



**KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS**

**CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS**

**Monika Stankevičiūtė**

**BELITINIŲ CEMENTŲ SINTEZĖS IR HIDRATACIJOS METU  
VYKSTANČIŲ FAZINIŲ VIRSMŲ TYRIMAS**

Baigiamasis magistro projektas

**Vadovas**

Prof. dr. Raimundas Šiaučiūnas

**KAUNAS, 2017**

**KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS**

**CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS**

**BELITINIŲ CEMENTŲ SINTEZĖS IR HIDRATACIJOS METU  
VYKSTANČIŲ FAZINIŲ VIRSMŲ TYRIMAS**

Baigiamasis magistro projektas  
Chemijos inžinerija (kodas 621H81004)

**Vadovas**

Prof. dr. Raimundas Šiaučiūnas

**Recenzentas**

Doc. dr. Anatolijus Eisinis

**Projektą atliko**

Monika Stankevičiūtė

**KAUNAS, 2017**

KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS  
CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS

Tvirtinu:  
Cheminės technologijos fakulteto dekanas  
Prof. E.Valatka

Dekano įsakymas  
2017 m. gegužės 2 d.

Suderinta:  
Silikatų technologijos katedros vedėjas  
prof. dr. R. Kaminskas  
2017 m. gegužės 2 d.

*Mokslinio-tiriamąjo pobūdžio*  
*MAGISTRO BAIGIAMOJO DARBO UŽDUOTIS*

Išduota studentei Monikai Stankevičiūtei

1. Darbo tema: Belitinių cementų sintezės ir hidratacijos metu vykstančių fazinių virsmų tyrimas.
2. Darbo tikslas ir uždaviniai.

***Darbo tikslas*** – nustatyti dvibazių kalcio silikatų susidarymo seką hidroterminės sintezės ir terminės aktyvacijos metu, ištirti produktų mineralinės sudėties įtaką jų hidrauliniam aktyvumui bei parinkti mišinius beltiniam ir beltiniam sulfoaliuminatiniam cementams gauti.

***Darbo uždaviniai:***

1. Iš karbonatinės opokos ir klinties gauti reakcingus Ca ir Si turinčius junginius hidroterminėi kalcio hidrosilikatų sintezei.
2. Nustatyti optimalias  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH gavimo iš degtų klinties ir opokos mišinio sąlygas, išnagrinėti jo susidarymo mechanizmą ir stabilumą.
3. Ištirti terminės aktyvacijos parametrų įtaką hidrauliškai aktyvių C<sub>2</sub>S atmainų susidarymui, jų mineralinei sudėčiai, struktūros patvarumui ir hidrauliniam aktyvumui.
4. Nustatyti optimalias pradinio mišinio degimo sąlygas beltiniam sulfoaliuminatiniam cementui gauti, išnagrinėti hidrauliškai aktyvių atmainų –  $\beta$ -C<sub>2</sub>S ir jelimito susidarymo mechanizmą.
5. Apibūdinti belitinių ir belitinių–sulfoaliuminatinų cementų hidratacijos reakcijų eigą, atlikti išsiskiriančios šilumos ir kinetikos tyrimus.

3. Projekto sudėtinės dalys:

1. Literatūros apžvalga
2. Medžiagos ir metodai





**KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS**  
**CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS**

Monika Stankevičiūtė

Chemijos inžinerija, 621H81004

„Belitinių cementų sintezės ir hidratacijos metu vykstančių fazinių virsmų tyrimas“

**AKADEMINIO SAŽININGUMO DEKLARACIJA**

20 \_\_\_\_ m. \_\_\_\_\_ d.  
Kaunas

Patvirtinu, kad mano, **Monikos Stankevičiūtės**, baigiamasis projektas tema „Belitinių cementų sintezės ir hidratacijos metu vykstančių fazinių virsmų tyrimas“ yra parašytas visiškai savarankiškai ir visi pateikti duomenys ar tyrimų rezultatai yra teisingi ir gauti sąžiningai. Šiame darbe nei viena dalis nėra plagijuota nuo jokių spausdintinių ar internetinių šaltinių, visos kitų šaltinių tiesioginės ir netiesioginės citatos nurodytos literatūros nuorodose. Įstatymų nenumatytų piniginių sumų už šį darbą niekam nesu mokėjęs.

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

\_\_\_\_\_  
(vardą ir pavardę įrašyti ranka)

\_\_\_\_\_  
(parašas)

## Santrumpos

A –  $\text{Al}_2\text{O}_3$

ACSA – alitinis kalcio sulfoaluminatinis cementas

$\text{AH}_3$  –  $\text{Al}(\text{OH})_3$

$\alpha\text{-C}_2\text{SH}$  –  $\alpha\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$

$\alpha\text{-C}_2\text{S}$  –  $\alpha\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$

$\alpha_{\text{H}'\text{-C}_2\text{S}}$  –  $\alpha_{\text{H}'\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2}$

$\alpha_{\text{L}'\text{-C}_2\text{S}}$  –  $\alpha_{\text{L}'\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2}$

BCSA – belitinis kalcio sulfoaluminatinis

$\beta\text{-C}_2\text{S}$  –  $\beta\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$

C –  $\text{CaO}$

$\text{CaO}_{\text{karb}}$  –  $\text{CaO}$  karbonatuose

$\text{CaO}_{\text{laisv}}$  – laisvas  $\text{CaO}$

$\text{CaO}_{\text{suj}}$  – į silikatus sujungtas  $\text{CaO}$

$\text{C}_3\text{A}$  –  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$

$\text{C}_4\text{AF}$  –  $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$

$\text{C}_4\text{A}\bar{3}\text{S}$  –  $4\text{CaO}\cdot(\text{Al}_2\text{O}_3)_3\cdot\text{SO}_3$

$\text{C}_3\text{AH}_6$  –  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$

C/S –  $\text{CaO}$  ir  $\text{SiO}_2$  molinis santykis

$\text{C}_2\text{S}$  –  $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$

$\text{C}_6\text{A}\bar{3}\text{H}_{32}$  –  $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12}\cdot 26\text{H}_2\text{O}$

CSA – kalcio sulfoaluminatinis

DSK – diferencinė skenuojamoji kalorimetrija

F –  $\text{Fe}_2\text{O}_3$

FTIR – infraraudonojo spektro molekulinė absorbcinė spektrinė analizė

$\gamma\text{-C}_2\text{S}$  –  $\gamma\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$

H –  $\text{H}_2\text{O}$

K – kietos medžiagos

KHS – kalcio hidrosilikatai

RSDA – Rentgeno spindulių difrakcinė analizė

$\bar{\text{S}}$  –  $\text{SO}_3$

S –  $\text{SiO}_2$

$S_{\text{pav.}}$  – savitasis paviršiaus plotas

TG – termogravimetrinė analizė

V – vanduo

V/K – vandens ir kietos medžiagos santykis

VTA – vienalaikė terminė analizė

$x\text{-C}_2\text{S} - x\text{-2CaO}\cdot\text{SiO}_2$

## Turinys

Ivadas.....	13
1. Literatūros apžvalga .....	14
1.1. Karbonatinės, silikatinės ir aliumininės žaliavos.....	15
1.2. Belitiniai ir belitiniai sulfoaliumininiai cementai.....	18
1.2.1. Belitiniai cementai ir jų gavimas .....	18
1.2.2. Belitiniai sulfoaliumininiai cementai ir jų gavimas .....	20
1.3. Kalcio hidrosilikatai, jų sintezė ir savybės.....	22
1.3.1. Bendrosios žinios apie kalcio hidrosilikatus.....	22
1.3.2. $\alpha$ -C <sub>2</sub> SH gavimas ir struktūra.....	24
1.4. $\alpha$ -C <sub>2</sub> SH aktyvavimas .....	26
1.4.1. Terminis aktyvavimas .....	26
1.4.2. Aktyvavimas intensyviai malant .....	28
2. Medžiagos ir metodai.....	30
2.1. Medžiagos ir jų paruošimas .....	30
2.1.1. Žaliavos ir jų paruošimas belitiniam cementui gaminti.....	30
2.1.2. Žaliavos ir jų paruošimas belitiniam sulfoaliumininiam cementui gaminti .....	32
2.2. Tyrimų metodai.....	35
3. Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas.....	37
3.1. Opokos degimo kinetika .....	37
3.2. $\alpha$ -C <sub>2</sub> SH sintezė iš degtos klinties ir degtos opokos mišinio.....	42
3.2.1. $\alpha$ -C <sub>2</sub> SH sintezė 180 °C ir 200 °C temperatūroje nemašant suspensijų.....	43
3.2.2. $\alpha$ -C <sub>2</sub> SH sintezė 180 °C temperatūroje maišant suspensijas .....	46
3.2.3. $\alpha$ -C <sub>2</sub> SH sintezė 200 °C temperatūroje maišant suspensijas .....	48
3.3. Rišamosios medžiagos gamyba iš $\alpha$ -C <sub>2</sub> SH.....	52
3.3.1. Terminio apdorojimo įtaka $\alpha$ -C <sub>2</sub> SH ir jo mišinio su kvarciniu smėliu mineralinei sudėčiai .....	54
3.3.2. Degimo produktų hidratacija.....	59
3.4. Belitinio sulfoaliumininio cemento gamyba iš pramoninių žaliavų .....	65
3.4.1. Degimo produktų hidratacija .....	67
3.4.2. Belitinio sulfoaliumininio cemento su skirtingu gipso priedu hidratacijos tyrimas.....	68
3.4.3. Belitinės sulfoaliumininės rišamosios medžiagos mechaninis stipris.....	70
4. Belitinio cemento gamybos rekomendacijos .....	72
5. Darbuotojų sauga ir sveikata .....	74
Išvados.....	79
Literatūros sąrašas .....	80



Stankevičiūtė, Monika. Belitinių cementų sintezės ir hidratacijos metu vykstančių fazinių virsmų tyrimas. Magistro baigiamasis projektas / vadovas prof. Raimundas Šiaučiūnas; Kauno technologijos universitetas, Cheminės technologijos fakultetas.

Mokslo kryptis ir sritis: chemijos inžinerija (05T), technologijos mokslai

Reikšminiai žodžiai: *kalcio silikatai, hidroterminė sintezė, terminė aktyvacija, belitiniai cementai*

Kaunas, 2017. 85 p.

## **Santrauka**

Moksliniame darbe buvo ištirtos įvairių gamtinių žaliavų ir pramoninių technogeninių produktų belitiniam ir belitiniam sulfoaliuminatiniam cementui gaminti savybės ir parinkti jų paruošimo technologiniai parametrai. Nustatytos optimalios sąlygos belitiniam cementui gauti: parinkti hidroterminės  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH sintezės parametrai, ištirta gautų produktų terminio apdorojimo kinetika 450–1000 °C temperatūroje bei išnagrinėtas termiškai apdorotų produktų hidratacijos procesas. Taip pat teoriškai apskaičiuota mišinio sudėtis belitiniam sulfoaliuminatiniam cementui pagaminti, nustatytos tinkamos klinkerio degimo sąlygos bei išnagrinėtas jo hidratacijos procesas bei ištirta gipso priedo įtaka iš šio klinkerio pagaminto cemento hidrauliniams savybėms.

Šio darbo tikslas buvo nustatyti dvibazių kalcio silikatų susidarymo seką hidroterminės sintezės ir terminės aktyvacijos metu, ištirti produktų mineralinės sudėties įtaką jų hidrauliniam aktyvumui bei parinkti mišinius belitiniam ir belitiniam sulfoaliuminatiniam cementams gauti.

Belitinei rišamajai medžiagai pagaminti paruoštas mišinys iš degtų klinties ir karbonatinės opokos. Optimalios klinties degimo sąlygos – 1 h izoterminis išlaikymas 900 °C temperatūroje, nes gaunamas didžiausias laisvo CaO kiekis – 82,5 %. Opoką taip pat reikia degti 1 h, tik žemesnėje, 775 °C temperatūroje (CaO<sub>laisvas</sub> =19,15 %). Belitinei sulfoaliuminatinei rišamajai medžiagai gaminti paruoštas mišinys iš juodosios anglies pelenų, klinties ir anhidrito. Pradinių žaliavų kiekiai apskaičiuoti tokie, jog teoriškai degimo metu susidarytų ~70 %  $\beta$ -C<sub>2</sub>S ir ~25 % jelimito (Ca<sub>4</sub>Al<sub>6</sub>O<sub>12</sub>(SO<sub>4</sub>)). Norimt suintensyvinti kietafazės reakcijas, iš mišinio supresuoti bandiniai-cilindrai.

$\alpha$ -C<sub>2</sub>SH gautas hidrotermiškai apdorojus degtų klinties ir opokos mišinį, kurio molinis santykis CaO/SiO<sub>2</sub> =2,0. Nustatytos optimalios šio junginio sintezės sąlygos: išlaikymas 200 °C temperatūroje 12 h, suspensiją (V/K =10,0) maišant 50 aps./min greičiu. Nustatyta, jog hidroterminės sintezės produktų terminės aktyvacijos 450–1000 °C temperatūroje metu gaunami skirtingų polimorfinių atmainų kalcio silikatai.  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH degtuose bandiniuose 450 °C temperatūroje susiformuoja  $\alpha$ -C<sub>2</sub>S ir  $\gamma$ -C<sub>2</sub>S, kurie išlieka iki 700 ir 800 °C temperatūros atitinkamai.  $\beta$ -C<sub>2</sub>S pradeda susidaryti 600 °C temperatūroje ir išlieka stabilus iki 1000 °C,  $\alpha$ -L-

$C_2S$  atsiranda tik prie 900 °C ir jo kiekis padidėja bandinį apdorojus 1000 °C temperatūroje. Termiškai apdorojant maltą  $\alpha-C_2SH$  ir kvarcinio smėlio mišinį, dikalcio silikatų atmainų virsmai vyksta kitaip. 450 °C temperatūroje susidaro vienintelė polimorfinė atmaina –  $x-C_2S$ , kuri išlieka iki 800 °C.  $\beta-C_2S$  pradeda formuotis prie 600 °C ir didžiausias jo kiekis gaunamas prie 900 °C, o prie 1000 °C didžioji dalis skyla į volastonitą arba pereina į  $\alpha'_L-C_2S$ . 450–1000 °C temperatūroje degti  $\alpha-C_2SH$  ir jo mišinys su kvarciniu smėliu ištirti mikrokalorimetrinė analize. Tyrimai parodė, jog hidrauliniu aktyvumu pasižymi bandiniai, degti 450, 500 ir 600 °C temperatūroje. Įrodyta, jog hidrauliškai aktyviausias bandinys yra  $\alpha-C_2SH$  mišinys su kvarciniu smėliu, degtas 450 °C temperatūroje – po 72 h trukmės hidratacijos jame išsiskyrė didžiausias kiekis šilumos – 67,52 J/g. Ši medžiaga tinka vandenyje greitai kietėjančiai rišamajai medžiagai gaminti.

Gaminant belitinį sulfoaliuminatinį klinkerį,  $\beta-C_2S$  ir jelimitas susidaro degant 1225–1275 °C temperatūroje 1–6 h. Nustatyta šių atmainų kiekio priklausomybė nuo degimo sąlygų ir gauta, jog keliant temperatūrą ir ilginant išlaikymo trukmę, jų kiekis kinta nežymiai:  $\beta-C_2S$  nuo 61,4 iki 66,3 %, o jelimito – nuo 21,6 iki 25,1 %. Dėl šios priežasties tirtas 1225 °C, 1250 ir 1275 °C temperatūroje 1 h degtų bandinių hidratacijos procesas. Kalorimetrinė analizė parodė, jog daugiausiai šilumos per 72 h išsiskiria bandinyje, degtame 1275 °C temperatūroje 1 h – 133,08 J/g. Ištirta gipso priedo įtaka iš šio klinkerio pagaminto cemento hidratacijai. Pasirinkti 3 moliniai  $SO_3$ :jelimito santykiai – 1, 1,5 ir 2 (3,57, 6,64 ir 9,52 % gipso). Daugiausia šilumos (133,55 J/g) išsiskyrė bandinyje, kuriame molinis santykis  $SO_3$ :jelimitas = 1,5. Nustatytas cemento stipris gniuždant po 1, 7 ir 21 parų, kuris lygus 15,78, 19,92 ir 20,70 MPa.

Šio tyrimo rezultatai gali būti panaudoti aplinkai draugiškų, žemos degimo temperatūros hidraulinių cementų gamybai.

Stankeviciute, Monika. *The Synthesis Of Belite Cements And Investigation Of The Phase Changes During The Hydration Process*: Master's thesis in Chemical Engineering / supervisor prof. Raimundas Siauciunas. The Faculty of Chemical Technology, Kaunas University of Technology.

Research area and field: chemical engineering (05T), technological sciences

Key words: *calcium silicates, hydrothermal synthesis, thermal activation, belite cements*

Kaunas, 2017. 85 p.

## Summary

In this study properties of natural raw and industrial waste materials was determined in order to use them to create hydraulically active belite and belite sulfoaluminate cements. For this purpose, various technologic parameters for manufacture of belite cement were investigated: optimal conditions for hydrothermal synthesis of  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH; the kinetics of the products burned at 450–1000 °C temperature and their hydration process. In purpose to create belite sulfoaluminate cement there were theoretical calculations made for the primary mixture, moreover, clinker's burning conditions were determined, investigated its hydration process and the impact of the impact of different amounts of gypsum addition to the clinker's hydraulic properties.

The purpose of this work was to determine the formation of dicalcium silicates during the hydrothermal synthesis and thermal activation, to investigate the impact of mineral composition of the products on the hydraulic activity and to create the mixtures for manufacture of belite and belite sulfoaluminate cements.

Mixture which was prepared for belite cement contained of burned lime and burned opoka. The optimal temperature for burning the lime was determined to be 900 °C for 1 h, because under these conditions the biggest amount of free CaO was obtained (82.5 %). Opoka needs to be burned 775 °C for 1 h (19.15 % of free CaO). For primary mixture belite sulfoaluminate cement, these materials were used – hard coal fly ash, limestone and anhydrite. The amounts of required primary materials were calculated in order to obtain ~70 %  $\beta$ -C<sub>2</sub>S and ~25 % ye'elinite (Ca<sub>4</sub>Al<sub>6</sub>O<sub>12</sub>(SO<sub>4</sub>)) during the burning process.

$\alpha$ -C<sub>2</sub>SH was synthesized by processing opoka-lime mixture (molar ratio CaO/SiO<sub>2</sub> =2.0) under hydrothermal conditions. The optimal conditions of synthesis were determined: duration of the isothermal curing at 200 °C – 12 h, water/solid ratio W/S =10.0, stirring speed – 50 RPM. It was found that during the thermal activation of hydrothermal synthesis products at 450–1000 °C temperature, forms various polymorphs of dicalium silicates.  $\chi$ -C<sub>2</sub>S and  $\gamma$ -C<sub>2</sub>S were formed and remained stable until 700 and 800 °C, respectively.  $\beta$ -C<sub>2</sub>S starts composing at 600 °C temperature and remains stable even after thermal treatment at 1000 °C,  $\alpha'$ -C<sub>2</sub>S appears only at 900 °C and the amount of it increases after burning at at 1000 °C. It was determined that during

the thermal activation of milled  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH and quartz sand mixture phases are changing differently. At 450 °C only  $\alpha$ -C<sub>2</sub>S was formed and remained stable until 800 °C, while  $\beta$ -C<sub>2</sub>S started forming at 600 °C, the maximum quantity of it has been reached at 900 °C and most of it transited to  $\alpha$ -C<sub>2</sub>S or decomposed to wollastonite at 1000 °C. Calorimetric analysis for  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH and  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH in mixture with quartz sand, burned at 450–1000 °C temperature, was performed. The results showed that samples, burned at 450–600 °C temperature have hydraulic properties. According to the results, the most hydraulically active sample is  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH in mixture with quartz sand, burned at 450 °C temperature: after 72 h of hydration it released the biggest amount of total heat – 67.52 J/g. This material is suitable for manufacture of fast curing binder material.

During the manufacture of belite sulfoaluminate cement,  $\beta$ -C<sub>2</sub>S and ye'elimite were obtained during the burning of primary mixture at 1225–1275 °C temperature for 1–6 h. The amount of these phases dependence on burning conditions was investigated and it showed that increasing the temperature and prolonging the duration of burning does not have a significant impact on the amounts of these phases: the amount of  $\beta$ -C<sub>2</sub>S increases from 61.4 to 66.3 %, ye'elimite – from 21.6 to 25.1 %. For this reason the samples burned at 1225, 1250 and 1275 °C temperature for 1 h were chosen for calorimetric analysis. This analysis showed that the biggest amount of heat after 72 h was released in the sample, burned at 1275 °C temperature – 133.08 J/g. The influence of different amount of gypsum addition to the clinker's hydration was investigated. Three different SO<sub>3</sub>:ye'elimite molar ratios were chosen: 1, 1.5 and 2 (3.57, 6.64 and 9.52 wt.% of gypsum, respectively). The biggest value of total heat after 72 h of hydration was reached in the sample where SO<sub>3</sub>:ye'elimite molar ratio was equal to 1.5 – 133.55 J/g. The mortar strength test after 1, 7 and 28 days was performed and compressive strength was equal to 15.78, 19.92 and 20.70 MPa.

The results of this study can be used for the manufacture of environmental-friendly, low burning temperature hydraulic cements.

## Įvadas

Cementas yra pagrindinis komponentas daugeliui statybinių dirbinių. Šiuo metu jis užima antrą vietą plataus vartojimo prekių sąrašė po geriamo vandens ir tai yra didžiausiu kiekiu gaminamas produktas visame pasaulyje. Deja, jo gamyba yra susijusi su milžiniškomis energijos sąnaudomis (apie 3 % viso pasaulyje pagaminamo energijos kiekio) ir didžiule CO<sub>2</sub> emisija (apie 5 % pasaulinės šių dujų emisijos). Manoma, jog dėl didėjančios miestų, valstybių plėtos jo poreikis stipriai padidės, dėl ko didės ir išmetamų CO<sub>2</sub> dujų kiekis.

Dėl šios priežasties mokslininkai pradėjo ieškoti būdų kaip patobulinti cemento gamybą. Siūloma nemažai įvairių būdų, bet visuotinai pripažįstama, jog energijos suvartojimo ir CO<sub>2</sub> emisijos sumažinimas galimas tik sukūrus ir plačiai pradėjus naudoti alternatyvias rišamąsias medžiagas. Viena iš šių alternatyvų – belitiniai cementai.

Belitinis cementas pramoniniu būdu gaminamas panašiai kaip ir įprastas portlandcementis. Pagrindinis skirtumas yra tas, jog belitinio cemento pradinio mišinio CaO/SiO<sub>2</sub> santykis yra mažesnis negu portlandcemenčio, todėl degant jo klinkerį pagrindinis susidarantis junginys yra ne C<sub>3</sub>S (alitas), bet C<sub>2</sub>S (belitas). Paminėtina, jog CaO kiekio sumažinimas mišinyje sąlygoja 100–150 °C žemesnę degimo temperatūrą. Taip pat belitiniai cementai, savo sudėtyje turintys jelimito (Ca<sub>4</sub>Al<sub>6</sub>O<sub>12</sub>(SO<sub>4</sub>)), ypač išpopuliarėjo per kelis pastaruosius metus, todėl sulaukė labai didelio mokslininkų dėmesio, nes kalcio sulfoaluminatinių cementų gamyboje išsiskiria daug mažiau CO<sub>2</sub> dujų nei portlandcemenčio, degimo temperatūra yra apie 200 °C žemesnė, gamybai galima panaudoti įvairiausias pramonės atliekas ar šalutinius produktus.

Norint gauti belitinį cementą iš natūralių gamtinių žaliavų, prieš tai jas apdorojus hidroterminėse sąlygose, būtina, kad sudėtyje būtų CaO ir SiO<sub>2</sub> komponentų. Norint gauti rišamąją medžiagą, pirmiausia šių žaliavų mišinio vandeninė suspensija apdorojama hidrotermiškai autoklavuose, reakcijos metu susidaro kalcio hidrosilikatai. Šie produktai yra hidrauliškai neaktyvūs, todėl antrame paruošimo etape jie yra paverčiami hidrauliškai aktyvia medžiaga. Cemento chemijoje pastaruoju metu  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH kelia nemažą susidomėjimą, nes jį apdorojus termiškai, susidaro hidrauliškai aktyvūs junginiai. Deja, bet šio junginio susidarymas yra komplikotas ir pilnai neišnagrinėtas procesas, reikalaujantis papildomų tyrimų. Terminė aktyvacija yra pagrindinis metodas, kuriuo iš  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH gaunami hidrauliškai aktyvūs junginiai – tai hidroterminės sintezės metu gauto produkto degimas iki ~900 °C. Deja, bet terminių virsmų procesai yra sudėtingi ir reikalauja detalių tyrimų – iki šios dienos mokslininkai neatranda vieningos nuomonės šioje srityje. Kitas būdas dvibazių kalcio hidrosilikatų aktyvavimui – intensyvus malimas, kurio metu susintetinta medžiaga malama su nereaktinga žaliava, kurioje yra SiO<sub>2</sub>. Vandeniliniai ryšiai, stabilizavę sintezės produktą, yra suardomi, susidaro hidrauliškai aktyvūs, bet amorfiniai junginiai.

Principinė belitinio sulfoaluminatinio cemento gamyba nėra sudėtinga ir paprastesnė nei belitinio cemento, pagaminto iš aktyvuotų kalcio hidrosilikatų: iš pradžių pasveriami bei sudozuojami reikiami pradiniai žaliavų (klintis, gipsas, molis ir lakieji pelenai) kiekiai, mišinys homogenizuojamas ir degamas 1200–1300 °C temperatūros intervale, o vėliau, jam atausus, sumalamas su ~9–10 masės % gipso priedu.

Akivaizdu, jog kasmet cemento poreikis didėja ir norint išvengti didėjančio išskiriamų šiltnamio dujų kiekio, būtina kurti naujos kartos, ekologiškus cementus, kurie ne tik sumažintų CO<sub>2</sub> emisiją, bet ir jų gamyba reikalautų mažesnių energijos sąnaudų. Nors ir pastarąjį dešimtmetį didelis dėmesys skiriamas išsamiems moksliniams tyrimams šia tematika, atlikta nemažai eksperimentų bandant surasti idealiausias sąlygas gamybai, plačiai nagrinėjamos jų savybės, tačiau vis dar kyla neaiškumų ir ši sritis reikalauja daugiau tyrimų.  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH sintezė dažnai būna komplikauta, todėl svarbu ir surasti tinkamas sąlygas šio kalcio hidrosilikato sintezei, kuriose apdorojus žaliavų mišinį, jis taptų vyraujančiu junginiu, bei sąlygas, kuriose apdorojus sintezės produktą, būtų gaunama hidrauliškai aktyvi medžiaga. Šie klausimai reikalauja nuodugnesnio tyrimo, todėl šiame darbe bus bandoma į juos atsakyti bei ištirti gautos hidrauliškai aktyvios medžiagos savybes.

***Darbo tikslas*** – nustatyti dvibazių kalcio silikatų susidarymo seką hidroterminės sintezės ir terminės aktyvacijos metu, ištirti produktų mineralinės sudėties įtaką jų hidrauliniam aktyvumui bei parinkti mišinius belitiniam ir belitiniam sulfoaluminatiniam cementams gauti.

***Darbo uždaviniai:***

1. Iš karbonatinės opokos ir klinties gauti reakcingus Ca ir Si turinčius junginius hidroterminėi kalcio hidrosilikatų sintezei.
2. Nustatyti optimalias  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH gavimo iš degtų klinties ir opokos mišinio sąlygas, išnagrinėti jo susidarymo mechanizmą ir stabilumą.
3. Ištirti terminės aktyvacijos parametrų įtaką hidrauliškai aktyvių C<sub>2</sub>S atmainų susidarymui, jų mineralinei sudėčiai, struktūros patvarumui ir hidrauliniam aktyvumui.
4. Nustatyti optimalias pradinio mišinio degimo sąlygas belitiniam sulfoaluminatiniam cementui gauti, išnagrinėti hidrauliškai aktyvių atmainų –  $\beta$ -C<sub>2</sub>S ir jelimito susidarymo mechanizmą.
5. Apibūdinti belitinių ir belitinių–sulfoaluminatinių cementų hidratacijos reakcijų eigą, atlikti išsiskiriančios šilumos ir kinetikos tyrimus.

## 1. Literatūros apžvalga

### 1.1. Karbonatinės, silikatinės ir aluminatinės žaliavos

Naudingosios iškasenos – tai gamtinės mineralinės medžiagos, esančios žemės gelmėse, kurias galima naudoti pramonėje ar kitoms reikmėms. Vertinant naudingąsias medžiagas pagal vertę ir gavybos bei naudojimo kiekį, vienos svarbiausių pasaulyje yra laikomos statybos ir cemento pramonei skirtos naudingosios iškasenos. Lietuvoje randama 17 rūšių naudingųjų iškasenų, tarp jų – dolomitas, klintis, molis, opoka, kreidos mergelis, žvyras, smėlis ir kt. [1]

#### **Klintis**

Klintis – viršutinio permio laikotarpio (prieš 350 mln. metų) nuosėdinės kilmės karbonatinė uoliena, kurioje vyrauja mineralas kalcitas (cheminė formulė  $\text{CaCO}_3$ ) arba ją sudaro organizmų kalcitinių skeletų liekanos. Būdinga šviesiai pilka spalva, kai yra organinių, geležies ar magno junginių priemaišų – tamsiai pilka ir net juoda, ruda, rausva [2].

*Sudėtis.* Pagrindinis klinties kokybės rodiklis, lemiantis jo praktinį panaudojimą – cheminė sudėtis. Karpėnų karjero klintis susideda iš ~90 %  $\text{CaCO}_3$  ir nedidelio kiekio  $\text{MgCO}_3$  bei kitų, netirpių medžiagų. Svarbiausieji komponentai yra  $\text{CaO}$  ir  $\text{MgO}$ , ir netirpusis likutis ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ir kt.). Klinties fiziniai parametrai ypač svarbūs ją naudojant statyboje.

*Paplitimas.* Lietuvoje netoli paviršiaus klintis yra paplitusi tik šiaurinėje Akmenės rajono dalyje. Šiuo metu eksploatuojami Karpėnų ir Menčių telkiniai. Sluoksnių storis yra 30 m ir didesnis. Išteklių yra daugiau kaip 150 mlrd. tonų. Be šių telkinių nuosekliai išžvalgyti yra Narbūčių, Vegerių ir Sablauskių telkiniai. Be to, dar yra įvertintų telkinių (Akmenės rajonas), kurių prognoziniai ištekliai didesni nei 1,8 mlrd. t. [3].

*Panaudojimas.* Šiuo metu pagrindinė klinties panaudojimo sritis yra portlandcemenčio gamyboje. Taip pat klintis naudojama orinių kalcitinių kalkių gamybai. Šios medžiagos naudojamos visoje Lietuvoje ir eksportuojamos į užsienį [4]. Taip pat jas galima naudoti kaip natūralų statybinį akmenį (tačiau naudotina tik vietinių mažaaukščių pastatų statybai) ir interjero apdailos plokščių gamyboje. Tam labiau tiktų apatinė klinties klodo dalis (tinkamesnės fizikinės savybės) [3].

#### **Opoka**

Opoka – kieta, mikroporinga kreidos periodo uoliena, kurios sudėtyje vyrauja amorfinis silicio oksidas. Joje gali būti opalo (iki 98 %), molingos medžiagos, organizmų skeletų (diatomėjų, spinduliuočių, titnaginių pinčių spikulų), taip pat mineralinių medžiagų (kvarco, feldšpatų, glaukonito) priemaišų. Opokai būdinga šviesiai ir tamsiai pilka spalva, kartais

randama beveik juodos spalvos opoka. Šios uolienos prigimtis yra diskutuotina: vieni mano, kad tai biogeninės kilmės uoliena, kiti – chemogeninės kilmės [2].

