculations were completed by using any model when $\Sigma A \cdot \Delta t$ exceeds ΔV_L value.

Calculation of the adsorption efficiency coefficient. Coefficient (E) was calculated as follows:

$$E = \frac{m_{ads}}{m_{ads} + m_{Cr}}; \quad (5.12)$$

where m_{ads} – mass of the adsorbed Me^{x+} ions, mg;
 m_{Cr} – mas of the released Cr³⁺ ions, mg.

Drawing 3D structural models. The models of the compound structures were plotted by using *Vesta* software, Version 3.5.8 (*JP Minerals*, Japan). The crystal standards were obtained from the *American Mineralogist Crystal Structure* database (USA). The metal ions in the probable structure models were substitutes based on their ionic radius.

5.3. Results and Discussion

5.3.1. Synthesis of calcium silicate hydrates substituted with Me^{x+} ions in 1.5CaO-SiO₂·nH₂O-mH₂O system at 150°C or 200°C temperature

In this work, the influence of Me^{x+} (Co²⁺, Cu²⁺ and Cr³⁺) ions on the formation of calcium silicate hydrates in the 1.5CaO-SiO₂·nH₂O-mH₂O system at 150°C or 200°C (1–72h) was examined.

It has been determined that, in the pure 1.5CaO-SiO₂·nH₂O-mH₂O system (without Me^{x+} ions), at a temperature of 150°C, C-S-H(I) (CaO·SiO₂·H₂O; PDF No. 34-2; d – 0.304; 0.279; 0.182 nm;) and/or C-S-H(II) (CaO_{1.5}·SiO_{3.5}·xH₂O; PDF No. 33-306; d – 0.304; 0.279; 0.182 nm), calcite (CaCO₃; PDF No. 4-23-8700; d – 0.292; 0.186; 0.185 nm) and portlandite (Ca(OH)₂; PDF No. 4-6-9147; d – 0.263; 0.492; 0.180 nm) could be identified even after 72h of isothermal curing (Fig. 5.1, a).

By increasing the hydrothermal synthesis temperature up to 200°C at the beginning of hydrothermal treatment (1h), traces of α-C₂SH (Ca₂SiO₄·H₂O; PDF No.

29-373; $d = 0.327$; 0.242 ; 0.422 nm) together with previously identified compounds were observed (Fig. 5.1, b, curve 1). After 8h of isothermal curing, no changes of the phase composition were identified, however, the intensity of the diffraction maximums characteristic to crystalline CSH increased (Fig. 5.1, b, curve 2). Besides, high crystallinity compounds: kilchoanite ($\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$; PDF 29-370; $d = 0.288$; 0.267 ; 0.305 nm), pavlovskyite and scawtite were identified as the recrystallization of CSH and the complete reaction of portlandite products in XRD pattern after 72h (Fig. 5.1, b, curve 3).

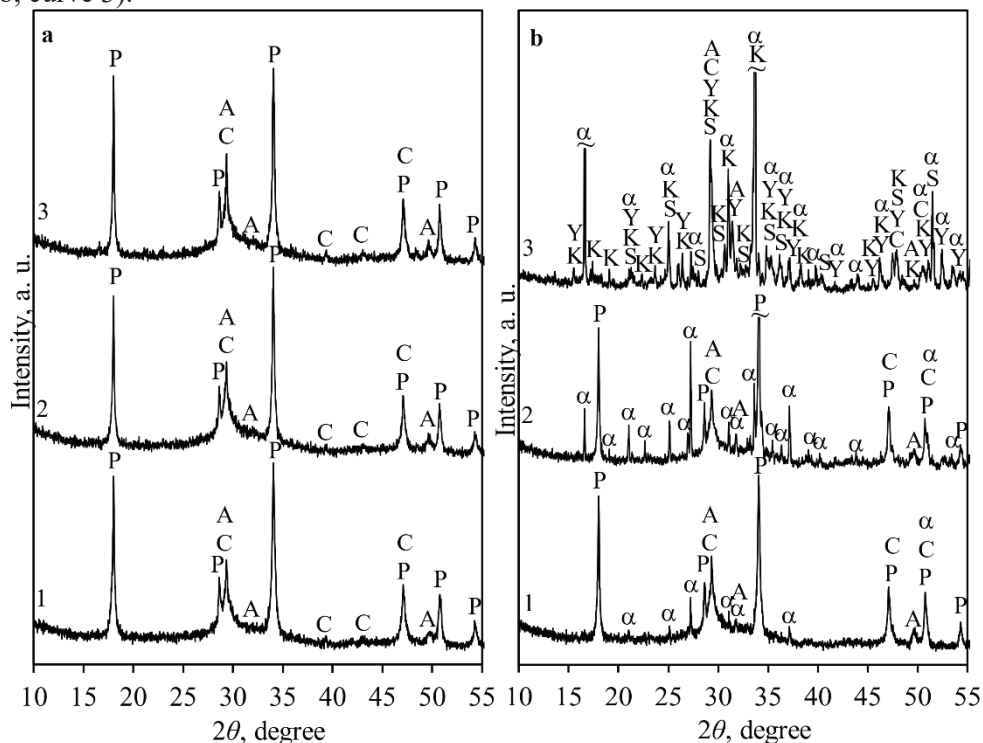


Fig. 5.1. XRD patterns of synthesis products ($1.5\text{CaO-SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O-mH}_2\text{O}$, 150 (a) and 200°C (b)), when the time of isothermal curing was equal to, h: 1 – 1; 2 – 8; 3 – 72. Indexes: A – C-S-H(I) and/or C-S-H(II); α – $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$; C – calcite; P – portlandite; Y – pavlovskyite; K – kilchoanite; S – scawtite

The XRD results were confirmed by STA. First, the endothermal effects of all products within the 30–200°C temperature range showed the mass loss corresponding to the adsorbed or interlayered water loss of the synthesis products (Table 5.3).

Table 5.3. Data on thermal effects of synthesis products ($1.5\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}\cdot m\text{H}_2\text{O}$, 1–72 h, 200°C)

Duration of isothermal curing, h	Temperature ranges of thermal effects, °C									
	30–200		400–500		650–750		800–860		860–930	
	$\Delta m^5, \%$	$\Delta H^6, \text{J/g}$	$\Delta m, \%$	$\Delta H, \text{J/g}$	$\Delta m, \%$	$\Delta H, \text{J/g}$	$\Delta m, \%$	$\Delta H, \text{J/g}$	$\Delta m, \%$	$\Delta H, \text{J/g}$
1	2.39	-260.04	1.67	-104.54	7.68	-248.87	0.06	42.01	-	-
8	2.01	-223.83	1.95	-95.50	2.57	-119.53	-	-	0.02	21.55
72	1.07	-180.77	2.06	-54.27	3.76	-52.48	0.01	13.10	0.02	9.05

The following endothermic effects ($\sim 450^\circ\text{C}$) were attributed to the two overlapped occurrences: portlandite decomposition and $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ dehydration. Then, the decomposition of calcite ($\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$; $650\text{--}750^\circ\text{C}$) could be observed. The exothermic thermal effects of the recrystallization of C-S-H(I) and/or C-S-H(II) to calcium silicate (wollastonite) at $\sim 810\text{--}860^\circ\text{C}$ were recognized in all samples. It was established that, during the investigation of the synthesized products over 1–72h due to an increase in the crystalline orderliness, the mass loss during thermal processing within the temperature range of $30\text{--}1000^\circ\text{C}$ decreased by a factor of 2.9 (up to 7.75%).

By adding Me^{x+} (10 g Co^{2+} , Cu^{2+} or Cr^{3+} /l (100 mg/g)) ions to the $1.5\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}\cdot m\text{H}_2\text{O}$ system, significant changes in the crystallization of CSH were observed. At a low temperature (150°C), raw materials still reacted passively, low crystallinity C-S-H(I) and/or C-S-H(II) were identified in the system under all experimental conditions. However, the addition of Co^{2+} and Cu^{2+} ions had positive influence on the formation of $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ (it formed after 72 and 8h, respectively). Still, more important changes in the crystallization of CSH and other compounds were observed after hydrothermal synthesis at higher temperatures.

It was determined that, at a temperature of 200°C in the $1.5\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}\cdot m\text{H}_2\text{O}$ system, Co^{2+} had a negative impact on the reaction of raw materials and the formation of the crystalline structure of CSH as portlandite could be identified even after 72 hour of isothermal treatment (Fig. 5.2, a). Moreover, traces of diffraction maximums characteristic to cobalt oxide were identified (CoO ; PDF No. 42-1300; d – 0.262; 0.161; 0.137 nm). After 24–48 h of isothermal curing, an ion-exchange reaction ($0.745\text{Co}^{2+} + \text{Ca}_2\text{SiO}_4 \rightarrow \text{Ca}_{1.255}\text{Co}_{0.745}\text{SiO}_4 + 0.745\text{Ca}^{2+}$) took place, and calcium cobalt silicate monticellite was identified in the XRD patterns.

On the contrary, the addition of Cu^{2+} ions in the pure system had a positive influence on the crystallinity of the formed compounds (Fig. 5.2, b). It was found that copper ions accelerated the reaction of portlandite (only traces of it were observed after 1–8h of isothermal curing). Also, after 72h, high intensity diffraction maximums characteristic to kilchoanite, $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ and scawtite (Fig. 5.2, b, curve 3) were observed.

⁵ the dependence of mass on temperature

⁶ the amount of heat required to equalize the temperature of the test and the reference samples

Moreover, under all experimental conditions, the formation of copper oxide was identified (CuO; PDF No. 4-7-1375; d – 0.233; 0.253; 0.187 nm). CuO was formed during two stages: 1) double replacement reaction ($\text{Ca(OH)}_2 + \text{Cu(NO}_3)_2 \rightarrow \text{Ca(NO}_3)_2 + \text{Cu(OH)}_2$) and 2) decomposition during hydrothermal treatment ($\text{Cu(OH)}_2 \rightarrow \text{CuO} + \text{H}_2\text{O}$).

It was observed that, in the system with the addition of Cr^{3+} ions, raw materials reacted immediately, and no traces of portlandite could be identified (Fig. 5.2, c). However, chromium ions positively affected the formation of semi-crystalline type compounds: after 1–16h of isothermal treatment, only C-S-H(I) / C-S-H(II) could be identified, whereas, after 24h, some traces characteristic to xonotlite were observed, while, after 48h, calcium olivine ($\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$; PDF No. 4-12-6734; d – 0.276; 0.270; 0.194 nm) and scawtite formed together. It should be underlined that no chromium-containing compounds were identified in the XRD patterns.

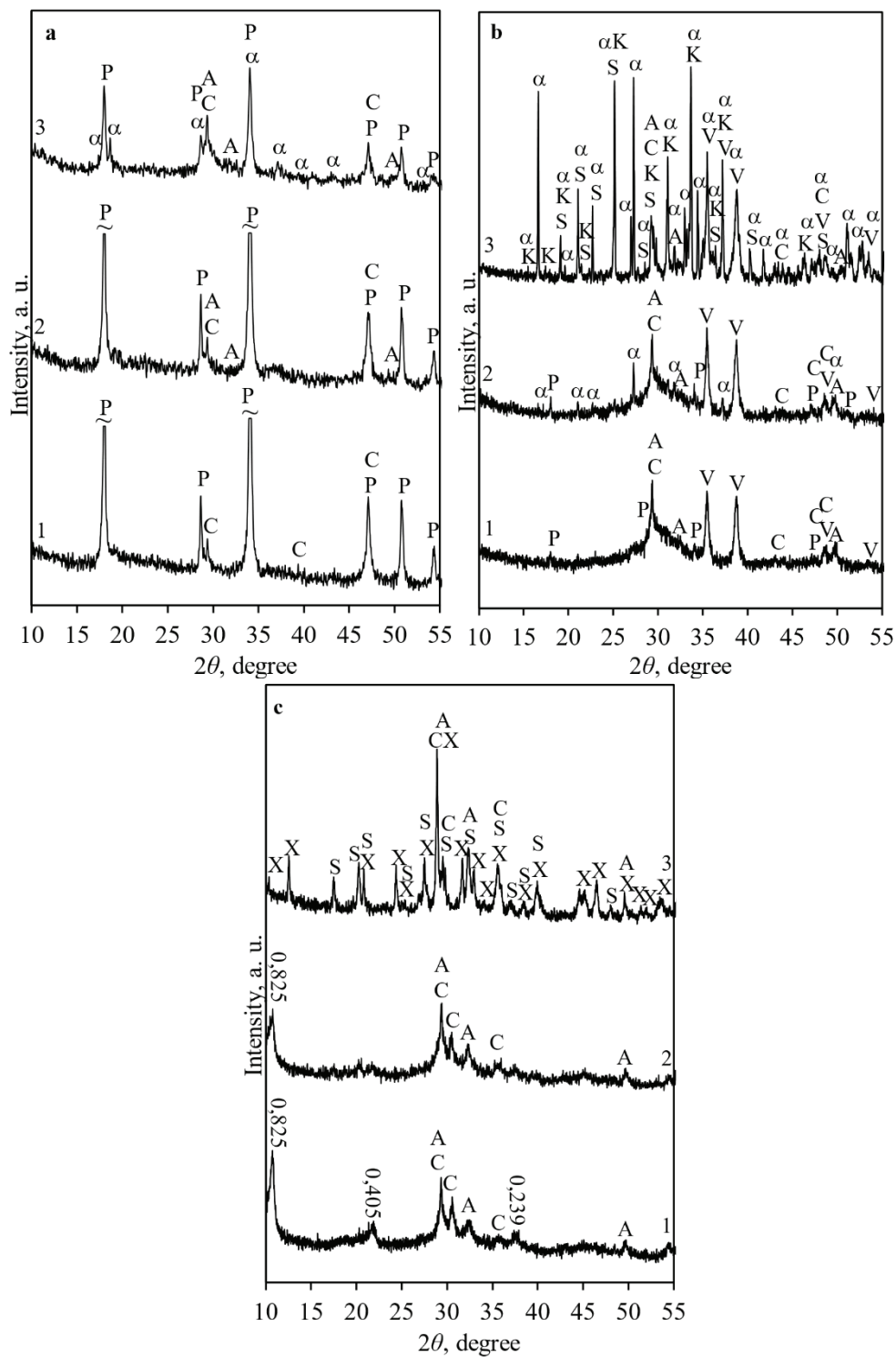


Fig. 5.2. XRD patterns of synthesis products (10 g Me^{x+}/l , $1.5\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}\cdot\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\cdot m\text{H}_2\text{O}$ (a), $1.5\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}\cdot\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot m\text{H}_2\text{O}$ (b) or $1.5\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}\cdot\text{Cr}(\text{NO}_3)_3\cdot m\text{H}_2\text{O}$ (c), 200°C), when the time of isothermal curing was equal to, h: 1 – 1; 2 – 8; 3 – 72. Indexes: A – C-S-H(I) and/or C-S-H(II); α – α - C_2SH ; C – calcite; P – portlandite; K – kilchoanite; O – calcium olivine; S – scawtite; V – copper oxide; z – cobalt oxide

The previously outlined results were confirmed by STA (Fig. 5.3). There were several thermal effects which referred to the same processes that occurred in the pure system: the decomposition of semi-crystalline type compounds ($30\text{--}200^\circ\text{C}$), α - C_2SH and portlandite dehydration ($400\text{--}500^\circ\text{C}$), calcite decomposition ($650\text{--}750^\circ\text{C}$), and wollastonite formation ($>800^\circ\text{C}$). However, some effects were new and had to be attributed specifically to the investigated systems.

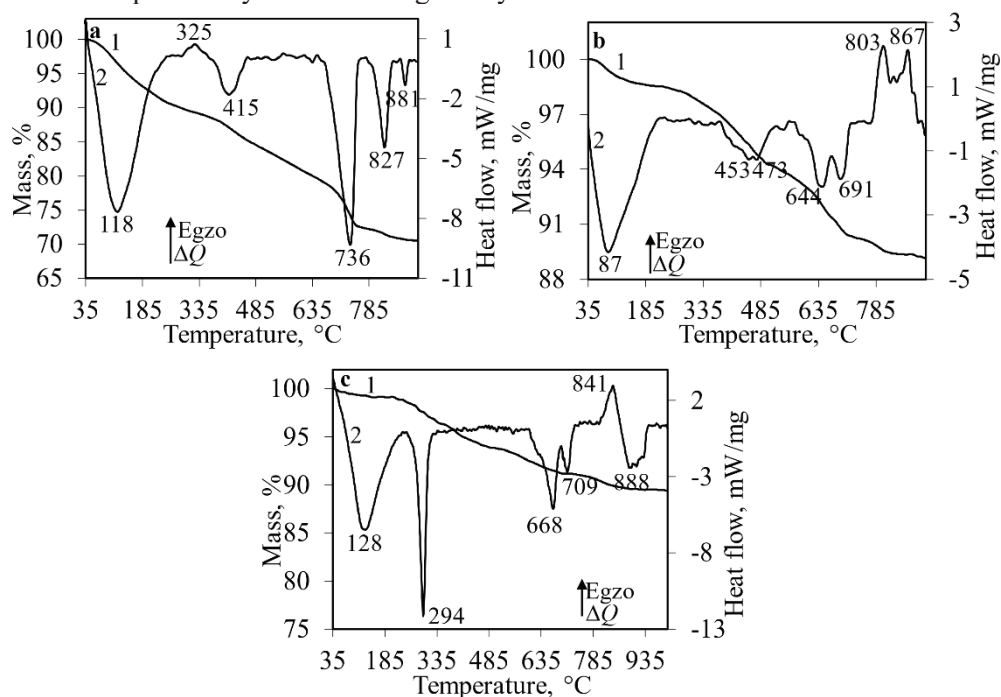


Fig. 5.3. STA (1 – TG; 2 – DSC) curves of synthesis products (10 g Me^{x+}/l , $1.5\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}\cdot\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot m\text{H}_2\text{O}$ (a), $1.5\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}\cdot\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\cdot m\text{H}_2\text{O}$ (b) or $1.5\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}\cdot\text{Cr}(\text{NO}_3)_3\cdot m\text{H}_2\text{O}$ (c), 72h, 200°C)

At temperatures higher than 300°C , an exothermic effect was observed which was characteristic to CoO recrystallization to Co_3O_4 (Fig. 5.3, a). Endothermic effects at a temperature higher than 820°C were related to structural changes in cobalt-containing compounds. Also, calcination data at a temperature of 900°C showed that wollastonite was not formed in the system. However, high basicity calcium silicate – larnite ($\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$; PDF No. 33-302; $d = 0.278, 0.279, 0.219$ nm) crystallized. Presumably, larnite is a recrystallisation product of C-S-H because other compounds

were not identified in the XRD, and the exothermic effects characteristic to wollastonite were not observed in the STA.

CuO recrystallization to tenorite of a monoclinic structure was overlapped with α -C₂SH dehydration (Fig. 5.3, b). The endothermic effect within the temperature range of 200–350°C (with Cr³⁺ ions) could be assigned to the decomposition of Cr³⁺ ions, because, during the oxidation-reduction reaction, chromium gradually changed its degree of oxidation from +3 to +6, and calcium chromate formed (Fig. 5.3, c).

The results of AAS showed that, under all experimental conditions, after hydrothermal synthesis (1–72h, 150–200°C) more than 99.9% of Co²⁺, Cu²⁺ and Cr³⁺ ions were removed from the liquid phase.

It has been established that the addition of Cu²⁺ ions had the least influence on the structure of the resulting compounds because of a similar rate of the reaction of raw materials and a similar course of the formation of the crystalline type compound comparing to the pure system. Meanwhile, Co²⁺ ions enhanced the stability of portlandite, whereas, in the synthesis with Cr³⁺ ions, portlandite was no longer identified even after the minimal duration of isothermal treatment. However, both ions promoted the formation of structures of the semi-crystalline type. Cr³⁺ ions incorporated into the structure of the formed compounds, while Cu²⁺ and Co²⁺ ions could participate in various chemical reactions, resulting in the formation of copper oxide, cobalt oxide, and monticellite.