*Sudėtis.* Atidengtame Stonišchio karjere vyrauja tamsiai pilka tanki karbonatinė opoka. Joje yra ir šviesiai pilko opokos mergelio. Šių uolienų mišinys vadinamas karbonatine opoka. Ji susideda maždaug iš 50 % opalinio silicio dioksido ir 48 % kalcio karbonato. Opokos cheminė sudėtis pateikta 4 lentelėje [6].

**1.1 lentelė.** Opokos oksidinė sudėtis, %.

Oksidai	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	K. n.
Kiekis, nuo–iki, %	24,55–3,18	1,01–3,33	0,32–1,95	0,8–37,98	0,35–0,87	0,23–0,99	6,84–29,34	1,48–2,90	9,14–31,12
Vidurkis, %	55,84	2	1,1	20,71	0,51	0,48	16,19	1,81	18,72

*Paplitimas.* Lietuvoje opokos randama viršutinėse kreidos santonio ir kampanio aukštų sluoksniuose. Prieš 62 metus pietvakarinėje Lietuvos dalyje, Šilutės rajone, išžvalgytas vienintelis Lietuvoje esantis Stoniškių opokos telkinys, susidedantis iš dviejų gretimų (700 m atstumu) sklypų. Žemaitkiemio sklypas pradėtas eksploatuoti prieš 29 metus, tačiau dabar dėl bendro statybinių medžiagų poreikio sumažėjimo yra apleistas. Šiame sklype iškasta maždaug 0,7 mln. t. opokos, o likę ištekliai sudaro maždaug 15,9 mln. t. Be to, gretimame sklype (Stoniškių telkinys) išžvalgyta 17,8 mln. t. opokos. Iš viso bendras ištirtos atsargos sudaro apie 35 mln. t. Šių telkinių kasybos sąlygos nėra labai sudėtingos, naudinga uoliena yra po smėlio ir priemolio sluoksniu, o naudingas sluoksnius abiejuose sklypuose yra maždaug 20 metrų storio. Tačiau reikia sausinti karjerą, nes naudingame sluoksnyje besikaupiantis vanduo yra spūdinis, o tai reikalauja papildomų sąnaudų [3].

*Panaudojimas.* Stoniškių telkinio opoka anksčiau daugiausiai naudota kaip aktyvus mineralinis priedas portlandcemenčio gamyboje, ši uoliena pakeitė iš Briansko srities (Rusija) importuotą trepelą. Atlikti bandymai parodė, kad galima opoką naudoti ir kitiems tikslams [3]. Karbonatinė opoka – vertingas mineralinių rišamųjų medžiagų priedas. Hidraulinį aktyvumą vertinant pagal CaO surišimą sudaro 200–350 mgCaO/g [7]. Opoką galima naudoti kaip statybinių akmenį, dekoratyvinio cemento, silikatinių plytų, akytojo betono, portlandcemenčio gamyboje [8], o taip pat iš jos gaminti adsorbentus ir abrazyvus [6].



## Smėlis

Smėlis – nuosėdinė uoliena, kurios dalelių skersmuo yra 0,1–5 mm, o žvirgždo (>5 mm) kiekis ne didesnis nei 10 % uolienos tūrio. Mineralinėje sudėtyje vyrauja kvarcas (50–80 %), karbonatai (10–30 %) ir lauko špatai (5–10 %). Lietuvoje išžvalgyti 223 smėlio telkiniai, iš jų 118 išžvalgyti nuosekliai [9].

Lietuvos teritorijoje smėlis pagal savo kilmę skirstomas į kelias grupes: jūrinis, eiolinis, aliuvinis, fliuvoglacialinis, limnoglacialinis bei kvarcinis.

*Kvarcinis smėlis ir jo savybės.* Kvarcinis smėlis vertingesnis už kitas atmainas dėl savo aukštos kokybės, švarumo, vienodos granulometrinės sudėties, mažo priemaišų kiekio, kietumo bei kitų gerų fizikinių savybių, kurios pateiktos 1.2 lentelėje.

**1.2 lentelė.** Kvarcinio smėlio savybės [10].

Cheminė sudėtis, %		Fizikinės savybės	
SiO <sub>2</sub>	>98,5	Vidutinis tankis, kg/m <sup>3</sup>	1640
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<0,05	Kietumas pagal Moso skalę	7
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<0,60	Kaitinimo nuostoliai, %	<0,2
		Lydymosi temperatūra, °C	1650

*Paplitimas.* Lietuvoje yra tik vienas eksploatuojamas kvarcinio smėlio telkinys Anykščių rajone. Išžvalgyti 7 pramoniniai sklypai, kuriuose vidutinis smėlio sluoksnio storis yra 4–5 m, vietomis siekia 13 m. Trys sklypai yra jau beveik išeksploatuoti. Manoma, jog turimų išteklių turėtų užtekti dar 150 metų. Ateityje prastesnės kokybės smėlis galės būti kasamas Akmenės rajone, tačiau dėl jame esančių organinių priemaišų bus tinkamas tik cemento pramonėje, o norint naudoti stiklo pramonėje – teks sodrinti [9].

*Panaudojimas.* Dėl savo cheminės sudėties bei gerų fizikinių savybių, kvarcinis smėlis naudojamas labai plačiai. Daugiausiai jo sunaudojama rišamųjų stiklo ir kitų silikatinių medžiagų pramonėje, tačiau nemaža dalis metalo liejinių gamyboje, valymo įrengimams, įvairioms dangoms, bei keramikoje ir vandens filtrų gamyboje [10].

## Lakieji pelenai

Lakieji pelenai yra anglies miltelių deginimo elektrinėse šalutinis produktas. Tai yra nesudegęs likutis, kuris dūmtraukiais kartu su degimo dujomis šalinamas iš degimo zonų, o po to surenkamas mechaniniuose ar elektrostatiiniuose separatoriuose.

*Sudėtis.* Šios medžiagos cheminė ir mineralinė sudėtis kinta plačiose ribose, priklausomai nuo to, kokios sudėties anglis buvo naudota. Pagrindiniai komponentai lakiuose pelenuose yra geležies, silicio ir aliuminio oksidai, tačiau jų procentinė sudėtis gali smarkiai kisti. Pagal šiuos tris oksidus lakieji pelėnai skirstomi į dvi klases: F klasė ( $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 \geq 70\%$ ) bei C klasė ( $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 \geq 50\%$ ). Be šių oksidų, juose taip pat randama CaO, kurio kiekis kartais gali siekti netgi 30 % bei nedideli kiekiai šarminių komponentų ( $\text{K}_2\text{O}$  ir  $\text{Na}_2\text{O}$ ), anglies, MgO ir kitų oksidų.

*Panaudojimas.* Lakieji pelėnai nuo senų laikų naudojami kaip pucolanis priedas gaminant betoną iš portlandcemenčio. Jie kietėjančiame betone pasižymi tiek pucolaniniu, tiek hidrauliniu aktyvumu. Dažniausiai jų dedama 15–25 %, tačiau kai kuriais atvejais, pvz., gaminant masyvias konstrukcijas, tokias kaip pamatai ar užtvankos, lakiųjų pelėnų kiekis gali būti net iki 60 %, norint užtikrinti geras mechanines savybes ir laidumą [11].

Lakieji pelėnai plačiai naudojami kaip žaliava cementų pradiniam mišiniam paruošti. Pastaruoju metu daug dėmesio skiriama belitinio sulfoaluminatio cemento gavimo ir savybių tyrimams, kurių pradinuose mišiniuose kaip  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  bei  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  žaliava naudojami lakieji pelėnai. Jie naudojami kartu su kitomis žaliavomis, tokiomis kaip klintis, molis ir kt., o sumaišius šiuos komponentus, mišinys išdegamas. Įrodyta, jog naudojant lakiuosius pelėnus kaip pradinę žaliavą,  $\text{CO}_2$  emisija sumažėja apie 18 %. Tiesa, labai svarbu yra parinkti tinkamos sudėties lakiuosius pelėnus, įvertinti skirtingų komponentų kiekį juose, kad degimo metu būtų gauta reikiamos mineralinės sudėties produktą [12].

## **1.2. Belitiniai ir belitiniai sulfoaluminatiniai cementai**

### **1.2.1. Belitiniai cementai ir jų gavimas**

Cementas yra pagrindinis komponentas gaminant daugelį statybinių dirbinių. Šiuo metu jis užima antrą vietą plataus vartojimo prekių sąrašė po geriamojo vandens [13]. Jo gamyba 2014 metais pasiekė 2,8 milijardų tonų per metus, t. y. nuo 2010 metų padidėjo net 20 %, ir tai yra didžiausiu kiekiu gaminamas produktas visame pasaulyje [14, 15]. Deja, jo gamyba yra susijusi su milžiniškomis energijos sąnaudomis (apie 3 % viso pasaulyje pagaminamo energijos kiekio) ir didžiule  $\text{CO}_2$  emisija (apie 0,87 t/t klinkerio, t. y. 5 % pasaulinės šių dujų emisijos). Manoma, jog dėl didėjančios miestų, valstybių plėtros, dėl augančios ekonomikos, cemento poreikis tik didės ir 2050 metais jis pasieks 3,69–4,40 milijardų tonų per metus, dėl ko didės ir išmetamųjų  $\text{CO}_2$  dujų kiekis. Deja, bet ši tendencija negali tęstis, ir reikia ieškoti būdų kaip sumažinti  $\text{CO}_2$  emisiją didėjant pasauliniam cemento poreikiui [13].

Dėl šios priežasties mokslininkai intensyviai ieško būdų kaip pakeisti cemento gamybą taip, jog į aplinką būtų išskiriama kuo mažiau dujų. Siūlomos alternatyvos – statyti naujas,

technologiskai pažangias, energiją bei šilumą taupančias cemento gamyklas; naudoti ekologišką, biomasės kurą; sugauti CO<sub>2</sub> dujas prieš joms išsiskiriant į atmosferą ir jas saugiai sandėliuoti. Deja, bet šie metodai ne tik reikalauja labai daug investicijų ir lėšų, dėl ko gerokai pabrangtų gaminamas produktas, jie taip pat gali sukelti naujas problemas. Pvz., naudojant biokurą, jam deginti prireiktų didesnių energijos sąnaudų nei naudojant įprastinį kurą [13].

Alito (Ca<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub>) – pagrindinio klinkerio komponento gamybos metu į aplinką išskiriami gerokai didesni CO<sub>2</sub> kiekiai, lyginant su belito (Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>) gamyba. Belito kiekio didinimas cemente padėtų gerokai sumažinti išmetamo į aplinką CO<sub>2</sub> kiekį – gamybai naudojant gamtines žaliavas, turinčias daug kalkių, silicio bei aliuminio oksidų, CO<sub>2</sub> emisiją pavyktų sumažinti daugybę kartų [16].

Belitinis cementas pramoniniu būdu gaminamas panašiai kaip ir įprastas portlandcementis. Pagrindinis skirtumas yra tas, jog belitinio cemento atveju pradinio mišinio molinis C/S santykis yra mažesnis negu portlandcemenčio, todėl degant jo klinkerį pagrindinis susidarantis junginys yra ne C<sub>3</sub>S (alitas), bet C<sub>2</sub>S (belitas). Paminėtina, jog CaO komponento kiekio sumažinimas klinkerio mišinyje sąlygoja 100–150 °C žemesnę jo degimo temperatūrą [17]. Yra žinoma, kad dėl savo struktūros ypatybių hidrauliškai aktyvios yra α ir β atmainos, o γ – sąlyginai inertinė [18]. Norint gauti reaktyvias C<sub>2</sub>S formas, išdegtas produktas turi būti greitai aušinamas [19] arba degimo metu reikia naudoti mineralinius priedus, kurie įsiterpia į belito kristalų gardelės struktūrą ir taip ją stabilizuoja [20].

β-C<sub>2</sub>S (dažnai gamybinėje praktikoje jis yra vadinamas belitu) yra dvibazis kalcio silikatas, susidarantis portlandcemenčio klinkerio degimo metu [21]. Tačiau šio proceso metu sunaudojama labai daug energijos, nes minėtas pusgaminis degamas 1450 °C temperatūroje. Šiuo metu yra naudojami trys pagrindiniai būdai šiam junginiui gauti – tai kietafazio sukepimo reakcija, zolių-gelių metodas ir hidroterminė sintezė.

Norint gauti belitinį cementą iš natūralių gamtinių žaliavų, prieš tai jas apdorojus hidroterminėse sąlygose, būtina, kad sudėtyje būtų CaO ir SiO<sub>2</sub> komponentų. Norint gauti rišamąją medžiagą, pirmiausia šių žaliavų mišinio vandeninė suspensija apdorojama hidrotermiškai autoklavuose. Reakcijos metu susidaro kalcio hidrosilikatai. Kadangi tokiu būdu pagaminti produktai yra hidrauliškai neaktyvūs, tai antrame paruošimo etape jie yra paverčiami hidrauliškai aktyvia medžiaga [14].

Įprastiniam belitiniam klinkeriui būdingas mažas hidraulinis aktyvumas ir ši savybė riboja jo panaudojimą. Šiuo metu vienas aktualiausių uždavinių šioje srityje – belitinio klinkerio reaktingumo didinimas. Reaktyvus belitinis klinkeris susideda iš aktyvių C<sub>2</sub>S formų – mineralų, kurie gali egzistuoti šešiose polimorfinėse atmainose, priklausomai nuo jų gavimo temperatūros ir slėgio [16]. Itin aukštose temperatūrose susiformavęs α-C<sub>2</sub>S vėsinant transformuojasi į α<sub>H</sub>'-C<sub>2</sub>S

1425 °C temperatūroje. Pastarasis išlieka stabilus aušinant iki 1160 °C, o po to persikristalizuoja į  $\alpha_L$ -C<sub>2</sub>S.  $\alpha_L$ -C<sub>2</sub>S atmaina taip pat nėra visiškai stabili – 650 °C ji pereina į  $\beta$ -C<sub>2</sub>S atmainą. Visos šios keturios polimorfinės atmainos turi beveik identišką struktūrą. Toliau aušinant,  $\beta$ -C<sub>2</sub>S pereina į  $\gamma$ -C<sub>2</sub>S formą, kuri yra stabili kambario temperatūroje bei turi struktūrą, besiskiriančią nuo kitų atmainų. Neseniai atrasta, jog be minėtų keturių belito atmainų, egzistuoja dar dvi formos, reaktyvesnės už alitą (C<sub>3</sub>S), kurios pripažintos aktyviausiomis belito formomis. Pati aktyviausia atmaina yra amorfinės struktūros ir turi tokią pačią sudėtį kaip ir kristalinės atmainos. Kita, taip pat labai aktyvi polimorfinė atmaina yra x-C<sub>2</sub>S. Šios dvi atmainos yra tos pačios cheminės sudėties, tačiau gerokai reaktingesnės lyginant su polimorfinėmis atmainomis, randamomis įprastiniame portlandcementyje. x-C<sub>2</sub>S struktūra skiriasi nuo visų kitų polimorfinių atmainų ir yra specifishka tuo, jog joje yra mažų „tunelių“. Dėl jų, manoma, x-C<sub>2</sub>S ir yra būdingas didesnis aktyvumas [22].

Paskutiniaisiais dešimtmečiais atrasti keli metodai aktyvioms belito atmainoms gauti ir padidinti belitinio cemento hidraulinį aktyvumą. Šie metodai pagrįsti priedų – cheminių aktyvatorių pridėjimu ir aktyvių C<sub>2</sub>S atmainų struktūros stabilizavimu aktyvaus  $\beta$ -C<sub>2</sub>S hidroterminės sintezės metu.

Vienas iš ekologiškų belitinio cemento gamybos būdų yra: neaukštoje temperatūroje hidrotermiškai apdoroti natūralių gamtinių žaliavų mišinius, susintetinant kalcio hidrosilikatus, o po to gautą produktą išdegti, kad susiformuotų aktyvios belito atmainos –  $\alpha_L$ -C<sub>2</sub>S ir  $\beta$ -C<sub>2</sub>S [16].

### 1.2.2. Belitiniai sulfoaluminatiniai cementai ir jų gavimas

Kalcio sulfoaluminatiniai (CSA) cementai pradėti naudoti mišiniuose su portlandcemenčiu dar 1960 metais [23], o 1970 metais Kinijoje buvo pristatyti kaip aukštos kokybės, stabilūs rišikliai [24]. Pirmasis CSA cementas pagamintas išdegant natūralias gamtines žaliavas: klintį, boksitą ir molį kartu su gipsu ar anhidritu 1250–1350 °C temperatūroje. Pradinis mišinys buvo sudozuotas tokiais kiekiais, kad susidarytų kalcio sulfoaluminatas, t. y. mineralas jelemitas (3CaO·3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·CaSO<sub>4</sub>). Taip pat, priklausomai nuo pradinių žaliavų, išdegtame produkte būdavo ir kitų mineralų, pvz., belito. Nuo to laiko, gavus pirmąjį CSA cementą, jis pradėtas intensyviai tyrinėti bei naudoti kaip konstrukcinę medžiagą [25].

Deja, bet Europoje belitinių sulfoaluminatinių (BCSA) cementų naudojimą gerokai riboja standartų specialiams cementams, paruoštiems ne iš įprastinio portlandcemenčio klinkerio, trūkumas. Nepaisant to, pastaruosiu metu kelios kompanijos pradėjo šių cementų gamybą. Šie cementai ar jų mišiniai su portlandcemenčiu daugiausiai naudojami greitam remontui arba grindų liejimui. Verta paminėti, jog cementai, savo sudėtyje turintys jelimito, ypač išpopuliarėjo per kelis pastaruosius metus, todėl sulaukė labai didelio mokslininkų dėmesio. Pagrindinės šio

susidomėjimo priešastys [26,27]: sulfoaluminatinių cementų gamyboje išsiskiria daug mažiau CO<sub>2</sub> dujų nei įprastinio portlandcemenčio; degimo temperatūra yra apie 200 °C žemesnė; gamybai galima panaudoti įvairias pramonės atliekas ar šalutinius produktus; CSA cementus lengviau malti nei įprastinio portlandcemenčio. Paminėtina ir tai, jog šio tipo cementai gali būti pritaikomi ir specialioms poreikiams, tokiems kaip radioktyviųjų elementų saugojimui ar didelio tankio cemento tešloms [25] gaminti. Jelimito turintys cementai taip pat pasižymi kitomis svarbiomis savybėmis: dideliu pradiniu stipriu, nedideliu šarmingumu, geru nepralaidumu bei cheminiu atsparumu agresyvioms medžiagoms [28].

Įprasto portlandcemenčio sudėtis yra standartizuota ir leidžiami tik nedideli nuokrypiai. Tuo tarpu jelimito turinčių cementinių sistemų sudėtys nėra apibrėžtos jokiais reglamentais, todėl CSA klinkeriai gali būti įvairios mineralinės sudėties. Pradinio mišinio sudėtis priklauso nuo pradinių žaliavų, kurių pasirinkimas yra labai platus: klintis, molis, boksitas, geležies rūdos, įvairios pramonės atliekos ar šalutiniai produktai. [29,30].

Jelimito turintys cementai į grupes skirstomi pagal C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S̄ kiekį:

- 1) Kalcio sulfoaluminatinis (CSA) cementas. Gaminamas iš CSA klinkerių, kuriuose C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S̄ kiekis yra didelis (50–90 masės %) [31].
- 2) Belitinis kalcio sulfoaluminatinis (BCSA) cementas. Susideda iš pagrindinio mineralo – belito, bei tarpinio junginio – C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S̄. Šis cementas, dar žinomas kaip sulfobelitinis cementas, paruošiamas iš klinkerių, kurie susideda iš 40–50 masės % C<sub>2</sub>S (belito) bei 20–30 masės % C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S̄. Dažniausiai mineralinė sulfobelitinio klinkerio sudėtis yra: β-C<sub>2</sub>S, C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S̄ ir C<sub>4</sub>AF [25]. BCSA cementai degami ~1250 °C temperatūroje ir pasižymi tokiomis savybėmis kaip greitas kietėjimas, itin geras laidumas, tūrio pastovumas. Šios savybės taip pat priklauso nuo pridėto gipso priedo kiekio [32].
- 3) Alitinis kalcio sulfoaluminatinis (ACSA) cementas. Susideda iš C<sub>3</sub>S ir C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S̄. Šiuo atveju jelimito kiekis gali būti netgi didesnis nei alito. Taip pat gali būti ir nedideli kiekiai kitų mineralų: C<sub>2</sub>S ir C<sub>3</sub>A. Deja, bet šios grupės klinkerį yra sunku pagaminti, nes dviejų pagrindinių mineralų sintezės temperatūra gerokai skiriasi [33].

Tam tikrose panaudojimo srityse, pvz., savaime išsilyginančių grindų liejimui, įprastinis portlandcementis dažnai keičiamas belitiniu kalcio sulfoaluminatiniu cementu (BCSA), kuris pasižymi dideliu pradiniu stiprumu. Šiam sulfoaluminatiniam cementui pagaminti užtenka žemesnės temperatūros bei mažesnio klinties kiekio nei įprastiniam portlandcemenčiui [34].

Įprastai BCSA cementui gaminti naudojamos šios žaliavos: klintis, gipsas, molis ir boksitas. Deja, bet boksito kasyba, aluminio gamyba ir transportavimas daro didžiulę žalą

aplinkai, todėl paskutiniais dešimtmečiais pradėti naudoti kiti aliuminio šaltiniai, tokie kaip antrinės žaliavos, pramonės atliekos ar šalutiniai produktai [28,29]. Pastebėta, jog boksitą kaip aliuminio žaliavą pakeitus lakiaisiais pelenais, gaunami labai geri rezultatai [30]. Tačiau paminėtina ir tai, jog skirtingų lakiųjų pelenų sudėtis svyruoja labai smarkiai, ypač šarminių komponentų kiekis ir šių pokyčių įtaka klinkerio sudėčiai bei hidratacijos produktams nėra pilnai iširta [35]. Žinoma, jog kuo didesnis šarmų kiekis klinkeryje, tuo mažiau susiformuoja jelimito, tačiau padidėja  $C_2S$  kiekis. Be to, didesnis šarminių komponentų kiekis greitina pradinę jelimito ir  $\beta-C_2S$  hidratacijos reakciją. Dėl šių priežasčių, graminant BCSA cementą, reikia tinkamai parinkti lakiuosius pelenus bei įvertinti šarmų kiekį juose, norint gauti tinkamos mineralinės sudėties produktą [36].

Principinė BCSA cemento gamyba nėra sudėtinga: iš pradžių pasveriami bei sudozuojami reikiami pradiniai žaliavų kiekiai, mišinys homogenizuojamas ir degamas 1200–1300 °C temperatūros intervale, o vėliau, jam atausus, sumalamas su ~9–10 masės % gipso priedu [24,25, 30,36].

CSA cementų, įskaitant ir BCSA cementą, hidratacija yra labai sudėtingas ir neištyrinėtas procesas. Žinoma, kad prasidėjus hidratacijai, pradeda formotis etringitas, tačiau reikia detalesnių ir išsamesnių tyrimų, norint suprasti šių išskirtinių cementų hidratacijos procesą, kad ateityje būtų galima geriau optimizuoti jų sudėtį, dar labiau sumažinti  $CO_2$  emisiją ir gaminti aukštos kokybės produkciją [27].

### **1.3. Kalcio hidrosilikatai, jų sintezė ir savybės**

#### **1.3.1. Bendrosios žinios apie kalcio hidrosilikatus**

Hidroterminė sintezė – tai procesas, kurio metu uždaroje sistemoje, kurioje temperatūra aukštesnė už 100 °C, o slėgis – už 0,1 Mpa (1 atm), dėka fizikinių – cheminių procesų, vandeninėse suspensijose susidaro įvairūs cheminiai junginiai ar medžiagos. Metodas pagrįstas vandens bei vandeninių suspensijų savybe aukštoje temperatūroje bei esant aukštam slėgiui ištirpinti normaliose sąlygose praktiškai netirpius junginius, pvz., kai kuriuos oksidus, silikatus, sulfidus. Pagrindiniai parametrai, nuo kurių hidroterminės sintezės metu priklauso proceso kinetika yra terpės pH, sintezės trukmė, temperatūra ir sistemos slėgis [37].

Pagrindiniai hidroterminės sintezės metodo privalumai yra galimybė susintetinti kristalinius junginius iš žaliavų, kurios tampa nestabiliomis arti lydymosi temperatūros bei gauti didelius, aukštos kokybės kristalus [38].

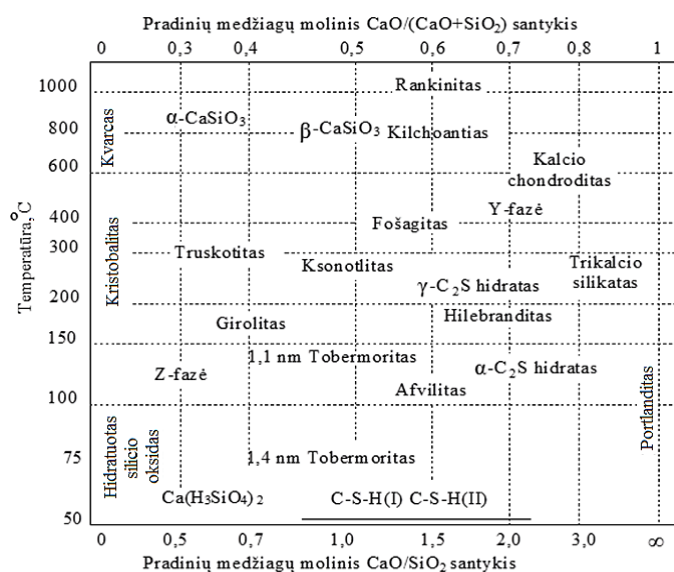
Hidroterminės sintezės metodas plačiai taikomas neorganinėje chemijoje – sintetinami paprasti bei kompleksiniai oksidai, silikatai, molibdatai, karbonatai ir t.t. Hidroterminė sintezė taip pat plačiai naudojama auginant sintetinius kristalus, turinčius komercinę vertę. Be to, šis

metodas puikiai tinka naujiems junginiams su specialiomis savybėmis gauti ir daugiakomponenčių sistemų elgesiui aukštoje temperatūroje bei slėgyje tirti [38].

Hidroterminė sintezė plačiai naudojama ir sintetinant kalcio hidrosilikatus, kurie yra labai svarbi rišamųjų medžiagų – cementų sudedamoji dalis [39], o taip pat susidaro gaminant silikatinės plytas ir autoklavinį dujų silikatą.

Kalcio hidrosilikatai (KHS) – tai pagrindiniai hidratacijos produktai ir pagrindinė rišamoji medžiaga portlandcemyje. Šie junginiai intensyviai tiriama jau daugiau nei 50 metų, bet, deja, tiek struktūros parametrai, tiek fizinių bei cheminių veiksnių įtaka (pvz. temperatūra, C/S santykis, vandens-kietų medžiagų santykis, maišymo intensyvumas, pH vertė) kalcio hidrosilikatų susidarymui dar nėra pilnai iširti [40].

KHS dar gali būti apibūdinami kaip silicio rūgšties druskos, o jų bendra formulė išreiškiama juos sudarančių komponentų tarpusavio santykiu:  $x\text{CaO} \cdot y\text{SiO}_2 \cdot p\text{H}_2\text{O}$  (čia x, y, p – molių skaičius). Kalcio hidrosilikatai skiriasi baziškumu ir mineralų amorfinės bei kristalinės dalies santykiu. Daugelis šių junginių randami gamtoje dažniausiai kartu su vulkaninėmis kalcio uolienomis, o kiti susidaro kietinant gaminius arba hidrotermiškai apdorojant CaO ir SiO<sub>2</sub> mišinius laboratorijoje [41]. Priklausomai nuo C/S santykio ir temperatūros, galima susintetinti skirtingus KHS (1.1 pav.) [42]. Pagrindinis junginys, nulemiantis mechaninį portlandcemenčio stiprumą yra C-S-H, kurio struktūra yra dalinai kristalinė ir primena tobermoritinio gelio ( $[\text{Ca}_5(\text{H}_2\text{Si}_6\text{O}_{18})_4\text{H}_2\text{O}]$ ) struktūrą, tačiau jų mechaninės ir fizinės-cheminės savybės yra skirtingos [42]. Trinarę CaO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O (C-S-H) sistemą sudaro daugiau nei 40 skirtingų amorfinių bei kristalinių junginių, kurių C/S santykis svyruoja 0,44–3,00 intervale [43].



**1.1 pav.** Kalcio hidrosilikatų susidarymo priklausomybė nuo temperatūros ir C/S molinio santykio [41].

Kalcio hidrosilikatai atlieka svarbiausią vaidmenį cemento ir cementinių medžiagų hidratacijos procesuose. Kai reaguojančio mišinio molinis santykis C/S =2, tai pagrindiniai hidroterminėse sąlygose susidarantys mineralai yra trys –  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH, hilebranditas ir delaitas [43].

### 1.3.2 $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH gavimas ir struktūra

$\alpha$ -C<sub>2</sub>SH (Ca<sub>2</sub>(HSiO<sub>4</sub>)OH) savo kristaline struktūra skiriasi nuo kitų hidrosilikatų, nes kristalizuojasi į gana dideles stačiakampes plokšteles [44]. Tai dvibazis kalcio hidrosilikatas, pasižymintis didele moline mase ir mažu atsparumu gniuždymui [42]. Šį junginį pirmieji atrado mokslininkai Thorvaldson ir Shelton (1929), kurie taip pat nustatė šio junginio optines savybes [44].

Remiantis literatūros duomenimis,  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH hidroterminėmis sąlygomis susintetinamas 150–200 °C temperatūroje iš SiO<sub>2</sub> ir CaO arba SiO<sub>2</sub> ir Ca(OH)<sub>2</sub> mišinio. Cemento chemijoje pastaruoju metu šis mineralas kelia nemažą susidomėjimą, nes jį apdorojus termiškai, susidaro hidrauliškai aktyvūs junginiai [45].

*Sintezė.*  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH gali būti gautas iš C-S-H(II) arba hidratuojant cemento mineralus (Ca<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ir Ca<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub>). Pastarojo būdo pavyzdžiu gali būti  $\beta$ -C<sub>2</sub>S hidratacija 130–220 °C temperatūroje sočių vandens garų aplinkoje [46]. Iš reagentinio CaCO<sub>3</sub> ir amorfinio SiO<sub>2</sub> paruoštą mišinį išdegus 1000 °C temperatūroje, kietafazės reakcijos metu susidaro grynas  $\beta$ -C<sub>2</sub>S. Šį junginį sumaišius su distiliuotu vandeniu santykiu V/K =20 ir patalpinus į autoklavą,  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH pradeda susidaryti 130 °C, o vieninteliu junginiu reakcijos mišinyje tampa po 1 dienos hidroterminio apdoravimo 150 °C temperatūroje. Autoriai pabrėžia, jog žemesnėje negu 100 °C temperatūroje hidratacijos reakcijos vyksta labai ilgai ir po vienos hidroterminio apdoravimo dienos mišiniuose identifikuoti tik portlanditas ir C-S-H gelis. Darbe teigiama, jog  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH gali būti susintetintas per 4 h reakcijos mišinį hidrotermiškai apdorojant 180 °C temperatūroje. Suspensijose ir silikatinuose dirbiniuose jis 175–200 °C temperatūroje susidaro per tarpinę atmainą – C-S-H (II) ir yra stabilus tol, kol yra laisvo Ca(OH)<sub>2</sub>. Esant SiO<sub>2</sub> pertekliui,  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH persikristalizuoja į mažesnio baziškumo kalcio hidrosilikatus. Tie patys autoriai tęstiniame darbe nuosekliai išnagrino  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH, susintetinto iš  $\beta$ -C<sub>2</sub>S, persikristalizavimą į kitus junginius 180–400 °C temperatūrų intervale sočių vandens garų aplinkoje [47]. Darbe nustatyta, jog šis junginys hidroterminėse sąlygose yra stabilus 180–200 °C temperatūroje net po 7 parų apdoravimo, o 230 °C jau po 2 dienų pradeda persikristalizuoti į džafejitą (Ca<sub>6</sub>(Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)(OH)<sub>6</sub>). Po 4 h hidroterminio apdoravimo 300 °C produktuose identifikuotas tik  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH, kuris po 12 h pilnai persikristalizuoja į delaitą (Ca<sub>6</sub>(SiO<sub>4</sub>)(Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)). Autoriai pabrėžia, jog šis junginys yra vienintelis kristalinis produktas, identifikuotas  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH hidrotermiškai apdorojant 400 °C temperatūroje tik 10 min.