Therefore, due to the reasons outlined above and the unique behavior of Cr³⁺ ions in affecting calcium silicate hydrates, the influence of a different quantity of the above mentioned additive of metal ions on the formation in the 1.5CaO-SiO₂·nH₂O-mH₂O system was investigated.

5.3.2. Hydrothermal synthesis of calcium silicate hydrates modified with Cr³⁺ ions

It was determined that, at the beginning of hydrothermal treatment (after 1 h, 200°C, CaO/SiO₂ = 1.5), a low quantity of Cr³⁺ ions (1 and 5 g Cr³⁺/l (10–150 mg Cr³⁺/g_{CSH}), CS-C1, CS-Cr5) affected the reaction between the raw materials and promoted the formation of xonotlite, semicrystalline C-S-H(I) and/or C-S-H(II) or α -C₂SH (the intensity of the main α -C₂SH peak (d – 0.327 nm) increased from 9.24 to 13.02 counts/s comparing to the pure system) (Fig. 5.4, curves 1 and 2). Also, in these systems less portlandite was formed compared to the pure system (respectively, the intensity was equal to 4.77 and 22.03 counts/s, while the peak area was 1.674 and 9.693 a.u. (d – 0.491 nm, 2θ – 18.05°)). It could be influenced by the pH value changes during hydrothermal treatment: it increased from 2.88 to 11.5. The lower pH value intensified the reaction of CaO at the beginning, and, later on, the compounds, which are stable in the alkaline media, were dominant in the products. Meanwhile, a higher concentration of Cr³⁺ ions (10 and 15 g Cr³⁺/l, CS-Cr10, CS-Cr15) stimulated the crystallization of only semicrystalline compounds (Fig. 5.4, curves 4 and 5). Due to carbonization when the products were dried in an air-conditioned chamber, calcite was also identified in the XRD pattern. Also, it should be underlined that no crystalline chromium-containing compounds were identified.

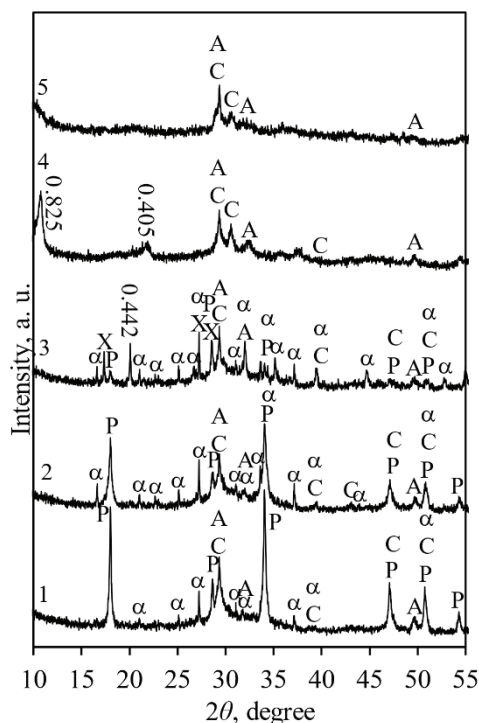


Fig. 5.4. XRD patterns of synthesis (1h, 200°C) products: 1 – CS-Cr0; 2 – CS-Cr1; 3 – CS-Cr5; 4 – CS-Cr10; 5 – CS-Cr15. Indexes: A – C-S-H(I) and/or C-S-H(II); α – α -C₂SH; C – calcite

The XRD results were confirmed by the STA. First, the endothermic effects of all products in the 35–200°C temperature range showed the mass loss corresponding to the adsorbed or interlayered water loss of the synthesis products (Fig. 5.5). It is important to highlight that, by increasing the concentration of Cr³⁺ ions in the primary mixture, the heat process decreased (from 210.68 to 123.91 J/g), which showed that water molecules were connected by weaker bonds. Also, this fact could be confirmed by the effect shift to lower temperature side: from 148°C to 76°C. The second endothermic effect in the temperature range of 200–350°C (when CS-Cr5-CS-Cr15 is used) can be assigned to the dehydration or decomposition of compounds containing Cr³⁺ ions, because, by increasing the concentration of Cr³⁺, the value of the heat flow also increased from 2.28 to 93.99 J/g (Fig. 5.5, b–d). The following endothermic effects (~461°C, 445°C) belonged to the two overlapped occurrences: portlandite decomposition and α -C₂SH dehydration (Fig. 5.5, a and b). Then, the decomposition of calcite (650–750°C) could be observed. Moreover, its quantity was diminished by the addition of a higher amount of chromium ions in the system. The exothermic thermal effects of the recrystallization of C-S-H(I) and/or C-S-H(II) to calcium silicate (wollastonite) at ~810–860°C were observed in all the samples. On top of that, in the sample CS-Cr15, a new endothermic peak at ~875°C was also determined, which could be related to solid phase sintering (Fig. 5.5, d).

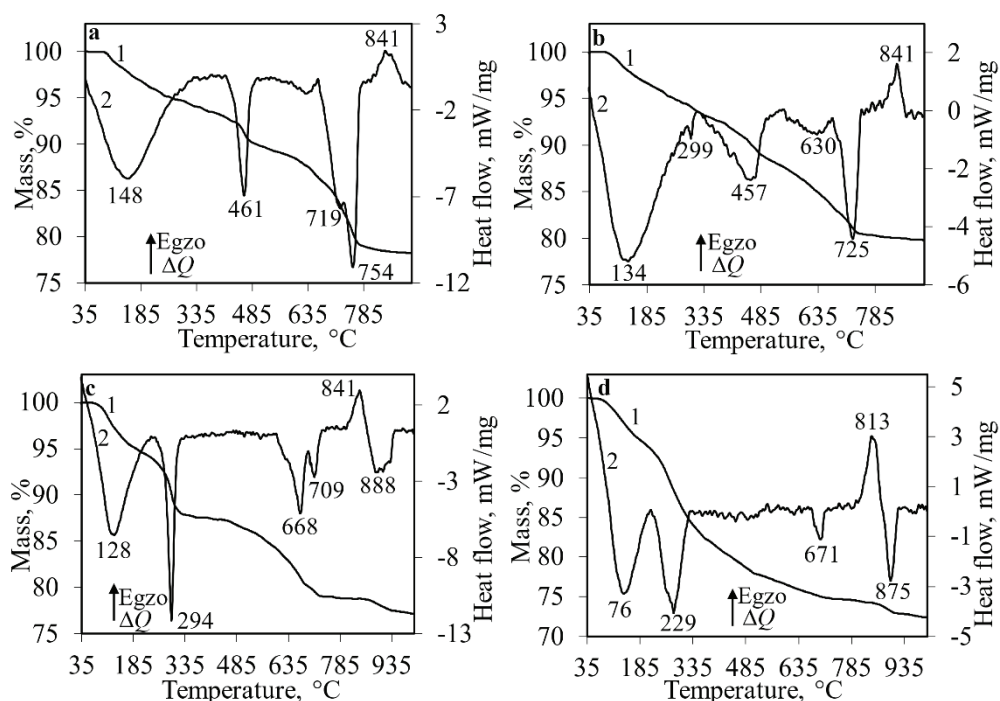


Fig. 5.5. STA (1 – TG; 2 – DSC) curves of synthesis (1h, 200°C) products: a – CS-Cr1; b – CS-Cr5; c – CS-Cr10; d – CS-Cr15

In addition, the crystal forms and their chemical composition of the products were analyzed by SEM-EDX (Fig. 5.6). Due to XRD (no separate chromium-containing compounds formed), it could be assumed that Cr^{3+} ions intercalated into irregular shape $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ or close-packed particles (honeycomb) and to the C-S-H(I) and/or C-S-H(II) structure. The addition of Cr^{3+} ions did not change the d -spacing values of the formed compounds; therefore, it is impossible to identify other compounds of the crystalline type by the XRD method. However, according to the EDX image (Fig. 5.6, b), Cr^{3+} ions were dispersed in the whole area of investigation. This data is in an agreement with the AAS analysis which stated that the residual of Cr^{3+} ions in the liquid phase after hydrothermal curing was less than 0.01%. Although the AAS method measures the total elemental content, oxidation-reduction reactions are unlikely in hydrothermal synthesis, chromium ions remain in the most stable form (Cr(III)) in the synthesis products, and water-soluble precipitates of calcium chromate are not detectable (according to the literature [195], the degree of oxidation of Cr^{3+} is reversed when $\text{pH} > 13$). Also, the pH value has a significant influence on the stability of the crystalline CSH as the value varies from 7.75 to 8.93 after the synthesis.

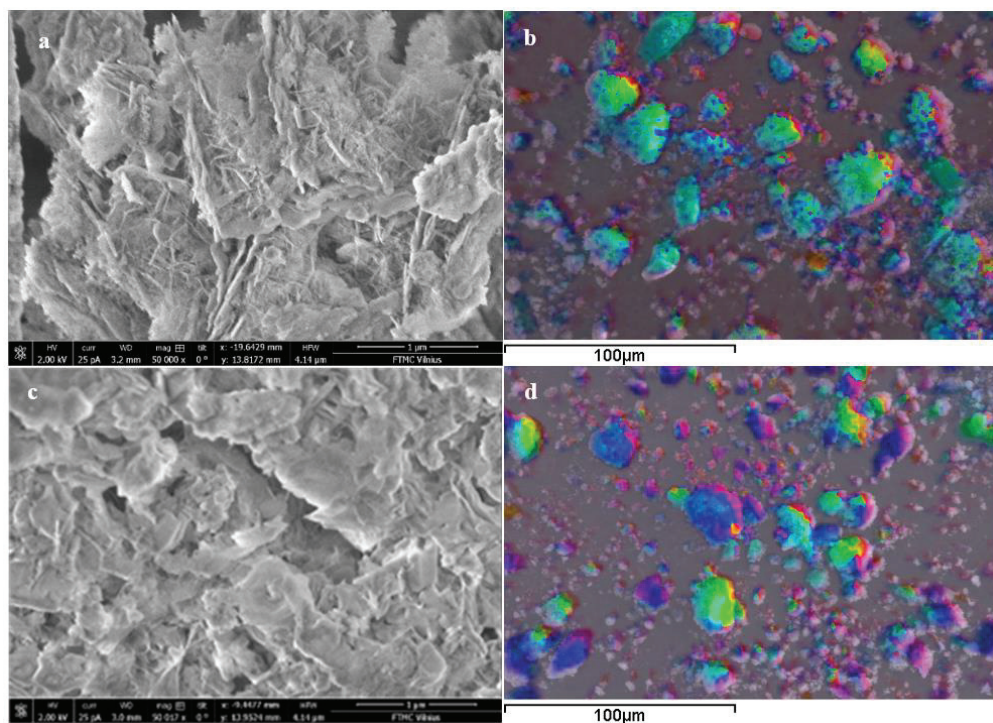


Fig. 5.6. SEM micrographs (x 50000) (a, c) and EDX images (x 1500) (b, d) of the synthesis (1h, 200°C) products: a, b – CS-Cr1; c, d – CS-Cr15. Atoms in the mapping: Ca – respectively, 41.63 and 34.02% (light blue); Cr – 2.48 and 8.48% (dark blue); Si – 19.36 and 22.31% (green); O – 36.53 and 35.19% (red)

It was observed that, by prolonging the duration of isothermal treatment to 4–72 h, the crystallinity of the formed CSH increased, and some new phases formed. In the samples of CS-Cr1 and CS-Cr5, portlandite fully reacted after 16 h of hydrothermal curing and, together with the previously identified products kilchoanite, pavlovskyite as CSH recrystallization compounds and scawtite as a product of carbonization, could be found (Fig. 5.7, curves 1 and 2). In addition, crystallinity in the CS-Cr10 and CS-Cr15 samples also increased and, together with calcite, low intensity diffraction peaks characteristic to scawtite and xonotlite could be identified (Fig. 5.7, curves 4 and 5).

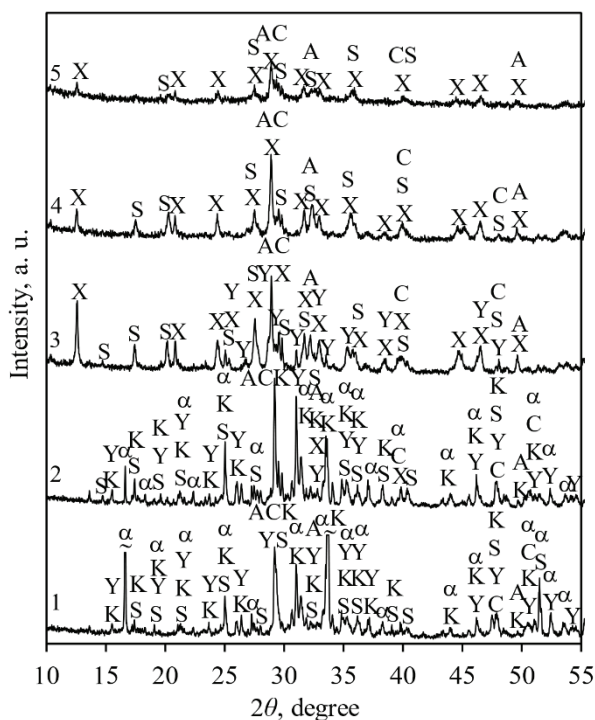


Fig. 5.7. XRD patterns of synthesis (72h, 200°C) products: 1 – CS-Cr0; 2 – CS-Cr1; 3 – CS-Cr5; 4 – CS-Cr10; 5 – CS-Cr15. Indexes: A – C-S-H(I) and / or C-S-H(II); α – α -C₂SH; C – calcite; K – kilchoanite; S – scawtite; Y – pavlovskyite; X – xonotlite

Based on the results of AAS, it can be asserted that, with the prolonged duration of isothermal curing, all Cr³⁺ ions persisted within the structure of the synthesized compounds. Specifically, the measured quantity of Cr³⁺ ions under all experimental conditions did not exceed 0.2% (Table 5.4)

Table 5.4. AAS parameters of the liquid phase during hydrothermal treatment (4–72h, 200°C)

Label of sample	Duration of isothermal curing, h			
	4	8	24	72
	Amount of Cr ³⁺ ions remaining in the liquid phase, %			
CS-Cr1	0.09	0.07	0.00	0.00
CS-Cr5	0.00	0.00	0.00	0.00
CS-Cr10	0.00	0.01	0.01	0.18
CS-Cr15	0.00	0.00	0.00	0.12

In summarizing the obtained results, it can be stated that, under all experimental conditions (1–72h, 200°C, 1–15 g Cr³⁺/l) all Cr³⁺ ions were incorporated into crystalline or semi-crystalline structure CSH. The short duration (1h) of isothermal curing did not affect the interaction of the initial raw materials and enabled the effective incorporation of Cr³⁺ ions into the structure of the synthesized compounds. Therefore, in the following stage, the thermal stability over the temperature range of 30–1000°C of calcium silicate hydrates substituted with Cr³⁺ ions synthesized for 1 h at 200°C was investigated.

5.3.3. Thermal stability of synthetic calcium silicate hydrates modified with Cr³⁺ ions

According to the STA data, different temperatures (280, 500 and 1000°C) were selected at which the thermal properties and the phase composition of the synthesized compounds were studied. 280°C was selected to confirm the intercalation of Cr³⁺ ions in the CSH structure, 500°C to confirm the decomposition temperature of high basicity calcium silicate hydrates, and 1000°C to investigate the thermal stability of the compounds synthesized at a high temperature.

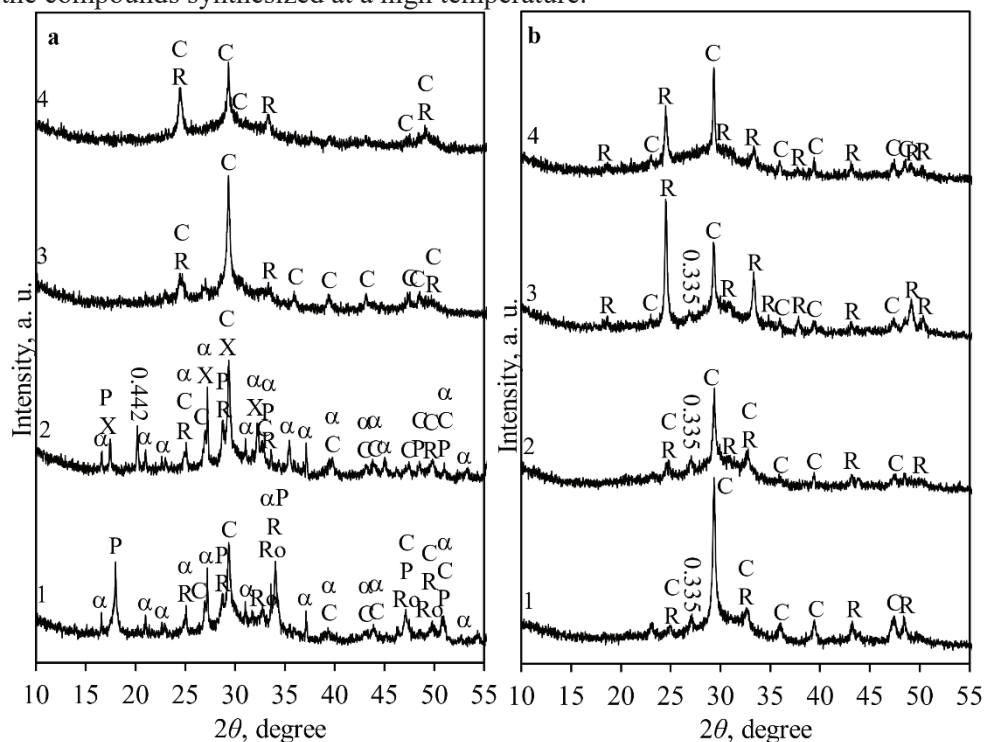


Fig. 5.8. XRD patterns of calcinated (280 (a) and 500 (b) °C) synthesis products (1h, 200°C): 1 – CS-Cr1; 2 – CS-Cr5; 3 – CS-Cr10; 4 – CS-Cr15. Indexes: α – α-C₂SH; C – calcite; P – portlandite; R – calcium chromate; Ro – calcium chromium oxide; X – xonotlite

It was determined that, at 280 °C temperature, the synthesized compounds remained stable (Fig. 5.8, a). However, calcium chromate (CaCrO_4 ; PDF No. 1-87-1647) was observed in all the samples with chromium ions. This fact confirmed the DSC results, which indicated a thermal endothermic effect in the 200–350°C temperature range (Fig. 5.5) and the intercalation of Cr^{3+} ions in the CSH structure. It is important to underline that chromium gradually changed its degree of oxidation from +3 to +6 (in the further steps, the total content of the variable oxidation state chromium element Cr^* was assessed in the heat-treated samples); therefore, the above mentioned data agrees with the data represented before.

As expected, the following results demonstrated that portlandite and $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ fully recrystallized at a temperature of 500°C (Fig. 5.8, b), while calcium chromate, which formed at a lower temperature (280°C), remained stable and persisted as the dominant compound in all the samples. Additionally, a low intensity peak (*d* spacing – 0.335 nm) was observed at a diffraction angle of 28°, and it could be assigned to other phases of calcium chromate. The obtained results demonstrated that calcium carbonate peaks were observed in all the samples.

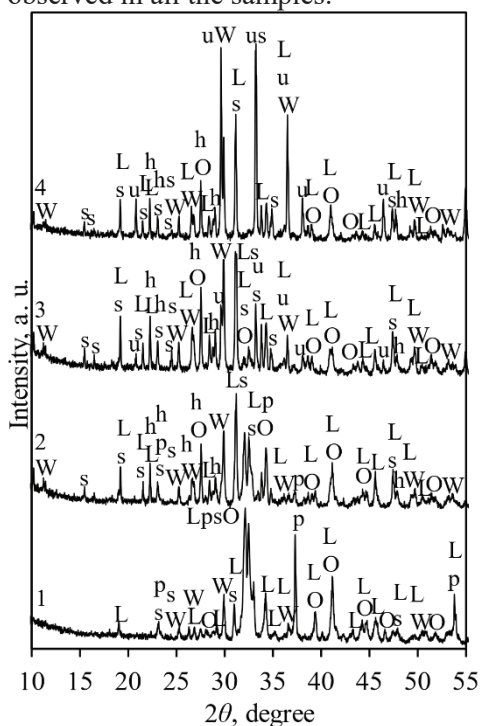


Fig. 5.9. XRD patterns of calcinated (1000°C) synthesis products (1h, 200°C): 1 – CS-Cr1; 2 – CS-Cr5; 3 – CS-Cr10; 4 – CS-Cr15. Indexes: h – calcium chromate hydrate; L – belite; O – calcium olivine; p – calcium oxide; s – calcium chromium oxide and/or calcium chromium oxide; u – uvarovite; W – wollastonite

It was examined that, at a temperature of 1000 °C, new compounds containing chromium: calcium chromium siliceous oxide and/or calcium chromium oxide ($\text{Ca}_5\text{Cr}_2\text{SiO}_{12}$, $\text{Ca}_5\text{Cr}_3\text{O}_{12}$ and/or $\text{Ca}_5\text{Cr}_3\text{O}_4$; PDF No. 38-292, PDF No. 38-293 and/or

PDF 38-294), calcium chromate hydrate ($\text{CaCrO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; PDF No. 4-14-561; d – 0.387; 0.382; 0.308 nm) and uvarovite ($\text{Ca}_3\text{Cr}_2(\text{SiO}_4)_3$; PDF No. 4-7-6462; d – 0.269; 0.301; 0.161 nm) were observed in the X-ray diffraction patterns (Fig. 5.9).

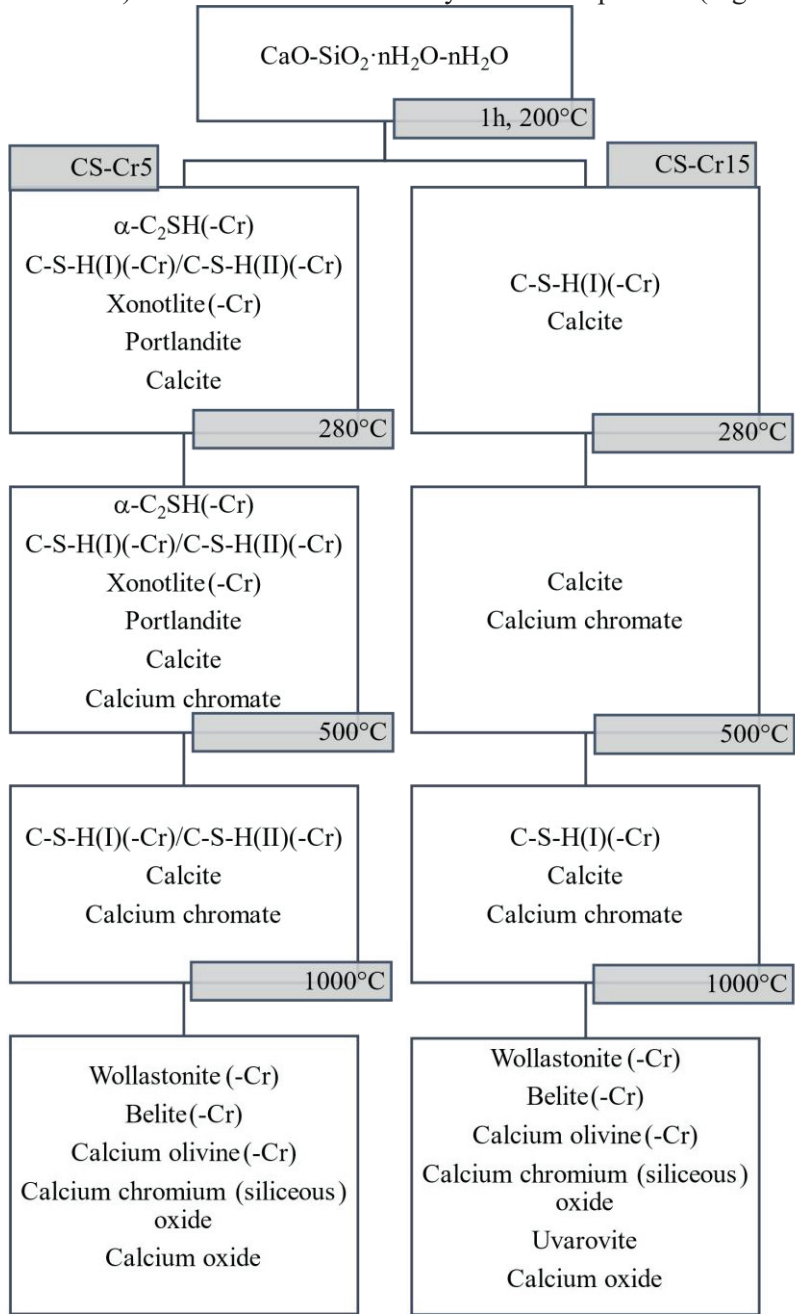


Fig. 5.10. Thermal stability of CS-Cr5 and CS-Cr15 samples

Furthermore, C-S-H(I) and/or C-S-H(II) became metastable and recrystallized into wollastonite (CaSiO_3 ; PDF No. 44-11-265 and/or 4-10-2581; $d = 0.298$; 0.332 ; 0.309 and/or 0.298 ; 0.312 ; 0.309 nm) and belite ($\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$; PDF No. 33-302; $d = 0.278$, 0.279 , 0.219 nm). XRD analysis data showed that the crystallinity of calcium silicates (wollastonite and belite) was strongly affected by the amount of Cr^* ions in the products (Fig. 5.9). Also, CaCO_3 completely decomposed into CaO (PDF No. 37-1497) at a lower temperature ($650\text{--}750^\circ\text{C}$); therefore, it was not detected in the XRD pattern at a higher temperature.

After summarizing the results, it can be noted that, during the hydrothermal synthesis, all chromium ions tended to intercalate into the structure of the synthesized compounds. However, during the thermal treatment at $30\text{--}1000^\circ\text{C}$, part of Cr^* ions remained stable in the CSH/CS structure, while the other part participated in the oxidation-reduction reaction, thus forming various crystalline chromium compounds (Fig. 5.10).

It could also be stated that the synthesized compounds remained or formed stable compounds even at high temperatures. The further employment of synthesized compounds depended on their specific area and morphology; therefore, these properties of CS-Cr5 and CS-Cr15 samples were investigated in the following stage.

5.3.4. Properties of porosity of synthetic or synthetic-calcined calcium silicate hydrates substituted with Cr^{3+} ions

The porosity parameters of the synthetic and synthetic-calcined samples (Table 5.5) were determined by analyzing the N_2 adsorption/desorption isothermals by the Brunauer, Emmett and Teller (BET) method.

Table 5.5. Samples used to determinate parameters of surface area

Label of sample	Preparation of sample
CS-Cr0	Hydrothermal synthesis (duration of isothermal curing – 1h, temperature – 200°C)
CS-Cr5	
CS-Cr15	
CS-Cr0-500	Hydrothermal synthesis (duration of isothermal curing – 1h, temperature – 200°C); Thermal treatment (duration – 1 h, temperature – 500°C)
CS-Cr5-500	
CS-Cr15-500	

The N_2 adsorption/desorption isotherms of synthetic/calcined calcium silicate hydrates substituted with Cr^{3+} ions (CS-Cr5, CS-Cr5-500) are presented in Fig. 5.11. On the grounds of the isotherms, it was determined that all the samples had an excellent hysteresis loop, when $p/p_0 \sim 0.5\text{--}0.7$, and the value sharply rose up when $p/p_0 > 0.95$; therefore, the isotherms could be assigned as both: H1 and H3 isotherms, which were of type II or type IV.

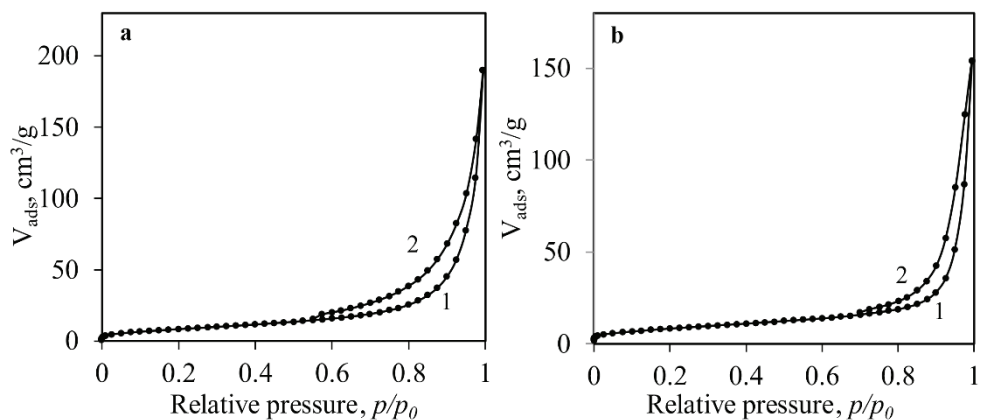


Fig. 5.11. Adsorption (1) / desorption (2) isotherms of CS-Cr5 (a) and CS-Cr5-500 (b) samples

The BET equation of all the samples gives a linear plot, and the correlation coefficients R^2 remained very close to the unit, that is, 0.9999. This fact confirmed that a stable monolayer of adsorbed N_2 was formed on the surface of all the samples (Fig. 5.12).

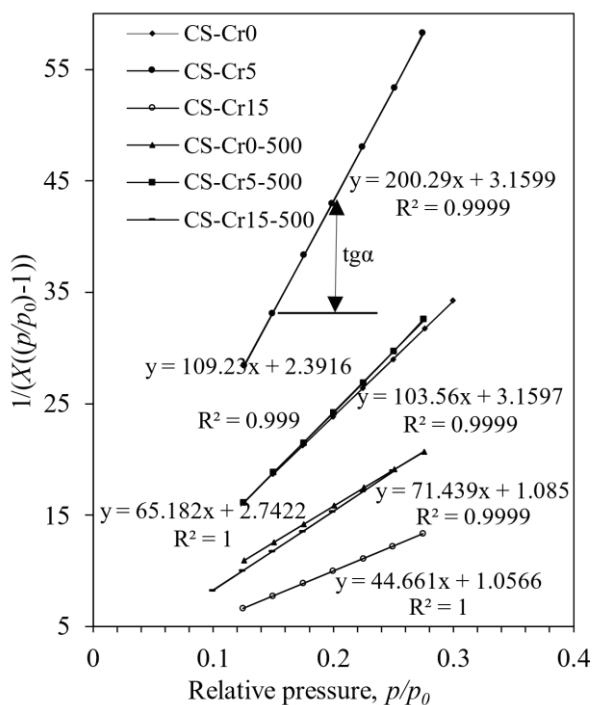


Fig. 5.12. Adsorption/desorption isotherms in the BET plot

The second important criterion is the constant of C_{BET} . It is known that the C_{BET} value should be in a range of 50–250; otherwise, S_{BET} calculations are not accurate. Yet, these results can be used even when C_{BET} even slightly exceeds value of 2 because

the value only shows that the structure of the compounds is not homogeneous, and that complex chemical processes take place. It was determined that the C_{BET} value was close to 50 and slightly increased after calcination (respectively for CS-Cr0, CS-Cr5 and CS-Cr15: from 64.41 to 65.18; from 33.77 to 46.67; and from 43.29 to 66.85) (Table 5.6).

Table 5.6. Numerical values of parameters of the specific surface area (S_{BET}) of the samples

Label of sample	BET equation constants		S_{BET} , m ² /g	C_{BET}	Reliability coefficient R^2
	Slope $S = tg\alpha$	Intercept I			
CS-Cr0	200.30	3.16	17.12	64.41	0.9999
CS-Cr5	103.56	3.16	32.62	33.77	0.9999
CS-Cr15	44.66	1.06	76.17	43.29	0.9999
CS-Cr0-500	65.18	2.74	51.27	65.18	0.9999
CS-Cr5-500	109.23	2.39	31.20	46.67	0.9998
CS-Cr15-500	71.44	1.06	48.02	66.85	0.9999

The obtained data showed that the specific surface area (S_{BET}) was equal to 17.12 m²/g of the pure synthetic sample (CS-Cr0). Different results were obtained in the samples with the addition of Cr³⁺ ions: in the CS-Cr5 sample, the specific surface area values increased 2 times (up to 32.62 m²/g), while, in the CS-Cr15 sample, up to 76.17 m²/g (Table 5.6).

Table 5.7. Data of ΣA calculations of samples

Label of sample	S_{BET} , m ² /g	Results for the cylindrical pores model			Results to the slit-shape pores model		
		ΣA , m ² /g	$ S_{BET} - \Sigma A $, m ² /g	$ S_{BET} - \Sigma A $, %	ΣA , m ² /g	$ S_{BET} - \Sigma A $, m ² /g	$ S_{BET} - \Sigma A $, %
CS-Cr0	17.12	13.20	3.29	22.90	3.13	13.99	81.72
CS-Cr5	32.62	32.19	0.43	1.32	7.62	12.16	23.67
CS-Cr15	76.17	23.70	52.47	69.89	5.75	70.42	92.45
CS-Cr0-500	51.27	6.31	44.96	87.69	6.02	45.25	88.26
CS-Cr5-500	31.20	22.69	8.51	27.28	4.15	27.05	86.70
CS-Cr15-500	48.02	33.45	14.57	30.34	25.78	22.24	46.31

It is worth noting that, after the calcination process, the values of S_{BET} increased in the pure sample (CS-Cr0-500), while the CS-Cr5-500 and CS-Cr15-500 samples after calcination yielded lower values. During calcination in the CS-Cr0 sample, dehydration took place, and a semi-crystalline phase formed, while, in the samples of CS-Cr5 and CS-Cr15, calcium chromate crystallized

To confirm the hysteresis loop classification and the shape/size of the pores, the corrected Kelvin equation and the scheme developed by Orr *et al.* were applied. The model in use is valid as long as the difference between S_{BET} and ΣA is not significant, i.e., if it does not exceed 20%. The calculation of the models confirmed that mainly cylindrical-like pores were dominant in the CS-Cr5 sample (Table 5.7), with the total pore volume in the sample equaling $\Sigma V_p = 213.64 \text{ mm}^3/\text{g}$. The remaining samples were polyform, i.e., neither model was deemed fit for determining the dominant pores.

Further on, synthetic and calcinated CSH substituted with Cr^{3+} ions were applied for the adsorption of heavy metal (Cu^{2+} , Co^{2+} and Cr^{3+}) ions.

5.3.5. Adsorption capacity for Cu^{2+} , Co^{2+} or Cr^{3+} ions by synthetic or synthetic-calcinated calcium silicate hydrates modified with Cr^{3+} ions

The adsorption of Cu^{2+} , Co^{2+} or Cr^{3+} was performed as shown in the scheme below (Fig. 5.13).

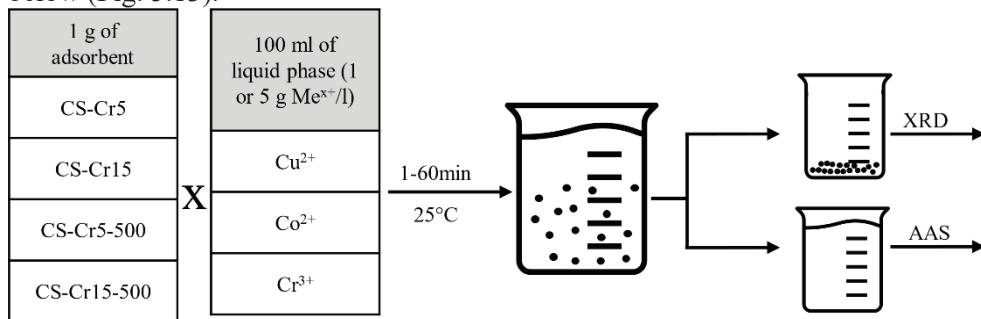


Fig. 5.13. Scheme of the investigation of Me^{x+} adsorption properties of synthetic or synthetic-calcinated calcium silicate hydrates substituted with Cr^{3+}

All the synthetic or synthetic-calcined samples had the best adsorption capacity for Cu^{2+} ions: more than 97% (respectively, 97 and 490 mg/g) of Cu^{2+} ions were adsorbed in the first minute, and the equilibrium of the reaction was established after 5 min under all experimental conditions (Fig. 5.14).

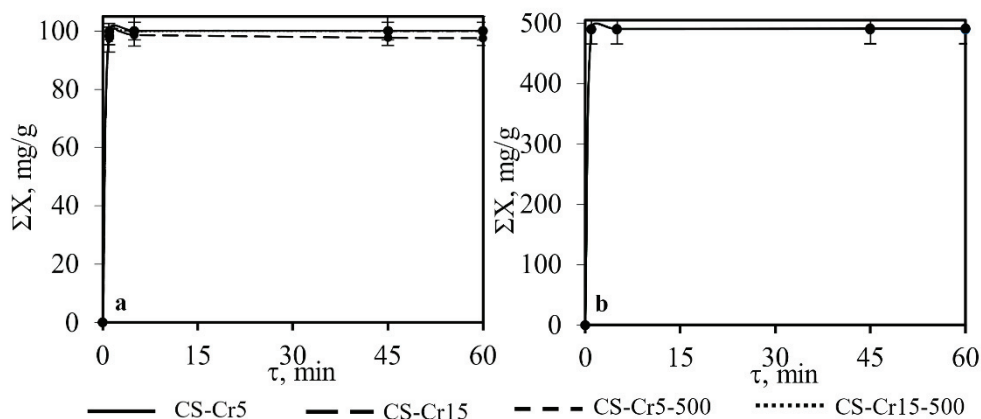


Fig. 5.14. Integral kinetic curves of Cu^{2+} adsorption (1h, 25°C) on samples with the primary quantity of Cu^{2+} equal to 1 (a) and 5 (b) g/l

It was determined that, during the adsorption process, Cu^{2+} ions participated in the ions exchange and/or combination chemical reactions (Table 5.8). Moreover, in the calcinated samples of CS-Cr5-500 and CS-Cr15-500, not only Ca^{2+} ions became mobile, but also Cr^* as they had been released from the CSH structure during the Cu^{2+} ions adsorption (respectively, 9–19 mg $\text{Cr}^*/\text{g}_{\text{CS-Cr5-500}}$ and 1–23 mg $\text{Cr}^*/\text{g}_{\text{CS-Cr15-500}}$, depending on the initial quantity of Cu^{2+} in the primary liquid phase).

Table 5.8. Amount of Cu^{2+} participating in ion exchange or combination reactions

Label of sample	Amount of adsorbed Cu ²⁺ , mol	Amount of Cu ²⁺ ions participating in the reaction, mol	
		Ions exchange reaction	Combination reaction
when adsorbed from 1 g Cu ²⁺ /l liquid phase			
CS-Cr5	0.00157	0.00142	0.00016
CS-Cr15	0.00154	0.00154	-
CS-Cr5-500	0.00157	0.00157	-
CS-Cr15-500	0.00157	0.00157	-
when adsorbed from 1 g Cu ²⁺ /l liquid phase			
CS-Cr5	0.00773	0.00219	0.00554
CS-Cr15	0.00772	0.00237	0.00535
CS-Cr5-500	0.00772	0.00302	0.00470
CS-Cr15-500	0.00774	0.00390	0.00384

This can be explained by the fact that the calcination produced calcium chromate, which is soluble in water, so that the CrO_4^- anion in the aqueous medium becomes free and stains the solution with the bright yellow color characteristic of the

ion. Cr(VI) compounds are toxic and carcinogenic to the wildlife, and the use of such adsorbents is therefore prohibited.

The data of XRD analysis confirmed the previously obtained results. In a less concentrated system (1 g Cu²⁺/l), 90–100% of Cu²⁺ participated in the ions exchange reactions, and copper silicate plancheite (Cu₈Si₈O₂₂(OH)₄·H₂O; PDF No. 11-264; *d* – 1.000; 0.690; 0.485 nm) formed (Fig. 5.15, a). Also, due to the removal of Ca²⁺ from the CSH structure, high basicity CSH recrystallized, and tobermorite (C/S = 0.83; Ca_{2.2}Si₃O_{7.5}OH·1.5H₂O; PDF No. 11-271; *d* – 0.303; 0.300; 0.279 nm) was composed.