$\alpha$ -C<sub>2</sub>SH kelių skirtingų autorių buvo įvardintas kaip pagrindinis C<sub>3</sub>S hidratacijos produktas, reakciją vykdamas 130–200 °C temperatūroje [47,48]. Tiesa, šio junginio susidarymas priklauso nuo SiO<sub>2</sub> komponento prigimties. Įdomūs rezultatai gauti naudojant lakiuosius pelenus, kuriuose buvo skirtingas C/S santykis. Minėtam santykiui kintant nuo 1,5 iki 1,7, po 1 dienos hidroterminio apdorojimo 180 °C temperatūroje  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH buvo vyraujantis produktas visuose bandiniuose. Paminėtina, jog į cementą pridėjus 35 % smulkiadispersio SiO<sub>2</sub> šis junginys pradeda vyrauti tik po 25 dienų hidroterminio apdorojimo. Kiti autoriai įrodė, jog  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH susidaro po 2 h cemento teslos hidratacijos 130 °C temperatūroje [49]. Darbe pateikta išvada, jog nei kalcio gliukonato, nei natrio fosfonato priedas (0,1 %) neskatina minėto junginio formavimosi.

Kituose šaltiniuose yra teigiama, jog  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH susidaro ir yra stabilus esant padidintam slėgiui (400 bar) 120 °C temperatūroje [50]. Tie patys autoriai tęstinio darbo išvadose teigia, jog slėgio didinimas pirmajame hidratacijos etape skatina  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH susidarymą bei stabdo jo persikristalizavimą į patvaresnius junginius hilebranditą ir džafejitą [51].

Nėra daug duomenų apie  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH sintezę, tačiau didžioji dauguma literatūros šaltinių teigia, kad šis junginys gali būti susintetintas aukštoje temperatūroje iš SiO<sub>2</sub> ir CaO mišinio [44]. Remiantis keletu šaltinių,  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH gan lengvai susidaro iš kalcio ir silicio rūgšties hidroterminėse sąlygose, 150–200 °C temperatūroje. Minėtą junginį galima gauti naudojant skirtingas žaliavas.

*Karlsruhe* (Vokietija) technologijos universiteto mokslininkai  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH susintetino teflonu dengtose nerūdijančio plieno autoklavuose 200 °C temperatūroje naudodami tris skirtingus mišinius (C/S santykis lygus 2, vandens ir kietų medžiagų santykis – 10) ir skirtingą izoterminio išlaikymo trukmę. Pirmajai sintezei panaudojo CaO, gautą išdegus CaCO<sub>3</sub>, ir smulkaus dispersiškumo SiO<sub>2</sub>, išlaikydami 18 h; antrajai sintezei buvo naudojamas Ca(OH)<sub>2</sub> ir SiO<sub>2</sub> (išlaikymo trukmė 162 h), o trečioji sintezė buvo vykdoma 22 h, panaudojant Ca(OH)<sub>2</sub> ir kvarcą bei pridėjus 1M NaOH priedo. Visuose minėtuose bandiniuose buvo gautas  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH [45]. Tačiau kiti mokslininkai tą patį junginį gavo jau po 4 izoterminio išlaikymo valandų. Kauno technologijos universiteto mokslininkams  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH pavyko susintetinti 175 °C temperatūroje autoklavuose 4 h apdorojant Ca(OH)<sub>2</sub> ir SiO<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O mišinį, kurio sudėtis atitiko molinius santykius CaO/SiO<sub>2</sub> =1,5, o V/K =10 [41]. Kiti autoriai teigia, kad  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH galima gauti trumpesnės hidroterminės sintezės metu, bet aukštesnėje temperatūroje (izoterminis išlaikymas 2 h temperatūra 200 °C), hidrotermiškai apdorojant mišinį, kurio molinis santykis C/S =2 [52]. Dar vieni šaltiniai teigia, jog  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH gali susidaryti ir žemesnėje, 110–120 °C temperatūroje, hidrotermiškai apdorojant C-S-H [42]. Suspensijose ir silikatiniuose dirbiniuose jis susidaro per tarpinę atmainą – C-S-H (II) ir yra stabilus tol, kol yra laisvo Ca(OH)<sub>2</sub>. Tačiau junginys retai

gaunamas grynas, o dažniau sudaro mišinius su kitais kalcio hidrosilikatais. Susidariusio  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH kiekis priklauso nuo SiO<sub>2</sub> komponento aktyvumo [53].

*Struktūra.*  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH dėl savo struktūros – izoliuotų silikatinių tetraedrų bei žemiausio polimerizacijos laipsnio yra priskiriamas nesilikatams. Kristalai yra ortorombiniai. Jie susideda iš [HSiO<sub>4</sub>]<sup>3-</sup> anijoninių grupių, sujungtų vandenilniais ryšiais, kurie subalansuoja elektrostatinis deguonies atomų krūvius. Šioje struktūroje silicio atomas turi 3 deguonies ir 1 hidroksilo anijonus, o kalcio atomą supa du OH<sup>-</sup> ir keturi O<sup>2-</sup> jonai [43, 54].

$\alpha$ -C<sub>2</sub>SH struktūra pirmąkart išsamiai aprašyta Heller darbe 1952 metais [44]. Vėliau struktūrą dar kartą ištyrė Yano, Urabe ir kt. [55] ir teigė, kad dauguma atspindžių Ca<sub>2</sub>(SiO<sub>3</sub>OH)(OH) struktūroje atitinka P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub> simetrijos klasei būdingas ekstincijos taisyklės, todėl junginį priskyrė šiai klasei, nors ir buvo rasta nežymių neatitikimų. Dėl šios priežasties kiti autoriai patikslino ir nustatė, kad labiau tinkama yra Pbc<sub>a</sub> simetrijos klasė [46].

## 1.4. $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH aktyvavimas

### 1.4.1. Terminis aktyvavimas

Terminė aktyvacija yra pagrindinis metodas, kuriuo iš  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH gaunami hidrauliškai aktyvūs junginiai – tai hidroterminės sintezės metu gauto produkto degimas iki ~900 °C.

$\alpha$ -C<sub>2</sub>SH terminio skilimo temperatūra yra žemiausia iš visų dvibazių kalcio hidrosilikatų. Žinoma, jog šio junginio skilimas prasideda 470–480 °C temperatūroje [56], tačiau reikia daugiau išsamesnių tyrimų, nes kiti autoriai, nagrinėję terminį  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH skilimą, publikavo skirtingus rezultatus. Autoriai L. Heller ir A. Garmute pranešė, jog terminės disociacijos metu gaunama  $\beta$ -C<sub>2</sub>S atmaina [57,58], tačiau J.M. Butt ir kt. paskelbė rezultatus, kuriuose teigiama, jog iš pradžių, 450–500 °C temperatūroje, vyksta perėjimas į bevandenę dikalcio silikato atmainą C<sub>2</sub>S, kurią pavadino faze X, o vėliau, keliant temperatūrą, formuojasi  $\gamma$ -C<sub>2</sub>S atmaina [59]. Remiantis J. Jernejcic ir kt. tyrimu,  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH skilimas prasideda jau 400 °C temperatūroje ir iki ~800 °C vyksta įvairūs faziniai perėjimai, kol gaunama galutinė atmaina  $\gamma$ -C<sub>2</sub>S. Ji, degimo temperatūrą keliant iki 830–880 °C, persikristalيزuoja į  $\alpha'$ -C<sub>2</sub>S atmainą, o ši, aušinant iki kambario temperatūros, pereina į stabilią  $\beta$ -C<sub>2</sub>S atmainą [60]. Panašius rezultatus gavo ir mokslininkas S. Gross: jis teigia, jog terminė  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH disociacija prasideda 470–480 °C temperatūroje, o  $\beta$ -C<sub>2</sub>S pradeda formuotis 500 °C temperatūroje [61]. Deja, šie rezultatai buvo nepakankamai išsamūs, todėl H. Ishida ir kt. juos papildė, įrodydami, kad  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH skilimas 390–493 °C yra dvipakopis procesas, kurio metu vyksta perėjimas į tarpinį Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> junginį. Šiam junginiui atlikti išsamesni tyrimai, kurių metu paaiškėjo, jog jis yra stabilus kambario temperatūroje bei gali išlikti nesuskilęs net iki 900 °C, o aukštesnėje temperatūroje pereina į  $\alpha'$ -

$C_2S$  atmainą. Šiai tarpinei atmainai būdingas didelis kristališkumo laipsnis ir ji yra itin reaktinga, nes jos hidratacija pasibaigė per vieną parą ( $V/K = 1,0$ ;  $25\text{ }^\circ\text{C}$ ) [62].

Vėliau M. Miyazaki ir kt. išnagrinėjo šios tarpinės atmainos kristalografines savybes ir junginį pavadino  $x-C_2S$  [63]. Kristalų struktūra buvo išsamiai išnagrinėta mokslininkų H. Toraya ir S. Yamazaki. Šie autoriai aprašė tiesioginio  $\alpha-C_2SH$  perėjimo į  $x-C_2S$  mechanizmą, kurio metu, keliant temperatūrą,  $x-C_2S$  pereina į  $\alpha'_L-C_2S$ , o pastarasis aušinimo metu – į  $\beta-C_2S$  [64].

Taigi, jog  $\alpha-C_2SH$  dehidratacijos procesas yra sudėtingesnis nei paprasčiausiai vienu žingsniu gauti bevandenę formą: įvairios bevandenės atmainos skiriasi tarpusavy, taip pat skiriasi jų gavimo temperatūra. Kokia bus gauta atmaina, taip pat priklauso ir nuo degimo režimo. Kadangi termiškai aktyvuoti dvibaziai kalcio silikatai gali būti naudojami hidrauliškai aktyvioms rišamosioms medžiagoms gaminti, K. Garbev ir kt. atliko išsamius  $\alpha-C_2SH$  degimo kinetikos tyrimus. Buvo pastebėta, jog pirmasis mineralas, kuris pradeda susidaryti  $350\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūroje, yra delaitas ( $Ca_6Si_3O_{11}(OH)_2$ ). Tikėtina, jog šis junginys pirmą kartą gautas  $\alpha-C_2SH$  terminės aktyvacijos oro aplinkoje metu, nes iki tol publikuotuose darbuose delaitas būdavo gaunamas tik hidroterminėse sąlygose, prie aukštos temperatūros ( $>350\text{ }^\circ\text{C}$ ) ir slėgio ( $>340\text{ bar}$ ). Delaito kaip tarpinio junginio susidarymas paaiškina vandens praradimą aukštesnėje temperatūroje, nei  $\alpha-C_2SH$  perėjimo į  $x-C_2SH$  temperatūra, nes šis junginys gali išlikti net iki  $520\text{ }^\circ\text{C}$ .  $\alpha-C_2SH$  fazinio perėjimo į delaitą kinetika yra labai sudėtinga ir ypatingai priklauso nuo degimo režimo – esant skirtingoms sąlygoms, skiriasi ir delaito susidarymo temperatūra.

Buvo nustatyta [65], jog tolimesnis temperatūros kėlimas įtakoja delaito perėjimą į bevandenį  $x-C_2S$ , kuris pradeda susidaryti prie  $430\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūros ir tampa vieninteliu junginiu  $560\text{--}800\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūros intervale. Tai reiškia, jog degimo pradžioje delaitas gali egzistuoti kartu su  $x-C_2S$ , tačiau pastarasis atsiranda skylant pačiam delaitui.

$800\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūroje pradeda formuotis  $\alpha'_L-C_2S$  atmaina, kuri  $900\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūroje produkte pradeda dominuoti. Kartu su ja šioje temperatūroje dar gali būti randami ir  $x-C_2S$  bei  $840\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūroje susidariusio volastonito ( $CaSiO_3$ ) pėdsakai.

Aušinant produktą nuo  $900\text{ }^\circ\text{C}$  iki kambario temperatūros, pagrindiniu produktu visuomet būna  $\beta-C_2S$ , tačiau jeigu aušinama nuo  $800\text{ }^\circ\text{C}$ , atvėsintame iki kambario temperatūros produkte vyraus  $\beta-C_2S$  kartu su  $x-C_2S$ .

Taigi,  $\alpha-C_2SH$  terminės aktyvacijos metu fazinių perėjimų kinetika yra gana sudėtingas procesas. Atmainų skilimo bei formavimosi temperatūra priklauso nuo įvairių faktorių: pradinių žaliavų  $\alpha-C_2SH$  sintezei sudėties, sintezės produkto sudėties, šarminių priedų prigimties bei kiekio ir kita. Įrodyta, jog pridėjus nedidelį šarminio priedo kiekį, atmainų virsmai vyksta žemesnėse temperatūrose, o jei šarminių komponentų nėra, delaitas gali išlikti net iki  $600\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūros, kas taip pat nulemia ir  $x-C_2S$  susidarymo bei skilimo pradžią aukštesnėje

temperatūroje. Pvz., bandiniuose, kuriuose delaitas išliko iki 600 °C temperatūros, juos pradėjus aušinti nuo 800 °C, galutiniame produkte identifikuotos dvi atmainos:  $\alpha$ -C<sub>2</sub>S ir  $\beta$ -C<sub>2</sub>S. Tai reiškia, jog delaito skilimo temperatūra gali būti labai artima  $\alpha$ -C<sub>2</sub>S skilimo bei  $\beta$ -C<sub>2</sub>S formavimosi temperatūrai [65].

#### 1.4.2. Aktyvavimas intensyviai malant

Kita alternatyva dvibazių kalcio hidrosilikatų aktyvavimui – intensyvus malimas. Šią technologiją pritaikė Karlsruhe Technologijos Instituto mokslininkai, kurie sukūrė naują ekologišką cementą Celitement® bei gavo Baden-Württemberg apdovanojimą už aplinką saugančią technologiją [66]. Teigiama, kad tai nauja hidraulinių rišamųjų medžiagų grupė, savo savybėmis panaši į standartinius cementus, tarp jų ir į portlandcementį. Naujoji rišamoji medžiaga gaminama dviem stadijomis: hidroterminė sintezė, kurios maksimali temperatūra yra apie 200 °C ir malimas. Paprasčiausiu atveju gaminama iš grynų smėlio ir portlandito žaliavų.

Hidroterminės sintezės produktą siekiant paversti hidrauliškai aktyvia medžiaga, ji yra išdžiovinama ir malama su nereaktinga žaliava, kurioje yra SiO<sub>2</sub>: stiklu, feldšpatu, kvarciniu smėliu. Vandeniliniai ryšiai, stabilizavę sintezės produktą, yra suardomi, susidaro hidrauliškai aktyvūs, bet amorfiniai junginiai, todėl jų struktūrą ir cheminę sudėtį apibūdinti yra labai sudėtinga [14]. R. Šiaučiūnas, R. Gendvilas ir kt. nustatė, kad malant  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH ir kvarcinio smėlio mišinį, dalis  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH suskyla per 5 intensyvaus malimo minutes. Deja, mišinyje išlieka iš kalcio hidrosilikatų atpalaiduotas vanduo. Mokslininkai nustatė, jog geriausias būdas jį pašalinti yra mišinio išdegimas 450 °C temperatūroje. Išdegtas maltas  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH ir kvarco mišinys pasižymėjo geromis rišamosiomis savybėmis [67]. Tie patys mokslininkai savo kitoje publikacijoje teigė, jog po 1 min intensyvaus malimo suskyla 32,28 % mišinyje esančio  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH, o po 20 min – 48,73 %. Buvo nustatyta, jog dalinis  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH skilimas į pusiau kristalinės būsenos kalcio hidrosilikatus daro įtaką volastonito susidarymui 850 °C temperatūroje. Taip pat pastebėta, jog hidrotreminiškai susintetinto  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH mišinys su kvarcu nepasižymi hidraulinėmis savybėmis, tačiau šį mišinį sumalus bei išdegus, šilumos srauto bei šilumos kiekio vertės pagrindinės hidratacijos reakcijos metu pasiekia 3,1 mW/g ir 104,48 J/g atitinkamai [68].

Remiantis tyrimų duomenimis, tikėtina, kad, naudojant skirtingos prigimties žaliavas, keičiant pradinių mišinių sudėtį, malimo sąlygas, produkto granulometriją, galima sukurti daug panašaus tipo rišamųjų medžiagų. Taigi, tai ne konkreti rišamoji medžiaga, bet naujos kartos rišamųjų medžiagų grupė, kurios esminis principas – įvairių amorfinių, hidrauliškai aktyvių KHS susidarymas intensyvaus malimo metu [66].

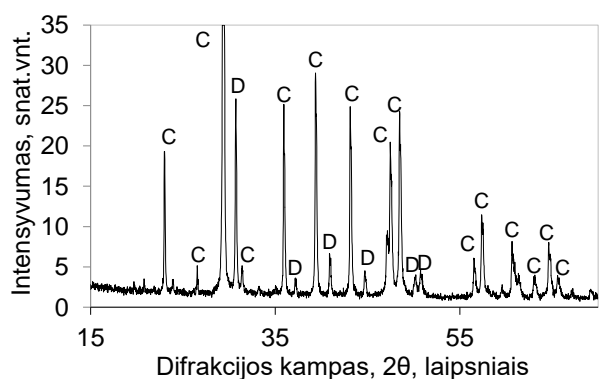
Akivaizdu, jog kasmet cemento poreikis didėja vis labiau ir tikėtina, jog didėjant valstybių plėtrai, augant ekonomikai, netolimoje ateityje jo vartojamumas padidės labai stipriai. Tokiu

atveju, toliau gaminant įprastinį portlandcementį, į aplinką bus išskiriama vis daugiau CO<sub>2</sub> dujų, kurios yra žalingos aplinkai ir sukelia šiltnamio efektą. Norint to išvengti, būtina kurti naujos kartos, ekologiškus cementus, kurie ne tik sumažintų CO<sub>2</sub> emisiją, bet ir jų gamyba reikėtų mažesnių energijos sąnaudų. Pastarąjį dešimtmetį didelis dėmesys skiriamas išsamiesiems moksliniams tyrimams šia tematika, atlikta nemažai eksperimentų bandant surasti optimalias sąlygas belitinių cementų gamybai, taip pat plačiai nagrinėjamos jų savybės. Tačiau nors ir išleista nemažai publikacijų, vis dar kyla neaiškumų ir ši sritis reikalauja daugiau tyrimų. Viena aišku – belitinį cementą galima pagaminti iš hidrotermiškai susintetinto kalcio hidrosilikato  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH. Deja, bet ir paties  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH sintezė dažnai būna komplikauta: iki šiol nėra visiškai aiški susidarymo kinetika, dažnai susidaro ir/arba kiti pašaliniai junginiai, taip pat nėra nustatyta konkrečių sąlygų sintezei, nes šio dikalcio hidrosilikato susidarymas priklauso nuo daugelio faktorių. Lietuvoje yra nemažai telkinių, kuriuose iškasamos žaliavos yra itin tinkamos ne tik įprastinio portlandcemenčio, bet ir alternatyviųjų belitinių cementų gamybai. Jas, nuodugniai ištyrus bei suradus geriausius apdorojimo būdus, galima pritaikyti  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH sintezei, nes sudėtyje gausu CaCO<sub>3</sub> ir SiO<sub>2</sub> komponentų. Taip pat svarbu nustatyti tinkamas šio kalcio hidrosilikato sintezės sąlygas, kuriose apdorojus žaliavų mišinius, jis taptų vyraujančiu junginiu, bei sąlygas, kuriose apdorojus sintezės produktą, būtų gaunama hidrauliškai aktyvi medžiaga. Šie klausimai reikalauja nuodugnaus tyrimo, todėl šiame darbe bus bandoma į juos atsakyti, gauti hidrauliškai aktyvias medžiagas ir ištirti jų savybes.

## 2. Medžiagos ir metodai

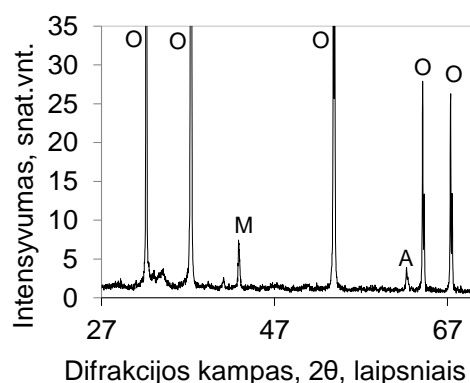
### 2.1. Medžiagos ir jų paruošimas

#### 2.1.1. Žaliavos ir jų paruošimas belitiniam cementui gaminti



**2.1 pav.** Klinties RSDA kreivė. Žymenys:

C – CaCO<sub>3</sub>, D – dolomitas.



**2.2 pav.** Degtos klinties RSDA kreivė.

Žymenys: O – CaO, M – MgO; A – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

CaO žaliava buvo naudota sumalta rutuliniame malūne Karpėnų karjero klintis. Klinties savitasis paviršiaus plotas lygus  $S_{\text{pav}} = 433,6 \text{ m}^2/\text{kg}$ . RSDA duomenys patvirtino, jog Karpėnų klintyje vyrauja kalcitas CaCO<sub>3</sub> (2.1 pav., atstumai tarp plokštumų  $d = 0,383; 0,334; 0,303 \text{ nm}$ ). Be to, joje yra nedidelis kiekis dolomito – Ca(Mg, Fe)(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (atstumai tarp plokštumų  $d = 0,370; 0,289; 0,269; 0,255 \text{ nm}$ ). Ištirta cheminė klinties sudėtis masės procentais, kuri pateikta 2.1 lentelėje. Lentelėje matyti, jog be CaO ir MgO, klintyje randama ir kitų oksidų – SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ir kt., tačiau jų nepavyko identifikuoti RSDA kreivėje dėl itin mažų jų kiekių.

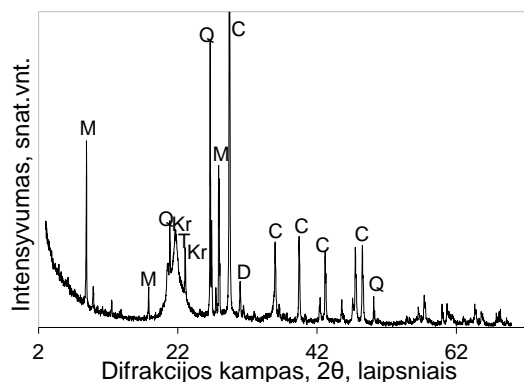
**2.1 lentelė.** Klinties oksidinė sudėtis, masės %.

Oksidas	CaO	MgO	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Kiti	K.n.
Masės %	51,5	3,38	2,33	0,85	0,71	0,35	0,22	0,26	40,4

*Aktyvaus CaO paruošimas.* Siekiant gauti kuo didesnę kiekį aktyvaus CaO, parinktos šios klinties degimo sąlygos: 900 °C temperatūra pakeliama 10 °C/min greičiu, išlaikymas – 1 h. Klinties degimo metu, joje esantis CaCO<sub>3</sub> skyla į kalcio oksidą CaO ir CO<sub>2</sub>. Tai patvirtina RSDA kreivė (2.2 pav.), kurioje matome kad vyrauja CaO būdingi atspindžiai tarp plokštumų ( $d = 0,342; 0,331; 0,298 \text{ nm}$ ) Dekarbonizuotoje uolienoje randami aliuminio oksidas Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bei magnio oksido MgO atmaina – periklazas (atstumai tarp plokštumų  $d = 0,210; 0,148 \text{ nm}$ ). Šie du oksidai yra dolomito skilimo produktai. Nustatyta, jog po šio degimo gaunama 82,5 % laisvo CaO. Kadangi toks CaO kiekis atitinka pramonės gaminamų orinių kalkių aktyvumą (AB „Naujasis

calcitas“), daugiau didinti degimo trukmę ir/arba temperatūrą neapsimoka ekonomiškai. Be to, yra žinoma, kad didinant klinties degimo temperatūrą susidariusio CaO gardelėje sumažėja defektų skaičius, todėl šis junginys sunkiau reaguoja hidroterminėse sąlygose [69]. Šiose sąlygose išdegti keli kilogramai kinties, kad produkto užtektų visam tyrimui.

SiO<sub>2</sub> bei CaO žaliava buvo naudota rutuliniame malūne malta Stoniškių–Žemaitkiemio telkinio opoka. Jos savitasis paviršiaus plotas  $S_{pav.} = 970 \text{ m}^2/\text{kg}$ , o cheminė sudėtis pateikta 2.2 lentelėje.



**2.3 pav.** Opokos RSDA kreivė. Žymenys: C – CaCO<sub>3</sub>, D – dolomitas, Q – kvarcas, M – muskovitas, Kr – kristobalitas, T – tridimitas.

**2.2 lentelė.** Opokos oksidinė sudėtis, masės %.

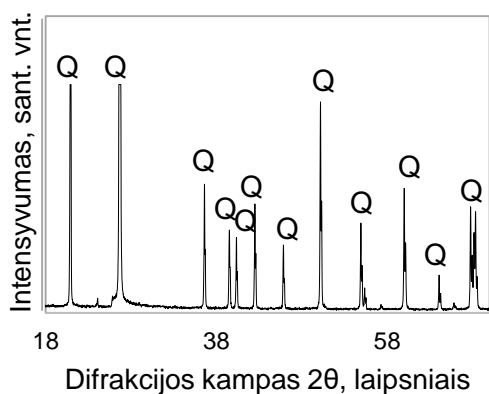
Oksidas	SiO <sub>2</sub>	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	MgO	Kiti	K.n.
Masės %	54,6	22,1	2,53	1,66	0,83	0,58	0,55	0,55	16,6

Opokos rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės kreivėje (2.3 pav.) stebimos kristalinės SiO<sub>2</sub> atmainos: kvarcas (atstumai tarp plokštumų  $d = 0,335; 0,426; 0,245; 0,228 \text{ nm}$ ), kristobalitas ( $d = 0,408; 0,249 \text{ nm}$ ), tridimitas ( $d = 0,431; 0,410; 0,381 \text{ nm}$ ). Kadangi šių atmainų smailių intensyvumas nėra didelis, o cheminė analizė parodė, kad opokoje yra 54,6 % SiO<sub>2</sub> (2.2 lentelė), tikėtina, kad šioje žaliavoje yra ir amorfinio SiO<sub>2</sub>. Iš karbonatų opokoje vyrauja calcitas, tačiau randama ir dolomito. Be to, šioje žaliavoje yra ir žėručių grupės mineralo muskovito  $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{F},\text{OH})_2$  ( $d = 0,319; 0,257 \text{ nm}$ ).

Opokos milteliai buvo sudrėkinti distiliuotu vandeniu ir iš jų suformuotos 1 cm skersmens granulės. Jos išdžiovintos 24 h 100 °C ± 2 °C temperatūroje laboratorinėje džiovykloje SNOL 20/300. Sausos žaliavų granulės išdegtos 775 °C temperatūroje automatinėje laboratorinėje krosnyje „Nabertherm“ LV 15/11/P330 su natūralia oro cirkuliacija, temperatūra buvo keliami 10 °C/min greičiu, išlaikymo joje trukmė – 1 h. Išdegtos granulės sumaltos planetariniame vibraciniame malūne „Pulverisette 9“ (trukmė – 1 min, greitis – 500 aps./min).

Iš degtų klinties ir opokos buvo paruoštas mišinys, kurio molinis santykis  $C/S = 2,0$ , kas atitinka 65,12 masės %  $CaO$  ir 34,88 masės %  $SiO_2$ . Pasverti reikiami medžiagų kiekiai supilti į sandarų plastmasinį indą, įdėti keli porcelianiniai rutuliai maišymo kokybei užtikrinti. Homogenizatoriumi „TURBULA TYPE T 2 F“ mišinys maišytas 1 h 60 aps./min greičiu, indą supurtant kas 20 min, norint išvengti maišomų medžiagų prilipimo prie indo sienelių.

$SiO_2$  žaliava rišamajai medžiagai gaminti buvo naudotas UAB „Anykščių kvarcas“ du kartus sodrintas kvarcinis smėlis, kurio sudėtyje yra 99,9 %  $SiO_2$ . Kvarciniame smėlyje nėra organinių priemaišų, nes jo kaitmenys yra lygūs 0,0063 %. Taip pat yra labai mažai kitų mineralų priemaišų, nes RSDA kreivėje matome tik kvarcui būdingus atstumus tarp plokštumų,  $d = 2,943, 2,923, 2,903, 2,884$  nm (2.4 pav.).



**2.4 pav.** Kvarcinio smėlio RSDA kreivė: Žymenys: Q – kvarcas.

### 2.1.2. Žaliavos ir jų paruošimas belitiniam sulfoaluminatiniam cementui gaminti

Belitiniam sulfoaluminatiniam klinkeriui gaminti naudotos šios pramoninės žaliavos: juodosios anglies lakieji pelenai („Baumineral“, Vokietija), malta klintis („Wiesenhofen“, Vokietija) ir maltas anhidritas („Rocal Boxberg“, Vokietija). Priedu cementui gaminti naudotas gipsas („REA“, Vokietija). Šioms žaliavoms atlikta ICP-OES cheminė analizė bei Rietveld kiekybinė analizė ir rezultatai pateikti 2.3 ir 2.4 lentelėse.



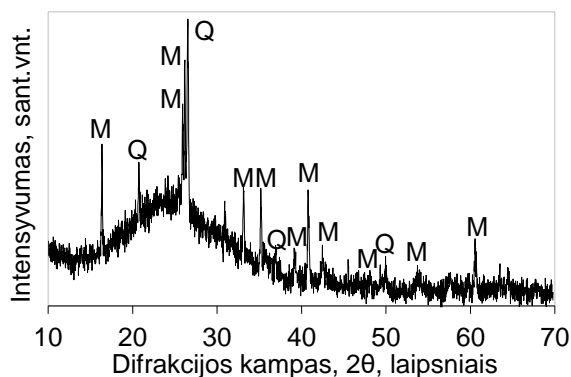
**2.3 lentelė.** Žaliavų cheminė sudėtis, masės %.