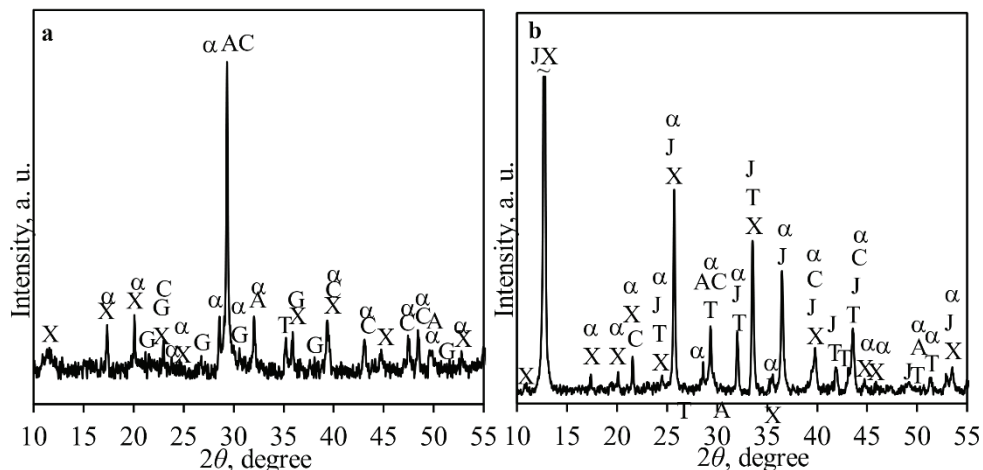


Fig. 5.15. XRD patterns of Cu²⁺ adsorption on CS-Cr5 sample with the primary quantity of Cu²⁺ equal to 1 (a) and 5 (b) g/l. Indexes: A – C-S-H(I) and/or C-S-H(II); α – α -C₂SH; C – calcite; J – rouatite; G – plancheite; T – tobermorite; X – xonotlite

Meanwhile, in a higher concentration of the liquid phase (5 g Cu²⁺/l) both: ion exchange (30–50%) and combination (50–70%) reactions took place (Fig. 5.15, b). Due to the ion exchange reaction, the diffraction maximums characteristic to tobermorite were identified, whereas rouatite (Cu₂(NO₃)(OH)₃; PDF No. 4-11-9699; *d* – 0.961; 0.345; 0.246 nm) could be recognized as a result of the combination reaction.

When adsorbing Co²⁺ ions, different results were obtained. In the liquid media of 1 g Co²⁺/l, the adsorption capacity mostly depended on the adsorbent's nature, and equilibrium took longer to reach (Fig. 5.16, a).

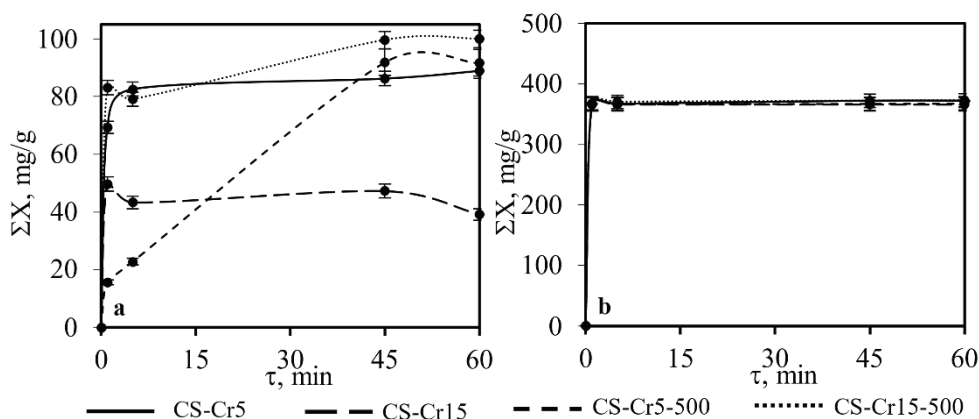


Fig. 5.16. Integral kinetic curves of Co^{2+} adsorption (1h, 25°C) on samples with the primary quantity of Co^{2+} equal to 1 (a) and 5 (b) g/l

Meanwhile, in a liquid phase with a higher concentration of cobalt ions, the maximal efficiency of adsorption was reached in the first 5 min, and it was equal to $\sim 74\%$ (~ 370 mg Co^{2+}/g) (Fig. 5.16, b).

The results of AAS analysis showed similar results like in adsorption with Cu^{2+} ions: in a less concentrated solution, ion exchange ($> 93\%$) reactions took place, while, in more concentrated solutions, a combination was observed (except for CS-Cr15-500). Moreover, CS-Cr15 and CS-Cr15-500 samples were unstable in the tested liquid phase, and more Ca^{2+} and Cr^* ions were released than Co^{2+} ions were adsorbed. Also, the calcinated adsorbents were less stable.

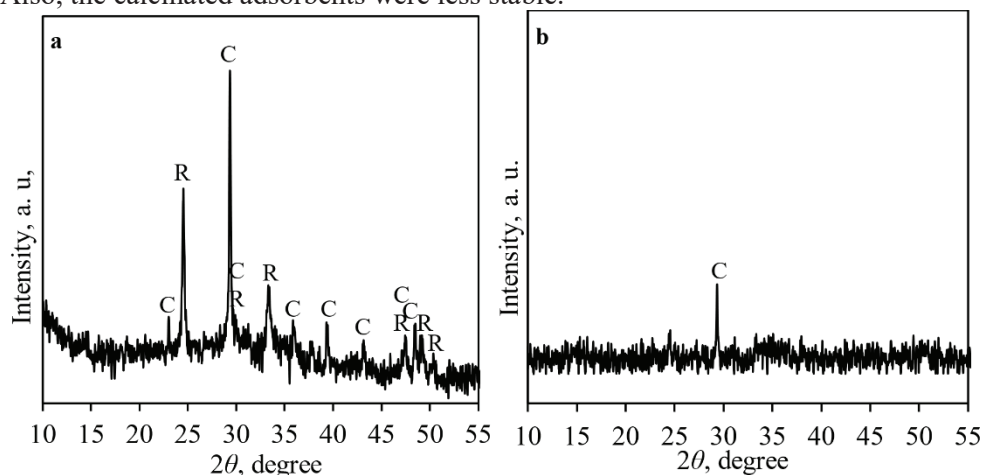


Fig. 5.17. XRD patterns of Co^{2+} adsorption on CS-Cr15-500 sample with the primary quantity of Co^{2+} equal to 1 (a) and 5 (b) g/l. Indexes: C – calcite; R – calcium chromate

XRD showed that, after Co^{2+} ions adsorption, the order of the synthesized/synthesized-calcinated compounds in the crystal lattice decreased (Fig. 5.17, a), or they were completely destroyed (Fig. 5.17, b).

The sample of CS-Cr15-500 was the best adsorbent in both the solution and the adsorbed cases, with 100 and 373 mg $\text{Co}^{2+}/\text{g}_{\text{CS-Cr15-500}}$, respectively. However, this adsorbent was unstable, because Co^{2+} ions replace Cr^* ions in the adsorbent structure, and Cr^* ions are released into the liquid phase.

Finally, not all samples were appropriate for the adsorption of Cr^{3+} ions. In a low concentration of Cr^{3+} ions in the liquid phase (1 g Cr^{3+}/l), the CS-Cr15 sample showed the lowest capacity of adsorption (52 mg $\text{Cr}^{3+}/\text{g}_{\text{CS-Cr15-500}}$) and released the highest quantity of Ca^{2+} (106 mg $\text{Ca}^{2+}/\text{mg}_{\text{CS-Cr15-500}}$) from the CSH structure to the liquid phase (Fig. 5.18, a, and Fig. 5.19, a).

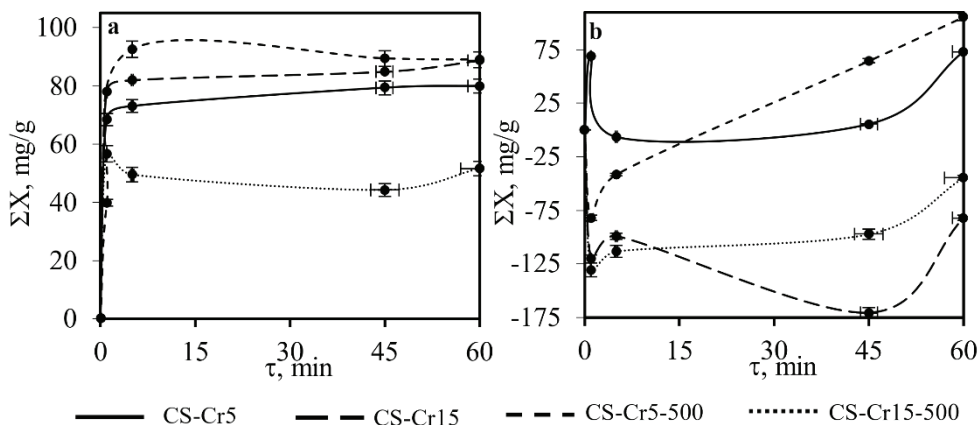


Fig. 5.18. Integral kinetic curves of Cr^{3+} adsorption on samples with the primary quantity of chromium equal to 1 (a) and 5 (b) g/l

Moreover, in the 5 g Cr^{3+}/l liquid phase, the process of desorption was observed: after 45 min of adsorption, the quantity of Cr^* ions in the liquid phase was the highest at 671 mg Cr^*/g (CS-Cr5-500) (Fig. 5.18, b). Under all experimental conditions, the equilibrium concentration during the adsorption was not reached.

AAS analysis data showed that, in some cases, the quantity of Ca^{2+} released after adsorption was higher than the adsorbed quantity of Cr^{3+} ions (Fig. 5.19, a); therefore, it was hard to identify the nature of chemical reactions occurring during the adsorption.

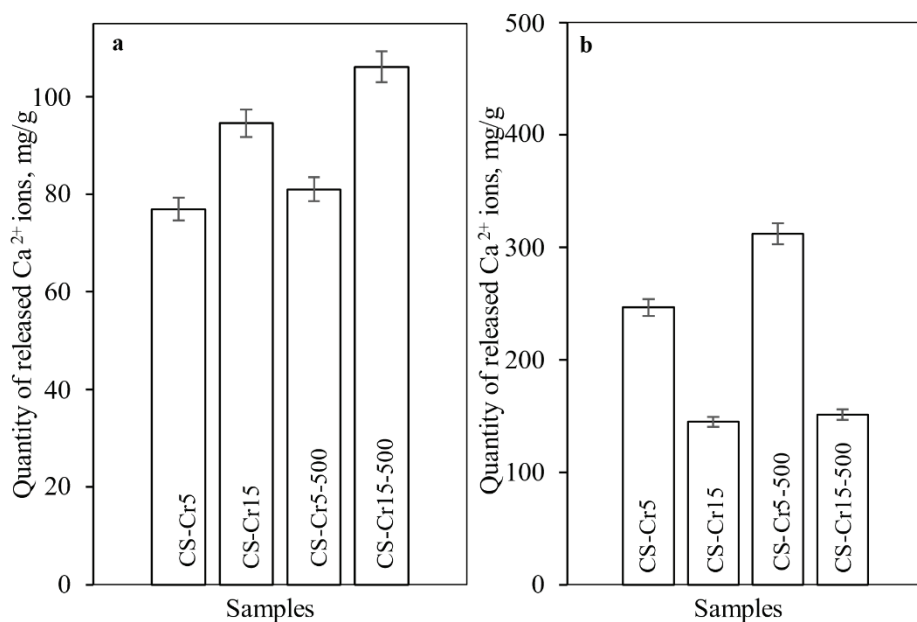


Fig. 5.19. Amount of released Ca^{2+} quantity after adsorption (1h, 25°C), mg/g with the primary quantity of Cr^* equal to 1 (a) and 5 (b) g/l

XRD results confirmed that, with the loss of Ca^{2+} ions, $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ and xonotlite recrystallized to tobermorite (Fig. 5.20, a). Significant changes in the phase composition of other samples were not identified, but it was found that the order of the crystal lattice changed, i.e., the intensity of the diffraction maximums decreased.

When using a liquid phase of 5 g Cr^{3+} /l for adsorption, it was observed that, due to a strong decrease of the pH value (pH before adsorption ~ 2), the crystal structure of both synthetic and calcinated samples was destroyed: a large amount of Ca^{2+} ions (145–312 mg Ca^{2+} /g) was released, and also the decomposition of chromium compounds took place, and compounds of amorphous structure dominated in the system under all experimental conditions (Fig. 5.20, b).

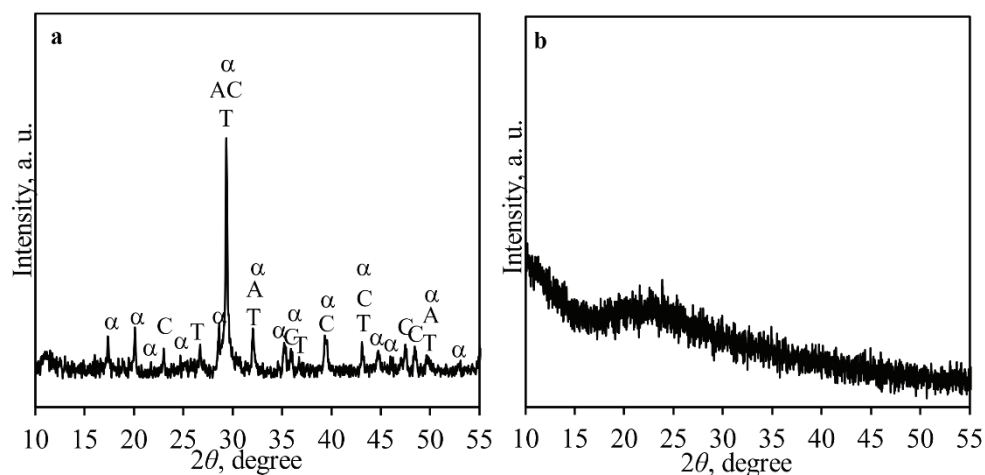


Fig. 5.20. XRD patterns of Cr^{3+} adsorption on CS-Cr5 sample with the primary quantity of chromium equal to 1 (a) and 5 (b) g/l. Indexes: A – C-S-H(I) and/or C-S-H(II); α – $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$; C – calcite; T – tobermorite

Under the investigated experimental conditions, Cr^{3+} ions were best adsorbed by the CS-Cr5-500 sample which had an adsorption efficiency equal to 88.97 and 21.10% (respectively, the amount of Cr^{3+} ions in the initial liquid media was equal to 1 g and 5 g Cr^{3+} /l). Meanwhile, CS-Cr5 (82 mg/g desorbed Cr^{3+} ions) and CS-Cr15-500 (45 mg/g) samples performed the worst in terms of the adsorption capacity (desorption).

To summarize, CSHs modified with Cr^{3+} ions were promising adsorbents for Cu^{2+} and Co^{2+} ions; however, it was more difficult to apply them for the adsorption of Cr^{3+} ions (Table 5.9).

Table 5.9. Adsorption capacity for Me^{x+} ions

Label of sample	Adsorbate (Me^{x+}) quantity in liquid phase, g/l						Adsorbate (Me^{x+}) quantity in liquid phase, g/l					
	Cu^{2+}		Co^{2+}		Cr^{3+}		Cu^{2+}		Co^{2+}		Cr^{3+}	
	1	5	1	5	1	5	1	5	1	5	1	5
	Adsorption capacity, %						Adsorption capacity, mg Me^{x+} /g _{CSH}					
CS-Cr5	100	98.1	89.0	74.4	79.9	0	100	491	89	372	80	0
CS-Cr15	98.6	98.0	39.2	73.1	88.8	14.6	99	490	39	366	89	73
CS-Cr5-500	100	98.1	91.6	73.5	89.0	21.1	100	490	92	367	89	106
CS-Cr15-500	100	98.3	100	74.6	51.6	0	100	491	100	373	52	0

The total amount of heavy metal ions (Me^{x+}) removed (during hydrothermal synthesis and adsorption):

Table 5.10. Total amount of removed Me^{x+} ions

Label of sample	Adsorbate (Me^{x+}) quantity in liquid phase, g/l					
	Cu^{2+}		Co^{2+}		Cr^{3+}	
	1	5	1	5	1	5
	Total amount of removed ions, $\text{mg Cr}^{3+} + \text{Me}^{x+}/\text{g}_{\text{CSH}}$					
CS-Cr5	150	541	139	422	130	-
CS-Cr15	249	640	189	513	194	223
CS-Cr5-500	141	539	135	413	94	156
CS-Cr15-500	231	618	208	484	176	106

Moreover, it is of importance to evaluate the adsorbents by their adsorption capacity as well as their durability; therefore, the coefficient of adsorption efficiency (E) was calculated. It showed that the synthesized adsorbents (CS-Cr5, CS-Cr15) were more durable for the adsorption of Cu^{2+} and Co^{2+} ions (no diffusion of Cr^{3+} ions into the liquid medium was observed). Also, it is of importance to mention that, for the adsorption of Cr^{3+} ions, only a liquid medium of low quantity of Cr^{3+} ions (1 g Cr^{3+} /l) should be used (Table 5.11).

Table 5.11. Amount of Cr^{3+} desorbed during adsorption, and the adsorption efficiency coefficient

Label of sample	Adsorbate (Me^{x+}) quantity in liquid phase, g/l						Adsorbate (Me^{x+}) quantity in liquid phase, g/l					
	Cu^{2+}		Co^{2+}		Cr^{3+}		Cu^{2+}		Co^{2+}		Cr^{3+}	
	1	5	1	5	1	5	1	5	1	5	1	5
	Amount of Cr^{3+} released during adsorption, mg						Adsorption efficiency coefficient					
CS-Cr5	0	0	0	0	0	82.0	1	1	1	1	1	-
CS-Cr15	0	0	0	3.2	0	0	1	1	1	0.99	1	1
CS-Cr5-500	9.1	1.2	6.3	4.0	0	0	0.92	1	0.94	0.99	1	1
CS-Cr15-500	19.3	23.0	42.2	39.2	0	44.5	0.84	0.96	0.70	0.90	1	-

After calculating the total amount of ions of heavy metals removed and upon evaluating the adsorption efficiency coefficient, it is possible to form a series of the efficiency of adsorbents for the removal of each metal:

- 1) for copper: CS-Cr15 > CS-Cr5 > CS-Cr5-500 > CS-Cr15-500;
- 2) for cobalt: CS-Cr5 > CS-Cr15 > CS-Cr5-500 > CS-Cr15-500;
- 3) for chromium: CS-Cr15 > CS-Cr5-500 > CS-Cr15-500 > CS-Cr5.

Thus, after applying the technology involving two methods (hydrothermal synthesis and adsorption), it is possible to remove more than 194 mg of heavy metal ions per 1 g of CSH in the liquid medium:

- 1) 194 mg $\text{Cr}^{3+} + \text{Cr}^{3+}/g_{\text{CSH}}$ (CS-Cr15 + 1 g Cr^{3+}/l);
- 2) 422 mg $\text{Cr}^{3+} + \text{Co}^{2+}/g_{\text{CSH}}$ (CS-Cr5 + 5 g Co^{2+}/l);
- 3) 640 mg $\text{Cr}^{3+} + \text{Cu}^{2+}/g_{\text{CSH}}$ (CS-Cr15 + 5 g Cu^{2+}/l).

5.4. Conclusions

1. At a temperature of 150°C in the $1.5\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}\cdot m\text{H}_2\text{O}$ system under all experimental conditions (1–72h, 100 mg Cu^{2+} , Co^{2+} or $\text{Cr}^{3+}/g_{\text{CSH}}$), the raw materials reacted slowly, and, after 72 h of isothermal treatment, C-S-H(I) / C-S-H(II) prevailed together with a modest quantity of crystal CSH ($\alpha\text{-C}_2\text{SH}$). At a temperature of 200°C, the factors with the greatest influence on the composition of the formed compounds were the type of the heavy metal and the duration of the synthesis. It has been found that Cr^{3+} ions incorporate into the structure of the formed compounds, while Cu^{2+} and Co^{2+} ions participate in various chemical reactions, forming copper oxide, cobalt oxide, and monticellite.