Oksidas	Juod. anglies lakieji pelenai	Klintis	Anhidritas	Gipsas
Kaitmenys	3,8	42,48	0,34	20,35
SiO <sub>2</sub>	50,3	2,13	0,62	0,48
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	28,00	0,59	0,16	0,09
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,69	0,32	0,21	0,10
TiO <sub>2</sub>	1,23	0,02	0,01	-
CaO	2,57	52,67	39,30	32,94
MgO	1,87	0,83	-	0,02
Na <sub>2</sub> O	1,09	0,02	0,01	-
K <sub>2</sub> O	4,04	0,12	0,04	0,01
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-	-	-	0,01
BaO	-	-	-	-
MnO	0,04	0,03	-	-
SO <sub>3</sub>	0,22	0,10	58,25	46,19
SrO	-	-	-	0,02
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	-	-
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-	-	-	-
ZnO	-	-	-	-

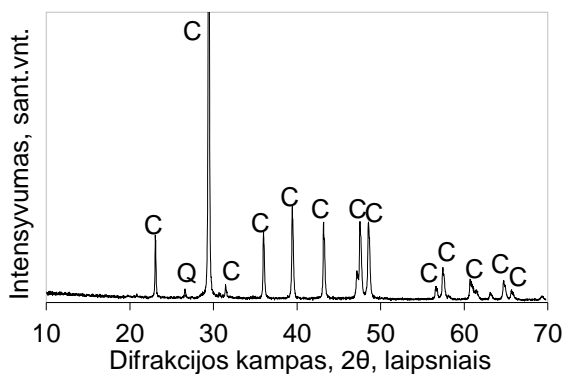
**2.4 lentelė.** Žaliavų mineralinė sudėtis, masės %

Juod. anglies lakieji pelenai	
Amorfinė f.	84,8
Kvarcas	3,2
Mulitas	12,1
Klintis	
CaCO <sub>3</sub>	97,1
Kvarcas	2,9
Anhidritas	
Anhidritas	99,6
Gipsas	
Gipsas	95
Basanitas	5

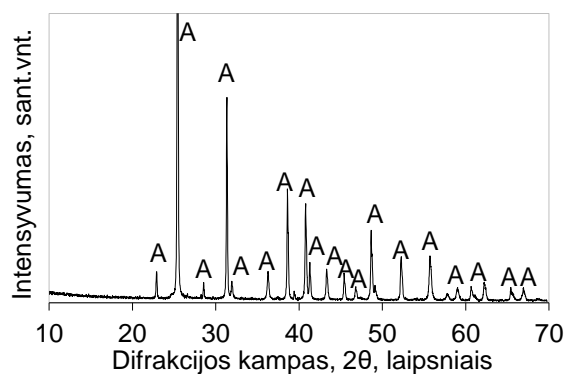
Juodosios anglies lakiųjų pelenų bandinyje identifikuoti tik du mineralai: kvarcas bei mulitas  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  ( $d = 0,313; 0,246$  nm) (2.5 pav.). Taip pat kreivėje pastebėtas amorfinėms atmainoms būdingas išlinkimas, todėl remiantis cheminės analizės duomenimis (2.3 lentelė), tikėtina, kad SiO<sub>2</sub> ir Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> įeina ne tik į kvarco ir mulito sudėtį, bet ir į amorfinę dalį, nes jie yra vyraujantys junginiai (50,30 ir 28,00 % atitinkamai). Taip pat manoma, jog amorfinėje dalyje yra ir Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ir K<sub>2</sub>O, nes RSDA kreivėje jų identifikuoti nepavyko, tačiau cheminė analizė parodė, jog bandinyje jie sudaro 4,69 ir 4,04 % atitinkamai. Kiekybinė RSDA analizė parodė, jog šioje žaliavoje yra 85 % amorfinės atmainos, 12 % mulito ir 3 % kvarco (2.4 lentelė). Išmatuotas žaliavos savitasis paviršius, kuris lygus 445 m<sup>2</sup>/kg.



**2.5 pav.** Juodosios anglies lakiųjų pelenų RSDA kreivė. Žymenys: Q – kvarcas, M – mulitas.



**2.6 pav.** Klinties RSDA kreivė. Žymenys: Q – kvarcas, C – kalцитas.



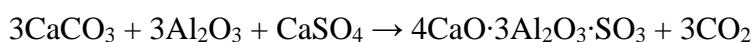
**2.7 pav.** Anhidrito RSDA kreivė. Žymenys: A – anhidritas.

Klintis naudota kaip CaO žaliava. Jis reikalingas tiek belitui, tiek jelimitui susiformuoti. Atlikus klinties analizę, paaiškėjo, jog joje vyrauja kalцитas. RSDA kreivėje (2.6 pav.) identifikuotos kalцитui būdingos intensyvios smailės bei kvarco pėdsakai. Šiems rezultatams paantrina ir cheminė analizė, nes ją atlikus nustatyta, jog klintyje yra 52,67 % CaO ir 2,13 % SiO<sub>2</sub> (2.3 lentelė). Remiantis kiekybine RSDA analize, šiame bandinyje yra 97,1 % CaCO<sub>3</sub> ir 2,9 % kvarco. Išmatuotas klinties savitasis paviršius, kuris lygus 460 m<sup>2</sup>/kg.

Anhidrito RSDA kreivėje (2.7 pav.) identifikuoti tik anhidritui būdingi atstumai tarp plokštumų. Cheminė analizė taip pat patvirtino šiuos duomenis – nustatyta, jog anhidrito bandinyje yra 39,30 % CaO ir 58,25 % SO<sub>3</sub>. Kiekybinė RSDA analizė nustatė, jog šiame anhidrito bandinyje yra 99,6 % anhidrito (CaSO<sub>4</sub>). Išmatuotas anhidrito savitasis paviršiaus plotas, kuris lygus 430 m<sup>2</sup>/kg.

Naudojant šias žaliavas, paruoštas pradinis mišinys. Susverti komponentai (28,98 masės % juodosios anglies lakiųjų pelenų, 62,88 masės % klinties ir 8,14 masės % anhidrito) homogenizuoti 5 h homogenizatoriuje „Turbula“, greitis: 49 aps./min, o vėliau mišinys sumaltas diskiniame malūne iki S<sub>pav</sub> = 547,9 m<sup>2</sup>/kg, malimo trukmė: 1 min, greitis: 600 aps./min.

Reikalingi pradinių komponentų kiekiai apskaičiuoti taip, kad išdegtame produkte teoriškai susidarytų ~70 % β-C<sub>2</sub>S ir ~25 % jelimito. β-C<sub>2</sub>S susidaryti reikalingi CaO bei SiO<sub>2</sub>, kurių šaltiniai buvo klintis ir lakieji pelenai. Jelimitui susidaryti reikalingi CaO, Al<sub>2</sub>O ir CaSO<sub>4</sub>. Al<sub>2</sub>O šaltinis buvo lakieji pelenai, o CaSO<sub>4</sub> – anhidrito priedas. 1200–1300 °C temperatūroje tarp šių komponentų vyksta kietafazė reakcija ir susidaro jelimitas:



Paruoštas mišinys hidrauliniu presu specialioje formoje supresuotas į ~40×50 mm cilindro formos granules (~150 g granulei, slėgis – 10 MPa (19.69 kN), kėlimo greitis – 1 MPa/s,

išlaikant maksimaliame slėgyje 30 s) (2.8 pav.). Granulės išdžiovintos 40 °C temperatūroje per 24 h laboratorinėje džiovykloje „Mettler Universal Oven“.



**2.8 pav.** Suformuotos granulės.

Gipsas buvo naudotas kaip  $\text{SO}_3$  priedas cementui gaminti. Jo savitasis paviršius lygus 700  $\text{m}^2/\text{kg}$ . Remiantis cheminės sudėties analize, gipse yra 46,19 %  $\text{SO}_3$ , 32,94 %  $\text{CaO}$ . Kaitmenys – 20,35 % (2.3 lentelė). RSDA kiekybinė analizė parodė, jog šioje žaliavoje yra 95 % gipso ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) ir 5 % basanito ( $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ ) (2.4 lentelė).

## 2.2. Tyrimų metodai

Hidroterminė sintezė vykdyta autoklave „Parr Instruments“ 4765 (Vokietija) suspensijas maišant arba ne. Suspensijos vandens ir kietųjų medžiagų santykis V/K lygus 10. Sintezė nemaišomose suspensijose vykdyta 25 ml talpos polipropileno induose, sudėtuose į autoklavą, kai sočiųjų vandens garų temperatūra 180 °C arba 200 °C, o izoterminio išlaikymo trukmė – 2, 4, 8, 12, 16, 20, 24 ir 72 h. Reikiama temperatūra buvo pasiekta per 2,5 h. Sintezė suspensiją maišant vykdyta 160 ml ir 600 ml talpos slėginiuose induose, kai sočiųjų vandens garų temperatūra 180 °C arba 200 °C, o izoterminio išlaikymo trukmė – 2, 4, 6, 8, 12, 16, 20, 24 ir 72 h. Reikiama temperatūra buvo pasiekta per 2,5 h. Maišymo greitis –50 aps./min. Sintezių produktai buvo nufiltruoti ir praplauti acetonu, norint sumažinti karbonizaciją, bei iki pastovios masės išdžiovinti 100 °C temperatūroje per 24 h. 16 h sintezės 600 ml talpos inde produktai prieš filtruojant buvo 10 min plaunami 2 l talpos inde su distiliuotu vandeniu 10 min siekiant ištirpinti nesureagavusį portlanditą, o vėliau nufiltruoti, praplauti acetonu ir išdžiovinti iki pastovios masės 100 °C temperatūroje per 24 h.

Rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės (RSDA) tyrimai atlikti difraktometru „D8 Advance“ (Bruker AXS, Karlsruhe, Vokietija). Naudota: spinduliuotė –  $\text{CuK}\alpha$ , filtras – Ni 0,02 mm, anodinė įtampa  $U_a = 40$  kV, srovės stiprumas  $I = 40$  mA. Difrakcinės kreivės užrašytos 2 $\theta = 2 \div 60$  ° kampų intervale, skenavimo greitis 6 °/min naudojant dvigubą 2 $\theta/\theta$  skenavimą, naudojant Brago-Brentano geometriją. Rietveldo analizei naudota „Topas“ programinė įranga.

Vienalaikės terminės analizės VTA (DSK, TG) tyrimai atlikti „Linses PT1000“ (Vokietija) terminiu analizatoriumi. Temperatūros kėlimo greitis –15 °C/min, temperatūros intervalas – 30–1000 °C, etalonas – tuščias Pt/Rh tiglio, atmosfera krosnyje – oras. Matavimų tikslumas ±3°C.

Mikrokalorimetrinė analizė atlikta *TAM AIR III* mikrokalorimetru, izoterminėmis sąlygomis 25 ±0,1 °C temperatūroje. Išlaikymo trukmė – 72 h. Matavimo tikslumas ±2 %.

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

Aktyvaus CaO kiekis  $X_{CaO}$ , procentais, nustatytas titruojant klinties suspensiją 1N HCl tirpalu ir apskaičiuotas pagal formulę [70]:

$$X_{CaO} = \frac{N \cdot V \cdot 28,4 \cdot 100}{G \cdot 1000}$$

čia:  $N$  – HCl normalingumas, mol/l;

$V$  – titravimui sunaudotas HCl kiekis, cm<sup>3</sup>; 28,4 – CaO ekvivalentas, g;

$G$  – klinties masė, g.

Laisvojo CaO kiekis  $CaO_l$ , procentais, nustatytas etilenglikoliniu metodu [71] ir apskaičiuotas pagal formulę:

$$CaO_l = \frac{V \cdot N \cdot 28,04}{m \cdot 1000} \cdot 100 \%$$

čia:  $V$  – titravimui sunaudotas benzoinės rūgšties kiekis, ml;

$N$  – benzoinės rūgšties normalinė koncentracija;

$m$  – sintezės produkto svėrinys, g.

SiO<sub>2</sub> kiekis kvarciniame smėlyje  $X_{SiO_2}$ , procentais, paimtas iš produkto techninio paso ir pakoreguotas, įvertinant kaitmenų duomenimis pagal formulę [72]:

$$X_{SiO_2} = \frac{m_1}{m_0} \cdot 100$$

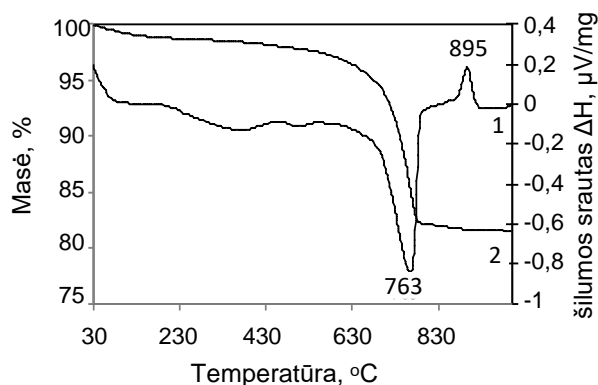
čia:  $m_0$  – bandinio masė prieš kaitinimą;

$m_1$  – bandinio masė po kaitinimo.

Cheminė žaliavų sudėtis belitiniam sulfoaliuminatiniam cementui gaminti nustatyta naudojant ICP-OES.

### 3. Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas

#### 3.1. Opokos degimo kinetika



3.1 pav. Opokos DSK kreivės: 1 – DSK, 2 – TG.

Vienalaikės terminės analizės kreivėse (3.1 pav.) matyti, kad opokoje esantis  $\text{CaCO}_3$  skyla pakankamai žemoje temperatūroje – dekarbanizacija prasideda prie  $665\text{ }^\circ\text{C}$  ir baigiasi prie  $795\text{ }^\circ\text{C}$ . Masės nuostoliai sudaro  $16,6\%$ , o tai atitinka  $37,72\%$  žaliavoje esančio  $\text{CaCO}_3$ . Egzoterminis efektas  $895\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūroje byloja, kad susidaręs  $\text{CaO}$  reaguoja su opokoje esančiu  $\text{SiO}_2$ , sudarydamas volastonitą  $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ .

Siekiant nustatyti degimo parametrus, kuriuose apdorojus opoką, būtų gauta reakingiausia medžiaga, opokos granulės buvo išdegtos  $700\text{--}825\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūros intervale, kiekvieno naujo degimo metu temperatūrą pakeliant  $25\text{ }^\circ\text{C}$ . Degimo trukmė –  $0,5; 1$  ir  $2$  h. Išdegtos granulės sumaltos planetariniame–vibraciniame malūne (trukmė –  $10$  s, greitis –  $600$  aps./min).  $\text{CaO}$  kiekis karbonatuose apskaičiuotas iš kaitmenų (įvertintas medžiagos drėgnis, išdegantys priedai) duomenų pagal formulę:

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

čia:  $K_n$  – kaitinimo nuostoliai;

$M$  – atitinkamų junginių junginių molinės masės, g/mol.

Laisvo  $\text{CaO}$  kiekio ir sujungto į silikatus  $\text{CaO}$  kiekio suma paskaičiuota iš bendro  $\text{CaO}$  kiekio opokoje atėmus  $\text{CaO}$  kiekį karbonatuose:

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

Norint palyginti laisvo ir sujungto į silikatus  $\text{CaO}$  kiekių kitimų vertes, jos išreikštos procentais nuo viso  $\text{CaO}$  kiekio žaliavoje. Gauti duomenys pateikti 3.1 lentelėje.

### 3.1 lentelė. CaO kiekiai degtos opokos bandiniuose, masės %.

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

Išdegus opoką 700 °C temperatūroje, pradeda skilti CaCO<sub>3</sub> ir CaO kiekis karbonatuose (nuo viso šio oksido kiekio žaliavoje) pradeda mažėti ilginant degimo trukmę: 93,07 % po 0,5 h; 77,75 % po 1 h; 64,17 % po 2 h, o aktyvus CaO kiekis (t. y., laisvo ir į silikatus sujungto oksido suma) pradeda didėti – po 0,5 h – 6,93 %, po 1 h – 22,25 %, po 2 h – 35,83 % (3.1 lentelė).

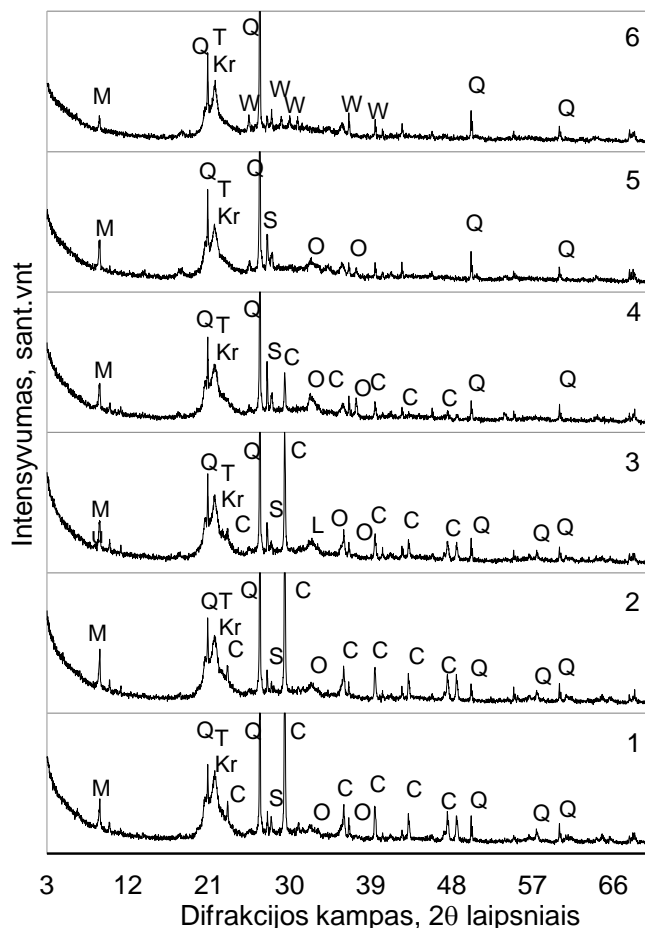
Pakėlus degimo temperatūrą iki 725 °C, dekarbonizacijos procesai vyksta intensyviau ir CaO kiekis karbonatuose sumažėja nuo 78,47 % (0,5 h) iki 26,94 % (2 h). Tačiau remiantis DSK duomenimis (3.2 pav.), visas kalcitas suskyla tik esant 795 °C temperatūrai, todėl 725 °C temperatūra irgi yra nepakankama.

Išdegus bandinius 750 °C temperatūroje pastebėta, jog dekarbonizacijos procesai vyksta dar intensyviau ir CaO kiekis karbonatuose sumažėja nuo 61,50 % (0,5 h) iki 13,88 % (2 h). Paminėtina, jog DSK kreivėje (3.1 pav.) dekarbonizacijos proceso maksimumas yra 763 °C temperatūroje. Todėl 775 °C degimo temperatūroje dekarbonizacijos procesas dar paspartėja, nes po 1 h degimo aktyvus CaO kiekis, išreiškus procentais nuo viso CaO kiekio žaliavoje – 86,63 %. Tai reiškia, kad šiose sąlygose išdegtame produkte liko tik  $2,95 \times 100 : 56 = 5,27$  % neskilusio CaCO<sub>3</sub> (išdžiovintoje opokoje buvo 39,28 % CaCO<sub>3</sub>). Ilginti trukmę iki 2 h neapsimoka, nes papildomai suskyla tik  $(2,95 - 2,36) \times 100 : 56 = 1,05$  % CaCO<sub>3</sub>, aktyvus CaO kiekis padidėja mažiau negu 3 %. Taip pat reikėtų paminėti, kad karbonatų skilimo metu

susidaręs CaO yra labai aktyvus ir intensyviai reaguoja su opokoje esančiu SiO<sub>2</sub>. Toliau kelti temperatūrą netikslinga ir dėl to, kad prie 800 °C pradeda susidaryti volastonitas. Didesniam opokos kiekiui tolimesniems tyrimams išdegti parinktos šios sąlygos: 775 °C temperatūra ir 1 h.

Hidroterminės sintezės metu labai svarbu ne tik tai, kiek žaliavoje yra laisvo CaO, bet taip pat ir į kokius junginius (aktyvius ar inertinius) yra sujungtas likęs jo kiekis. Siekiant tai nustatyti, Skirtingais režimais (temperatūra ir izoterminio išlaikymo trukmė) išdegti opokos bandiniai buvo išanalizuoti RSDA metodu ir duomenys pateikti 3.2, 3.3 bei 3.4 paveiksluose. Bandinyje, degtame 700 °C temperatūroje 0,5 h (3.2 pav., 1 kreivė) CaO randami tik pėdsakai. Didinant temperatūrą, RSDA kreivėse stebimas CaO būdingų smailių augimas ir 775 °C temperatūroje degtame bandinyje (3.2 pav. 4 kreivė) CaO smailės yra intensyviausios. Tai leidžia daryti išvadą, jog šioje temperatūroje susidaro didžiausias laisvo CaO kiekis arba jis persikristalizuoja į tvarkingiausią struktūrą. Vis dėlto, šioje temperatūroje identifikuotos ir kalcitui būdingos difrakcinės smailės, įrodančios, jog dar ne visas CaCO<sub>3</sub> suskilo į CaO. Pakėlus degimo temperatūrą iki 800 °C (3.2 pav., 5 kreivė) kalcitas jau nebeidentifikuojamas, tačiau CaO smailių intensyvumas taip pat sumažėja. Tai paaiškinama tuo, jog aktyvus CaO reaguoja su SiO<sub>2</sub> ir susidaro pseudovolastonitas (atstumai tarp plokštumų  $d = 0,343; 0,324; 0,323$  nm) [73], kuriam būdingos smailės identifikuotos RSDA kreivėse (3.2 pav.). Kai degimo temperatūra pakeliama iki 825 °C, pseudovolastonitas persikristalizuoja į volastonitą (atstumai tarp plokštumų  $d = 0,351; 0,330; 0,298$  nm), tai įrodo RSDA kreivėje identifikuotos volastonito smailės (3.2 pav., 6 kreivė).

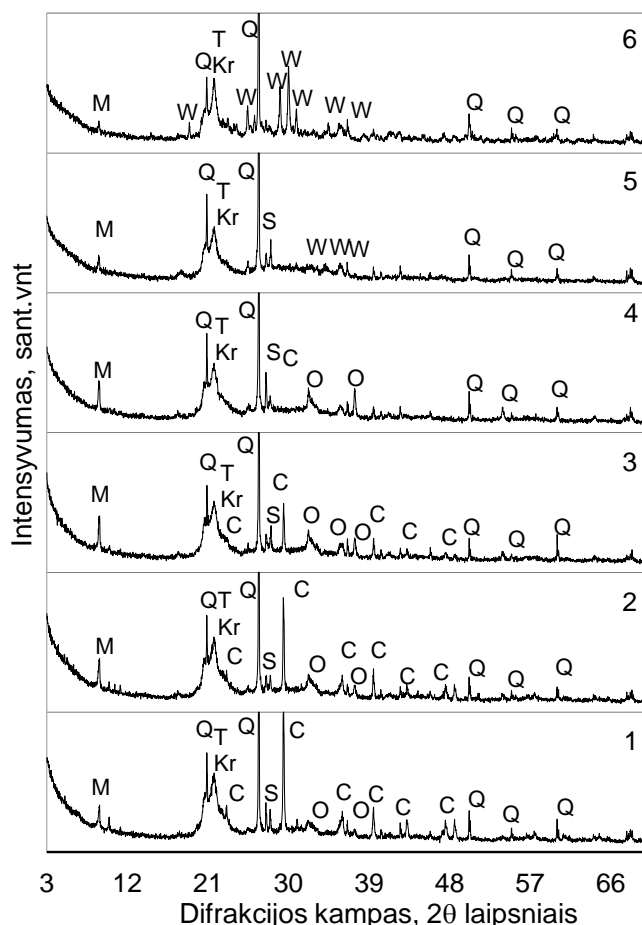
Taip pat reikia paminėti, kad opoką išdegus 700–825 °C temperatūros intervale, rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės kreivėse identifikuotos visoms kristalinėms SiO<sub>2</sub> atmainoms būdingos smailės: kvarcui ( $d = 0,335; 0,426; 0,245$  nm), tridimitui ( $d = 0,408; 0,249$  nm), kristabolitui ( $d = 0,431; 0,410; 0,381$  nm). Tai reiškia, kad dekarbonizacijos metu susidaręs aktyvus CaO visų pirma reaguoja su amorfine SiO<sub>2</sub> dalimi.



**3.2 pav.** 0,5 h degtos opokos RSDA kreivės: 1 – 700 °C, 2 – 725 °C, 3 – 750 °C, 4 – 775 °C, 5 – 800 °C, 6 – 825 °C. Žymenys: Q – kvarcas, Kr – kristobalitas, T – tridimitas, C – kalcitas, M – muskovitas, O – kalcio oksidas, S – pseudovolastonitas, W – volastonitas.

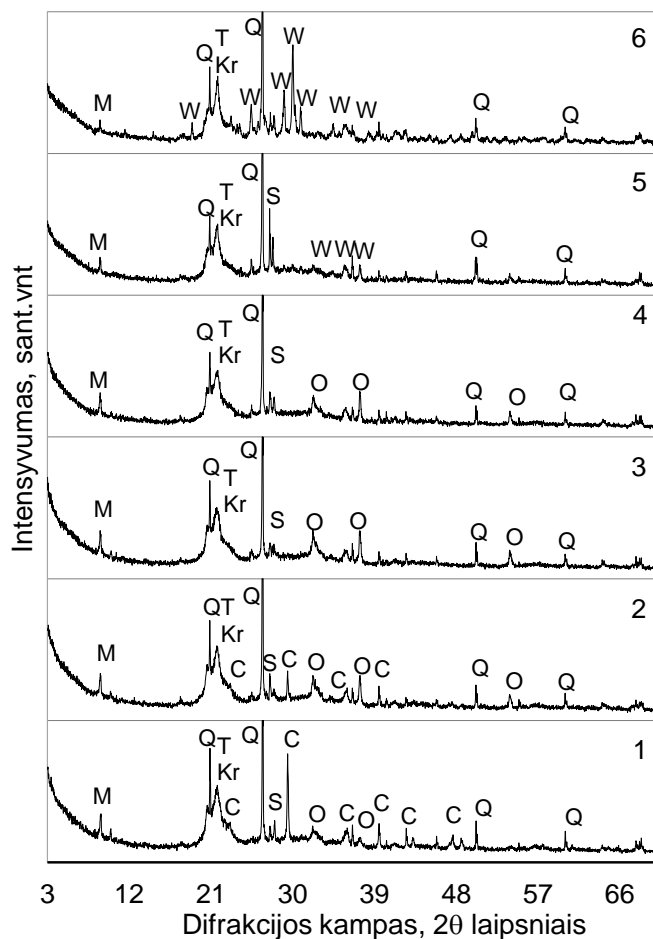
Po 1 h degimo prie 700 °C temperatūros (3.3 pav.) opokoje esantis  $\text{CaCO}_3$  pradeda skilti – tai rodo RSDA kreivėje identifikuotos CaO būdingos smailės. Lyginant kreivių atspindžių santykinį intensyvumą, matyti, jog kalcito smailių intensyvumas mažėja didinant degimo temperatūrą ir pasiekus 775 °C (3.3 pav., 4 kreivė)  $\text{CaCO}_3$  būdingos smailės išnyksta. Šioje temperatūroje CaO priklausančios smailės yra intensyviausios kaip ir pseudovolostonito smailės. Susidarymo temperatūroje šis junginys yra smulkiadispersinis ir, tikėtina, aktyviai reaguos hidroterminėmis sąlygomis. Prie 800 °C (3.3 pav., 5 kreivė) visas susidaręs aktyvus kalcio oksidas sureaguoja su opokoje esančiu aktyviu amorfiniu  $\text{SiO}_2$ , sudaro pseudovolastonitą, kuris jau pradeda pereiti į volastonitą (3.3 pav., 5 kreivė). Išdegus bandinį 825 °C temperatūroje, visas pseudovolastonitas persikristalizuoja į volastonitą – RSDA kreivėje identifikuotos šiam junginiui būdingos smailės (3.3 pav., 6 kreivė). Tai rodo, kad didinant temperatūrą, volastonito susidaro vis daugiau ir jo kristalai sustambėja.





**3.3 pav.** 1 h degtos opokos RSDA kreivės. Čia: 1 – 700 °C, 2 – 725 °C, 3 – 750 °C, 4 – 775 °C, 5 – 800 °C, 6 – 825 °C. Žymenys: Q – kvarcas, Kr – kristobalitas, T – tridimitas, C – kalcitas, M – muskovitas, O – kalcio oksidas, S – pseudovolastonitas, W – volastonitas.

Išlaikius bandinius 2 h skirtingose temperatūrose (3.4 pav.), gauti rezultatai šiek tiek skiriasi nuo prieš tai aptartų. Šiuo atveju kalcitas visiškai suskyla 750 °C temperatūroje (3.4 pav., 3 kreivė). Procesas priklauso ne tik nuo temperatūros, bet ir nuo išlaikymo joje trukmės. Gali būti, jog izoterminio išlaikymo trukmė turi įtakos CO<sub>2</sub> pasišalinimui iš granulės porų. Kai temperatūra veikia granulę, CO<sub>2</sub> dujos greičiausiai pasišalina iš paviršiaus. Temperatūros išsilyginimo granulės tūryje trukmė yra proporcinga jos skersmens kvadratui, todėl per ilgesnį laiko tarpą įkaitusios opokos granulės viduje lakūs produktai spėja difunduoti iš porų į krosnies aplinką. Išdegus opoką 725 °C temperatūroje (3.4 pav., 2 kreivė), kalcito smailių intensyvumas yra tris kartus mažesnis, lyginant su intensyvumu 700 °C temperatūroje (3.4 pav., 1 kreivė). Taip pat CaO būdingos smailės 750 °C temperatūroje degtame bandinyje, kai išlaikymo trukmė ilgiausia, yra intensyviausios. Ilgas 2 h izoterminis išlaikymas taip pat lemia ir didesnę iš pseudovolastonito susidariusio volastonito kiekį, nes gaunamos intensyvesnės smailės.



**3.4 pav.** 2 h degtos opokos RSDA kreivės. Čia: – 1 – 700 °C, 2 – 725 °C, 3 – 750 °C, 4 – 775 °C, 5 – 800 °C, 6 – 825 °C. Žymenys: Q – kvarcas, Kr – kristobalitas, T – tridimitas, C – kalcitas, M – muskovitas, O – kalcio oksidas, S – pseudovolastonitas, W – volastonitas.

Apibendrinant galima pasakyti, kad 700–750 °C temperatūros intervale susidaro per mažas aktyvaus CaO kiekis. Gauti rezultatai parodė, kad optimali degimo temperatūra yra 775 °C, o trukmė – 1 h: aktyvaus CaO kiekis mišinyje yra pakankamas, o karbonatų disociacija beveik pasibaigusi. Be to, degimo metu susidaro smulkūs, deformuoti kristalų gardelės kalcio silikatai, iš kurių hidroterminėje sočių vandens garų aplinkoje galėtų būti lengvai susintetinamas  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH.

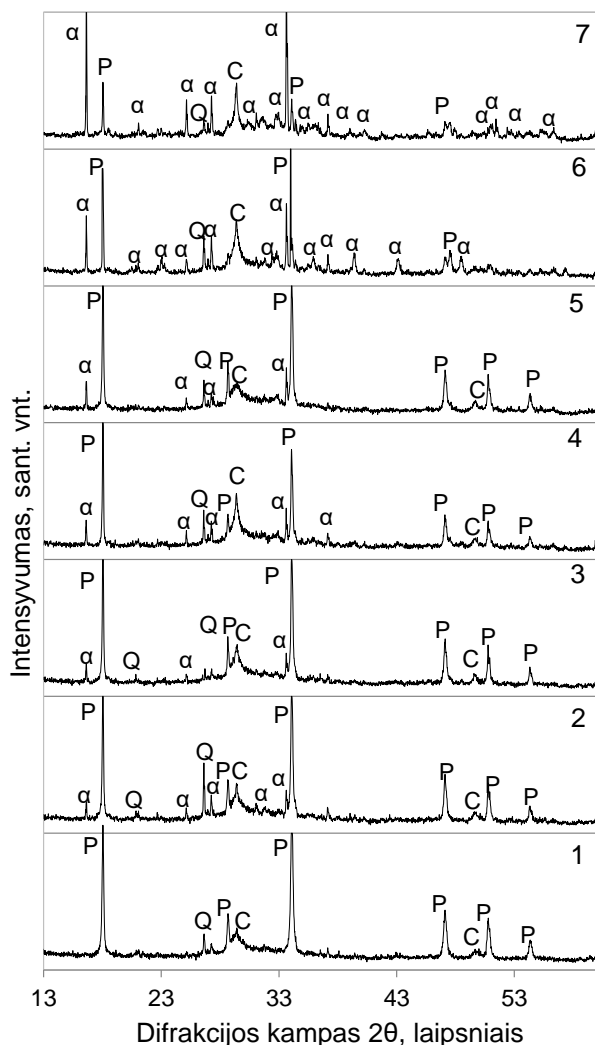
### 3.2. $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH sintezė iš degtos klinties ir degtos opokos mišinio

$\alpha$ -C<sub>2</sub>SH sintezė vykdyta maišomose ir nemaišomose suspensijose 180 ir 200 °C temperatūroje. Šie du metodai pasirinkti todėl, kad autoklavų, kuriuose nėra maišymo įrenginio, konstrukcija yra gerokai paprastesnė ir jie yra pigesni. Iš kitos pusės, daugelio junginių susidarymas hidroterminėse sąlygose vyksta gerokai intensyviau, jei reaguojanti suspensija yra maišoma.

### 3.2.1. $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH sintezė 180 °C ir 200 °C temperatūroje nemaišant suspensijų

#### $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH sintezė 180 °C temperatūroje nemaišant suspensijų

Atliktos 2, 4, 8, 12, 20, 24 ir 72 h trukmės sintezės. RSDA tyrimais (3.5 pav.) nustatyta, jog po 4 h hidroterminio apdorojimo pradeda susidaryti  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH (atstumai tarp plokštumų  $d = 0,5320; 0,422; 0,3539; 0,3272$  nm). Šio produkto RSDA kreivėje (3.5 pav., 2 kreivė) identifikuotos labai mažo intensyvumo  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH būdingos smailės. Greičiausiai šis junginys susidaro CaO jungiantis su tridimitu ir kristobalitu, nes šių SiO<sub>2</sub> atmainų difrakcinių atspindžių nėra nei viename sintezės produkte (2–72 h), nors jie buvo aiškiai matomi žaliavoje, t. y. 1 h 775 °C temperatūroje degtoje opokoje (3.3 pav., 4 kreivė). Taip pat matomos didelio intensyvumo portlanditui (atstumai tarp plokštumų  $d = 0,425; 0,335; 0,245; 0,182$  nm), kvarcui (atstumai tarp plokštumų  $d = 0,4904; 0,3111; 0,2627$  nm) bei kalcitui (atstumai tarp plokštumų  $d = 0,386; 0,304; 0,249$  nm) priklausančios smailės. Tai reiškia, jog produkte yra didelis kiekis pradinių medžiagų ir kad po 4 h izoterminio išlaikymo jos tik pradeda reaguoti, sudarydamos nedidelį kiekį  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH.



**3.5 pav.** Sintezės 180 °C temperatūroje, suspensijų nemaišant, produktų RSDA kreivės, kai izoterminio išlaikymo trukmė: 1 – 2 h, 2 – 4 h, 3 – 8 h, 4 – 12 h; 5 – 20 h, 6 – 24 h, 7 – 72 h. Čia:  $\alpha$  –  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH, P – portlanditas, Q – kvarcas, C – kalцитas.

Panaši situacija išlieka ir po 8 bei 12 h trukmės sintezių: RSDA kreivėse (3.5 pav., 3 ir 4 kreivės) identifikuotų  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH, portlandito, kvarco bei kalcito smailių intensyvumai kinta tik

labai nežymiai:  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH – šiek tiek padidėja, o likusių junginių – sumažėja. Taigi, galima daryti išvadą, jog 180 °C temperatūroje suspensijos nemaišant  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH susidarymo reakcija vyksta labai lėtai.

Toliau ilginant trukmę iki 24 h, sumažėja portlanditui priklausančių smailių intensyvumas (3.5 pav., 6 kreivė). Deja, tačiau pageidaujamo sintezės produkto –  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH būdingų smailių intensyvumas, lyginant su trumpesnių trukmių produktų kreivėmis, padidėja labai nedaug.

Taigi, pirmąsias 24-ias hidroterminės sintezės valandas naujų junginių susidarymo reakcijos vyksta įprastai: nors ir palengva, tačiau nuosekliai reaguoja pradiniai komponentai, sudarydami junginį, kuris ir turėtų vyrauti pagal mišinio stecheometrinę sudėtį –  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH. Pastarojo kiekis, ilginant izoterminio išlaikymo trukmę, nors ir nežymiai, tačiau nuosekliai didėja. Deja, net ir po 24 h sintezės šis netampa produkte vyraujančiu junginiu. Situacija kardinaliai pasikeičia, hidroterminę sintezę 180 °C temperatūroje pratęsus iki 72 h. RSDA kreivėje (3.5 pav., 7 kreivė) gerokai padidėja  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH smailių intensyvumas ir akivaizdžiai sumažėja reaguojančių junginių smailių intensyvumas.

Galima teigti, kad  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH užuomazgos reaguojančiame mišinyje pradeda susidaryti po 4 h izoterminio išlaikymo, o vyrauti pradeda tik po 72 h. Deja, pasiekti, kad sureaguotų visos pradinės medžiagos nepavyko, taip pat  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH susidarymo reakcija vyksta labai lėtai. Dėl šios priežasties buvo nuspręsta izoterminio išlaikymo temperatūrą padidinti iki 200 °C.

### **$\alpha$ -C<sub>2</sub>SH sintezė 200 °C temperatūroje nemaišant suspensijų**

Nustatyta, jog po 2 h hidroterminio apdoravimo pradeda susidaryti  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH, nes RSDA kreivėje (3.6 pav., 1 kreivė) identifikuotos labai mažo intensyvumo šiam mineralui būdingos smailės. Taip pat identifikuotos didelio intensyvumo portlanditui, kvarcui ir kalcitui priklausančios smailės. Tai įrodo, jog produkte yra didelis kiekis nesureagavusių pradinių medžiagų ir kad po 2 h izoterminio išlaikymo jos tik pradeda reaguoti. Panaši situacija išlieka ir po 4 h trukmės hidroterminės sintezės, nes  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH būdingos smailės padidėja labai nežymiai (~1,7–3,2 %) (3.6 pav., 2 kreivė). Palyginus šiuos rezultatus su rezultatais, gautais prie 180 °C temperatūros suspensijų nemaišant (3.5 pav., 1 ir 2 kreivės), matyti, jog pakėlus sintezės temperatūrą iki 200 °C pradinės medžiagos pradeda reaguoti anksčiau.

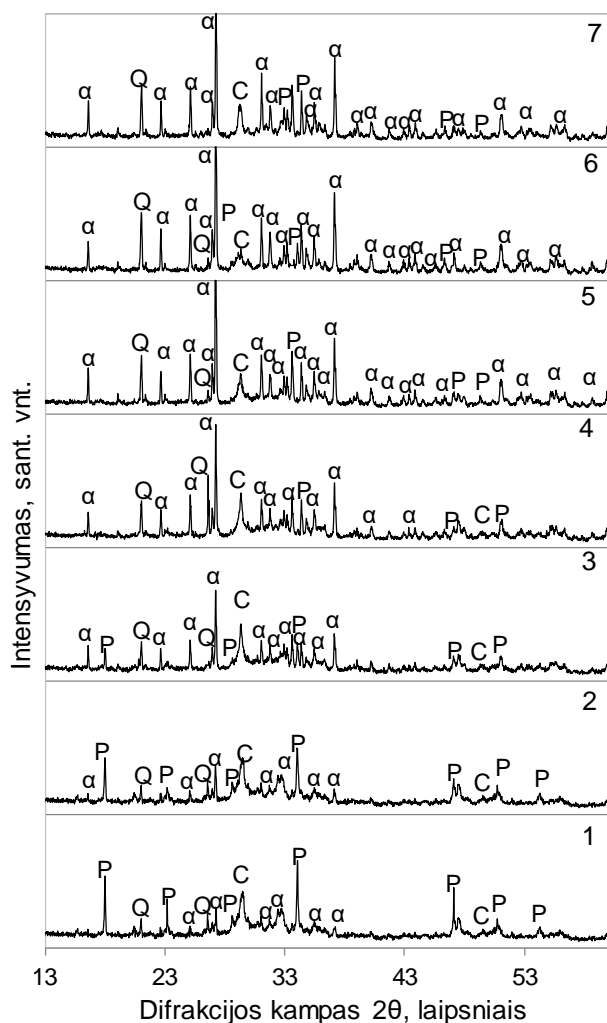
Situacija pasikeičia po 8 trukmės sintezės: RSDA kreivėje (3.6 pav., 3 kreivė) identifikuotų  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH smailių intensyvumas padidėja ~56 %. Portlanditui būdingų smailių intensyvumas sumažėja, o kvarco ir kalcito išlieka labai panašus lyginant su sintezės produktu po 2 h. Šios sintezės metu  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH tampa vyraujančiu junginiu produkte.

Toliau ilginant sintezės trukmę iki 12, 20 ir 24 h nuosekliai reaguoja pradiniai komponentai: RSDA kreivėse (3.6 pav., 4, 5 ir 6 kreivės) matomas mažėjantis portlanditui

priklausančių smailių intensyvumas, tuo tarpu  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH smailių intensyvumas nuosekliai didėja ~25–40 %.

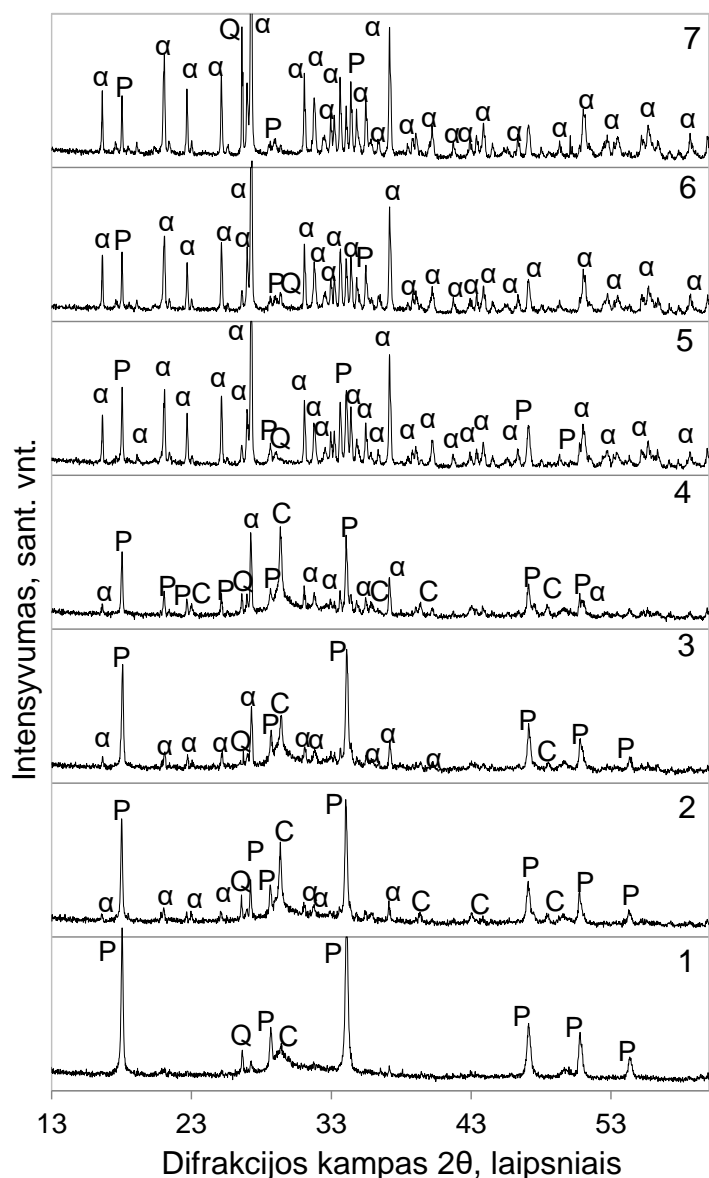
Taigia, pirmąsias 24-ias hidroterminės sintezės valandas 200 °C temperatūroje suspensijų nemaišant naujų junginių susidarymo reakcijos vyksta gerokai greičiau, negu 180 °C temperatūroje (3.5 pav.). Tačiau net ir po 24 h sintezės 200 °C temperatūroje  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH netampa vieninteliu produkto junginiu. Kadangi prie 180 °C temperatūros po 72 h išlaikymo (3.5 pav., 7 kreivė)  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH smailės labai padidėja, o pradinių junginių – akivaizdžiai sumažėja, nuspręsta hidroterminę sintezę 200 °C temperatūroje taip pat pratęsti iki 72 h. Deja, tačiau RSDA kreivėje (3.6 pav., 7 kreivė) visų junginių smailės išlieka beveik tokio pat intensyvumo, kaip po 24 h sintezės ir didelių pokyčių nepastebėta.

Galima daryti išvadą, jog  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH užuomazgos reaguojančioje suspensijoje prie 200 °C temperatūros pradeda susidaryti po 2 h izoterminio išlaikymo, o vyrauti pradeda po 8 h. Deja, pasiekti, kad sureaguotų visos pradinės medžiagos nepavyko, nes netgi po 72 h trukmės sintezės vis dar identifikuojami pradinės medžiagos būdingi atstumai tarp plokštumų. Dėl šios priežasties buvo nuspręsta atlikti sintezes 18–200 °C temperatūroje suspensijas maišant, kad suintensyvinti  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH susidarymo procesą.



**3.6 pav.** Sintezės 200 °C temperatūroje, suspensijų nemaišant, produktų RSDA kreivės, kai izoterminio išlaikymo trukmė: 1 – 2 h, 2 – 4 h, 3 – 8 h, 4 – 12 h; 5 – 20 h, 6 – 24 h, 7 – 72 h. Čia:  $\alpha$  –  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH, P – portlanditas, Q – kvarcas, C – kalcitas.

### 3.2.2. $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH sintezė 180 °C temperatūroje maišant suspensijas



**3.7 pav.** Sintezės 180 °C temperatūroje, suspensijas maišant, produktų RSDA kreivės, kai izoterminio išlaikymo trukmė: 1 – 2 h, 2 – 4 h, 3 – 8 h, 4 – 12 h; 5 – 20 h, 6 – 24 h, 7 – 72 h. Čia:  $\alpha$  –  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH, P – portlanditas, Q – kvarcas, C – kalcitas

RSDA kreivėje (3.7 pav., 1 kreivė) matyti, kad per pirmąsias 2 hidroterminės sintezės valandas pradinės medžiagos nespėjo sureaguoti, todėl nebeidentifikuota  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH priklausančių smailių. Kreivėje identifikuotos tik portlanditui, kvacui ir kalcitui priklausančios smailės. DSK kreivė (3.8 pav., 1 kreivė) patvirtino šiuos rezultatus: joje matomi endoterminiai efektai 471, 734 ir 767 °C temperatūroje, iš kurių pirmasis priskiriamas portlandito skilimui, o efektai 734 ir 767 °C temperatūroje – kalcito skilimui. Sintezę prailginus iki 4 h, pradeda susidaryti  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH: RSDA kreivėje identifikuotos šiam junginiui būdingos smailės (3.7 pav., 2 kreivė), tačiau jos yra labai nedidelio intensyvumo. Daug intensyvesnės smailės identifikuojamos kreivėje, kurios priklauso pradiniams žaliavų komponentams. DSK kreivėje (3.8 pav., 2 kreivė) endoterminis efektas 465 °C gali būti priskiriamas tiek  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH, tiek portlandito skilimui, nes abu procesai

vyksta artimoje temperatūroje ir efektai kreivėje gali persidengti. Efektai 767 ir 781 °C temperatūroje priklauso terminiam kalcito skilimui.

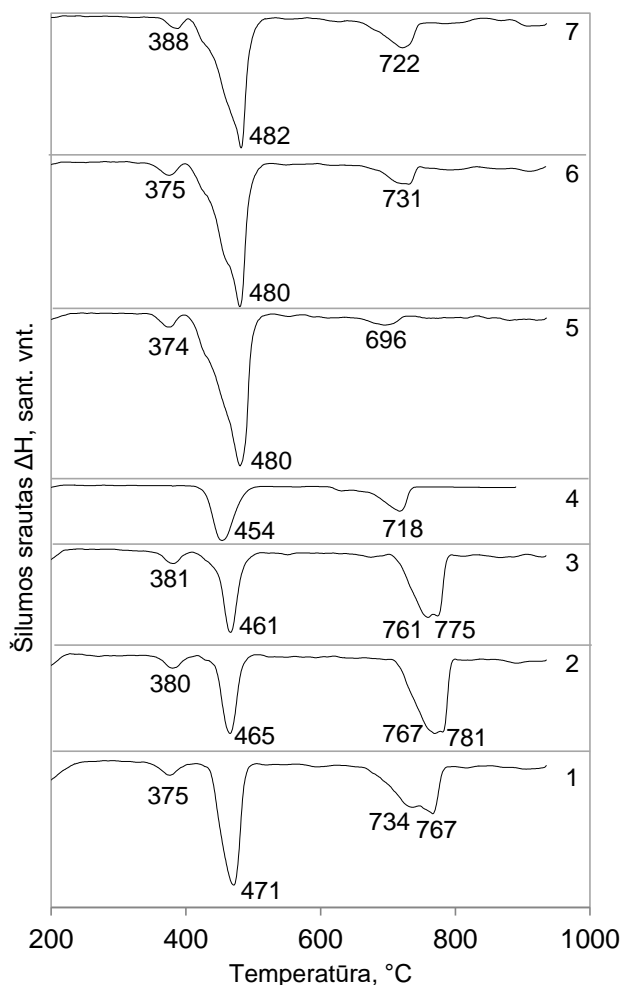
Po 8 h izoterminio išlaikymo produkte esminių pokyčių nepastebėta: RSDA kreivėje (3.7 pav., 3 kreivė)  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH smailių intensyvumas padidėja bei portlandito, kvarco ir kalcito smailių intensyvumas sumažėja tik minimaliai. Apie tai byloja ir endoterminiai efektai (3.8 pav., 3 ir 4 kreivės) 454–461 °C temperatūroje, kurie priskiriami  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH ir portlandito skilimui, bei 718–775 °C temperatūroje, kurie priskiriami kalcito skilimui.

Taigi, per pirmąsias 12 hidroterminės sintezės valandas naujų junginių susidarymo reakcijos vyksta labai lėtai. Situacija kardinaliai pasikeičia, hidroterminę sintezę maišant suspensiją 180 °C temperatūroje pratęsus iki 20 h. RSDA kreivėje (3.7 pav., 5 kreivė) gerokai padidėja  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH smailių intensyvumas, o DSK kreivėje matomas didelis endoterminis efektas 480 °C temperatūroje (3.8 pav., 5 kreivė) ir produkte visiškai nebeidentifikuojama kalcito, kvarco – tik pėdsakai. Deja, tačiau kreivėje vis dar identifikuojamas portlanditas, kurio smailių intensyvumas yra santykinai nemažas.

Sintezę prailginus iki 24 ar 72 h, produktų RSDA kreivėse (3.7 pav., 6 ir 7 kreivės) nematoma esminių skirtumų, lyginant su 20 h produktu. Minimaliai padidėja  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH smailių intensyvumas, tačiau portlandito smailių intensyvumas išlieka panašus. Šiuos rezultatus patvirtina ir DSK: 3.9 pav. 6 ir 7 kreivių pobūdis labai panašus į 5 kreivės, taip pat visose matomas endoterminis efektas 480–482 °C temperatūroje, kuris gali būti priskirtas terminiam  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH ir portlandito skilimui. Galima teigti, jog po 20 h trukmės sintezės 180 °C temperatūroje reaguojančioje maišomoje suspensijoje nusistovi pusiausvyra ir toliau ilginant sintezės trukmę vyksta tik labai nežymūs pokyčiai.

Apibendrinant gautus rezultatus galima teigti, kad  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH reaguojančiame mišinyje pradeda susidaryti tik po 4 h izoterminio išlaikymo, o vyrauti pradeda tik po 20 h. Deja, pasiekti, kad sureaguotų visos pradinės medžiagos nepavyko – taigi,  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH susidarymo reakcija vyksta ganėtinai lėtai.

Taip pat reikia paminėti, kad visuose sintezės produktuose susidaro nedidelis kiekis trikalcio hidroaluminato 3CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub>), apie ką byloja endoterminis efektas 374–388 °C temperatūros intervale (3.8 pav.). Šio junginio susidarymas yra logiškai pagrįstas, nes karbonatinėje opokoje yra 2,53 %, o klintyje – 0,71 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Be to, pastebėta, kad ilginant hidroterminės sintezės trukmę, sureaguoja ir dalis žaliavose buvusio CaCO<sub>3</sub> – jo dekarbonizacijos endoterminių efektų plotas palaipsniui mažėja, o taip pat pažemėja šio proceso temperatūra – nuo ~775 °C iki ~725 °C.



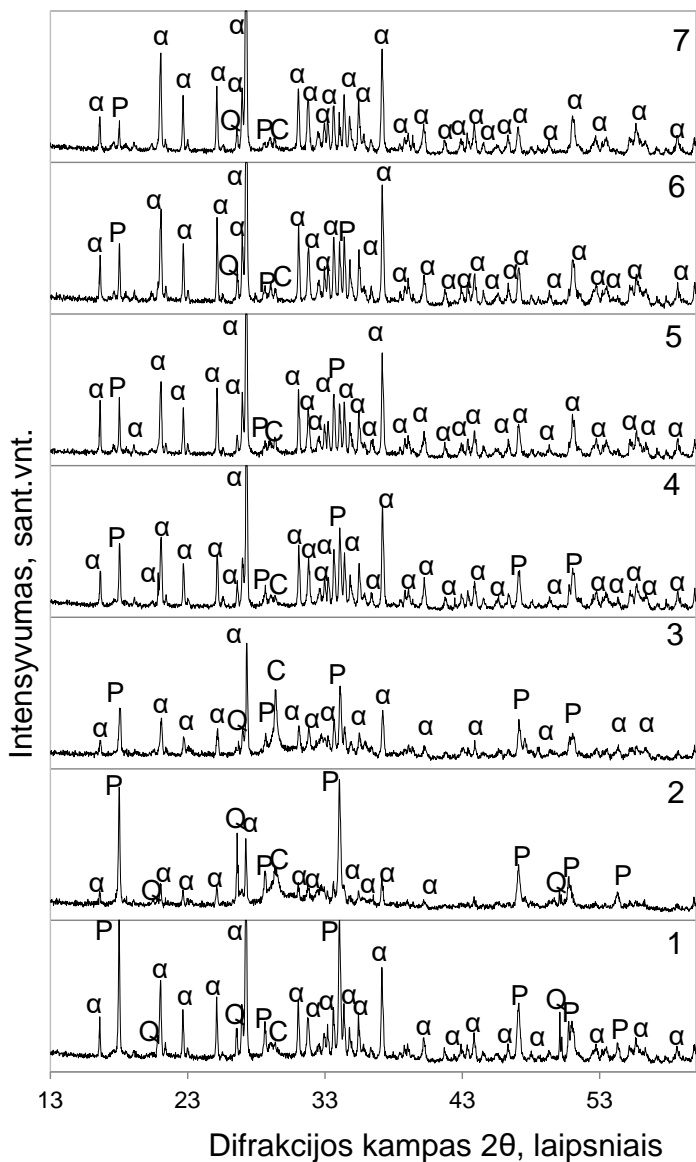
**3.8 pav.** Sintezės 180 °C temperatūroje, suspensijas maišant, produktų DSK kreivės, kai izoterminio išlaikymo trukmė: 1 – 2 h, 2 – 4 h, 3 – 8 h, 4 – 12 h; 5 – 20 h, 6 – 24 h, 7 – 72 h..

### 3.3.3. $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH sintezė 200 °C temperatūroje maišant suspensijas

Nustatyta, kad 200 °C temperatūroje jau per pirmąsias 2 sintezės valandas pradeda susidaryti  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH: RSDA kreivėje identifiikuotos šiam junginiui priklausančios smailės (3.9 pav., 1 kreivė). Deja, nesureaguoja ir didelis kiekis pradinių žaliavų – RSDA kreivėje matomi kvarcui, portlanditui ir kalcio karbonatui būdingi atspindžiai, o DSK kreivėje – šiems junginiams būdingi endoterminiai efektai, atitinkantys: Ca(OH)<sub>2</sub> – persidengiantis su  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH dehidratacija efektas 480 °C temperatūroje, CaCO<sub>3</sub> – 734 °C temperatūroje. (3.10 pav., 1 kreivė)

Sintezės trukmę prailginus iki 4 valandų, RSDA kreivėje (3.9 pav., 2 kreivė) didelių skirtumų nepastebėta:  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH smailių intensyvumas lieka panašus kaip ir 2 h trukmės sintezės produkte, portlanditui priklausančių smailių intensyvumas sumažėja, tačiau kvarcui būdingų smailių – padidėja. Šiuos rezultatus patvirtina DSK kreivėje esantis endoterminis efektas 478 °C temperatūroje (3.10 pav, 2 kreivė). Joje taip pat matomi endoterminiai efektai prie 684–715 °C, kuriuos galima priskirti kalcito skilimui. Palyginus šią sintezę su atitinkamos trukmės sinteze suspensijos nemišant, kur po 4 h dar likę pakankamai daug portlandito, matome, jog maišant suspensijas reakcijos vyksta gerokai sparčiau ir greičiau visiškai sureaguoja pradinės medžiagos.





**3.9 pav.** Sintezės 200 °C temperatūroje, suspensijas maišant, produktų RSDA kreivės, kai izoterminio išlaikymo trukmė: 1 – 2 h, 2 – 4 h, 3 – 8 h, 4 – 12 h; 5 – 20 h, 6 – 24 h, 7 – 72 h. Čia: α – α-C<sub>2</sub>SH, P – portlanditas, Q – kvarcas, C – kalcitas.

Vykdamant sintezę 8 h, esminių pokyčių α-C<sub>2</sub>SH priklausančių smailių intensyvume (3.9 pav., 3 kreivė) nepastebėta, tačiau akivaizdžiai sumažėja reaguojančių junginių – portlandito ir kvarco smailės. Nors šie smailių intensyvumų pokyčiai byloja apie geresnį pradinį medžiagų sureagavimą po 8 h trukmės izoterminio išlaikymo, tačiau ši trukmė vis dar nėra pakankama – kreivėje taip pat identifikuotos ir kalcitui būdingos smailės. Šiuos RSDA rezultatus patvirtina ir DSK rezultatai: 477 °C temperatūroje esantis efektas priskiriamas α-C<sub>2</sub>SH ir portlandito skilimui, efektas 761 °C temperatūroje – kalcito skilumui (3.10 pav., 3 kreivė).

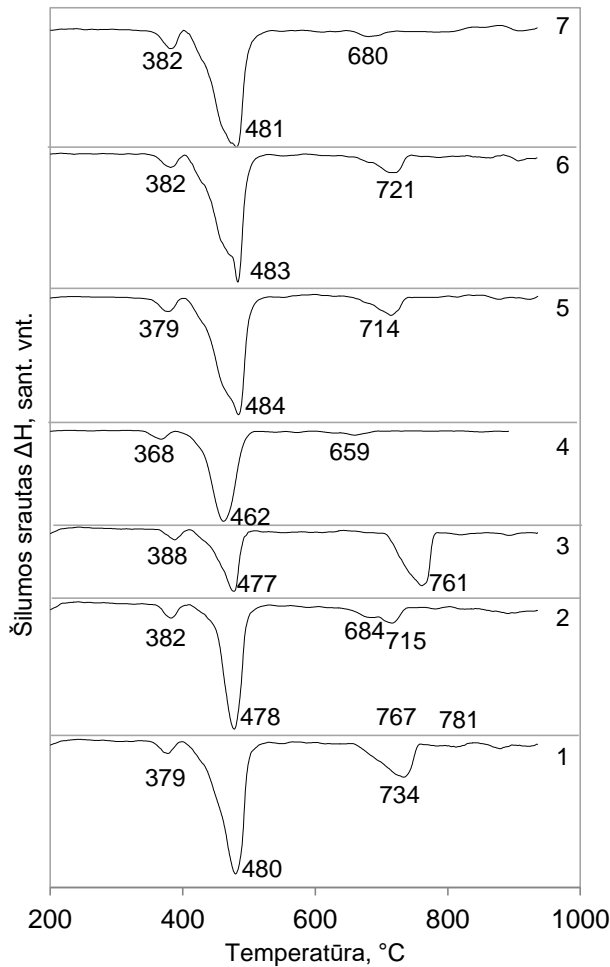
Prailginus hidroterminės sintezės trukmę iki 12 h, produkto RSDA kreivėje (3.9 pav., 4 kreivė), matomi akivaizdūs pokyčiai – α-C<sub>2</sub>SH identifikuojamas kaip vyraujantis junginys sintezės produkte. Jam būdingos smailės padidėja, tuo pačiu sumažėja portlanditui priklausančių smailių intensyvumas. Taip pat kreivėje neberandama kvarco atspindžių, o kalcito randami tik pėdsakai. DSK analizė taipogi patvirtina šiuos rezultatus (3.10 pav., 4 kreivė): 462 °C

temperatūroje matomas efektas priklauso  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH skilimui bei dubliuojasi su portlandito skilimu. Endoterminis efektas 659 °C temperatūroje priklauso delaito dehidratacijai ir x-C<sub>2</sub>S susidarymui.

Toliau ilginti hidroterminio apdoravimo trukmę yra netikslinga. 20 h, 24 h bei 72 h trukmės sintezių RSDA kreivėse (3.9 pav., 5, 6 ir 7 kreivės) nepastebėta jokių esminių pokyčių, lyginant su 12 h trukmės sintezės RSDA kreive. Visų šių produktų kreivėse  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH smailių intensyvumas svyruoja, tačiau išlieka panašus. Tas pats pastebėta ir su portlanditui būdingomis smailėmis, kalcito identifikuoti tik pėdsakai, o kvarco smailių iš viso neberasta. DSK patvirtina šiuos rezultatus, nes visose trijose šių produktų kreivėse matomi tie patys endoterminiai efektai, kurių 481–484 °C temperatūroje priklauso  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH ir portlandito skilimui, 680–721 °C temperatūroje – kalcito skilimui (3.10 pav., 5, 6 ir 7 kreivės). Apibendrinant šiuos rezultatus galima teigti, jog po 12 h izoterminio apdoravimo sistemoje beveik nusistovėjo pusiausvyra ir ilginant trukmę vyksta tik nežymūs kristalinių atmainų pokyčiai.

Palyginus šiuos rezultatus su sintezės rezultatais suspensijas maišant prie 180 °C temperatūros, matome, jog pakėlus izoterminio išlaikymo temperatūrą iki 200 °C,  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH ne tik kad pradeda susidaryti gerokai anksčiau, bet ir pusiausvyra nusistovi taip pat greičiau. Pavyzdžiui, prie 180 °C  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH pradeda susidaryti tik po 4 h, o prie 200 °C – po 2 h. Taip pat, po 12 h hidroterminės sintezės, 180 °C temperatūroje apdorotame produkte  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH randami tik pėdsakai, o tuo tarpu prie 200 °C  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH tampa vyraujančiu junginiu bei nusistovi pusiausvyra. 180 °C temperatūros sočių vandens garų aplinkoje pusiausvyra nusistovi tik po 20 h.

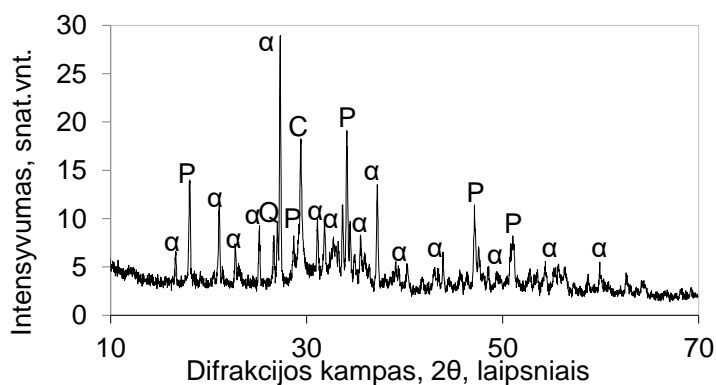
Taigi, apibendrinant gautus rezultatus, galima teigti, jog 200 °C temperatūroje, suspensijas maišant,  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH pradeda susidaryti jau po pirmų dviejų hidroterminės sintezės valandų. Deja, panaši situacija išlieka ir po 4 bei 8 valandų hidroterminio apdoravimo. Teigiami pokyčiai pastebėti tik prailginus sintezės trukmę iki 12 valandų – didžioji dalis pradinių medžiagų sureaguoja ir instrumentinės analizės metodais identifikuojamas vyraujantis sintezės produktas –  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH. Jis išlieka stabilus ir po 20, 24 bei 72 h izoterminio išlaikymo, todėl galima teigti, jog norint susintetinti  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH, užtenka 12 h hidroterminio apdoravimo maišomoje suspensijoje, esant 200 °C temperatūrai.



**3.10 pav.** Sintezės 200 °C temperatūroje, suspensijas maišant, produktų DSK kreivės, kai izoterminio išlaikymo trukmė: 1 – 2 h, 2 – 4 h, 3 – 8 h, 4 – 12 h; 5 – 20 h, 6 – 24 h, 7 – 72 h.