2. It has been examined that, during hydrothermal synthesis (1–72h, 200°C, 10–150 mg $\text{Cr}^{3+}/g_{\text{CSH}}$) in the $1.5\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}\cdot\text{Cr}(\text{NO}_3)_3\cdot m\text{H}_2\text{O}$ system, more than 99.8% of Cr^{3+} ions incorporated into the structure of the synthesis products, and calcium silicate hydrates substituted with Cr^{3+} ions formed. The phase composition of the latter compound depended on the initial concentration of Cr^{3+} ions in the primary solution and the duration of isothermal treatment: a low concentration of Cr^{3+} ions (1–5 g/l) promoted the crystallization of $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ and xonotlite, while a higher concentration (10–15 g/l) led to the formation of semi-crystalline CSH structures.

3. The porosity and thermal stability at temperatures between 30 and 1000°C of synthetic calcium silicate hydrates substituted with Cr^{3+} ions were evaluated:

3.1 It has been found that the sample of synthetic calcium silicate hydrate substituted with Cr^{3+} ions (50 mg $\text{Cr}^{3+}/g_{\text{CSH}}$) was a mesoporous material with dominant cylindrical pores ranging from 3.7 to 40.4 nm in diameter, with the total pore volume of ΣV_p equaling to 213.64 mm^3/g . The other samples could not be defined and were dominated by polydisperse pores. It is noteworthy that the quantity of Cr^{3+} ions in the primary mixture positively influenced the specific surface area values of the synthesis products: when using a 15 g Cr^{3+}/l concentration additive in the synthesis, the S_{BET} value of the formed compounds increased more than 4 times (from 17.12 to 76.17 m^2/g). The specific surface area of the samples treated at 500°C decreased due to the formation of crystalline calcium chromate.

3.2 Samples of calcium silicate hydrates substituted with Cr^{3+} ions were thermally stable up to 250°C because, at a higher temperature, calcium chromate began to form. Heat treatment of the samples at 1000°C showed that as the content of Cr^{3+} ions of the synthesis products increased, the diffraction maximums characteristic to high-temperature calcium silicates (wollastonite and belite) increased as well, and chromium containing compounds crystallized: calcium chromium silicon and/or calcium chromium oxide, and uvarovite.

4. It has been determined that samples of synthetic calcium silicate hydrates modified with Cr^{3+} ions (50 or 150 mg $\text{Cr}^{3+}/\text{g}_{\text{CSH}}$) exhibited a high adsorption capacity for Cu^{2+} and Co^{2+} ions, thus reaching 490 and 370 mg/g, respectively. Meanwhile, the adsorption capacity for Cr^{3+} ions was 1.1–7 times lower. Thermally treated samples were not suitable for the adsorption of Cu^{2+} , Co^{2+} and Cr^{3+} ions as they were not stable during adsorption, since Cr^{3+} ions incorporated during hydrothermal synthesis changed their oxidation state during heat treatment and formed compounds soluble in aqueous media during adsorption, i.e., variable valence chromium did not remain in the adsorbent's structure. The equilibrium capacity and the duration of adsorption were found to depend on the chemical and mineral composition of the adsorbent and the concentration of the liquid media, with an average ionic residence time of 3–10 min.

5. Two prototype samples of calcium silicate hydrates modified with Cr^{3+} with an adsorption capacity for heavy metal ions have been produced. During the synthesis and application, 194, 422 or 640 mg of Cr^{3+} , Co^{2+} or Cu^{2+}/g can be removed.

LITERATŪROS SĄRAŠAS

1. MARTUSEVIČIUS, Marijonas, Rimvydas KAMINSKAS ir Julius Arnoldas MITUZAS. *Rišamųjų medžiagų cheminė technologija: vadovėlis*. Kaunas: Technologija, 2014. ISBN 9955092556.
2. GENDVILAS, Rokas. *α -C₂SH sintezė, savybės ir naudojimas hidraulinei rišamajai medžiagai*. Kaunas: Technologija, 2015. ISBN 9786090211717.
3. HE, Yongjia, Xiaogang ZHAO, Linnu LU, Leslie STRUBLE ir Shuguang HU. Effect of C/S ratio on morphology and structure of hydrothermally synthesized calcium silicate hydrate. *Journal of Wuhan University of Technology*. 2011, 26(4), 770–773. ISSN 1993-0437.
4. GALVÁNKOVÁ, Lucie, Ji Ě MÁŠILKO, Tomáš SOLNÝ ir Eva Štepková. Tobermorite synthesis under hydrothermal conditions. *Procedia Engineering*. 2016, 151, 100–107. DOI 10.1016/j.proeng.2016.07.394
5. TAYLOR, H. F. W. ir G.E. BESSEY. Review of Hydrothermal Reactions in the System Lime-Silica-Water. *Magazine of Concrete Research*. 1950, 2, 15.
6. SMALAKYS, G. ir R. SIAUCIUNAS. The hydrothermal synthesis of 1.13 nm tobermorite from granite sawing powder waste. *Ceramics - Silikaty*. 2020, 64(3), 239–248. ISSN 18045847.
7. BALTAKYS, K., A. EISINAS, T. DIZHBITE, L. JASINA, R. SIAUCIUNAS ir S. KITRYS. The influence of hydrothermal synthesis conditions on gyrolite texture and specific surface area. *Materials and Structures/Materiaux et Constructions*. 2011, 44(9), 1687–1701. ISSN 13595997.
8. HELLER, L. ir H. F. W. TAYLOR. 180. Hydrated calcium silicates. Part III. Hydrothermal reactions of mixtures of lime: silica molar ratio 3:2. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*. 1952, 1018–1020. ISSN 0368-1769.
9. ŠIAUČIUNAS, Raimundas ir Kęstutis BALTAKYS. *Kalcio hidrosilikatai: filossilikatų grupės junginių sintezė, savybės ir naudojimas : mokslo monografija*. Kaunas: Technologija, 2010. ISBN 9789955258728.
10. RICHARDSON, I. G. The calcium silicate hydrates. *Cement and Concrete Research*. 2008, 32(2), 137–158. DOI 10.1016/j.cemconres.2007.11.005
11. ZHU, Zheyu, Zhongping WANG, Yue ZHOU, Yongqi WEI ir Anming SHE. Synthesis and structure of calcium silicate hydrate (C-S-H) modified by hydroxyl-terminated polydimethylsiloxane (PDMS). *Construction and Building Materials*. 2021, 267, 120731. ISSN 0950-0618.
12. ZHU, Shaohong, Yunhui FANG, Yuanqiang GUO ir Xiuxing MA. Preparation of nano-calcium silicate hydrate and its application in concrete. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2019, 631(2). ISSN 1757899X.
13. TANG, Shengwen, Yang WANG, Zhicheng GENG, Xiaofei XU, Wenzhi YU, Hubao A ir Jingtao CHEN. Structure, fractality, mechanics and durability of calcium silicate hydrates. *Fractal and Fractional*. 2021, 5(2). ISSN 25043110.
14. WIROONPOCHIT, Panithi, Pitipak BOONMEE, Wanwisa KERDLAP, Yusuf CHISTI ir Nanthiya HANSUPALAK. Synthesis of low crystalline thermally insulating calcium silicate hydrate via a simple template-assisted sol-gel method. *Construction and Building Materials*. 2022, 353, 129081. ISSN 0950-0618.
15. HE, Ya-Ling ir Tao XIE. Advances of thermal conductivity models of nanoscale silica aerogel insulation material. *Applied Thermal Engineering*. 2015, 81, 28–50. ISSN 1359-4311.

16. ZHAO, Yunliang, Yimin ZHANG, Tiejun CHEN, Yongliang CHEN ir Shenxu BAO. Preparation of high strength autoclaved bricks from hematite tailings. *Construction and Building Materials*. 2012, 28(1), 450–455. ISSN 0950-0618.
17. NEITHALATH, Narayanan ir Ramamurthy K. Microstructural investigations on aerated concrete. *Cement and Concrete Research*. 2000, 30, 457–464. DOI 10.1016/S0008-8846(00)00199-X
18. BANKAUSKAITE, Agne, Anatolijus EISINAS, Kestutis BALTAKYS ir Skirmante ZADAVICIUTE. A study on the intercalation of heavy metal ions in a wastewater by synthetic layered inorganic adsorbents. *Desalination and Water Treatment*. 2015, 56(6), 1576–1586. ISSN 1944-3994.
19. MELLER, Nicola, Konstantinos KYRITSIS ir Christopher HALL. The mineralogy of the $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ (CASH) hydroceramic system from 200 to 350 °C. *Cement and Concrete Research*. 2009, 39(1), 45–53. ISSN 0008-8846.
20. TAYLOR H. F. W. ir D. M. Roy. Structure and composition of hydrates. Iš: *Proceedings 7th International Symposium on the Chemistry of Cement*. Paris: Edition septima, 1980.
21. KRAUS, W. ir G. NOLZE. Powder cell – a program for the representation and manipulation of crystal structures and calculation of the resulting X-ray powder patterns. *Journal of Applied Crystallography*. 1996, 29(3), 301–303. ISSN 1600-5767.
22. BALTAKYS, Kestutis ir Tadas DAMBRAUSKAS. *Synthetic Gyrolite. A Dual Solution of Wastewater Treatment and Portland Cement*. Switzerland: Springer Cham, 2024. ISBN 9783031492587.
23. WRIGHT, Fred Eugene. On three contact minerals from Velardena, Durango, Mexico (gehlenite, spurrite, and hillebrandite). *American Journal of Science*. 1908, 26(156), 545–554. DOI 2475/ajs.s4-26.156.545
24. MELLER, Nicola, Christopher HALL ir Jonathan S PHIPPS. A new phase diagram for the $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ hydroceramic system at 200 °C. *Materials Research Bulletin*. 2005, 40, 715–723. DOI 10.1016/j.materresbull.2005.03.001
25. MÉDUCIN, Fabienne, Bruno BRESSON, Nicolas LEQUEUX, Marie-Noëlle de NOIRFONTAINE ir Hélène ZANNI. Calcium silicate hydrates investigated by solid-state high resolution ^1H and ^{29}Si nuclear magnetic resonance. *Cement and Concrete Research*. 2007, 37(5), 631–638. ISSN 0008-8846.
26. BLACK, Leon, Krassimir GARBEV, Peter STEMMERMANN, Keith R HALLAM a Geoffrey C ALLEN. Characterisation of crystalline C-S-H phases by X-ray photoelectron spectroscopy. *Cement and Concrete Research*. 2003, 33(6), 899–911. ISSN 0008-8846.
27. DAI, Yongshan ir Jeffrey POST. Crystal structure of hillebrandite: A natural analogue of calcium silicate hydrate (CSH) phases in Portland cement. *American Mineralogist*. 1995, 80(7–8), 841–844. DOI 10.2138/am-1995-7-824
28. CHEN, Jeffrey J., Jeffrey J. THOMAS, Hal F. W. TAYLOR ir Hamlin M. JENNINGS. Solubility and structure of calcium silicate hydrate. *Cement and Concrete Research*. 2004, 34(9), 1499–1519. ISSN 0008-8846.
29. HOU, Dongshuai, Yu ZHU, Youyuan LU ir Zongjin LI. Mechanical Properties of Calcium Silicate Hydrate (C-S-H) at Nano-scale: A Molecular Dynamics Study. *Materials Chemistry and Physics*. 2014, 146. DOI 10.1016/j.matchemphys.2014.04.001
30. LUKE, K. Phase studies of pozzolanic stabilized calcium silicate hydrates at 180 °C. *Cement and Concrete Research*. 2004, 34(9), 1725–1732. ISSN 0008-8846.
31. WANG, Zhihong, Liming SUN, Yunfen HOU ir Erzhuo TANG. In Situ Monitoring of CSH Gel Processing by Magnetic Susceptibility and Turbidity

Measurements. *Journal of The American Ceramic Society*. 2005, 88, 1799–1802. DOI 10.1111/j.1551-2916.2005.00423.x

32. MAEDA, Hirota ir Hideki ISHIDA. Hydrothermal preparation of diatomaceous earth combined with calcium silicate hydrate gels. *Journal of hazardous materials*. 2010, 185, 858–861. DOI 10.1016/j.jhazmat.2010.09.099

33. EVANS, N D M. Binding mechanisms of radionuclides to cement. *Cement and Concrete Research*. 2008, 38(4), 543–553. ISSN 0008-8846.

34. ZIEGLER, Felix, Reto GIERÉ ir C. Annette JOHNSON. Sorption Mechanisms of Zinc to Calcium Silicate Hydrate: Sorption and Microscopic Investigations. *Environmental Science & Technology*. 2001, 35(22), 4556–4561. ISSN 0013-936X.

35. TITS, Jan, Tomonari FUJITA, Messaoud HARFOUCHE, Rainer DÄHN, Masaki TSUKAMOTO ir Erich WIELAND. *Radionuclide uptake by calcium silicate hydrates: Case studies with Th(IV) and U(VI)*. Switzerland: Paul Sherrer Institut, 2014. ISSN 1019-0643

36. KUSACHI I., C. HENMI ir K. Hemni. Awfillite and jennite from Fuka, Okayajama prefecture. *Mineralogical Journal*. 1989, 14(7), 279–292.

37. LOVE, C., I. G. RICHARDSON ir A. BROUGH. Composition and structure of C–S–H in white Portland cement–20% metakaolin pastes hydrated at 25 °C. *Cement and Concrete Research*. 2007, 37, 109–117. DOI 10.1016/j.cemconres.2006.11.012

38. SKIBSTED, Jørgen ir Christopher HALL. Characterization of cement minerals, cements and their reaction products at the atomic and nano scale. *Cement and Concrete Research*. 2008, 38(2), 205–225. ISSN 0008-8846.

39. HARA, N. ir N. INOUE. Formation of jennite from fumed silica. *Cement and Concrete Research*. 1980, 10(5), 677–682. ISSN 0008-8846.

40. HONG, S. Y. ir F. P. GLASSER. Phase relations in the CaO–SiO₂–H₂O system to 200 °C at saturated steam pressure. *Cement and Concrete Research*. 2004, 34(9), 1529–1534. ISSN 0008-8846.

41. BONACCORSI, E., S. MERLINO ir H. F. W. TAYLOR. The crystal structure of jennite, Ca₉Si₆O₁₈(OH)₆·8H₂O. *Cement and Concrete Research*. 2004, 34(9), 1481–1488. ISSN 0008-8846.

42. SÁEZ DEL BOSQUE, I. F., S. MARTÍNEZ-RAMÍREZ ir M. T. BLANCO-VARELA. FT-IR study of the effect of temperature and nanosilica on the nano structure of C–S–H gel formed by hydrating tricalcium silicate. *Construction and Building Materials*. 2014, 52, 314–323. ISSN 0950-0618.

43. KRISKOVA, Lubica, Yiannis PONTIKES, Fei ZHANG, Özlem CIZER, Peter Tom JONES, Koenraad VAN BALEN ir Bart BLANPAIN. Influence of mechanical and chemical activation on the hydraulic properties of gamma dicalcium silicate. *Cement and Concrete Research*. 2014, 55, 59–68. ISSN 0008-8846.

44. GOU, Zhongru, Jiang CHANG ir Wanyin ZHAI. Preparation and characterization of novel bioactive dicalcium silicate ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*. 2005, 25, 1507–1514. DOI 10.1016/j.jeurceramsoc.2004.05.029

45. LIU, Xuanyong, Marco MORRA, Angelo CARPI ir Baoye LI. Bioactive calcium silicate ceramics and coatings. *Biomedicine & Pharmacotherapy*. 2008, 62(8), 526–529. ISSN 0753-3322.

46. MITSUDA, T., J. ASAMI, Y. MATSUBARA ir H. TORAYA. Hydrothermal formation of γ -dicalcium silicate from lime-silica mixtures using a rapid-heating method and its reaction to give kilchoanite or calciochondrodite. *Cement and Concrete Research*. 1985, 15(4), 613–621. ISSN 0008-8846.

47. GOU, Zhongru ir Jiang CHANG. Synthesis and in vitro bioactivity of dicalcium silicate powders. *Journal of the European Ceramic Society*. 2004, 24(1), 93–99. ISSN 0955-2219. DOI 10.1016/S0955-2219(03)00320-0
48. SPEAKMAN, K., H. F. W. TAYLOR, J. M. BENNETT ir J. A. GARD. Hydrothermal reactions of γ -dicalcium silicate. *Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical*. 1967, (0), 1052–1060. ISSN 0022-4944.
49. YANAGISAWA, Kazumichi, Xiulan HU, Ayumu ONDA ir Koji KAJIYOSHI. Hydration of β -dicalcium silicate at high temperatures under hydrothermal conditions. 2006, 36, 810–816. DOI 10.1016/j.cemconres.2005.12.009
50. DAMBRAUSKAS, T., K. BALTAKYS, A. EISINAS ir R. SIAUCIUNAS. A study on the thermal stability of kilchoanite synthesized under hydrothermal conditions. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2017, 127(1), 229–238. ISSN 1588-2926.
51. CHEN, Ying-Liang, Chien-Jung LIN, Ming-Sheng KO, Yi-Chieh LAI ir Juu-En CHANG. Characterization of mortars from belite-rich clinkers produced from inorganic wastes. *Cement and Concrete Composites*. 2011, 33(2), 261–266. ISSN 0958-9465. DOI 10.1016/j.cemconcomp.2010.10.012
52. STEMMERMANN, Peter, SCHWEIKE, Krassimir GARBEV, Günter BEUCHLE ir MÖLLER H. Celitement - A sustainable prospect for the cement industry. *Cement International*. 2010, 8, 52–66.
53. GARBEV, K., G. BEUCHLE, U. SCHWEIKE ir P. STEMMERMANN. Hydration Behavior of Celitement®: Kinetics, Phase Composition, Microstructure and Mechanical Properties. Iš: *13th International Congress on the Chemistry of Cement*. Madrid: 2011. ISBN 978-84-7292-400-0.
54. GARTNER, Ellis ir Tongbo SUI. Alternative cement clinkers. *Cement and Concrete Research*. 2018, 114, 27–39. ISSN 0008-8846.
55. GARTNER, Ellis. Industrially interesting approaches to “low-CO₂” cements. *Cement and Concrete Research*. 2004, 34(9), 1489–1498. ISSN 0008-8846.
56. GEDEIKE, I., K. BALTAKYS ir A. EISINAS. Thermal stability of synthetic high basicity calcium silicate hydrates substituted with Cr³⁺ ions. *Materials Characterization*. 2022, 193, 112231. ISSN 1044-5803.
57. ŠIAUČIŪNAS, Raimundas ir Edita RUPŠYTĖ. Dvibazių kalcio hidrosilikatų susidarymas mišiniuose su Al junginių priedais. *Cheminė technologija*. 2000, (4), 47–54. ISSN 1392-1231.
58. BALTAKYS, Kestutis, Tadas DAMBRAUSKAS, Raimundas SIAUCIUNAS ir Anatolijus EISINAS. Formation of alpha-C₂S hydrate in the mixtures with CaO/SiO₂=1.75 by hydrothermal treatment at 200 degrees C. *Romanian Journal of Materials*. 2014, 44, 109–115.
59. HU, Xiulan, Kazumichi YANAGISAWA, Ayumu ONDA ir Koji KAJIYOSHI. Stability and Phase Relations of Dicalcium Silicate Hydrates Under Hydrothermal Conditions. *Journal of The Ceramic Society of Japan*. 2006, 114, 174–179. DOI 10.2109/jcersj.114.174
60. DAMBRAUSKAS, T., K. BALTAKYS ir A. EISINAS. Formation and thermal stability of calcium silicate hydrate substituted with Al³⁺ ions in the mixtures with CaO/SiO₂ = 1.5. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2017, 1–14. ISSN 1588-2926.
61. BALTAKYS, Kestutis, Anatolijus EISINAS, Jolanta DONELIENE, Tadas DAMBRAUSKAS ir Gabriele SARAPAJEVAITE. The impact of Al₂O₃ amount on the synthesis of CASH samples and their influence on the early stage hydration of calcium aluminate cement. *Ceramics International*. 2019, 45(2), 2881–2886. ISSN 0272-8842.