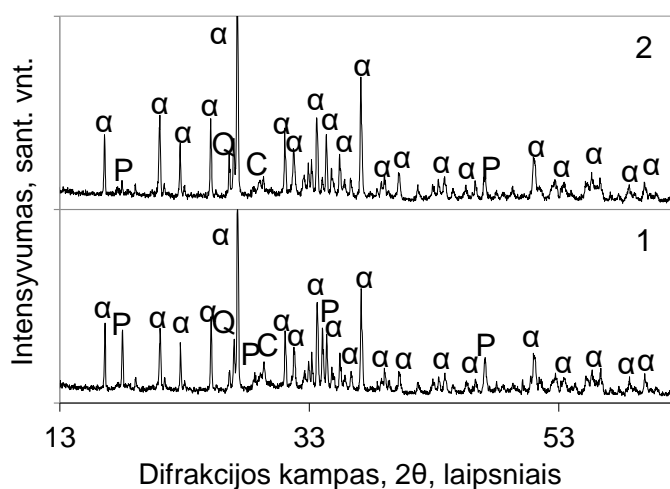
Kaip paminėta literatūros apžvalgoje, iš sintetinio  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH pagamintas belitinis cementas dėl mažų gamybos sąnaudų ir CO<sub>2</sub> emisijos, yra viena perspektyviausių alternatyvių portlandcemenčiui rišamųjų medžiagų. Žinoma, kad  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH galima paversti hidrauliškai kietėjančia medžiaga tribocheminės (intensyvus malimas su inerti medžiaga, atliekančia mikro malimo kūnų vaidmenį) arba terminės (degimas 450–900 °C temperatūros intervale) aktyvacijos būdais.

Įvertinus tai, kad po 12 h trukmės hidroterminės sintezės 200 °C temperatūroje maišant suspensiją produkte  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH yra vyraujantis junginys, šios sąlygos buvo parinktos didesniai medžiagos kiekiui susintetinti 600 ml talpos maišomos autoklavo slėginiame inde. Tačiau atlikus RSDA analizę paaiškėjo, jog didesniame inde reakcija vyksta šiek tiek lėčiau. 12 h trukmės sintezės produkto, sintetinto 600 ml maišomo autoklavo inde, RSDA kreivėje (3.11 pav.) identifikuotos intensyvios, nesureagavusios pradinės medžiagos – portlanditui, kalcitui bei kvarcui būdingos smailės. Taip pat pastebėti amorfiniai, neturintys aiškios kristalų gardelės struktūros C-S-H(I) ir C-S-H(II) tipo kalcio hidrosilikatai. Šie rezultatai byloja apie nepilną mišinio sureagavimą. Dėl šios priežasties nuspręsta prailginti sintezės trukmę 4 valandomis.



**3.11 pav.** 12 h trukmės sintezės 600 ml inde 200 °C temperatūroje, suspensiją maišant, produkto RSDA kreivė.

Po 16 h trukmės sintezės produkto RSDA kreivėje (3.12 pav., 1 kreivė) pastebėta, jog gauti panašūs rezultatai kaip ir po 12 h trukmės sintezės suspensiją maišant, mažesnio tūrio autoklavo inde (3.9 pav. 4 kreivė):  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH identifikuotas kaip vyraujantis junginys, taip pat identifikuotos ne itin intensyvios portlanditui būdingos smailės bei labai nedideli kiekiai kalcito ir kvarco. Kadangi portlanditas turi neigiamos įtakos rišamosios medžiagos stipruminėms savybėms, nuspręsta po kiekvienos 16 h trukmės 200 °C temperatūroje sintezės produktą 10 min tirpinti 2 l talpos inde su distiliuotu vandeniu 10 min, maišant stikline lazdele. Išplautam produktui atlikta RSDA analizė parodė (3.12 pav., 2 kreivė), jog šis plovimo metodas pasiteisino – produkte portlandito liko tik pėdsakai, o kitų pašalinių pokyčių nematyti.



**3.12 pav.** 16 h trukmės sintezės 600 ml inde 200 °C temperatūroje, suspensijas maišant, produktų RSDA kreivės: 1 – neplauto produkto, 2 – plauto produkto.

Šiose sąlygose susintetinti 800 g medžiagos, kad produkto užtektų visam tyrimui.

### 3.3. Rišamosios medžiagos gamyba iš $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH

Kaip paminėta literatūros apžvalgoje, iš sintetinio  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH pagamintas belitinis cementas dėl mažų gamybos sąnaudų ir CO<sub>2</sub> emisijos, yra viena perspektyviausių alternatyvių portlandcemenčiui rišamųjų medžiagų. Deja, hidroterminės sintezės metu susidariusiuose kristalinių kalcio hidrosilikatų struktūroje yra chemiškai sujungto vandens, kuris sudaro tvirtas jungtis ir blokuoja aktyviuosius centrus. Žinoma, kad  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH galima paversti hidrauliškai

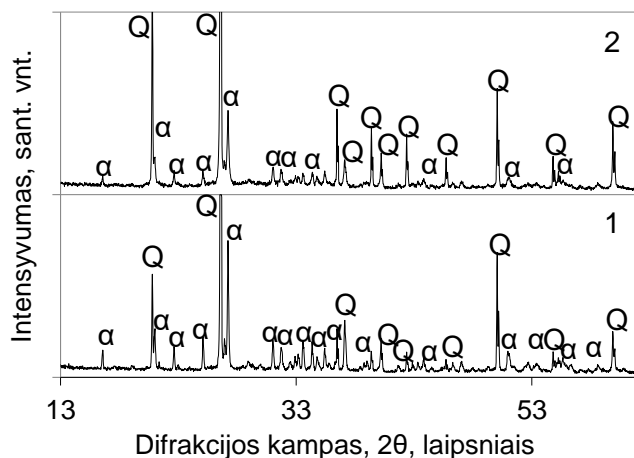
kietėjančia medžiaga tribocheminės (intensyvus malimas su inertine medžiaga, atliekančia mikro malimo kūnų vaidmenį) arba terminės (degimas 450–900 °C temperatūros intervale) aktyvacijos būdais.

Siekiant patikrinti hidrotermiškai susintetinto  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH tinkamumą hidrauliškai aktyviai rišamajai medžiagai gaminti, tolimesniems tyrimams buvo paruošti 2 bandiniai:

1 –  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH;

2 –  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH su kvarcinio smėlio priedu (1:1 masės dalimis).

Pastarasis bandinys buvo paruoštas pasvėrus apskaičiuotus kiekius sintezės produkto ir kvarcinio smėlio taip, jog kiekvieno komponento būtų po 50 masės % mišinyje. Pasverti komponentai sudėti į sandarų plastikinį indą, įdėti keli porcelianiniai rutuliai maišymo kokybei užtikrinti ir homogenizatoriumi „TURBULA TYPE T 2 F“ mišinys maišytas 1 h 90 aps./min greičiu, indą supurtant kas 20 min, norint išvengti maišomų medžiagų prilipimo prie indo sienelių. Homogenizuotas mišinys sumaltas planetariniame vibraciniame malūne „Pulverisette 9“ (trukmė – 5 min, greitis – 950 aps./min) iki savitojo paviršiaus ploto  $S_{pav.} = 878,14 \text{ m}^2/\text{kg}$ . Homogenizuoto bei malto mišinio RSDA kreivės pateiktos 3.13 paveiksle.



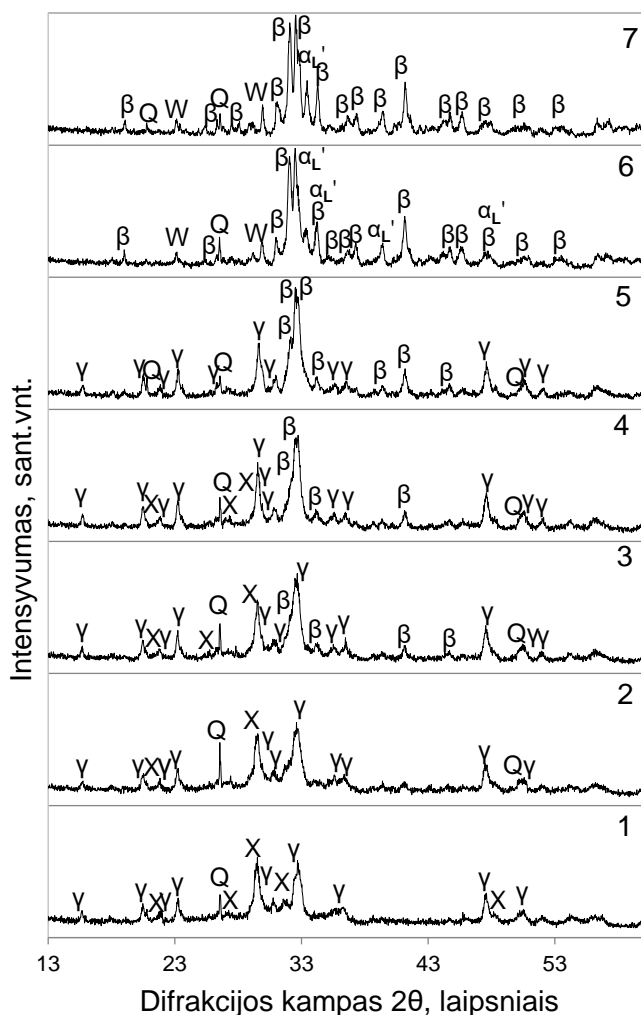
**3.13 pav.**  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH su kvarcinio smėlio priedu RSDA kreivės: 1 – homogenizuoto mišinio, 2 – malto mišinio. Žymenys:  $\alpha$  –  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH, Q – kvarcas.

Iš paveikslo matyti, jog po malimo  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH smaيليų intensyvumas akivaizdžiai sumažėjo. Tai paaiškinama tuo, jog intensyvaus malimo metu dalis  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH iš kristalinės būsenos pereina į amorfinę, kurios RSDA metodas negali identifikuoti, nes kristalai neturi aiškios struktūros. Šis dalinis  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH perėjimas į amorfinę būseną turi teigiamos įtakos hidraulinės medžiagos rišamosioms savybėms.

### 3.3.1. Terminio apdorojimo įtaka $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH ir jo mišinio su kvarciniu smėliu mineralinei sudėčiai

Abu bandiniai degti 450 °C, 500 °C, 600 °C, 700 °C, 800 °C, 900 °C ir 1000 °C temperatūroje laboratorinėje krosnyje „Nabertherm“ LV 15/11/P330 su natūralia oro cirkuliacija, kai temperatūros pakėlimo iki nustatytos greitis – 10 °C /min, išlaikymo trukmė – 0,5 h.

#### $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH degimas



**3.14 pav.**  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH degimo RSDA kreivės, kai degimo temperatūra: 1 – 450 °C, 2 – 500 °C, 3 – 600 °C, 4 – 700 °C, 5 – 800 °C, 6 – 900 °C, 7 – 1000 °C. Žymenys:  $\gamma$  –  $\gamma$ -C<sub>2</sub>S, X – x-C<sub>2</sub>S, Q – kvarcas,  $\beta$  –  $\beta$ -C<sub>2</sub>S,  $\alpha'_L$  –  $\alpha'_L$ -C<sub>2</sub>S, W – volastonitas.

Išdegus  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH 450 °C temperatūroje RSDA kreivėje (3.14 pav., 1 kreivė) matyti, kad hidroterminės sintezės produkto nebelikę, visas  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH suskyla į  $\gamma$ -C<sub>2</sub>S (atstumai tarp plokštumų  $d=0,561; 0,463; 0,432; 0,407$ ) bei x-C<sub>2</sub>S (atstumai tarp plokštumų  $d=0,628; 0,489; 0,488; 0,436$  nm). Šiame bei kituose degimo produktuose rasta ir kvarco smailių, nes hidroterminės sintezės produkte taip pat buvo identifikuoti nesureagavusiam kvarcui priskirti būdingi atstumai tarp plokštumų. Taip pat pastebėta, kad skilimo metu nesudarė delaitas – rezultatai nesutapo su literatūros apžvalgoje minėtu K. Garbev ir kt. tyrimų rezultatais, kuriuose buvo aptariamas delaito kaip tarpinio terminio skilimo junginio atsiradimas [65].

Pakėlus degimo temperatūrą iki 500 °C, galima teigti, jog mineralinės sudėties pokyčiai nereikšmingi: RSDA kreivėje (3.14 pav., 2 kreivė) matoma, jog degimo produktai –  $\gamma$ -C<sub>2</sub>S ir x-C<sub>2</sub>S lieka tie patys kaip ir degimo 450 °C temperatūroje produkte.

Dviejų bevandenių dikalcio silikatų atmainų – x-C<sub>2</sub>S ir  $\gamma$ -C<sub>2</sub>S vyravimas neaukštose temperatūrose išdegtame  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH nėra naujas reiškinys. T. Link, F. Bellman ir kt. gavo labai panašius rezultatus, degdami  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH: šios dvi dikalcio silikato atmainos vyravo 420–600 °C temperatūros intervale – keliant temperatūrą  $\gamma$ -C<sub>2</sub>S kiekis didėjo nežymiai, o x-C<sub>2</sub>S kiekis išliko panašus. Verta paminėti, jog šie mokslininkai savo straipsnyje teigė, jog x-C<sub>2</sub>S atmaina yra gerokai hidrauliškai aktyvesnė, nei  $\gamma$ -C<sub>2</sub>S. Pastarasis hidratacijos procesų metu reaguoti pradeda gerokai vėliau [74].

600 °C temperatūroje išdegto bandinio RSDA kreivėje (3.14 pav., 3 kreivė) identifikuotos ne tik x-C<sub>2</sub>S ir  $\gamma$ -C<sub>2</sub>S, bet ir  $\beta$ -C<sub>2</sub>S būdingos smailės (atstumas tarp plokštumų  $d = 0,490; 0,469; 0,383; 0,379$  nm). Šie rezultatai sutampa su prieš tai minėtais kitų mokslininkų tyrimų rezultatais, kur  $\beta$ -C<sub>2</sub>S taip pat pradėjo susidaryti toje pačioje temperatūroje.

Degimo temperatūrą pakėlus iki 700 °C RSDA kreivėje (3.14 pav., 4 kreivė) x-C<sub>2</sub>S randami tik pėdsakai,  $\gamma$ -C<sub>2</sub>S smailių intensyvumas išlieka panašus, o  $\beta$ -C<sub>2</sub>S – akivaizdžiai padidėja. Dėl šios priežasties galima daryti išvadą, jog aukštesnėje temperatūroje x-C<sub>2</sub>S pereina į  $\beta$ -C<sub>2</sub>S. Tai taip pat sutampa su literatūros apžvalgoje paminėtais teiginiais, jog x-C<sub>2</sub>S skilimo temperatūra sutampa su  $\beta$ -C<sub>2</sub>S susidarymo temperatūra.

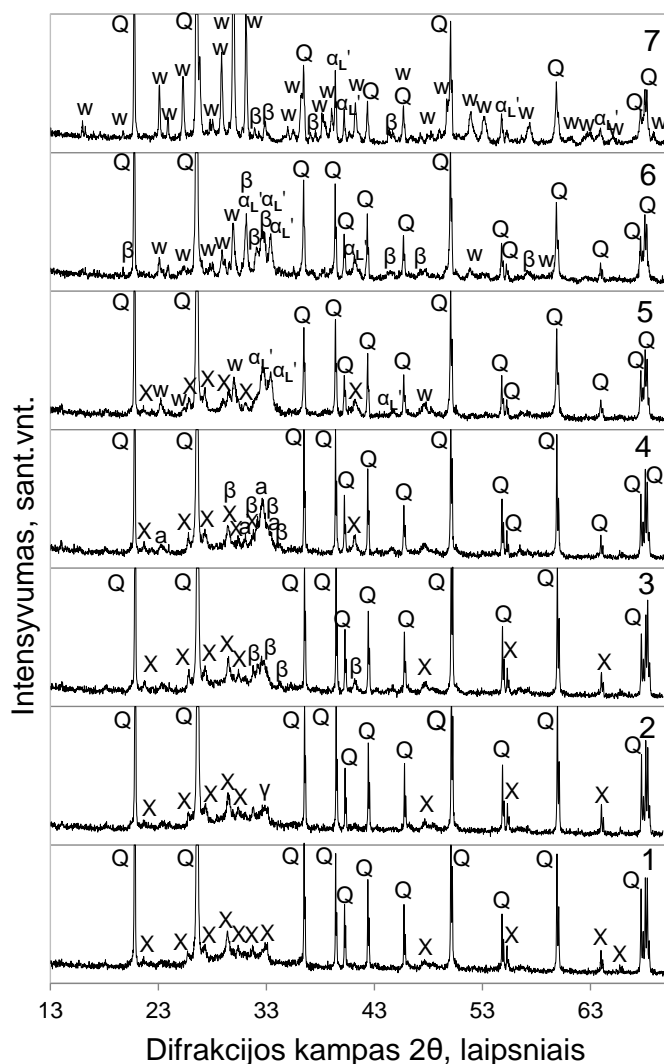
Bandinį išdegus 800 °C temperatūroje, RSDA kreivėje (3.14 pav., 5 kreivė) nebeidentifikuota x-C<sub>2</sub>S smailių,  $\gamma$ -C<sub>2</sub>S smailių intensyvumas sumažėja, o  $\beta$ -C<sub>2</sub>S priešingai – būdingų smailių intensyvumas padidėja. Galima teigti, jog šioje temperatūroje visas x-C<sub>2</sub>S kiekis pereina į  $\beta$ -C<sub>2</sub>S atmainą.

Išdegus sintezės produktą 900 °C temperatūroje, jo RSDA kreivėje (3.14 pav., 6 kreivė) matyti akivaizdūs skirtumai nuo 800 °C temperatūroje išdegto produkto. Visiškai nebelieka  $\gamma$ -C<sub>2</sub>S,  $\beta$ -C<sub>2</sub>S būdingų smailių intensyvumai dar labiau padidėja ir kreivėje identifikuojami du nauji junginiai -  $\alpha$ '<sub>L</sub>-C<sub>2</sub>S (atstumas tarp plokštumų  $d = 0,461; 0,343; 0,323; 0,320$  nm) ir volastonitas CaSiO<sub>3</sub> (atstumas tarp plokštumų  $d = 0,768; 0,712; 0,703; 0,596$  nm). Pastarasis yra hidrauliškai neaktyvus kalcio silikatas, susidarantis degant CaO-SiO<sub>2</sub> mišinius aukštose temperatūrose.

Toliau keliant terminės aktyvacijos temperatūrą iki 1000 °C, pastebėta, jog nebevyksta jokių naujų morfologinių virsmų ir produkte išlieka tie patys junginiai kaip ir po degimo 900 °C temperatūroje. RSDA kreivėje (3.14 pav., 7 kreivė) identifikuotų  $\beta$ -C<sub>2</sub>S smailių intensyvumas padidėja tik nežymiai, o volastonito bei  $\alpha$ '<sub>L</sub>-C<sub>2</sub>S išlieka panašūs. Todėl galima teigti, jog toliau didinti degimo temperatūros neverta.

Kadangi  $x\text{-C}_2\text{S}$  yra pati aktyviausia  $\text{C}_2\text{S}$  polimorfinė atmaina, galima teigti, jog norint gauti hidrauliškai aktyvią rišamąją medžiagą iš  $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ , geriausia būtų parinkti žemiausią degimo temperatūrą, šiuo atveju –  $450\text{ }^\circ\text{C}$ , kuomet degimo produkte yra didžiausias  $x\text{-C}_2\text{S}$  kiekis. Rinktis aukštesnės degimo temperatūros neverta ne tik dėl didesnių energijos sąnaudų, bet ir dėl to, jog  $x\text{-C}_2\text{S}$  pradeda pereiti į mažiau aktyvias polimorfines atmainas.

### $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ ir kvarcinio smėlio mišinio degimas



**3.15 pav.**  $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$  ir kvarcinio smėlio mišinio degimo RSDA kreivės, kai degimo temperatūra: 1 –  $450\text{ }^\circ\text{C}$ , 2 –  $500\text{ }^\circ\text{C}$ , 3 –  $600\text{ }^\circ\text{C}$ , 4 –  $700\text{ }^\circ\text{C}$ , 5 –  $800\text{ }^\circ\text{C}$ , 6 –  $900\text{ }^\circ\text{C}$ , 7 –  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ . Žymenys: x –  $x\text{-C}_2\text{S}$ , Q – kvarcas, β –  $\beta\text{-C}_2\text{S}$ ,  $\alpha_L$  –  $\alpha_L\text{-C}_2\text{S}$ , a –  $\alpha\text{-C}_2\text{S}$ , W – volastonitas.

Išdegus  $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$  su kvarciniu smėliu gauti rezultatai itin skiriasi nuo rezultatų, gautų degant tik  $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ .  $450\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūroje išdegtame bandinyje identifikuota tik viena  $\text{C}_2\text{S}$  polimorfinė atmaina –  $x\text{-C}_2\text{S}$  (3.15 pav., 1 kreivė), kai analogiškoje temperatūroje degtame bandinyje be kvarcinio smėlio buvo identifikuotos ir  $\gamma\text{-C}_2\text{S}$  būdingos smailės. Taip pat šiame kaip ir kitų degimų skirtingose temperatūrose produktuose identifikuotos intensyvios kvarco smailės, nes mišinyje prieš degimą buvo 50 % kvarcinio smėlio.



500 °C temperatūroje degto bandinio RSDA kreivėje (3.15 pav., 2 kreivė) matomi labai panašūs rezultatai: vyrauja  $x\text{-C}_2\text{S}$ , tačiau identifikuos mažo intensyvumo  $\gamma\text{-C}_2\text{S}$  būdingos smailės, kuris greičiausiai susidarė aušinimo metu.

Degimo temperatūrą pakėlus iki 600 °C (3.15 pav., 3 kreivė) pastebimi pokyčiai: nors ir produkte vis dar vyrauja  $x\text{-C}_2\text{S}$ , taip pat pradeda susidaryti  $\beta\text{-C}_2\text{S}$  – RSDA kreivėje identifikuotos mažo intensyvumo šiam junginiui būdingos smailės. Palyginus šiuos rezultatus su gautais analogiškoje temperatūroje išdegus  $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ , matyti, jog pastarajame bandinyje  $\beta\text{-C}_2\text{S}$  taip pat pradėjo formotis toje pačioje temperatūroje, tačiau būdingos smailės intensyvesnės. Be to, jame rastas nemažas kiekis  $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ , kurio degtame  $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$  ir kvarco mišinio RSDA kreivėje identifikuoti nepavyko.

Bandinį išdegus 700 °C temperatūroje, RSDA kreivėje (3.15 pav., 4 kreivė) identifikuotas dar vienas naujas junginys –  $\alpha\text{-C}_2\text{S}$ . Ši atmaina daugiau nebuvo identifikuota nei viename degimo produkte skirtingose temperatūrose degant  $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$  ar  $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$  ir kvarco mišinį. Tikėtina, jog dalis  $\beta\text{-C}_2\text{S}$  perėjo į  $\alpha\text{-C}_2\text{S}$  atmainą. Be šių atmainų, produkte taip pat identifikuoti ir  $x\text{-C}_2\text{S}$  būdingi atstumai tarp plokštumų.

Mišinį išdegus 800 °C temperatūroje produkte nebeidentifikuojama  $\beta\text{-C}_2\text{S}$ , susidaro  $\alpha\text{L}'\text{-C}_2\text{S}$ , tačiau vis dar lieka nesuskilusio  $x\text{-C}_2\text{S}$  bei pradeda formotis volastonitas (3.15 pav., 5 kreivė). Šio degimo produkto mineralinė sudėtis itin skiriasi nuo  $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$  degimo analogiškoje temperatūroje: pastarajame neberasta  $x\text{-C}_2\text{S}$ , vyraujantis junginys  $\beta\text{-C}_2\text{S}$ , o volastonitas pradėjo formotis tik 900 °C temperatūroje.

Situacija pasikeičia po terminio aktyvavimo 900 °C temperatūroje. RSDA kreivėje (3.15 pav., 6 kreivė) nebeidentifikuojama  $x\text{-C}_2\text{S}$  būdingų smailių, o vyraujančiomis mineralinėmis atmainomis produkte tampa  $\beta\text{-C}_2\text{S}$  ir  $\alpha\text{L}'\text{-C}_2\text{S}$ , taip pat nežymiai padidėja ir volastonitui būdingų smailių intensyvumas. Pastebėta, kad šie rezultatai labai panašūs į  $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ , išdegto toje pačioje temperatūroje – mineralinė sudėtis bei vyraujančios  $\text{C}_2\text{S}$  atmainos abiejuose produktuose yra vienodos.

Ta pati produkto mineralinė sudėtis išlieka ir po degimo 1000 °C temperatūroje, tačiau šiuo atveju RSDA kreivėje ypač padidėja volastonito smailių intensyvumai (3.15 pav., 7 kreivė) ir šis kalcio silikatas tampa vyraujančiu junginiu. Taip pat pastebėta, jog kvarco smailių santykinis intensyvumas sumažėja apie 26 %. Kadangi volastonitas yra vienbazis kalcio silikatas, gali būti, jog aukštesnėse temperatūrose skylant dvibazėms dikalcio silikatų polimorfinėms atmainoms, įvyksta reakcija su mišinyje esančiu kvarcu ir formuojasi volastonitas. 1000 °C temperatūroje degtame  $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$  bandinyje volastonito smailės gerokai mažesnės, nes hidroterminės sintezės produktas nebuvo maišytas su kvarcinio smėlio priedu, todėl tokia reakcija galėjo įvykti tik su kvarco likučiu, nesureagavusiu hidroterminės sintezės metu.

$\alpha$ -C<sub>2</sub>SH ir  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH mišinio su kvarciniu smėliu degimo metu skirtingose temperatūrose vykstantys atmainų virsmai pateikti 3.2 lentelėje.

**3.2 lentelė.** Bandinių degimo produktai skirtingose temperatūrose

Temperatūra Bandinys	450 °C	500 °C	600 °C	700 °C	800 °C	900 °C	1000 °C
$\alpha$ -C <sub>2</sub> SH	$\gamma$ -C <sub>2</sub> S	$\gamma$ -C <sub>2</sub> S	$\gamma$ -C <sub>2</sub> S	$\beta$ -C <sub>2</sub> S	$\beta$ -C <sub>2</sub> S	$\beta$ -C <sub>2</sub> S	$\beta$ -C <sub>2</sub> S
	x-C <sub>2</sub> S	x-C <sub>2</sub> S	x-C <sub>2</sub> S	$\gamma$ -C <sub>2</sub> S	$\gamma$ -C <sub>2</sub> S	$\alpha_L$ '-C <sub>2</sub> S	$\alpha_L$ '-C <sub>2</sub> S
			$\beta$ -C <sub>2</sub> S	x-C <sub>2</sub> S		volastonitas	volastonitas
$\alpha$ -C <sub>2</sub> SH kvarcinis smėlis +	x-C <sub>2</sub> S	x-C <sub>2</sub> S	x-C <sub>2</sub> S	x-C <sub>2</sub> S	$\alpha_L$ '-C <sub>2</sub> S	$\beta$ -C <sub>2</sub> S	volastonitas
		$\gamma$ -C <sub>2</sub> S	$\beta$ -C <sub>2</sub> S	$\beta$ -C <sub>2</sub> S	volastonitas	$\alpha_L$ '-C <sub>2</sub> S	$\alpha_L$ '-C <sub>2</sub> S
				$\alpha$ -C <sub>2</sub> S	x-C <sub>2</sub> S	volastonitas	$\beta$ -C <sub>2</sub> S

Akivaizdu, jog kvarcinio smėlio buvimas mišinyje daro didelę įtaką degimo metu vykstantiems C<sub>2</sub>S atmainų perėjimams. Kaip buvo minėta literatūros apžvalgoje, labiausiai hidrauliškai aktyvus junginys yra x-C<sub>2</sub>S, kuris tiek  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH, tiek  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH mišinyje su kvarciniu smėliu susidaro jau po 0,5 h išlaikymo 450 °C temperatūroje. Deja, bet pirmajame bandinyje kartu su šia atmaina susidaro ir nemažas kiekis  $\gamma$ -C<sub>2</sub>S, kuris nėra itin hidrauliškai aktyvus ir gali turėti neigiamos įtakos norint pagaminti hidrauliškai aktyvią medžiagą. Tuo tarpu  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH mišinyje su kvarciniu smėliu  $\gamma$ -C<sub>2</sub>S po 450 °C degimo visiškai nebeidentifikuojamas ir vienintelė atmaina produkte yra x-C<sub>2</sub>S.

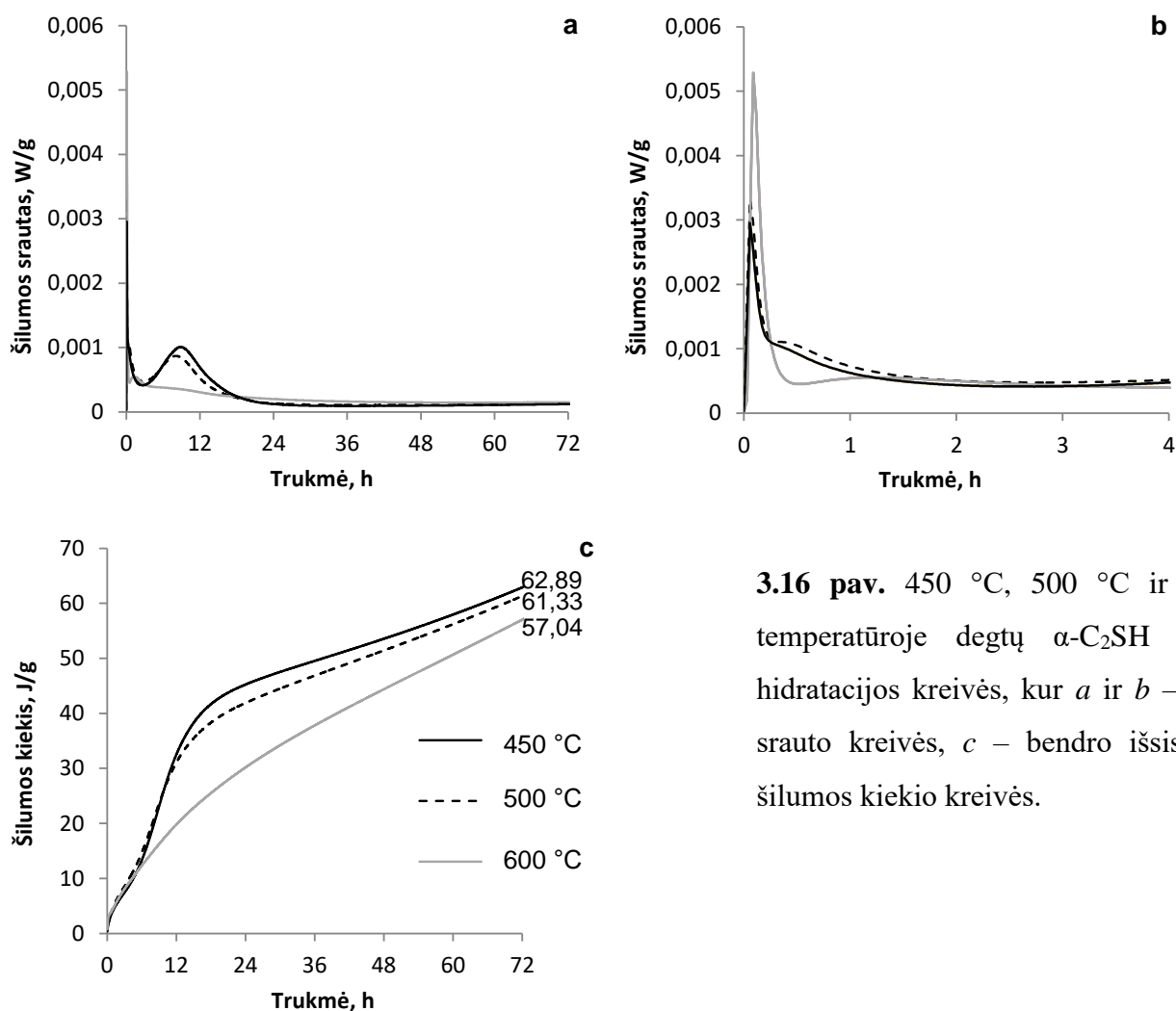
Verta paminėti, jog degant  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH su kvarciniu smėliu mišinį, nedidelis  $\gamma$ -C<sub>2</sub>S kiekis susidaro tik 500 °C temperatūroje. Iš kitos pusės, šiame bandinyje volastonitas atsiranda 800 °C, t. y. 100 °C žemesnėje temperatūroje, nei degant  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH ir tampa vyraujančiu junginiu 1000 °C temperatūroje. Galima daryti prielaidą, jog kvarcinio smėlio priedas degimo metu neaukštesiose temperatūrose daro teigiamą įtaką ir neleidžia susidaryti  $\gamma$ -C<sub>2</sub>S atmainai, tačiau aukštesnėse temperatūrose jis veikia atvirkščiai – reaguoja su aktyviais dikalcio silikatais (x-C<sub>2</sub>S,  $\beta$ -C<sub>2</sub>S,  $\alpha_L$ '-C<sub>2</sub>S), sudarydamas neaktyvų volastonitą.

Šiuo atveju kvarco elgesys neaukštoje temperatūroje yra privalumas, todėl galima teigti, jog rišamajai medžiagai gaminti geriausiai turėtų tikti  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH ir kvarcinio smėlio mišinio bandinys, nes jam reikia žemiausios degimo temperatūros (450 °C), norint gauti hidrauliškai aktyvų junginį. Norėdami patvirtinti šią prielaidą, atlikome visų skirtingose temperatūrose degtų bandinių hidratacijos proceso tyrimą.

### 3.3.2. Degimo produktų hidratacija

Siekiant nustatyti, kuris iš  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH ar  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH su kvarciniu smėliu bandinių, degtų 450–1000 °C yra hidrauliškai aktyvesnis, atlikta 72 h trukmės mikrokalorimetrinė analizė.  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH degiems bandiniams naudotas V/K =1,1,  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH su kvarciniu smėliu bandiniams –0,5.

#### $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH degimo produktų hidratacija

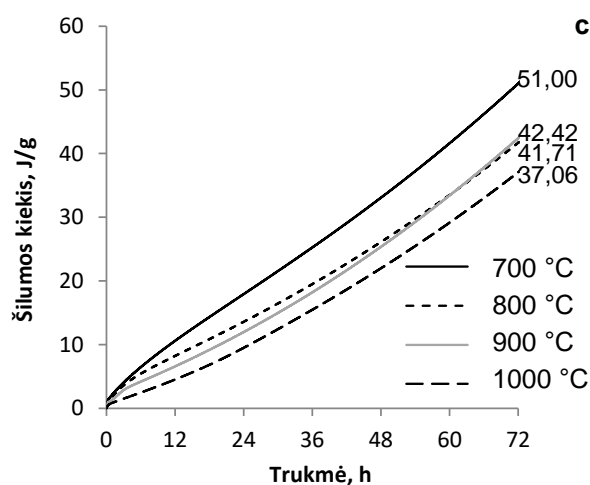
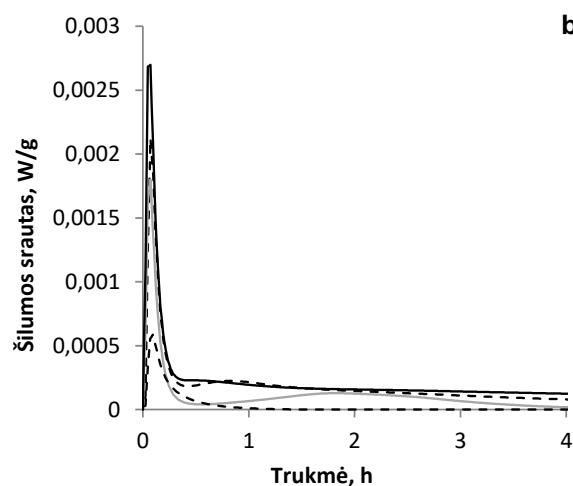
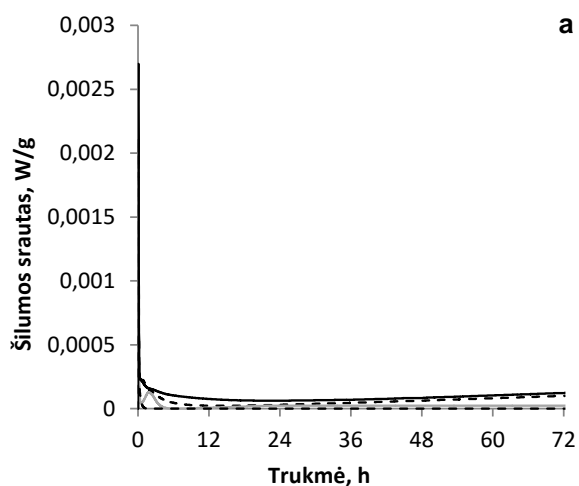


**3.16 pav.** 450 °C, 500 °C ir 600 °C temperatūroje degtų  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH bandinių hidratacijos kreivės, kur *a* ir *b* – šilumos srauto kreivės, *c* – bendro išsiskyrusio šilumos kiekio kreivės.

$\alpha$ -C<sub>2</sub>SH degimo produktų hidratacijos kreivėse galima aptikti 5 cementui būdingus reakcijos periodus: drėkinimo, indukcinį, pagreitinimo, sulėtėjimo ir lėtos reakcijos. 3.16 ir 3.17 pav. *b* kreivėse pateiktas  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH, išdegto skirtingose temperatūrose, drėkinimo periodo metu išsiskyręs šilumos srautas. Visų temperatūrų degimo produktų drėkinimo metu išsiskyrusio šilumos srauto maksimumas pasiekiamas per pirmąsias 4 reakcijos minutes. Kaip matome 3.16 pav. *b* kreivėje, 600 °C temperatūroje degto produkto, kuriame vyrauja  $\gamma$ -C<sub>2</sub>S,  $\beta$ -C<sub>2</sub>S ir x-C<sub>2</sub>S, drėkinimo šilumos srautas yra didžiausias – jis siekia 0,00528 W/g. 500 °C temperatūroje degto produkto, kuriame vyrauja  $\gamma$ -C<sub>2</sub>S ir x-C<sub>2</sub>S, drėkinimo šilumos srautas yra taip pat nemažas –

0,00333 W/g (3.16 pav., *b* kreivė). Nors ir  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH išdegto 450 °C temperatūroje produkto mineralinė sudėtis yra ta pati, kaip ir prie 500 °C, šiuo atveju drėkinimo metu gautas šilumos srautas yra mažesnis – 0,00295 W/g (3.16 pav., *b* kreivė).  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH, išdegto 700 °C temperatūroje, kurio degimo produktuose vyrauja  $\beta$ -C<sub>2</sub>S,  $\gamma$ -C<sub>2</sub>S ir nedidelė dalis  $x$ -C<sub>2</sub>S, drėkinimo šilumos srautas mažesnis – 0,00269 W/g (3.17 pav., *b* kreivė). 800 °C temperatūroje degto produkto, kuriame vyrauja  $\beta$ -C<sub>2</sub>S ir  $\gamma$ -C<sub>2</sub>S, drėkinimo šilumos srautas dar sumažėja iki 0,00212 W/g (3.17 pav., *b* kreivė). 900 ir 1000 °C temperatūroje degtų produktų, kuriuose vyrauja  $\beta$ -C<sub>2</sub>S,  $\alpha$ '-C<sub>2</sub>S ir volastonitas, drėkinimo šilumos srautas yra mažiausias – 0,00180 ir 0,000586 W/g atitinkamai. Gautus rezultatus, kad produktų, degtų 450–600 °C temperatūros intervale, drėkinimo metu išsiskiriantis šilumos srautas yra didesnis, nei degtų aukštesnėse temperatūrose, galima paaiškinti tuo, kad visas kristalinis vanduo iš  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH gardelės struktūros pasišalina ~480 °C temperatūroje (3.10 pav.). Šio proceso metu susidarantių naujų kristalų gardelės yra deformuotos ir turi daug aktyvių centrų, ko pasekoje drėkinimo periodo metu vyksta greita ir intensyvi reakcija su vandeniu. Didinant degimo temperatūrą, kristalų gardelės tvarkingėja, susidaro termodinamiškai stabilesni, bet mažiau aktyvūs junginiai, todėl reakcijos sulėtėja ir jų metu išsiskiria mažesnis šilumos srautas.

Drėkinimo periodui pasibaigus, šilumos srautas nustoja skirtis – prasideda indukcinis periodas. Kaip matoma 3.18 ir 3.19 *a* ir *b* kreivėse, jis labai trumpas ir netrukus prasideda pagreitėjimo, arba pirmosios hidratacijos reakcijos periodas. 450 °C degto  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH hidratacijos metu išsiskiriantis šilumos srautas yra didžiausias iš visų – 0,00101 W/g ir šis maksimumas pasiekiamas po 8 h 43 min nuo hidratacijos pradžios (3.18 pav., *a* kreivė). 500 °C temperatūroje degto produkto išsiskyrusios hidratacijos šilumos maksimumas pasiekiamas 40 minučių anksčiau nei 450 °C temperatūroje degto produkto ir išsiskyrusios šilumos srautas pasiekia 0,000868 W/g (3.18 pav., *b* kreivė).  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH, išdegto 600 ir 700 °C temperatūroje hidratacijos reakcijos metu išsiskirto šilumos srauto maksimumas pasiekiamas gerokai anksčiau (po 1 h 17 min ir 1 h 46 min atitinkamai), nei produktų, išdegtų 450 ir 500 °C, tačiau ir vertės yra gerokai mažesnės: 600 °C degto produkto šilumos srauto vertė pasiekia 0,000551 W/g, o 700 °C – tik 0,000128 W/g (3.18 ir 3.19 pav., *c* kreivės). 800–1000 °C temperatūrų degimo produktuose hidratacijos reakcija neįvyksta.



**3.19 pav.** 700 °C, 800 °C, 900 °C ir 1000 °C temperatūroje degtų  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH bandinių hidratacijos kreivės, kur *a* ir *b* – šilumos srauto kreivės, *c* – bendro išsiskyrusios šilumos kiekio kreivės.

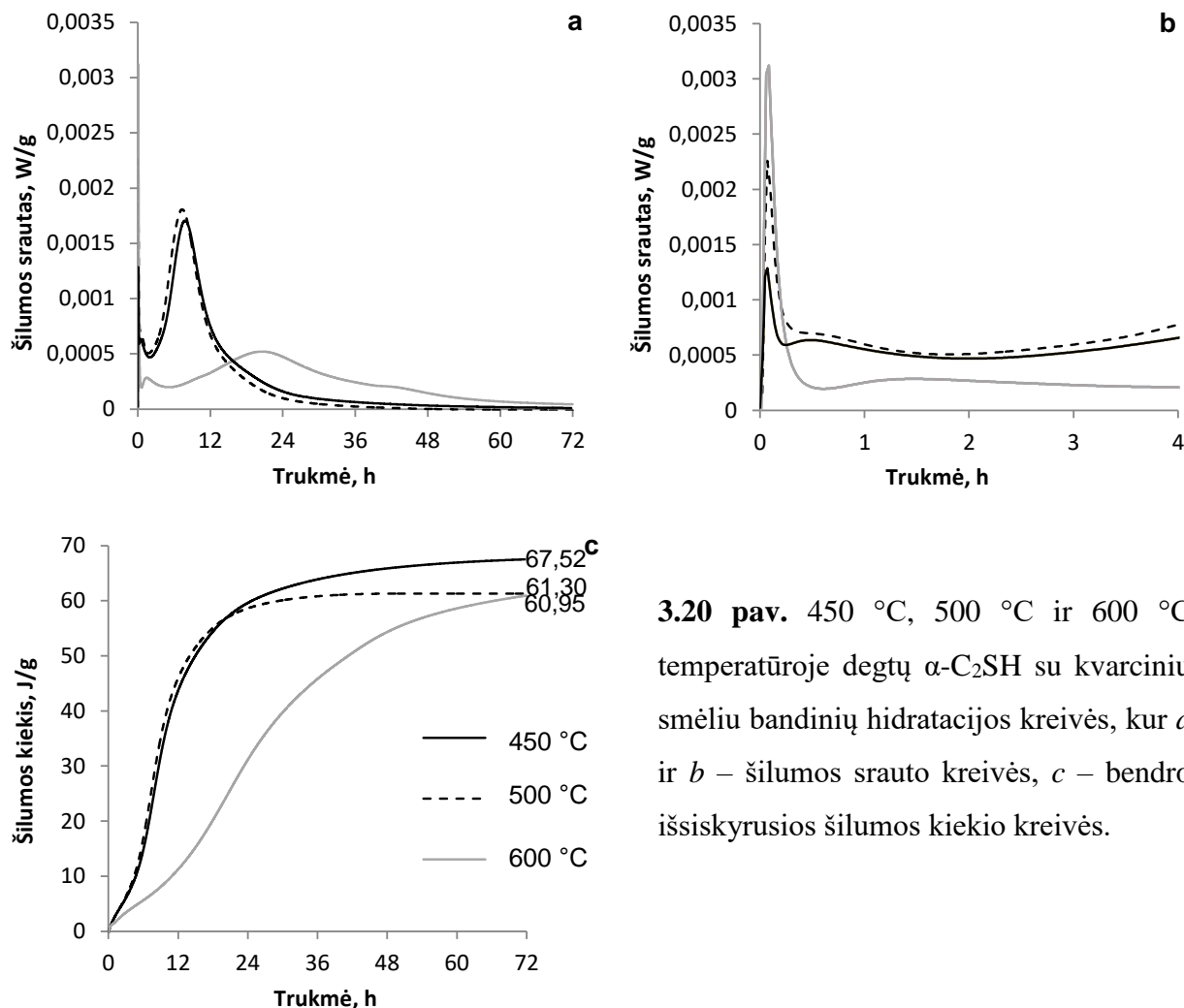
Bendro išsiskyrusios šilumos kiekio kreivėse (3.18 ir 3.19 pav., *c* kreivės) pastebėta, jog 450 °C ir 500 °C temperatūrose degto  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH hidratacija vyksta labai intensyviai pirmąsias 18 h, o vėliau procesas sulėtėja. 450 °C temperatūroje degto  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH per 72 hidratacijos valandas bendras išsiskyrusios šilumos kiekis yra 62,89 J/g, t.y. tik 1,56 J/g didesnis negu degto 500 °C temperatūroje (3.18 pav., *c* kreivės). 600 °C temperatūroje degto produkto bendras išsiskyręs šilumos kiekis didėja palaipsniui ir po 72 h hidratacijos pasiekia 57,04 J/g (3.18 pav., *c* kreivė). 700, 800, 900 ir 1000 °C temperatūroje degtų produktų bendro išsiskyrusios šilumos kiekio kreivių profilis yra beveik kylančios tiesės pobūdžio ir po 72 h hidratacijos bendras išsiskyrusios šilumos kiekis pasiekia 51,00, 42,42, 41,71 ir 37,06 J/g atitinkamai (3.19 pav., *c* kreivės).

Pastebėta, jog kylant temperatūrai bendras šilumos kiekis skiriasi lėčiau ir tai galima paaiškinti  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH degimo metu vykstančiais mineralinės sudėties pokyčiais. Produktuose, degtuose 450 ir 500 °C temperatūroje, kartu su  $\gamma$ -C<sub>2</sub>S vyrauja hidrauliškai aktyvesnis  $x$ -C<sub>2</sub>S, kuris keliant temperatūrą pereina į mažiau aktyvų  $\beta$ -C<sub>2</sub>S bei pradeda susidaryti  $\beta$ -C<sub>2</sub>S. Šis, toliau didinant produkto degimo temperatūrą, pereina į  $\alpha$ '-C<sub>2</sub>S bei hidrauliškai neaktyvų volastonitą.

Taigi, norint pagaminti greitai kietėjančią hidraulinę rišamąją medžiagą,  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH reiktų degti 450–500 °C temperatūros intervale, o normalaus kietėjimo – 600–700 °C temperatūroje.

Daugiau didinti degimo temperatūrą nerekomenduojama – kuo ji didesnė, tuo mažesnis gaunamų produktų hidraulinis aktyvumas, be to padidėja energijos sąnaudos.

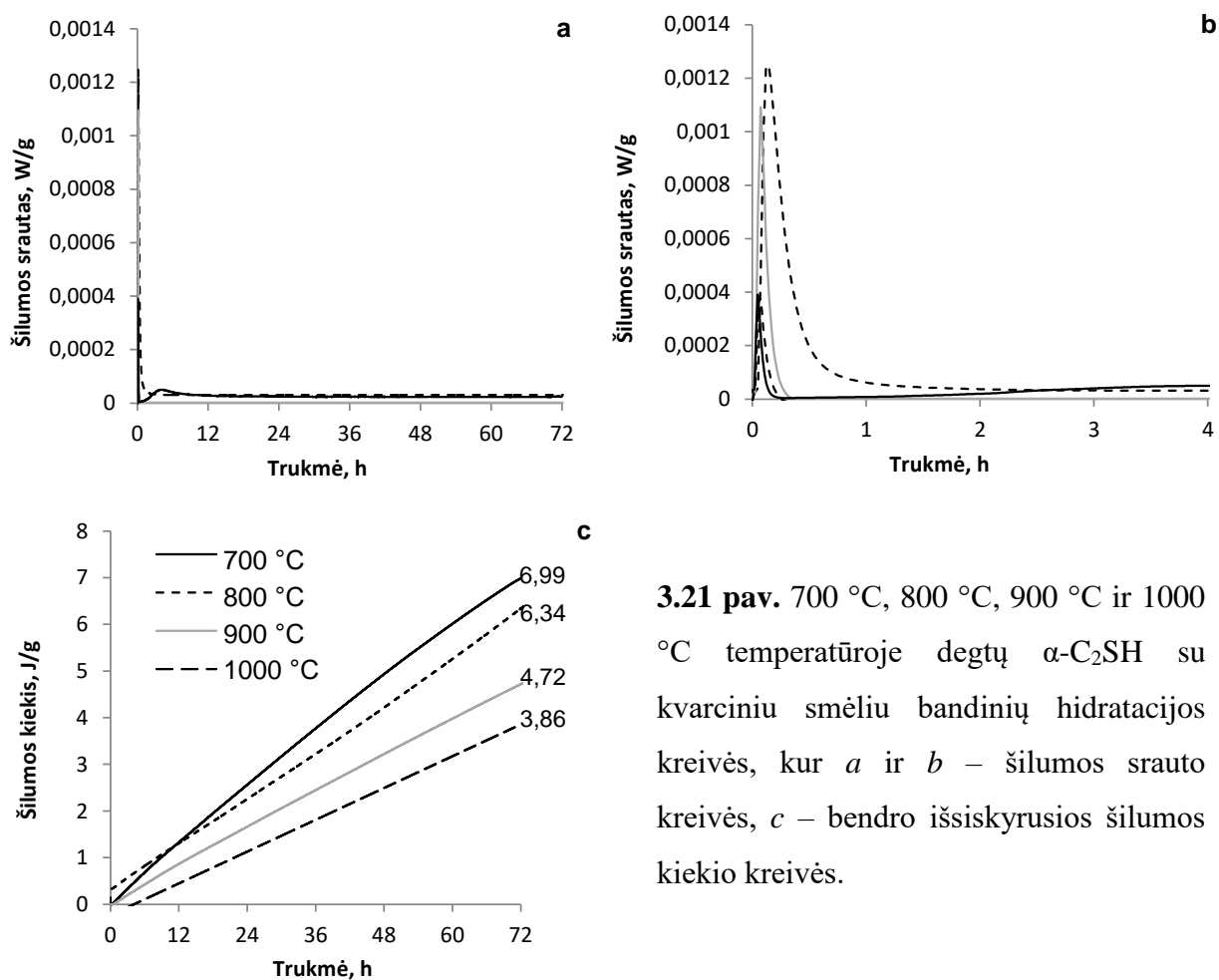
### $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH ir kvarcinio smėlio mišinio degimo produktų hidratacija



**3.20 pav.** 450 °C, 500 °C ir 600 °C temperatūroje degtų  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH su kvarciniu smėliu bandinių hidratacijos kreivės, kur *a* ir *b* – šilumos srauto kreivės, *c* – bendro išsiskyrusios šilumos kiekio kreivės.

3.20 ir 3.21 pav. *b* kreivėse pateiktas  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH su kvarciniu smėliu, išdegto skirtingose temperatūrose, drėkinimo periodo metu išsiskyręs šilumos srautas. 3.20 pav. *b* kreivėje pastebėta, jog 600 °C temperatūroje degto produkto, kuriame vyrauja x-C<sub>2</sub>S, drėkinimo šilumos srautas yra didžiausias – po 5 min nuo hidratacijos pradžios jis siekia 0,00312 W/g (3.20 pav., *b* kreivė). 500 °C temperatūroje degto produkto, kuriame vyrauja x-C<sub>2</sub>S ir labai nedidelis kiekis  $\gamma$ -C<sub>2</sub>S, drėkinimo šilumos srautas po 4 min pasiekia 0,00226 W/g (3.20 pav., *b* kreivė). Nors ir  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH su kvarciniu smėliu išdegto 450 °C temperatūroje produktas yra tik x-C<sub>2</sub>S, šiuo atveju drėkinimo metu gautas šilumos srautas yra mažesnis ir po 4 min jis pasiekia 0,00129 W/g (3.20 pav., *b* kreivė).  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH su kvarciniu smėliu, išdegto 700 °C temperatūroje, kurio degimo produktuose vyrauja  $\beta$ -C<sub>2</sub>S,  $\alpha$ -C<sub>2</sub>S ir nedidelė dalis x-C<sub>2</sub>S, drėkinimo šilumos srautas po 3 min pasiekia 0,000390 W/g (3.21 pav., *b* kreivė). 800 °C temperatūroje degto produkto, kuriame

vyrauja  $\alpha_L$ -C<sub>2</sub>S, volastonitas ir nedidelė dalis x-C<sub>2</sub>S, drėkinimo šilumos srautas po 7 min pasiekia 0,00124 W/g (3.21 pav., *b* kreivė). 900 °C temperatūroje degto produkto, kuriame vyrauja  $\beta$ -C<sub>2</sub>S,  $\alpha_L$ -C<sub>2</sub>S ir volastonitas, drėkinimo šilumos srautas po 4 min pasiekia 0,00109 W/g (3.21 pav., *b* kreivė).  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH su kvarciniu smėliu, kuris buvo išdegtas 1000 °C temperatūroje, drėkinimo reakcijos metu šilumos srauto vertė po 4 min pasiekia 0,000366 W/g ir tai yra mažiausias išsiskyrusios šilumos srauto dydis iš visų bandinių (3.21 pav., *b* kreivė).



Drėkinimo periodui pasibaigus, prasideda indukcinis periodas ir šiuo atveju jis taip pat labai trumpas ir netrukus prasideda pagreitėjimo, arba pirmosios hidratacijos reakcijos periodas (3.20 ir 3.21 pav., *a* kreivės). Skirtingai nuo degtų  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH be kvarcinio smėlio bandinių, pastebėta, kad 450 °C, 500 °C ir 600 °C temperatūroje degtuose bandiniuose vyksta ne viena, bet dvi hidratacijos reakcijos (3.20 pav., *a* kreivės). Tiesa, pirmoji hidratacijos reakcija prasideda iš karto po drėkinimo periodo, pasibaigia labai greitai ir jos metu išsiskiria tik labai nedidelis šilumos srautas. 450 °C temperatūroje degtame bandinyje ji prasideda po 12 min nuo hidratacijos pradžios, o maksimumą pasiekia po 23 min, kuris lygus 0,000626 W/g (3.20 pav., *a* kreivė). Bandinyje, degtame 500 °C temperatūroje pirmoji hidratacijos reakcija prasideda po 19 min nuo

hidratacijos pradžios, o maksimumą pasiekia po 39 min, kuris lygus 0,000679 W/g (3.20 pav., *a* kreivė). 600 °C temperatūroje degtame bandinyje ši reakcija prasideda po 35 min nuo hidratacijos pradžios, o maksimumą pasiekia po 1 h 20 min, kuris lygus 0,000282 W/g (3.20 pav., *a* kreivė).

700 °C temperatūroje degto  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH su kvarciniu smėliu hidratacijos kreivėje pastebima tik viena hidratacijos reakcija (3.21 pav., *a* kreivė). Tiesa, ji yra gan lėta ir išsiskyręs šilumos srautas yra labai mažas: reakcija prasideda po 27 min nuo hidratacijos pradžios ir išsiskyrusio šilumos srauto maksimumą pasiekia po 4 h, kuris lygus 0,0000510 W/g. 800–1000 °C temperatūroje degtuose bandiniuose neaptikta jokių hidratacijos reakcijų.

450–600 °C temperatūroje degtuose  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH su kvarciniu smėliu bandiniuose aptinkama ir antroji hidratacijos reakcija, kurios metu išsiskyręs šilumos srautas yra gerokai didesnis už išsiskyrusį pirmosios reakcijos metu, be to, pati reakcija trunka ilgiau (3.20 pav., *a* kreivės). 500 °C temperatūroje degtame bandinyje antrosios hidratacijos reakcijos metu išsiskiriantis šilumos srautas yra didžiausias iš visų – 0,00180 W/g ir šis maksimumas pasiekiamas po 7 h 10 min nuo hidratacijos pradžios (3.20 pav., *a* kreivė). 450 °C temperatūroje degto produkto išsiskyrusios hidratacijos šilumos maksimumas pasiekiamas 40 minučių vėliau nei 500 °C temperatūroje degto produkto ir išsiskyrusios šilumos srautas pasiekia 0,00170 W/g (3.20 pav., *b* kreivė).  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH ir kvarcino smėlio mišinio, išdegtu 600 °C temperatūroje hidratacijos reakcijos metu išsiskirto šilumos srauto maksimumas pasiekiamas gerokai vėliau – po 20 h 36 min, nei produktų, išdegtų 450 ir 500 °C, tačiau ir gautas maksimumas yra gerokai mažesnis: šilumos srauto vertė pasiekia tik 0,000521 W/g (3.20 pav., *c* kreivės).

Bendro išsiskyrusios šilumos kiekio kreivėse (3.20 ir 3.21 pav., *c* kreivės) pastebėta, jog 450 °C ir 500 °C temperatūrose degto  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH su kvarciniu smėliu hidratacija vyksta labai intensyviai pirmąsias 24 h, o vėliau procesas itin sulėtėja. 450 °C temperatūroje degto  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH ir kvarcino smėlio mišinio per 72 hidratacijos valandas bendras išsiskyrusios šilumos kiekis yra 67,52 J/g ir tai yra didžiausias gautas išsiskyrusios šilumos kiekis iš visų bandinių. 500 °C temperatūroje degto bandinio bendras išsiskyrusios šilumos kiekis po 72 h pasiekia 61,30 J/g (3.20 pav., *c* kreivė). 600 °C temperatūroje degto produkto bendras išsiskyręs šilumos kiekis didėja intensyviai pirmąsias 48 hidratacijos valandas, o vėliau sulėtėja ir po 72 h hidratacijos pasiekia 60,95 J/g (3.20 pav., *c* kreivė). 700, 800, 900 ir 1000 °C temperatūroje degtų produktų bendro išsiskyrusios šilumos kiekio kreivių profilis yra kylančios tiesės pobūdžio ir po 72 h hidratacijos bendras išsiskyrusios šilumos kiekis yra labai mažas – 6,99, 6,34, 4,72 ir 3,86 J/g atitinkamai (3.21 pav., *c* kreivės).

Pastebėta, jog didžiausias bendras šilumos kiekis pasiektas bandiniuose, degtuose 450–600 °C temperatūroje ir tai paaiškinama tuom, jog šiuose bandiniuose vyraujantis mineralas yra x-



$C_2S$ , kuris pasižymi aukštu reakingumu. Bandiniuose, degtuose aukštesnėse temperatūrose formuojasi ir pradeda vyrauti mažesnio reakingumu fazės, tokios kaip  $\beta-C_2S$ ,  $\alpha-C_2S$ ,  $\alpha_L'-C_2S$  ar visiškai hidrauliniu aktyvumu nepasižymintis volastonitas. Dėl šios priežasties bendras išsiskyruosios šilumos kiekis šiuose bandiniuose yra labai mažas ir tikėtina, jog 700–1000 °C temperatūroje degtos medžiagos yra labai mažai hidrauliškai aktyvios arba visai neaktyvios.

Taigi, norint pagaminti greitai kietėjančią hidraulinę rišamąją medžiagą iš  $\alpha-C_2SH$  su kvarciniu smėliu, šį mišinį reikėtų degti 450 °C temperatūroje. Kadangi  $\alpha-C_2SH$  su kvarciniu smėliu degtas 450 °C temperatūroje po 72 h hidratacijos išskiria daugiau šilumos (67,52 J/g), nei  $\alpha-C_2SH$  degtas toje pačioje temperatūroje (62,89 J/g), šis bandinys turėtų pasižymėti geriausiomis rišamosiomis savybėmis iš visų šiame skyriuje aptartų bandinių. Taip pat, prieš degimą  $\alpha-C_2SH$  intensyviai malant su smėliu, pastarasis atlieka mikro malimo kūnų vaidmenį, todėl dalinai suardoma  $\alpha-C_2SH$  kristalų struktūra ir susidaro amorfinė fazė, kuri turi teigiamos įtakos hidraulinėms savybėms ir medžiagos rišimuisi. Be to, tokio cemento gamybai sunaudojama dvigubai mažiau hidroterminės sintezės produkto, nes mišinyje su kvarciniu smėliu jo yra tik 50 %. Kitas privalumas –  $\alpha-C_2SH$  degimo su kvarciu smėliu degimo metu susidaro žymiai mažiau arba išvis nesusidaro mažo hidraulinio aktyvumo dikalcio silikato atmainos  $\gamma-C_2S$ .

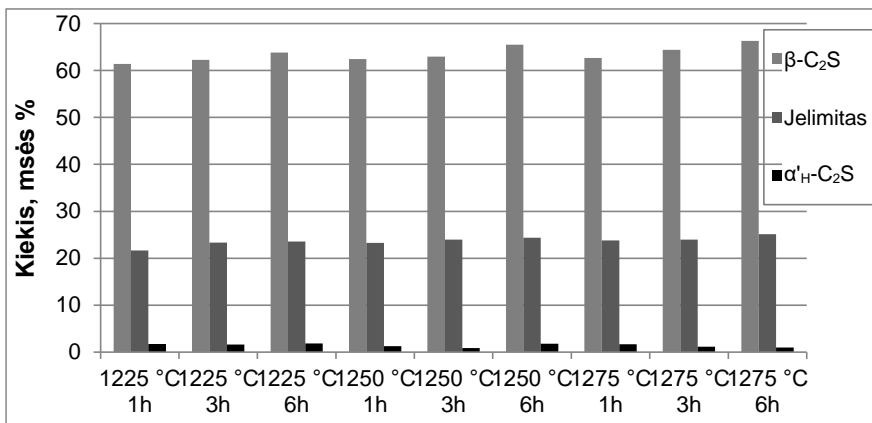
### **3.4. Belitinio sulfoaluminatinio cemento gamyba iš pramoninių žaliavų**

Paruošti supresuoti bandiniai išdegti laboratorinėje krosnyje „Carbolite RHF 1500“ trijose temperatūrose: 1225 °C, 1250 °C ir 1275 °C, temperatūros pakėlimo iki nustatytos greitis – 10 °C/min, išlaikymo trukmė: 1, 3 arba 6 h. Po degimo bandiniai iš karto išimti iš krosnies ir sudaužyti plaktuku iki nedidelių gabalėlių, norint pagreitinti aušinimą ir išvengti  $\gamma-C_2S$  susidarymo. Sudaužyti bandiniai sudėti į sandarius stiklinius indus ir ataušinti iki kambario temperatūros. Ataušusios granulės sumaltos diskiniu malūnu (malimo trukmė: 50 s, greitis: 600 aps./min) iki savitojo paviršiaus ploto 530 m<sup>2</sup>/kg. Atlikta kiekybinė RSDA analizė mineralinei sudėčiai bandiniuose nustatyti (3.3 lentelė).