62. BALTAKYS, K., T. DAMBRAUSKAS, A. EISINAS ir R. SIAUCIUNAS. α -C₂SH synthesis in the mixtures with CaO/SiO₂ = 1.5 and application as a precursor for binder material. *Scientia Iranica*. 2016, 23(6), 2800–2810. ISSN 1026-3098.
63. BALTAKYS, Kestutis, Tadas DAMBRAUSKAS, Raimundas SIAUCIUNAS ir Anatolijus EISINAS. Formation of α -C₂S hydrate in the mixtures with CaO/SiO₂ = 1.75 by hydrothermal treatment at 200 °C. *Romanian Journal of Materials*. 2014, 44(1), 109–115. ISSN 1583-3186
64. DAMBRAUSKAS, Tadas. α -C₂SH, kilchoanito bei hidroksiledgrevito sintezė ir jų funkcinės savybės: daktaro disertacijos santrauka. Kaunas: Technologija, 2019. UDK 666.965(043.3)
65. DAMBRAUSKAS, T., I. KNABIKAITĖ, A. EISINAS, K. BALTAKYS ir M. T. PALOU. Influence of Cr³⁺, Co²⁺ and Cu²⁺ on the formation of calcium silicates hydrates under hydrothermal conditions at 200 °C. *Journal of Asian Ceramic Societies*. 2020, 8 (3), 753–763. ISSN 21870764.
66. KNABIKAITĖ, Inga. Metalų (Cr³⁺, Co²⁺ ir Cu²⁺) jonų įtaka kalcio hidrosilikatų kristalizacijos procesams: magistro darbas. Kauno technologijos universitetas, 2020.
67. BIČAUSKAS, Giedrius, Antanas BRAZAUSKAS, Arūnas KLEIŠMANTAS ir Gediminas MOTUZA. *Bendrosios geologijos pratybos*. Vilnius: Vilniaus universitetas, 2011. ISBN 978-609-459-047-4.
68. COCKCROFT, J. K., H. DRIESSEN, D. MOSS ir A. WOSTRACK. *School of Crystallography. Translational Symmetry II. Crystal Systems*. London: Birkbeck College, University of London, 2006.
69. VAINSTHEIN, Boris K. *Geometry of the Crystalline Polyhedron and Lattice BT - Fundamentals of Crystals: Symmetry, and Methods of Structural Crystallography*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1994. ISBN 978-3-662-02975-6.
70. PETSCHNIG, Lukas ir Volker KAHLENBERG. von Lukas Petschnig & Volker Kahlenberg Institut für Mineralogie und Petrographie Universität Innsbruck, Innrain 52, A-6020 Innsbruck, Österreich. *Mitt. Osterr. Miner. Ges.* 2012, 158, 59–65.
71. AGRELL, S. O. ir P. GAY. Mineralogy. Kilchoanite, a Polymorph of Rankinite. *Nature*. 1961, 189, 743–743. ISSN 1476-4687.
72. M. ROY. Studies in System CaO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O IV; Phase Equilibria in the High-Lime Portion of the System CaO-SiO₂-H₂O. *American Mineralogist*. 1958, 43(11–12), 1009–1028. ISSN 0003-004X.
73. DAMBRAUSKAS, T. *Synthesis and Functional Properties of α -C₂SH, kilchoanite and hydrocyledgrewite*. Kaunas: Technologija, 2019. ISBN 978-609-02-1583-8
74. KIMATA, Mitsuyoshi. The crystal structure of manganoan kilchoanite, substitution of Mn for Ca. *Minerological Magazine*. 1989, 53, 625–631. ISSN 0026-461X.
75. GARBEV, K., L. BLACK, G. BEUCHE ir P. STEMMERMANN. Inorganic Polymers in Cement Based Materials. *Wasser-und Geotechnologie*. 2002, 2, 19–30.
76. GALUSKIN, Evgeny V., Frank GFELLER, Valentina B. SAVELYEVA, Thomas ARMBRUSTER, Biljana LAZIC, Irina O GALUSKINA, Daniel M. TÖBBENS, Aleksandr E. ZADOV, Piotr DZIERŻANOWSKI, Nikolai N. PERTSEV ir Viktor M. GAZEYEV. Pavlovskite Ca₈(SiO₄)₂(Si₃O₁₀): A new mineral of altered silicate-carbonate xenoliths from the two Russian type localities, Birkhin massif, Baikal Lake area and Upper Chegem caldera, North Caucasus. *American Mineralogist*. 2015, 97(4), 503–512. DOI 10.2138/am.2012.3970

77. GARBEV, Krassimir, Biliana GASHAROVA ir Peter STEMMERMANN. A Modular Concept of Crystal Structure Applied to the Thermal Transformation of α -C₂SH. *Journal of the American Ceramic Society*. 2014, 97(7). DOI 10.1111/jace.12921
78. GARBEV, Krassimir, Biliana GASHAROVA, Gunter BEUCHLE, Siegfried KREISZ ir Peter STEMMERMANN. First Observation of α -Ca₂[SiO₃(OH)](OH)-Ca₆[Si₂O₇][SiO₄](OH)₂ Phase Transformation upon Thermal Treatment in Air. *Journal of American Ceramic Society*. 2008, 91(1), 263–271. DOI 10.1111/j.1551-2916.2007.02115.x
79. YANO, T., K. URABE, H. IKAWA, T. ISHIZAWA ir S. UDAGAWA. Structure of α -Dicalcium Silicate Hydrate. *Acta Crystallography*. 1993, 49, 1555–1559. DOI 10.1107/S0108270193004767
80. MARSH, Pochard E. A Revised Structure for α -Dicalcium Silicate Hydrate. *Acta Crystallography*. 1994, 50, 996–997. DOI 10.1107/S0108270194001721
81. HELLER L. The Structure of Dicalcium Silicate α -Hydrate. *Acta Crystallography*. 1952, 5, 724–728. DOI 10.1107/S0365110X52002033
82. THOMMES, Matthias, Katsumi KANEKO, Alexander V NEIMARK, James P. OLIVIER, Francisco RODRIGUEZ-REINOSO, Jean ROUQUEROL ir Kenneth S. W. SING. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* 2015, 87(9–10), 1051–1069. DOI 10.1515/pac-2014-1117
83. LOWELL, S., Joan SHIELDS, Martin THOMAS ir Matthias THOMMES. *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density*. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2006. DOI 10.1007/978-1-4020-2303-3
84. DAMBRAUSKAS, T., K. BALTAKYŠ, A. EISINAS ir S. KITRYŠ. The specific surface area and porosity of synthetic and calcined α -C₂SH, kilchoanite and hydroxyledegrewite. *Powder Technology*. 2019, 355, 504–513. ISSN 0032-5910.
85. ALHAMAMI, Mays, H DOAN ir Chil-Hung CHENG. A Review on Breathing Behaviors of Metal-Organic-Frameworks (MOFs) for Gas Adsorption. *Materials*. 2014, 7(4). DOI 10.3390/ma7043198
86. ROUQUEROL, F. *Adsorption by Powders and Porous Solids Principles, Methodology and Applications*. Cambridge: Academic Press, 2012. ISBN 978-0-12-598920-6.
87. BALANDIS, Alfredas, Giedrius VAICKELIONIS ir Zenonas VALANČIUS. *Silikatų chemija ir fizika (elektroninis išteklius): mokomoji knyga*. Vilnius: Vilniaus pedagoginio universiteto leidykla, 2012. ISBN 9786090203392.
88. L'HÔPITAL, E., B. LOTHENBACH, D. A, KULIK ir K. SCRIVENER. Influence of calcium to silica ratio on aluminium uptake in calcium silicate hydrate. *Cement and Concrete Research*. 2016, 85, 111–121. ISSN 0008-8846. DOI 10.1016/j.cemconres.2016.01.014
89. RICHARDSON, I. G., A. V. GIRÃO, R. TAYLOR ir S. JIA. Hydration of water- and alkali-activated white Portland cement pastes and blends with low-calcium pulverized fuel ash. *Cement and Concrete Research*. 2016, 83, 1–18. ISSN 0008-8846.
90. MANCINI, A., E. WIELAND, G. GENG, R. DAHN, J. SKIBSTED, B. WEHRLI ir B. LOTHENBACH. Fe (III) uptake by calcium silicate hydrates. *Applied Geochemistry*. 2020, 113. DOI 10.1016/j.apgeochem.2019.104460
91. KREMLEVA, Alena, Sven KRÜGER ir R. NOTKER. Uranyl (VI) sorption in calcium silicate hydrate phases. A quantum chemical study of tobermorite models. *Applied Geochemistry*. 2020, 113. DOI 10.1016/j.apgeochem.2019.104463
92. BU, J., R. Teresa GONZALEZ, K. G. BROWN ir F. SANCHEZ. Adsorption mechanisms of cesium at calcium-silicate-hydrate surfaces using molecular dynamics

simulations. *Journal of Nuclear Materials*. 2019, 515, 35–51. DOI 10.1016/j.jnucmat.2018.12.007

93. RENAUDIN, G., J. RUSSIAS, F. LEROUX, F. FRIZON ir C. CAU-DIT-COUMES. Structural characterization of C-S-H and C-A-S-H samples-Part I: Long-range order investigated by Rietveld analyses. *Journal of Solid State Chemistry*. 2009, 182, 3312–3319. DOI 10.1016/j.jssc.2009.09.026

94. LOTHENBACH, Barbara ir André NONAT. Calcium silicate hydrates: Solid and liquid phase composition. *Cement and Concrete Research*. 2015, 78, 57–70. ISSN 0008-8846.

95. GENG, Guoqing, Rupert J MYERS, Mohammad Javad Abdolhosseini QOMI ir Paulo J. M. MONTEIRO. Densification of the interlayer spacing governs the nanomechanical properties of calcium-silicate-hydrate. *Scientific Reports*. 2017, 7(1), 10986. ISSN 2045-2322.

96. ZIEGLER, Felix, André M. SCHEIDEGGER, C. Annette JOHNSON, Rainer DÄHN ir Erich WIELAND. Sorption Mechanisms of Zinc to Calcium Silicate Hydrate: X-ray Absorption Fine Structure (XAFS) Investigation. *Environmental Science & Technology*. 2001, 35(7), 1550–1555. ISSN 0013-936X.

97. TITS, Jan, Gerhard GEIPEL, Nathalie MACÉ, Manuela EILZER ir Erich WIELAND. Determination of uranium(VI) sorbed species in calcium silicate hydrate phases: A laser-induced luminescence spectroscopy and batch sorption study. *Journal of colloid and interface science*. 2011, 359, 248–256. DOI 10.1016/j.jcis.2011.03.046

98. SCHLEGEL, Michel, Ingmar POINTEAU, Nathalie COREAU a Pascal REILLER. Mechanism of Europium Retention by Calcium Silicate Hydrates: An EXAFS Study. *Environmental science & technology*. 2004, 38, 4423–4431. DOI 10.1021/es0498989

99. TITS, J., E. WIELAND, C. J. MÜLLER, C. LANDESMAN ir M. H. BRADBURY. Strontium binding by calcium silicate hydrates. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2006, 300(1), 78–87. ISSN 0021-9797.

100. OLMEDA, J., T. MISSANA, F. GRANDIA, M. GRIVÉ, M. GARCÍA-GUTIÉRREZ, M. MINGARRO, U. ALONSO, E. COLÀS, P. HENOCQ, I. MUNIER ir J. C. ROBINET. Radium retention by blended cement pastes and pure phases (C-S-H and C-A-S-H gels): Experimental assessment and modelling exercises. *Applied Geochemistry*. 2019, 105, 45–54. ISSN 0883-2927.

101. MANDALIEV, P., E. WIELAND, R. DÄHN, J. TITS, S. V. CHURAKOV ir O. ZAHARKO. Mechanisms of Nd(III) uptake by 11 Å tobermorite and xonotlite. *Applied Geochemistry*. 2010, 25(6), 763–777. ISSN 0883-2927.

102. BELLEY, France, E. FERRE, Fátima MARTIN, Mike JACKSON, M. DYAR ir Elizabeth CATLOS. The magnetic properties of natural and synthetic $(\text{Fe}_x\text{Mg}_{1-x})_2\text{SiO}_4$ olivines. *Earth and Planetary Science Letters*. 2009, 284, 516–526. DOI 10.1016/j.epsl.2009.05.016

103. KIMATA, Mitsuyoshi. Synthetic Mn-kilchoanite a new development in polymorphism of melilite. *Minerological Magazine*. 1986, 50, 511–515. DOI 10.1180/minmag.1986.050.357.14

104. BARANDIKA, Gotzone, Javier BEITIA, Idoia RUIZ-DE-LARRAMENDI ir María-luz FIDALGO. Design and assessment of self-learning material for the subject crystalline solids: a guide for pharmacy students based on the use of internet. Iš: *Proceedings of INTED2013 Conference 4th-6th March 2013, Valencia, Spain*. 2013, pp. 1949–1955. ISBN 978-84-616-2661-8.

105. TITS, Jan, Erich WIELAND, J. P. DOBLER ir Dominik KUNZ. The Uptake of Strontium by Calcium Silicate Hydrates under High pH Conditions: An Experimental

Approach to Distinguish Adsorption from Co-precipitation Processes. *MRS Proceedings*. 2011, 807. DOI 10.1557/PROC-807-A101

106. CHEN, Linnan, Xuanwei WANG, Yawen CHEN, Zanyong ZHUANG, Feifei CHEN ir Ying-jie ZHU. Recycling heavy metals from wastewater for photocatalytic CO₂ reduction. *Chemical Engineering Journal*. 2020, 402, 125922. ISSN 1385-8947.

107. MISSANA, Tiziana, Miguel GARCÍA-GUTIÉRREZ, Manuel MINGARRO ir Ursula ALONSO. Analysis of barium retention mechanisms on calcium silicate hydrate phases. *Cement and Concrete Research*. 2017, 93, 8–16. ISSN 0008-8846.

108. BERNARD, Ellina, Barbara LOTHENBACH, Fabien LE, Isabelle POCHARD ir Alexandre DAUZÈRES. Effect of magnesium on calcium silicate hydrate (C-S-H). *Cement and Concrete Research*. 2017, 97, 61–72. ISSN 0008-8846.

109. BERNARD, Ellina, Alexandre DAUZÈRES ir Barbara LOTHENBACH. Magnesium and calcium silicate hydrates, Part II: Mg-exchange at the interface “low-pH” cement and magnesium environment studied in a C-S-H and M-S-H model system. *Applied Geochemistry*. 2018, 89, 210–218. ISSN 0883-2927.

110. LOTHENBACH, B., D. NIED, E. L'HÔPITAL, G. ACHIEDO ir A. DAUZÈRES. Magnesium and calcium silicate hydrates. *Cement and Concrete Research*. 2015, 77, 60–68. ISSN 0008-8846.

111. BREW, D. R. M. ir F. P. GLASSER. Synthesis and characterisation of magnesium silicate hydrate gels. *Cement and Concrete Research*. 2005, 35(1), 85–98. ISSN 0008-8846.

112. SVATOVSKAYA, Larisa, Maria SHERSHNEVA, Marina BAYDARASHVILY, Anastasia SYCHOVA ir Marina GRAVIT. Geocoprotective Properties of Cement and Concrete Against Heavy Metal Ions. *Procedia Engineering*. 2015, 117(812), 345–349. ISSN 1877-7058.

113. MATULIS, Bronislavas, Zenonas VALANČIUS ir Giedrius VAICKELIONIS. *Silikatai, aliumosilikatai ir ceolitai: mokomoji knyga*. Kaunas: Technologija, 2011. ISBN 9789955259831.

114. USÓN, Aranda, Alfonso Ana M. LÓPEZ-SABIRÓN, Germán FERREIRA ir Eva LLERA SASTRESA. Uses of alternative fuels and raw materials in the cement industry as sustainable waste management options. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2013, 23, 242–260. ISSN 1364-0321.

115. LIU, Xin, Pan FENG, Jin CHEN, Qi LIU, Xiaohan YU, Yuxi CAI, Hong ZHU, Longbang QING ir Jinxiang HONG. A critical review on the interaction between calcium silicate hydrate (C-S-H) and different ions. *Construction and Building Materials*. 2024, 413, 134931. ISSN 0950-0618.

116. SHENG, Kefa, Fang ZENG, Fei PANG ir Jianping GE. Highly Dispersed Ni Nanoparticles on Anhydrous Calcium Silicate (ACS) Nanosheets for Catalytic Dry Reforming of Methane: Tuning the Activity by Different Ways of Ni Introduction. *Chemistry – An Asian Journal*. 2019, 14(16), 2889–2897. ISSN 1861-4728.

117. CHEN, Lei, Cuijun DENG, Jiayi LI, Qingqiang YAO, Jiang CHANG, Liming WANG ir Chengtie WU. 3D printing of a lithium-calcium-silicate crystal bioscaffold with dual bioactivities for osteochondral interface reconstruction. *Biomaterials*. 2019, 196, 138–150. ISSN 0142-9612.

118. ZHAO, Jing, Ying-jie ZHU, Jin WU, Jian-qiang ZHENG, Xin-yu ZHAO, Bing-qiang LU ir Feng CHEN. Chitosan-coated mesoporous microspheres of calcium silicate hydrate : Environmentally friendly synthesis and application as a highly efficient adsorbent for heavy metal ions. *Journal of colloid and interface science*. 2014, 418, 208–215. ISSN 0021-9797.

119. LI, Xin, Jiaguo YU, Mietek JARONIEC ir Xiaobo CHEN. Cocatalysts for Selective Photoreduction of CO₂ into Solar Fuels. *Chemical Reviews*. 2019, 119(6), 3962–4179. ISSN 0009-2665.
120. SEGAWA, Atsushi, Akio NAKASHIMA, Ryoichi NOJIMA, Naohiro YOSHIDA ir Masaki OKAMOTO. Acetaldehyde Production from Ethanol by Eco-Friendly Non-Chromium Catalysts Consisting of Copper and Calcium Silicate. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2018, 57(35), 11852–11857. ISSN 0888-5885.
121. BURAKOV, Alexander E., Evgeny V. GALUNIN, Irina V. BURAKOVA, Anastassia E. KUCHEROVA, Shilpi AGARWAL, Alexey G. TKACHEV ir Vinod K. GUPTA. Adsorption of heavy metals on conventional and nanostructured materials for wastewater treatment purposes: A review. *Ecotoxicology and environmental safety*. 2018, 148, 702–712. ISSN 0147-6513.
122. BERRADI, Mohamed, A. ESSAMRI ir Ahmed ELHARFI. Discoloration of water loaded with vat dyes by the membrane process of ultrafiltration. *Journal of Materials and Environmental Science*. 2016, 7, 1098–1106. ISSN 2028-2508.
123. ES-SAHBANY, H., M. BERRADI, S. NKHILI, R. HSISSOU, M. ALLAOUI ir M. LOUTFI. Removal of heavy metals (nickel) contained in wastewater-models by the adsorption technique on natural clay. *Materials Today: Proceedings*. 2019, 13, 866–875. ISSN 2214-7853.
124. MA, Jing, Guotong QIN, Yupei ZHANG, Junmin SUN, Shuli WANG ir Lei JIANG. Heavy metal removal from aqueous solutions by calcium silicate powder from waste coal fl y-ash. *Journal of Cleaner Production*. 2018, 182, 776–782. ISSN 0959-6526.
125. AJI, Mahardika Prasetya, Pradita Ajeng WIGUNA, Siti Aisyah SUCININGTYAS, SUSANTO, Nita ROSITA ir Sulhadi SULHADI. Carbon Nanodots from Frying Oil as Catalyst for Photocatalytic Degradation of Methylene Blue Assisted Solar Light Irradiation. *American Journal of Applied Sciences*. 2016, 13. DOI 10.3844/ajassp.2016.432.438
126. LEYMA, Raphlin, Sonja PLATZER, Franz JIRSA, Wolfgang KANDIOLLER, Regina KRACHLER ir Bernhard K. KEPPLER. Novel thiosalicylate-based ionic liquids for heavy metal extractions. *Journal of Hazardous Materials*. 2016, 314, 164–171. ISSN 0304-3894.
127. KIM, Js ir Mark KEANE. The removal of iron and cobalt from aqueous solutions by ion exchange with Na-Y zeolite: Batch, semi-batch and continuous operation. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. 2002, 77, 633–640. DOI 10.1002/jctb.618
128. RENGARAJ, S. ir Seung-Hyeon MOON. Kinetics of adsorption of Co(II) removal from water and wastewater by ion exchange resins. *Water Research*. 2002, 36(7), 1783–1793. ISSN 0043-1354.
129. LU, Jianming, D. B. DREISINGER ir W. C. COOPER. Cobalt precipitation by reduction with sodium borohydride. *Hydrometallurgy*. 1997, 45(3), 305–322. ISSN 0304-386X.
130. SUNIL, Kalakonnar, Gopalu KARUNAKARAN, Sudesh YADAV, Mahesh PADAKI, Vladislav ZADOROZHNYI ir Ranjith Krishna PAI. Al-Ti₂O₆ a mixed metal oxide based composite membrane: A unique membrane for removal of heavy metals. *Chemical Engineering Journal*. 2018, 348, 678–684. ISSN 1385-8947.
131. KARATE, Vishal D. ir K. V. MARATHE. Simultaneous removal of nickel and cobalt from aqueous stream by cross flow micellar enhanced ultrafiltration. *Journal of Hazardous Materials*. 2008, 157(2), 464–471. ISSN 0304-3894.

132. BAYHAN, Y. K., B. KESKINLER, A. ÇAKICI, M. LEVENT ir G. AKAY. Removal of divalent heavy metal mixtures from water by *Saccharomyces Cerevisiae* using crossflow microfiltration. *Water Research*. 2001, 35(9), 2191–2200. ISSN 0043-1354.
133. ASSAAD, E., A. AZZOUZ, D. NISTOR, A. V. URSU, T. SAJIN, D. N. MIRON, F. MONETTE, P. NIQUETTE ir R. HAUSLER. Metal removal through synergic coagulation–flocculation using an optimized chitosan–montmorillonite system. *Applied Clay Science*. 2007, 37(3), 258–274. ISSN 0169-1317.
134. HU, Wei, Songhua LU, Wencheng SONG, Tianhu CHEN, Tasawar HAYAT, Njud S ALSAEDI, Changlun CHEN ir Haibo LIU. Competitive adsorption of U(VI) and Co(II) on montmorillonite: A batch and spectroscopic approach. *Applied Clay Science*. 2018, 157, 121–129. ISSN 0169-1317.
135. ALI, Attarad, Abdul MANNAN, Ijaz HUSSAIN, Ishtiaque HUSSAIN ir Muhammad ZIA. Effective removal of metal ions from aqueous solution by silver and zinc nanoparticles functionalized cellulose: Isotherm, kinetics and statistical supposition of process. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*. 2018, 9, 1–11. ISSN 2215-1532.
136. LAMB, Alice C. M., Franz GRIESER ir T. W. HEALY. The adsorption of uranium (VI) onto colloidal TiO₂, SiO₂ and carbon black. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2016, 499, 156–162. ISSN 0927-7757.
137. LUO, Wenqiang, Zhishan BAI ir Yong ZHU. Fast removal of Co(II) from aqueous solution using porous carboxymethyl chitosan beads and its adsorption mechanism. *RSC Advances*. 2018, 8, 13370–13387. DOI 10.1039/C7RA13064C
138. CHEN, Q. Y., M. TYRER, C. D. HILLS, X. M. YANG ir P. CAREY. Immobilisation of heavy metal in cement-based solidification/stabilisation: A review. *Waste Management*. 2009, 29(1), 390–403. ISSN 0956-053X.
139. PARK, Younjin, Young-Chae LEE, Won Sik SHIN ir Sang-June CHOI. Removal of cobalt, strontium and cesium from radioactive laundry wastewater by ammonium molybdophosphate–polyacrylonitrile (AMP–PAN). *Chemical Engineering Journal*. 2010, 162(2), 685–695. ISSN 1385-8947.
140. TOFAN, Lavinia, Carmen TEODOSIU, Carmen PADURARU ir Rodica WENKERT. Cobalt (II) removal from aqueous solutions by natural hemp fibers: Batch and fixed-bed column studies. *Applied Surface Science*. 2013, 285, 33–39. ISSN 0169-4332.
141. OGUZ, Ensar ir Muhammed ERSOY. Biosorption of cobalt(II) with sunflower biomass from aqueous solutions in a fixed bed column and neural networks modelling. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 2014, 99, 54–60. ISSN 0147-6513.
142. AHMADPOUR, A., M. TAHMASBI, T. Rohani BASTAMI ir J. Amel BESHARATI. Rapid removal of cobalt ion from aqueous solutions by almond green hull. *Journal of Hazardous Materials*. 2009, 166(2), 925–930. ISSN 0304-3894.
143. WANG, Shaobin ir Yuelian PENG. Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal*. 2010, 156(1), 11–24. ISSN 1385-8947.
144. MANOHAR, D. M., B. F. NOELINE ir T. S. ANIRUDHAN. Adsorption performance of Al-pillared bentonite clay for the removal of cobalt(II) from aqueous phase. *Applied Clay Science*. 2006, 31(3), 194–206. ISSN 0169-1317.
145. QI, Guangxia, Xuefei LEI, Lei LI, Chao YUAN, Yinglong SUN, Jianbo CHEN, Jian CHEN, Yi WANG ir Jiming HAO. Preparation and evaluation of a mesoporous calcium-silicate material (MCSM) from coal fly ash for removal of Co(II) from wastewater. *Chemical Engineering Journal*. 2015, 279, 777–787. ISSN 1385-8947.

146. WADHAWAN, Shweta, Ayushi JAIN, Jasamrit NAYYAR ir Surinder KUMAR. Role of nanomaterials as adsorbents in heavy metal ion removal from waste water: A review. *Journal of Water Process Engineering*. 2020, 33, 101038. ISSN 2214-7144.
147. COLEMAN, Nichola, D. BRASSINGTON, A. RAZA ir W. LEE. Calcium Silicate Sorbent from Secondary Waste Ash: Heavy Metals-Removal from Acidic Solutions. *Environmental technology*. 2006, 27, 1089–1099.
148. ZADAVIČIŪTĖ, Skirmantė. *Tikslinių savybių oksidinių ir silikatinių medžiagų sintezė ir savybės*. Kaunas: Technologija, 2018.
149. ROZYCKA, A. ir L. KOTWICA. Effect of alkali on the synthesis of single phase gyrolite in the system. *Construction and Building Materials*. 2020, 239. DOI 10.1016/j.conbuildmat.2019.117799
150. CHEN, Xiao, Yugang GUO, Song DING, Haoyu ZHANG, Feiyue XIA ir Jie WANG. Utilization of red mud in geopolymer-based pervious concrete with function of adsorption of heavy metal ions. *Journal of Cleaner Production*. 2019, 207, 789–800. ISSN 0959-6526.
151. HABIB, Md. Ahsan, Newaz Mohammed BAHADUR, Abu Jafar MAHMOOD ir Md. Anarul ISLAM. Immobilization of heavy metals in cementitious matrices. *Journal of Saudi Chemical Society*. 2012, 16(3), 263–269. ISSN 1319-6103.
152. JASKUNAS, A. ir S. KITRYS. Sluoksniu adsorbento-katalizatoriaus CuO / NaX technologiniai rodikliai šalinant 1-butilacetato garus. *Cheminė technologija*. 2011, 1–2(57), 12–16. ISSN 1392-1231.
153. MCNAUGHT, A. D. ir A. WILKINSON. *Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the „Gold Book“)*. Oxford: Blackwell Scientific Publications, 2006. ISBN 978-0-9678550-9-7.
154. FANG, Y. ir X. WANG. Photocatalytic CO₂ conversion by polymeric carbon nitrides. *Chemical Communications*. 2018, (45). DOI 10.1039/C8CC02046A
155. ZHONG, Wanfu, Rongjian SA, Liuyi LI, Yajun HE, Lingyun LI, Jinhong BI, Zanyong ZHUANG, Yan YU ir Zhigang ZOU. A Covalent Organic Framework Bearing Single Ni Sites as a Synergistic Photocatalyst for Selective Photoreduction of CO₂ to CO. *Journal of the American Chemical Society*. 2019, 141. DOI 10.1021/jacs.9b02997
156. HAN, Qitong, Xiaowan BAI, Zaiqin MAN, Huichao HE, Liang LI, Jianqiang HU, Ahmed ALSAEDI, Tasawar HAYAT, Zhentao YU, Weihua ZHANG, Jinlan WANG, Yong ZHOU ir Zhigang ZOU. Convincing Synthesis of Atomically Thin, Single-Crystalline InVO₄ Sheets toward Promoting Highly Selective and Efficient Solar Conversion of CO₂ into CO. *Journal of the American Chemical Society*. 2019, 141(10), 4209–4213. ISSN 0002-7863.
157. JIANG, Zhifeng, Weiming WAN, Huaming LI, Shouqi YUAN, Huijun ZHAO ir Po Keung WONG. A Hierarchical Z-Scheme α-Fe₂O₃/g-C₃N₄ Hybrid for Enhanced Photocatalytic CO₂ Reduction. *Advanced Materials*. 2018, 30. DOI 10.1002/adma.201706108
158. TURAN, Abdullah, Yeliz ÇETIN, Ozlem TUNA ir Alper SARIOGLAN. Development of calcium silicate-based catalytic filters for biomass fuel gas reforming. *International Journal of Energy Research*. 2019, 43. DOI 10.1002/er.4355
159. ZHAO, Du, Yining GAO, Shuai NIE, Zhichao LIU, Fazhou WANG, Peng LIU ir Shuguang HU. Self-assembly of honeycomb-like calcium-aluminum-silicate-hydrate (C-A-S-H) on ceramsite sand and its application in photocatalysis. *Chemical Engineering Journal*. 2018, 344, 583–593. ISSN 1385-8947.
160. SHAO, Ningning, Siqi TANG, Ze LIU, Li LI, Feng YAN, Fei LIU, Shun LI ir Zuotai ZHANG. Hierarchically Structured Calcium Silicate Hydrate-Based

Nanocomposites Derived from Steel Slag for Highly Efficient Heavy Metal Removal from Wastewater. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2018, 6(11), 14926–14935. DOI 10.1021/acssuschemeng.8b03428

161. VIVERO-ESCOTO, Juan L., Igor I. SLOWING, Chian-Wen WU ir Victor S. Y. LIN. Photoinduced Intracellular Controlled Release Drug Delivery in Human Cells by Gold-Capped Mesoporous Silica Nanosphere. *Journal of the American Chemical Society*. 2009, 131(10), 3462–3463. ISSN 0002-7863.

162. LEE, Hua Chyn, Kah Weng SIEW, Jolius GIMBUN ir Chin Kui CHENG. Synthesis and characterisation of cement clinker-supported nickel catalyst for glycerol dry reforming. *Chemical Engineering Journal*. 2014, 255, 245–256. ISSN 1385-8947.

163. SHAO, Ningning, Shun LI, Feng YAN, Yiping SU, Fei LIU ir Zuotai ZHANG. An all-in-one strategy for the adsorption of heavy metal ions and photodegradation of organic pollutants using steel slag-derived calcium silicate hydrate. *Journal of Hazardous Materials*. 2020, 382, 121120. ISSN 0304-3894.

164. NIUNIAVAITE, Domante, Kestutis BALTAKYS, Tadas DAMBRAUSKAS ir Anatolijus EISINAS. Microstructure, Thermal Stability, and Catalytic Activity of Compounds Formed in $\text{CaO-SiO}_2\text{-Cr(NO}_3)_3\text{-H}_2\text{O}$ System. *Nanomaterials*. 2020, (3), 1–16. DOI 10.3390/nano10071299

165. DAMBRAUSKAS, T., K. BALTAKYS, A. EISINAS ir S. KITRYS. The specific surface area and porosity of synthetic and calcined $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$, kilchoanite and hydroxyledegrewite. *Powder Technology*. 2019, 355, 504–513. ISSN 1873328X.

166. WEBB, P. A. ir C. ORR. *Analytical methods in fine particle technology*. Norcross, Georgia: Micrometrics Instrument Corporation, 1997. ISBN 978-0965678308.

167. CHAN, C. F. ir T. MITSUDA. Formation of 11 Å tobermorite from mixtures of lime and colloidal silica with quartz. *Cement and Concrete Research*. 1978, 8(2), 135–138. ISSN 0008-8846.

168. GABROVŠEK, R., B. KURBUS, D. MUELLER ir W. WIEKER. Tobermorite formation in the system $\text{CaO-C}_3\text{S-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-NaOH-H}_2\text{O}$ under hydrothermal conditions. *Cement and Concrete Research*. 1993, 23(2), 321–328. ISSN 0008-8846.

169. EL-HEMALY, S. A. S., T. MITSUDA ir H. F. W. TAYLOR. Synthesis of normal and anomalous tobermorites. *Cement and Concrete Research*. 1977, 7(4), 429–438. ISSN 0008-8846.

170. WANG, Shuping, Xiaoqin PENG, Luping TANG, Lu ZENG ir Cong LAN. Influence of Hydrothermal Synthesis Conditions on the Formation of Calcium Silicate Hydrates: from Amorphous to Crystalline Phases. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.* 2018, 33(5), 1150–1158. ISSN 1993-0437.

171. ŠTEVULA, J. ir J. PETROVIĆ. Formation of scawtite from mixtures of CaO , dolomite and quartz under hydrothermal conditions. *Cement and Concrete Research*. 1982, 12, 377–380.

172. PYTEL, Zdzislaw. The synthesis of scawtite $\text{C}_7\text{S}_6\text{CO}_2\text{H}_2$ under hydrothermal conditions. *Cement, Wapno, Beton*. 2008, 13, 326. ISSN 0860-3340.

173. CHEN, Yuxuan, Zhonghe SHUI, Wei CHEN ir Guowei CHEN. Chloride binding of synthetic Ca-Al-NO_3 LDHs in hardened cement paste. *Construction and Building Materials*. 2015, 93, 1051–1058. ISSN 0950-0618.

174. KIRKPATRICK, R. James, J. L. YARGER, Paul F. MCMILLAN, Yu PING ir Xiandong CONG. Raman spectroscopy of C-S-H, tobermorite, and jennite. *Advanced Cement Based Materials*. 1997, 5(3), 93–99. ISSN 1065-7355.

175. BALTAKYS, K., T. DAMBRAUSKAS, A. EISINAS ir R. SIAUCIUNAS. α -C₂SH synthesis in the mixtures with CaO/SiO₂ = 1.5 and application as a precursor for binder material. *Scientia Iranica*. 2016, 23(6), 2800–2810. DOI 10.24200/sci.2016.3990
176. RÍOS, Carlos A., Craig D. WILLIAMS ir Michael A. FULLEN. Hydrothermal synthesis of hydrogarnet and tobermorite at 175 °C from kaolinite and metakaolinite in the CaO–Al₂O₃–SiO₂–H₂O system: A comparative study. *Applied Clay Science*. 2009, 43(2), 228–237. ISSN 0169-1317.
177. KUZIELOVÁ, Eva, Matuš ŽEMLIČKA, Jiří MÁSILKO ir Martin T. PALOU. Pore structure development of blended G-oil well cement submitted to hydrothermal curing conditions. *Geothermics*. 2017, 68, 86–93. ISSN 0375-6505.
178. WINNEFELD, Frank, Axel SCHÖLER ir Barbara LOTHENBACH. *A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials*. London: CPR Press: Taylor & Francis Group, 2016. ISBN 9781498738675.
179. TAJUELO RODRIGUEZ, Elena, Krassimir GARBEV, Daniela MERZ, Leon BLACK ir Ian G. RICHARDSON. Thermal stability of C-S-H phases and applicability of Richardson and Groves' and Richardson C-(A)-S-H(I) models to synthetic C-S-H. *Cement and Concrete Research*. 2017, 93, 45–56. ISSN 0008-8846.
180. KARUNADASA, Kohobhange S. P., C. H. MANORATNE, H. M. T. G. A. PITAWALA ir R. M. G. RAJAPAKSE. Thermal decomposition of calcium carbonate (calcite polymorph) as examined by in-situ high-temperature X-ray powder diffraction. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2019, 134, 21–28. ISSN 0022-3697.
181. GLEMSER O. *Preparative Inorganic Chemistry*. New York: Academic Press, 1963. ISBN 978-0-12-395590-6.
182. S. JAYASHREE ir P. VISHNU KAMATH. Electrochemical synthesis of α -cobalt hydroxide. *Journal of Materials Chemistry*. 1999, 9(4), 961–963. ISSN 0959-9428.
183. DELORME, F., P. DIAZ-CHAO, E. GUILMEAU ir F. GIOVANNELLI. Thermoelectric properties of Ca₃Co₄O₉–Co₃O₄ composites. *Ceramics International*. 2015, 41(8), 10038–10043. ISSN 0272-8842.
184. ESPOSITO, Serena, Maria TURCO, Gianguido RAMIS, Giovanni BAGNASCO, Pasquale PERNICE, Concetta PAGLIUCA, Maria BEVILACQUA ir Antonio ARONNE. Cobalt–silicon mixed oxide nanocomposites by modified sol–gel method. *Journal of Solid State Chemistry*. 2007, 180(12), 3341–3350. ISSN 0022-4596.
185. YUVARAJ, S., K. KARTHIKEYAN, L. VASYLECHKO ir R. Kalai SELVAN. Hydrothermal synthesis and characterization of Co_{2.85}Si_{0.15}O₄ solid solutions and its carbon composite as negative electrodes for Li-ion batteries. *Electrochimica Acta*. 2015, 158, 446–456. ISSN 0013-4686.
186. SOFFIENTINI, Alessandro, Paolo GHIGNA, Giorgio SPINOLO, Stefano BOLDRINI, Alessia FAMENGO ir Umberto ANSELMi TAMBURINI. Nanostructured calcium cobalt oxide Ca₃Co₄O₉ as thermoelectric material. Effect of nanostructure on local coordination, Co charge state and thermoelectric properties. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2020, 143, 109474. ISSN 0022-3697.
187. QUIRINO, Max Rocha, Jackson Andson MEDEIROS, Universidade FEDERAL ir Campus SOBRAL. CuO Rapid Synthesis with Different Morphologies by the Microwave Hydrothermal Method. *Materials Research*. 2018, 21(6). DOI 10.1590/1980-5373-MR-2018-0227
188. PERELSHEIN, Ilana, Anat LIPOVSKY, Nina PERKAS, Aharon GEDANKEN, Elisa MOSCHINI ir Paride MANTECCA. The influence of the crystalline nature of nano-metal oxides on their antibacterial and toxicity properties. *Nano Research*. 2014, 8. DOI 10.1007/s12274-014-0553-5

189. HIGHWAY, Joint. *Tobermorite and tobermorite-like calcium silicate hydrates: their properties and relationships to clay minerals*. Lafayette: Purdue University, 1963.
190. GINEIKA, Andrius. *Synthesis, properties and application of wollastonite and cuspidine*. Kaunas: Technologija, 2023. UDK 549.642.41+661.842+666.965](043.3)
191. MAO, Linqiang, Bingying GAO, Ning DENG, Jianping ZHAI, Yongbin ZHAO, Qin LI ir Hao CUI. The role of temperature on Cr(VI) formation and reduction during heating of chromium-containing sludge in the presence of CaO. *Chemosphere*. 2015, 138, 197–204. ISSN 0045-6535.
192. LU, Linnu, Yongjia HE, Congyang XIANG, Fazhou WANG ir Shuguang HU. Distribution of heavy metal elements in chromium (III), lead-doped cement pastes. *Advances in Cement Research*. 2018, 31, 1–40. DOI 10.1680/jadcr.17.00114
193. BALDERMANN, Andre, Andreas LANDLER, Florian MITTERMAYER, Ilse LETOFSKY-PAPST, Florian STEINDL, Isabel GALAN ir Martin DIETZEL. Removal of heavy metals (Co, Cr, and Zn) during calcium–aluminium–silicate–hydrate and trioctahedral smectite formation. *Journal of Materials Science*. 2019, 54(13), 9331–9351. ISSN 1573-4803.
194. CHAN, C. F., M. SAKIYAMA ir T. MITSUDA. Kinetics of the CaO-quartz-H₂O reaction at 120° to 180°C in suspensions. *Cement and Concrete Research*. 1978, 8(1), 1–5. ISSN 0008-8846.
195. GARCIA-REYES, Refugio Bernardo, Jose Rene RANGEL-MENDEZ, ir Catalina ALFARO. Chromium (III) uptake by agro-waste biosorbents: Chemical characterization, sorption-desorption studies, and mechanism. *Journal of Hazardous Materials*. 2009, 170, 845-854. DOI 10.1016/j.jhazmat.2009.05.046
196. WINDT, Laurent, Rob BLEIJERVELD, Nicolas HUMEZ, A. KEULEN, Marie-Claire MAGNIÉ, Philippe RUAT ir Dirk-Jan SIMONS. Re-visiting Acceptance Criteria Calculations for Monolithic Waste Landfill with Reactive Transport Modeling: Application to Total Dissolved Salts (TDS). *International Solid Waste Conference Proceedings*. 2009.
197. ROUFF, Ashaki A. The use of TG/DSC–FT-IR to assess the effect of Cr sorption on struvite stability and composition. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2012, 110(3), 1217–1223. ISSN 1572-8943.
198. LEE, Edward L. ir Israel E. WACHS. In Situ Raman Spectroscopy of SiO₂-Supported Transition Metal Oxide Catalysts: An Isotopic 18O–16O Exchange Study. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2008, 112(16), 6487–6498. ISSN 1932-7447.
199. ZHANG, Wen Jing, Ping LI, HongBin XU, Randi SUN, Penghui QING ir Yi ZHANG. Thermal decomposition of ammonium perchlorate in the presence of Al(OH)₃·Cr(OH)₃ nanoparticles. *Journal of Hazardous Materials*. 2014, 268, 273–280. ISSN 0304-3894.
200. ŠIAUČIŪNAS, Raimundas, Kęstutis BALTAKYS ir Arūnas BALTUŠNIKAS. *Silikatinių medžiagų instrumentinė analizė*. Kaunas: Vitae Litera, 2012. ISBN 9786090204429.
201. EVANS, Howard T. ir Marvin J. WEBER. *Ionic radii in crystals*. In *Handbook of Chemistry and Physics*. London: CRC Press, 2014-2015.
202. MALECKI, A., B. MALECKA, R. GAJERSKI ir S. LABUS. Thermal decomposition of chromium (III) nitrate (V) nanohydrate. Different chromium oxides CrO_{1.5+y} formation. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2003, 72, 135–144. DOI 10.1023/a:1023915618876

203. KIM, Jaegyeom, Jinho SHIN, Seung-Min PAEK, Dae Sung PARK ir Seung-Joo KIM. Formation, thermal redox reaction and crystal structure of δ -CaCr₂O₄. *Journal of Solid State Chemistry*. 2022, 305, 122669. ISSN 0022-4596.
204. TANTAWY, M. A., M. R. SHATAT ir M. A. TAHER. Low Temperature Synthesis of Belite Cement Based on Silica Fume and Lime Low Temperature Synthesis of Belite Cement. 2014. DOI 10.1155/2014/873215
205. DOLLASE, W. A., F. SEIFERT ir H. St. CO'NEILL. Structure of Cr₂SiO₄ and possible metal-metal interactions in crystal and melt. *Physics and Chemistry of Minerals*. 1994, 21(1), 104–109. ISSN 1432-2021.
206. SIAUCIUNAS, Raimundas, Giedrius SMALAKYS ir Tadas DAMBRAUSKAS. Porosity of Calcium Silicate Hydrates Synthesized from Natural Rocks. *Materials*. 2021, 14, 5592. DOI 10.3390/ma14195592
207. ZENG, Xiaohui, Huasheng ZHU, Xuli LAN, Haichuan LIU, Guangcheng LONG ir Ma CONG. Effects of asphalt emulsion on calcium silicate hydrate gel: Morphology and porosity. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*. 2020, 16. DOI 10.1002/apj.2589
208. ZHANG, Zhidong ir George SCHERER. Evaluation of drying methods by nitrogen adsorption. *Cement and Concrete Research*. 2019, 120, 13–26. DOI 10.1016/j.cemconres.2019.02.016
209. RUDELIS, Valdas. *Silikagelio su įsiterpusiais aliuminio ir fluoro jonais inovatyvios perdirbimo technologijos*. Kaunas: Technologija, 2020. SL 344. 2020-04-29
210. TARLETON, E. S. *Progress in Filtration and Separation*.: Elsevier, 2014. ISBN ISBN 0123847461.
211. LADAVOS, A. K., A. P. KATSOULIDIS, A. IOSIFIDIS, K. S. TRIANTAFYLIDIS, T. J. PINNAVAIA ir P. J. POMONIS. The BET equation, the inflection points of N₂ adsorption isotherms and the estimation of specific surface area of porous solids. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2012, 151, 126–133. ISSN 1387-1811.
212. GREGG, S. J. ir K. S. W. SING. *Adsorption, Surface Area and Porosity*. London: John Wiley & Sons, Ltd, 1982. ISSN 0005-9021.
213. ROOSZ, C., S. GABOREAU, S. GRANGEON, D. PRÊT, V. MONTOUILLOUT, N. MAUBEC, S. ORY, P. BLANC, P. VIEILLARD ir P. HENOCQ. Distribution of Water in Synthetic Calcium Silicate Hydrates. *Langmuir*. 2016, 32(27), 6794–6805. ISSN 0743-7463.
214. MORALES-FLOREZ, V., N. FINDLING ir F. BRUNET. Changes on the nanostructure of cementitious calcium silicate hydrates (C-S-H) induced by aqueous carbonation. *Journal of Materials Science*. 2012, 47(2), 764–771. ISSN 00222461.
215. YANG, Yuandong, Wenqiang LIU, Yingchao HU, Jian SUN, Xianliang TONG, Qiuwan LI ir Zijian ZHOU. Novel low cost Li₄SiO₄-based sorbent with naturally occurring wollastonite as Si-source for cyclic CO₂ capture. *Chemical Engineering Journal*. 2019, 374, 328–337. ISSN 1385-8947.
216. ROUQUEROL, Jean, Craig FAIRBRIDGE, D. EVERETT, J. HAYNES, Nicola PERNICONE, J. RAMSAY, Kenneth SING ir Klaus UNGER. Recommendations for the Characterization of Porous Solids. *Pure and Applied Chemistry*. 1994, 66, 1739. DOI 10.1351/pac199466081739
217. ZALEGOWSKI, Kamil, Tomasz PIOTROWSKI, Andrzej GARBACZ ir Grzegorz ADAMCZEWSKI. Relation between microstructure, technical properties and neutron radiation shielding efficiency of concrete. *Construction and Building Materials*. 2020, 235, 117389. ISSN 0950-0618.

218. MONTEIRO, Paulo J. M., Guoqing GENG, Delphine MARCHON, Jiaqi LI, Prasanth ALAPATI, Kimberly E. KURTIS ir Mohammad Javad Abdolhosseini QOMI. Advances in characterizing and understanding the microstructure of cementitious materials. *Cement and Concrete Research*. 2019, 124, 105806. ISSN 0008-8846.
219. TARDOS, Gabriel I., M. Irfan KHAN ir Paul R. MORT. Critical parameters and limiting conditions in binder granulation of fine powders. *Powder Technology*. 1997, 94(3), 245–258. ISSN 0032-5910.
220. ARVANITI, Eleni, Maria JUENGER, Susan BERNAL, J. DUCHESNE, Luc COURARD, Sophie LEROY, John PROVIS, Agnieszka KLEMM ir Nele DE BELIE. Determination of particle size, surface area, and shape of supplementary cementitious materials by different techniques. *Materials and Structures*. 2015, 48. DOI 10.1617/s11527-014-0431-3
221. CHAPPEX, Théodore. *The role of aluminium from supplementary cementitious materials in controlling alkali-silica reaction*. Lausanne, EPFL, 2012. DOI 10.5075/epfl-thesis-5429
222. TAYLOR-LANGE, Sarah C., Emily L LAMON, Kyle A. RIDING ir Maria C. G. JUENGER. Calcined kaolinite–bentonite clay blends as supplementary cementitious materials. *Applied Clay Science*. 2015, 108, 84–93. ISSN 0169-1317.
223. COLOMBO, Fernando, Raúl LIRA, Edward M. RIPLEY ir José GONZÁLEZ DEL TÁNAGO. Geology, mineralogy and possible origin of the copper mineralization in marble near Saldán, Córdoba (Argentina). *Journal of Geosciences*. 2011, 56(3), 299–316. ISSN 18026222.
224. JOHN HAWKER, William. *A novel low-energy process route for primary copper production utilising synergistic hydro-and pyro-metallurgical processes*. Australia: The University of Queensland, 2015.
225. LIU, Qi, Pan FENG, Lijing SHAO, Xin LIU, Chen CHEN, Jinyuan LU, Chen LING, Youfa ZHANG, Dewen SUN ir Qianping RAN. Ultra-purification of heavy metals and robustness of calcium silicate hydrate (C–S–H) nanocomposites. *Chemosphere*. 2023, 335, 139063. ISSN 0045-6535.
226. LIU, Yiyang, Rongbin ZHANG, Zhenjie SUN, Qin SHEN, Yuan LI, Yuan WANG, Siqing XIA, Jianfu ZHAO ir Xuejiang WANG. Remediation of artificially contaminated soil and groundwater with copper using hydroxyapatite/calcium silicate hydrate recovered from phosphorus-rich wastewater. *Environmental Pollution*. 2021, 272, 115978. ISSN 0269-7491.
227. SUN, Shengrui, Ya TANG, Jiayi LI, Jiahui KOU ir Yangqiao LIU. Fly ash derived calcium silicate hydrate as a highly efficient and fast adsorbent for Cu(II) ions: role of copolymer functionalization. *RSC Advances*. 2022, 12(35), 22843–22852. ISSN 2046-2069.
228. NIUNIAVAITE, Domante, Kestutis BALTAKYS, Tadas DAMBRAUSKAS ir Anatolijus EISINAS. Cu²⁺, Co²⁺ and Cr³⁺ adsorption by synthetic dibasic calcium silicate hydrates and their thermal stability in a 25–1000 °C temperature range. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2019, 138(3), 2241–2249. ISSN 15882926.
229. NIUNIAVAITE, Domante, Kestutis BALTAKYS ir Tadas DAMBRAUSKAS. The Adsorption Kinetic Parameters of Co²⁺ Ions by α-C₂SH. *Buildings*. 2018, 8, 10. DOI 10.3390/buildings8010010
230. YOU, Weijie, Mingzhu HONG, Haifeng ZHANG, Qiuping WU, Zanyong ZHUANG ir Yan YU. Functionalized calcium silicate nanofibers with hierarchical structure derived from oyster shells and its application in heavy metal ions removal. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2016, 18. DOI 10.1039/C6CP01199C

231. QI, Guangxia, Xuefei LEI, Lei LI, Yinglong SUN, Chao YUAN, Bangda WANG, Lidan YIN, Hui XU ir Yi WANG. Coal Fly Ash-derived Mesoporous Calcium-Silicate Material (MCSM) for the Efficient Removal of Cd(II), Cr(III), Ni(II) and Pb(II) from Acidic Solutions. *Procedia Environmental Sciences*. 2016, 31, 567–576. ISSN 1878-0296.

CURRICULUM VITAE

Inga Gedeikė

inga.knabikaite@gmail.com

Išsilavinimas

2001–2008

Šilalės Stepono Dariaus ir Stasio Girėno vidurinė mokykla

2008–2014

Šilalės Simono Gaudėšiaus gimnazija

2014–2018

Taikomosios chemijos bakalauro studijos Kauno technologijos universitete

2018–2020

Chemijos inžinerijos magistro studijos Kauno technologijos universitete

2020–2024

Chemijos inžinerijos doktorantūros studijos Kauno technologijos universitete

Profesinė patirtis

2018

Mokslinė praktika Slovakijos technologijos universitete Bratislavoje ir Slovakijos mokslų akademijoje

2019

Projekto „ $\text{Me}_x\text{O}_y\text{Ca}_z\text{Si}_q$ nanodarinių sintezė ir taikymas energetiškai efektyviose technologijose (STEET)“ laborantė Kauno technologijos universitete

2020–2023

Projekto „Chemijos inžinerijos ir bioprocėsų kompetencijos centras (CIBKC)“ jaunesnioji mokslo darbuotoja Kauno technologijos universitete

2021–2022

Inžinierė Kauno technologijos universitete

2022

Vasaros doktorantūros mokykloje „Swiss Federal Institute of Technology in Lausanne“ išklausytas modulis „Characterisation methods of blended cements“

2022

Projekto „Win-win sprendimas Baltijos jūros regiono ežerų atkūrimui (WIN4LAKE)“ jaunesnioji mokslo darbuotoja

2021–2024

Projekto „Mažakalcio cemento dvistadijinė sintezė, jo struktūra ir savybės (LIMECEM)“ jaunesnioji mokslo darbuotoja

2021–dabar

Laborantė Kauno technologijos universitete

MOKSLINIŲ PUBLIKACIJŲ DISERTACIJOS TEMA SĄRAŠAS

Straipsniai recenzuotuose mokslo leidiniuose

1. **Gedeike, I.;** Baltakys, K.; Eisinas, A. Effect of Cr^{3+} ions on the crystallization of calcium silicate hydrates ($\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1.5$) under hydrothermal conditions and their thermal stability // Journal of thermal analysis and calorimetry. Dordrecht : Springer. ISSN 1388-6150. eISSN 1588-2926. 2023, vol. 148, iss. 4, p. 1501-1510. DOI: 10.1007/s10973-022-11802-w. [Science Citation Index Expanded (Web of Science); Scopus] [IF: 4,400; AIF: 5,700; IF/AIF: 0,771; Q1 (2022, Clarivate JCR SCIE)]

2. **Gedeike, I.;** Baltakys, K.; Eisinas, A. Thermal stability of synthetic high basicity calcium silicate hydrates substituted with Cr^{3+} ions // Materials characterization. New York : Elsevier. ISSN 1044-5803. eISSN 1873- 4189. 2022, vol. 193, art. no. 112231, p. 1-9. DOI: 10.1016/j.matchar.2022.112231. [Science Citation Index Expanded (Web of Science); Scopus] [IF: 4,700; AIF: 4,600; IF/AIF: 1,021; Q1 (2022, Clarivate JCR SCIE)]

3. Dambrauskas, T.; **Knabikaitė, I.;** Eisinas, A.; Baltakys, K.; Palou, M. T. Influence of Cr^{3+} , Co^{2+} and Cu^{2+} on the formation of calcium silicates hydrates under hydrothermal conditions at 200 °C // Journal of Asian Ceramic Societies. Abingdon : Taylor & Francis. ISSN 2187-0764. 2020, vol. 8, iss. 3, p. 753- 763. DOI: 10.1080/21870764.2020.1789287. [Science Citation Index Expanded (Web of Science); Scopus] [IF: 3,125; AIF: 3,593; IF/AIF: 0,869; Q1 (2020, Clarivate JCR SCIE)]

Straipsniai mokslinių konferencijų darbų leidiniuose

1. **Knabikaitė, I.;** Eisinas, A. Cr^{3+} jonų įtaka kalcio hidrosilikatų kristalizacijos procesams bei gautų produktų adsorbcinėms savybėms // Studentų moksliniai tyrimai 2019/2020: konferencijos pranešimų santraukos. Vilnius : Lietuvos mokslo taryba. ISSN 2669-2074. 2020, p. 229-231.

Mokslinių konferencijų pranešimų tezės

1. **Gedeike, I.;** Baltakys, K.; Eisinas, A. Calcium silicate hydrates substituted with Cr^{3+} ions appliance for the adsorption of Cu^{2+} ions from polluted water sources // International sustainable resource recovery strategies towards zero waste (FULLRECO4US) conference, 13 – 15 September 2023, Istanbul, Turkey. Istanbul: [s.n.]. 2023, p. 97.

2. **Gedeikė, I.;** Baltakys, K.; Eisinas, A. Synthesis and application of CSH substituted with Cr^{3+} ions // Chemistry and chemical technology: proceedings of international scientific conference, Kaunas, 2022. Kaunas: Kaunas university of technology. ISSN 2538-7359. 2022, p. 115-116.

3. **Gedeike, I.;** Baltakys, K.; Eisinas, A. Reuse of synthetic CSH-Cr for Cu^{2+} , Co^{2+} or Cr^{3+} ions adsorption at 25°C // 13th European symposium on thermal analysis and calorimetry, 19-22 September 2022, Palermo, Italy: book of abstract. Palermo: University of Palermo. 2022, p. 133.

4. **Knabikaite, I.**; Baltakys, K.; Eisinas, A. The thermal stability of synthetic dibasic CSH with substituted Cr^{3+} ions // 6th Central and Eastern European conference on thermal analysis and calorimetry (CEEC-TAC6) and 15th Mediterranean conference on calorimetry and thermal analysis (Medicta2021), 20-24 July 2021, Split, Croatia: book of abstracts / A. Rotaru, M. Erceg (eds). București : SITECH, 2021, OP4.08. ISBN 9786061178612. p. 106.

5. **Knabikaite, I.**; Baltakys, K.; Eisinas, A. Influence of Cr^{3+} Ions on the Formation of Calcium Silicates Hydrates under Hydrothermal Conditions, their Adsorption Properties // 19th ICBM: „International Conference Binders and Materials“, 3 December, 2020 / Check Republic, Brno. Switzerland: Solid State Phenomena. ISSN 1662-9779. 2020

Kitos publikacijos

1. Siauciunas, R.; Eisinas, A.; Rubinaite, D.; **Gedeike, I.** Two-step synthesis of low-lime cement and its hydration // International congress on the chemistry of cement (ICCC2023), 18-22 September 2023 / Bangkok, Thailand

2. **Knabikaite, I.**; Eisinas, A.; Baltakys, K. Al^{3+} influence on the formation of calcium silicates by using two step synthesis // NBCM 2020: international conference on nanostructured bioceramic materials, 1-3 December 2020, Vilnius, Vilnius University: conference book. Vilnius: Vilnius University Press, 2020. ISBN 9786090705575. p. 48.

PADĖKA

Sakoma, kad gyvenimas iš akimirų susideda, tačiau ši mokslo kelionė padovanojo daug daugiau nei akimirką ir kur kas daugiau nei keliolika.

Norėčiau tarti nuoširdų ačiū savo moksliniam vadovui prof. dr. Kęstučiui Baltakiui už niekad neblėstančias idėjas, pasitikėjimą, o, svarbiausia, drąsų žodį ir palaikymą.

Atskiri padėkos žodžiai doc. dr. Anatolijui Eisinui ir doc. dr. Tadiui Dambrauskui už besąlygišką pagalbą, draugystę ir kantrybę supažindinant su subtiliausiomis silikatų ir ne tik mokslo vingrybėmis.

Esu dėkinga visiems Silikatų technologijos katedros kolegoms – su Jumis ši mokslo kelionė tapo įdomia, nenuspėjama ir tikrai nepamirštama! Išsinešu tik gražiausius prisiminimus ir bagažą, kupiną įgytos patirties ir mokslinių žinių.

UDK 666.965+661.842+549.6](043.3)

SL344. 2024-07-24, 21 leidyb. apsk. I. Tiražas 14 egz. Užsakymas 124.

Išleido Kauno technologijos universitetas, K. Donelaičio g. 73, 44249 Kaunas

Spausdino leidyklos „Technologija“ spaustuvė, Studentų g. 54, 51424 Kaunas