**3.3 lentelė.** Išdegtų bandinių mineralinė sudėtis, masės %.

Degimo sąlygos Mineralas	1225 °C 1h	1225 °C 3h	1225 °C 6h	1250 °C 1h	1250 °C 3h	1250 °C 6h	1275 °C 1h	1275 °C 3h	1275 °C 6h
<b><math>\beta</math>-C<sub>2</sub>S</b>	61,4	62,3	63,8	62,4	63,0	65,5	62,7	64,4	66,3
<b><math>\alpha'</math><sub>H</sub>-C<sub>2</sub>S</b>	1,7	1,6	1,8	1,2	0,8	1,8	1,7	1,1	1,0
<b>Jelimitas</b> <b>Ca<sub>4</sub>Al<sub>6</sub>O<sub>12</sub>SO<sub>4</sub></b>	21,6	23,3	23,5	23,3	24,0	24,4	23,8	24,0	25,1
<b>Bredigitas</b> <b>Ca<sub>7</sub>Mg(SiO<sub>4</sub>)<sub>4</sub></b>	4,3	4,7	3,6	4,8	5,0	2,9	6,2	4,8	3,4
<b>Periklazas</b> <b>MgO</b>	1,6	1,4	1,4	1,3	1,3	1,4	1,2	1,2	1,1
<b>Kvarcas SiO<sub>2</sub></b>	1,4	1,0	0,8	0,9	0,9	0,4	0,9	0,6	0,4
<b>Aftitalitas</b> <b>(K,Na)<sub>3</sub>Na(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub></b>	1,2	1,3	1,7	1,1	1,3	1,3	1,3	1,5	1,6
<b>Maghemitas</b> <b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0,9	1,1	1,1	1,1	1,3	1,2	1,1	1,3	0,4
<b>Gehlenitas</b> <b>C<sub>2</sub>AS</b>	4,1	2,0	1,0	2,4	1,0	0,4	-	-	-
<b>Kalciolangbeinitas</b> <b>K<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub></b>	1,9	1,3	1,3	1,5	1,3	0,8	1,1	1,0	0,6

Remiantis rezultatais, vyraujantis komponentas visuose degtuose bandiniuose yra  $\beta$ -C<sub>2</sub>S (daugiau nei 61 %). Papildomai susidarė nedidelis kiekis ir kitos dikalcio silikato atmainos –  $\alpha'$ <sub>H</sub>-C<sub>2</sub>S (0,8-1,8 %). Jelimito visuose bandiniuose identifikuota daugiau nei 21 %. Taip pat identifikuoti maži kiekiai (nuo 0,4 iki 6,2 %) degimo metu susidariusių šių mineralų: periklazo (MgO), kvarco (SiO<sub>2</sub>), maghemito (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), gehlenito (C<sub>2</sub>AS), kalcio langbeinito (K<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>), aftitalito ((K,Na)<sub>3</sub>Na(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>), bredigito (Ca<sub>7</sub>Mg(SiO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>). Didžiausias  $\beta$ -C<sub>2</sub>S ir jelimito kiekis gautas bandinyje, išdegtame 1275 °C temperatūroje 6 h:– 66,3 %, o jelimito 25,1 %. Tiesa, rezultatai nedaug skiriasi nuo rezultatų, gautų išdegus bandinį toje pačioje temperatūroje 1 h:  $\beta$ -C<sub>2</sub>S kiekis lygus 62,7 %, o jelimito – 23,8 %. Visų bandinių  $\beta$ -C<sub>2</sub>S ir jelimito procentiniai kiekiai grafiškai atvaizduoti 3.14 paveiksle. Kaip matome, keliant temperatūrą bei ilginant degimo trukmę, pagrindinių minerlų kiekiai bandiniuose kinta labai nežymiai.

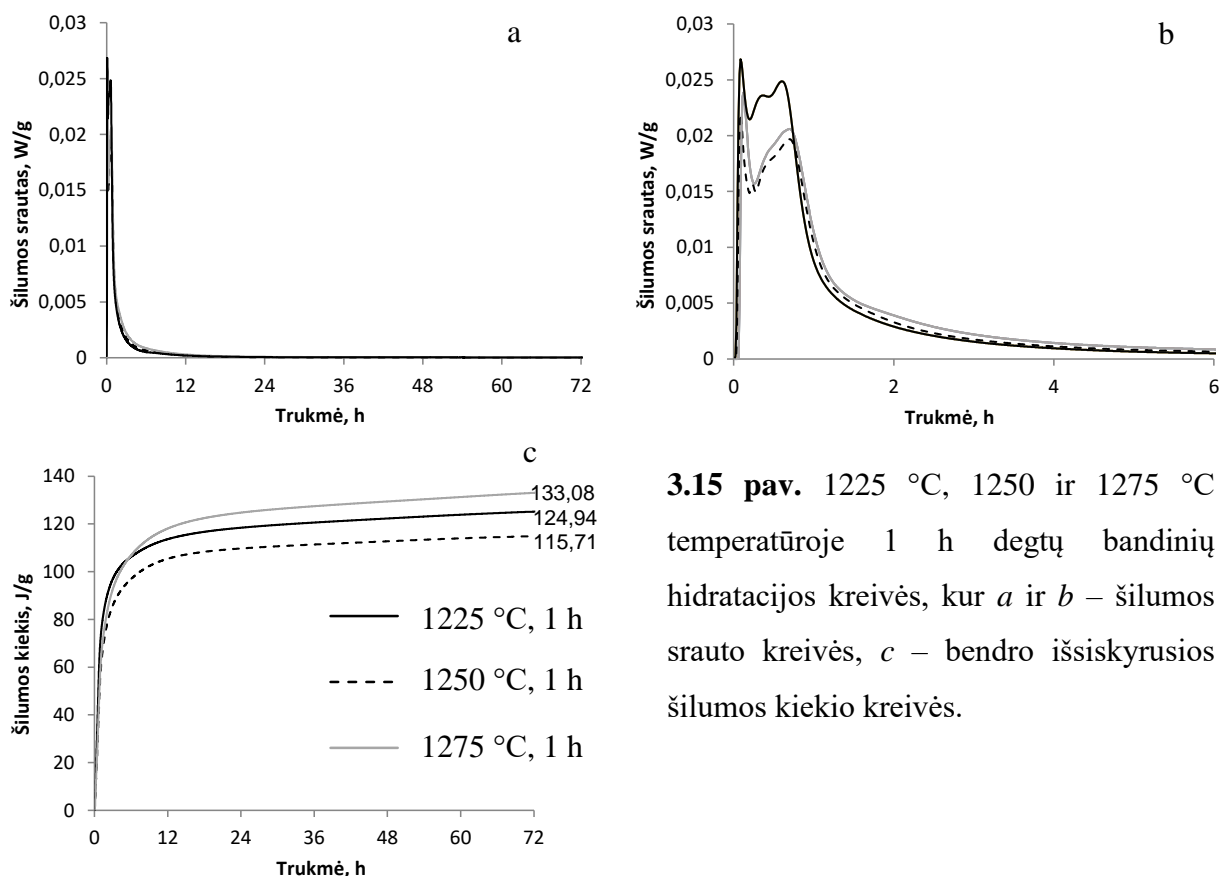


**3.22 pav.** Degtuose bandiniuose esančių  $\beta$ -C<sub>2</sub>S, jelimito ir  $\alpha'$ H-C<sub>2</sub>S kiekiai, masės %.

Kadangi degimo trukmės ilginimas didelės įtakos mineralinei produktų sudėčiai neturi, be to, tai nėra ekonomiška, nuspręsta tolimesniems tyrimams naudoti 3 bandinius, degtus 1225, 1250 ir 1275 °C temperatūroje 1 h.

### 3.4.1. Degimo produktų hidratacija

Mikrokalorimetriniai matavimai buvo atlikti naudojant V/K santykį 0,5 (1,5 g distiliuoto vandens ir 3 g medžiagos). Analizė atlikta matuojant išsiskyrusios šilumos srautą ir bendrą išsiskyrusios šilumos kiekį per 72 h.



Po 5 min hidratacijos aukščiausia išsiskyrusios šilumos srauto vertė pirmosios hidratacijos reakcijos metu gauta bandinyje, išdegtame 1225 °C temperatūroje – 0,0269 W/g (3.15 pav., *a* ir *b* kreivės). Kreivėje taip pat pastebėti kiti du maksimumai: po 19 ir 35 minučių, kurie lygūs 0,0234 ir 0,0248 W/g, atitinkamai. Po 35 min kreivėse daugiau nepastebėta jokių pokyčių.

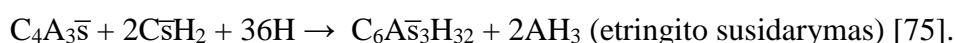
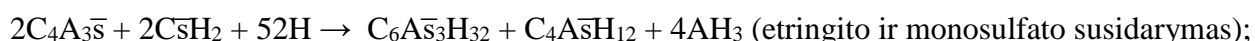
Bandinio, degto 1250 °C temperatūroje 1 h išsiskyrusios šilumos srauto kreivėje taip pat pastebėti trys maksimumai: po 5 min hidratacijos šilumos srauto vertė pasiekė 0,0219 W/g, po 14 min – 0,0156 W/g ir po 42 min – 0,0197 W/g (3.15 pav., *a* ir *b* kreivės). Deja, šio bandinio hidratacijos reakcijų metu pasiektų maksimumų vertės yra mažiausios lyginant su kitais dviem bandiniais. Po 14 min hidratacijos šiame bandinyje daugiau nepastebėta kitų reakcijų.

Bandinio, degto 1275 °C temperatūroje 1 h išsiskyrusios šilumos srauto kreivėje pastebėti tik du maksimumai: po 5 min ir po 40 min hidratacijos, šilumos srauto vertės pasiekė 0,0235 W/g ir 0,0206 W/g, atitinkamai (3.15 pav., *a* ir *b* kreivės). Po 40 min kreivėse daugiau nepastebėta jokių pokyčių.

Nepaisant to, jog aukščiausios išsiskyrusio šilumos srauto kiekio vertės buvo pasiektos bandinyje, degtame 1225 °C temperatūroje 1 h, didžiausias bendras išsiskyrusios šilumos kiekis po 72 h hidratacijos gautas bandinyje, degtame 1275 °C temperatūroje 1 h – 133,08 J/g (3.15 pav., *c* kreivė). Tai gali būti paaiškinta tuo, jog šiame bandinyje yra šiek tiek didesnis β-C<sub>2</sub>S ir jelimito kiekis (63 ir 24 % atitinkamai) (3.14 pav.). Tikėtina, jog dėl šios priežasties šis bandinys yra hidrauliškai aktyviausias, todėl jis buvo pasirinktas tolimesniam tyrimui – gipso priedo kiekio įtakos išsiskyrusios šilumos savybėms nustatymui.

### 3.4.2. Belitinio sulfoaluminatinio cemento su skirtingu gipso priedu hidratacijos tyrimas

Literatūroje yra duomenų, jog BCSA cementų hidratacijai ir jų savybėms didžiausią įtaką turi kalcio sulfato priedo kiekis. Pagrindiniai hidratacijos reakcijų produktai yra kristalinės fazės etringitas (C<sub>6</sub>A<sub>3</sub>S<sub>3</sub>H<sub>32</sub>) ir monosulfatas (C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S<sub>3</sub>H<sub>12</sub>) bei amorfinis aliuminio hidroksidas (AH<sub>3</sub>), kurie susidaro jelimitui reaguojant su vandeniu ir gipsu. Monosulfato ir etringito susidarymo reakcijos:



Siekiant nustatyti optimalų gipso priedo kiekį klinkeriui, buvo parinkti trys skirtingi SO<sub>3</sub>:jelimito moliniai santykiai: 1, 1,5 ir 2 (3,57, 6,64 ir 9,52 masės % gipso, atitinkamai). Priedo skaičiavimai atlikti remiantis kiek % jelimito susidarė bandinyje bei įvertinus SO<sub>3</sub> % kiekį gipse. Šiam tyrimui išdegtas papildomas kiekis klinkerio. Apskaičiuoti ir pasverti reikalingi gipso

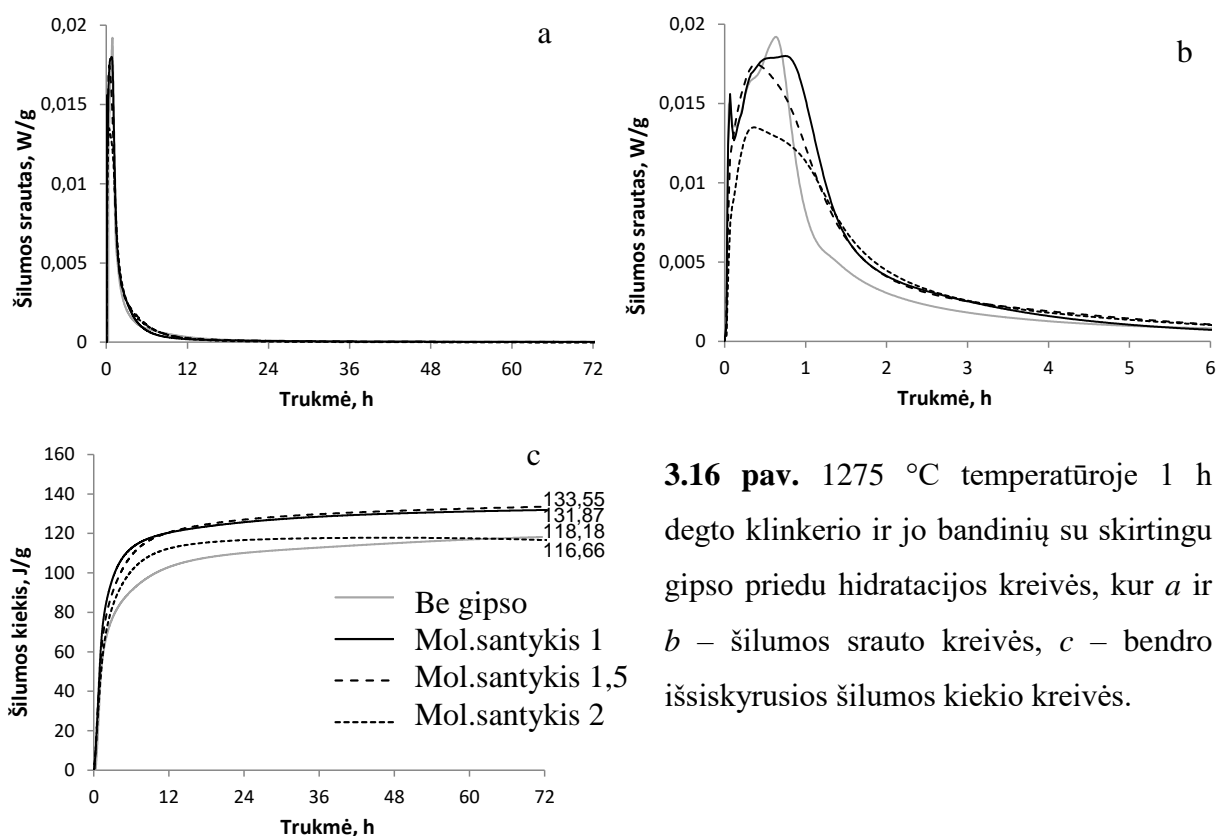
priedo kiekiai buvo sumaišyti su klinkeriu homogenizatoriuje „Turbula“ (trukmė: 5 h) ir klinkeriui bei visiems trims cementams atlikta 72 h trukmės mikrokalorimetrinė analizė ( $V/K = 0,5$ ).

Klinkerio bandinyje be gipso priedo pirmoji hidratacijos reakcija prasideda po 4 min ir išsiskyrusio šilumos srauto maksimumo vertė siekia 0,0151 W/g (3.16 pav., *a* ir *b* kreivės). Antroji reakcija prasideda po 38 min ir išsiskyrusio šilumos srauto maksimumo vertė pasiekia 0,0192 W/g.

Bandinyje, kur molinis  $SO_3$ :jelimito santykis lygus 1 išsiskyrusio šilumos srauto kreivėje taip pat pastebėti du maksimumai: po 4 ir 49 min – 0,0156 ir 0,0179 W/g atitinkamai (3.16 pav., *a* ir *b* kreivės).

Bandiniuose su moliniu  $SO_3$ :jelimito santykiu 1,5 ir 2 pastebėta tik po vieną reakciją po 21 min hidratacijos, kurių išsiskyrusio šilumos srauto vertė pasiekia 0,0174 ir 0,0135 W/g atitinkamai.

Visuose 4 bandiniuose visos hidratacijos reakcijos įvyksta per pirmąją valandą ir tolimesnių reakcijų nebepastebima (3.16 pav., *a* ir *b* kreivės).



Po 72 h hidratacijos didžiausias bendro išsiskyrusios šilumos kiekis pastebėtas bandinyje, kuriame molinis  $SO_3$ :jelimito santykis lygus 1,5–133,55 J/g. Nuo jo nesmarkiai atsilieka ir

bandinys su moliniu SO<sub>3</sub>:jelimito santykiu 1, kurio bendras išsiskyres šilumos kiekis po 72 h yra lygus 131,87 J/g. Mažiausi bendro išsiskyrusios šilumos kiekiai gauti bandiniuose be gipso bei su su moliniu SO<sub>3</sub>:jelimito santykiu 2 (118,18 ir 116,66 J/g, atitinkamai) (3.16 pav., c kreivės).

Remiantis šiais rezultatais, galima daryti išvadą, jog gipso priedas yra būtinas norint gauti hidrauliškai aktyvų cementą. Šiuo atveju geriausias gipso priedo kiekis BCSA cementui gaminti yra 6,64 masės %, t. y. kuomet molinis SO<sub>3</sub>:jelimito santykis lygus 1,5.

### 3.4.3. Belitinės sulfoaluminatinės rišamosios medžiagos mechaninis stipris

Rišamosios medžiagos stipriui lenkiant ir gniuždant išmatuoti buvo pagamintos prizmės. Pradžioje paruoštas cemento skiedinys trims 40×40×160 mm prizmėms pagaminti, kurio sudėtis pateikta 3.4 lentelėje ir išmaišytas automatine maišykle „Mixmatic high performance E092“. Skiedinio sudėtis parinkta ir maišymas atliktas pagal DIN EN 196 T1 standartą.

#### 3.4 lentelė. Cemento skiedinio sudėtis

Medžiaga	Cementas	Standartinis smėlis	Distiliuotas vanduo
Masė, g	450	1350	225

Cementu naudotas 1275 °C temperatūroje 1 h degto klinkerio su 6,64 masės % gipso priedo mišinys. Standartiniu smėliu naudotas įvairios granulometrinės sudėties smėlio mišinys, atitinkantis EN 196-1 standartą. Iš viso paruošti trys skiediniai devynioms prizmėms pagaminti.

Skiedinys supiltas į nerūdijančio plieno formas ir išlaikytas termostate 20 °C temperatūroje oro aplinkoje 24 h. Po to formos išardytos, prizmės pasvertos ir hidraulinio presu išmatuotas stipris lenkiant ir gniuždant po 1 paros. Rezultatai pateikti 3.5 lentelėje.

#### 3.5 lentelė. Bandinių stipris po 1 paros lenkiant ir gniuždant

Bandinio nr.	1	2	3	4	5	6	Vidurkis
Stipris lenkiant, MPa	3,50	3,20	3,70	-	-	-	<b>3,47</b>
Stipris gniuždant, MPa	16,10	15,40	15,70	16,10	15,50	15,90	<b>15,78</b>

Likusios 6 prizmės toliau kietėti sudėtos į vandenį 20 °C temperatūros termostate ir po 7 bei 28 parų išimtos, nusaustos, pasvertos ir išmatuotas jų stipris lenkiant ir gniuždant. Rezultatai pateikti 3.6 ir 3.7 lentelėse.

**3.6 lentelė.** Bandinių stipris po 7 parų lenkiant ir gniuždant

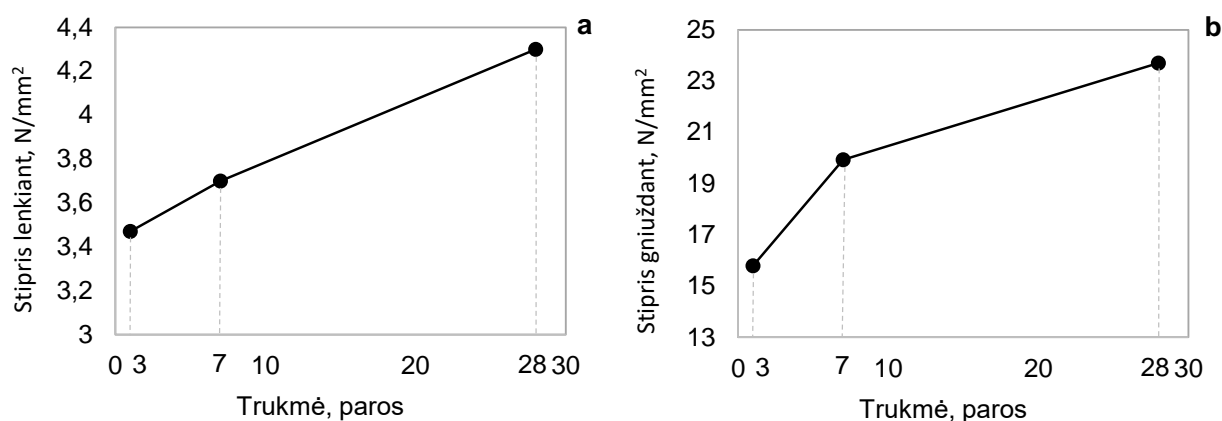
Bandinio nr.	1	2	3	4	5	6	Vidurkis
Stipris lenkiant, MPa	3,90	3,50	3,70	-	-	-	<b>3,70</b>
Stipris gniuždant, MPa	19,30	20,20	20,20	20,10	19,30	20,40	<b>19,92</b>

**3.7 lentelė.** Bandinių stipris po 28 parų lenkiant ir gniuždant

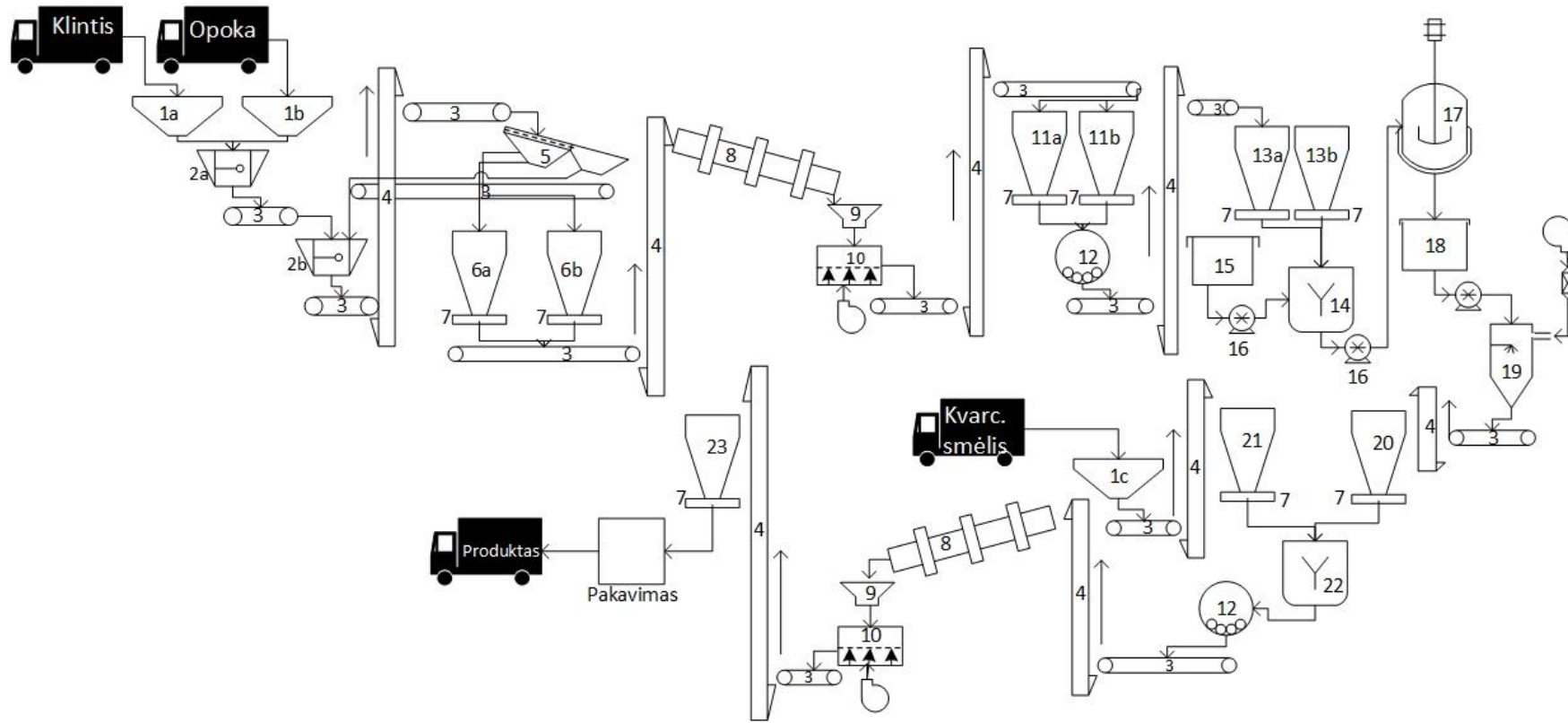
Bandinio nr.	1	2	3	4	5	6	Vidurkis
Stipris lenkiant, MPa	4,20	4,40	4,30	-	-	-	<b>4,30</b>
Stipris gniuždant, MPa	23,60	23,80	23,70	24,30	22,90	23,90	<b>23,70</b>

Stiprio lenkiant ir gniuždant vidutinės vertės po 1, 7 ir 28 parų grafiškai pavaizduotos 3.17 *a* ir *b* paveiksluose. Pastebėta, jog stipris lenkiant tolygiai didėja ir po 28 parų pasiekia 4,70 MPa. Stipris gniuždant staigiai didėja per pirmąsias 7 paras ir nuo 15,78 MPa pakyla iki 19,92 MPa. Po 7 parų stipris gniuždant didėja lėčiau ir po 28 parų pasiekia 23,70 MPa. Pagal standartą įprastinio portlandcemenčio stipris gniuždant po 3 parų turi būti ne mažesnis nei 16 MPa, po 7 parų – 22 MPa, po 28 parų – 33 MPa. Deja, tačiau mūsų pagaminto belitinio sulfoaluminatinio cemento stipris gniuždant po 7 ir 28 parų yra mažesnis nei nustatytas įprastiniam portlandcemenčiui.

Galima daryti prielaidą, jog taip yra dėl to, kad visos hidratacijos metu vykstančios reakcijos įvyksta labai greitai, t. y. per pirmąją valandą, todėl mechaninis stipris įgaunamas lėčiau, nei rekomenduotina.



**3.17 pav.** Stipris po 1, 7 ir 28 parų: a kreivė – stipris lenkiant; b kreivė – stipris gniuždant



**4.1 pav.** Belinio cemento gamybos iš opokos ir klinties principinė technologinė schema. *1a, 1b, 1c* – žaliavų priėmimo bunkeriai; *2a, 2b* – pirminio ir antrinio trupinimo žiauniniai trupintuvai; *3* – juostiniai transporteriai; *4* – kaušiniai elevatoriai; *5* – vibracinis sijotuvai; *6a* – klinties sandėliavimo silosas; *6b* – opokos sandėliavimo silosas; *7* – lėkštiniai dozatoriai; *8* – sukamosios krosnys; *9* – nukreipimo bunkeriai; *10* – ardyniniai aušintuvai; *11a* – degtos klinties silosas; *11b* – degtos opokos silosas; *12* – rutuliniai malūnai; *13a* – degtos maltos klinties sandėliavimo silosas; *13b* – degtos maltos opokos sandėliavimo silosas; *14* – suspensijos maišytuvas; *15* – vandens talpykla; *16* – siurbiai; *17* – autoklavas su maišikliu; *18* – suspensijos saugojimo baseinas; *19* – purkštuvinė džiovykla; *20* – hidroterminės sintezės produkto sandėliavimo silosas; *21* – kvarcinio smėlio sandėliavimo silosas; *22* – maišytuvas; *23* – degto (galutinio) produkto sandėliavimo silosas.



Projektuojama pramoninė belitinio cemento iš Stoniškių-Žemaitkiemio telkinio karbonatinės opokos, Karpėnų telkinio klinties ir UAB „Anykščių kvarco“ kvarcinio smėlio technologinė linija. Parametrai projektavimui parinkti pagal darbe nustatytas optimalias žaliavų paruošimo, hidroterminės sintezės ir jos produkto degimo sąlygas.

Belitinio cemento iš  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH gamyba susideda iš šių etapų: pradinių žaliavų paruošimo ir sandėliavimo, klinties degimo ir opokos dekarbonizavimo sukamosiose krosnyse, žaliavų suspensijos paruošimo ir homogenizavimo, hidroterminės sintezės, produkto džiovavimo, homogenizavimo ir malimo su kvarciniu smėliu bei degimo sukamojoje krosnyje. Rekomenduojama šios rišamosios medžiagos gamybos principinė technologinė schema pateikta 4.1 paveiksle.

Opoka ir klintis ruošiami toje pačioje žaliavų paruošimo linijoje. Dėl to, kad pradinio mišinio molinis santykis C/S =2, tai jame CaO turi būti 65,12 %, o SiO<sub>2</sub> – 34,88 %. Apskaičiavus gauname, kad tai yra 50,82 masės % opokos ir 49,18 masės % klinties. Remdamiesi šiais duomenimis numatome, kad paruošimo linijoje opoka bus apdorojama 4 dienas per savaitę, o klintis – likusias tris (arba: pusę) laiko). Šios žaliavos, atvežtos iš karjero savivarčiais, patenka į priėmimo bunkerius (1a, 1b), iš jų – į pirminio trupinimo žiauninius trupintuvus (2a), kur sutrupinamos iki <40 mm gabalų. Sutrupinti gabalai patenka į antrinio trupinimo žiauninius trupintuvus (2b), kur sutrupinami iki <10 mm gabalėlių. Sutrupintos žaliavos patenka ant vibracinio sijotuvo (5). Pro jį nepraeję gabalėliai gražinami į antrinio trupinimo žiauninį trupintuvą (2b), o praėjusieji grūdėliai transporteriais (3) ir kaušiniai elevatoriais (4) pernešami į sandėliavimo silosus (6a, 6b). Iš jų žaliavos sudozuojamos lėkštiniais dozatoriais (7) ir juostiniais transporteriais ir elevatoriais tiekiamos į sukamąją krosnį (8). Sukamojoje krosnyje opoka degama 775 °C 1 h, o klintis – 900 °C 1 h. Termiškai apdorotos žaliavos per nukreipimo bunkerius (9) tiekiamos ant ardyninio aušintuvo (10), o iš jo transporteriais ir elevatoriais – į degtų žaliavų sandėliavimo silosus (11a, 11b). Iš degtų žaliavų silosų žaliavos patenka į rutulinį malūną (12). Sumaltos degtos medžiagos transportuojamos į sandėliavimo silosus (13a, 13b).

Iš paruoštų žaliavų silosų medžiagos sudozuojamos į maišytuvą (14), į kurią iš vandens talpyklos (15) per siurbli (16) tiekiamas vanduo, kurio įleidžiama tiek, kad vandens ir kietų medžiagų santykis būtų 10. Iš maišytuvo (14) suspensija siurbliu (16) tiekiami į autoklavą su maišikliu (17). Hidroterminė sintezė vykdoma 200 °C temperatūroje 16 h, maišymo intensyvumas – 50 aps./min. Po sintezės suspensija siurbliu tiekiami į saugojimo baseiną (18), iš kurio paduodama į purkštuvinę džiovyklą (19). Sausas produktas transportuojamas į sandėliavimo silosą (20).

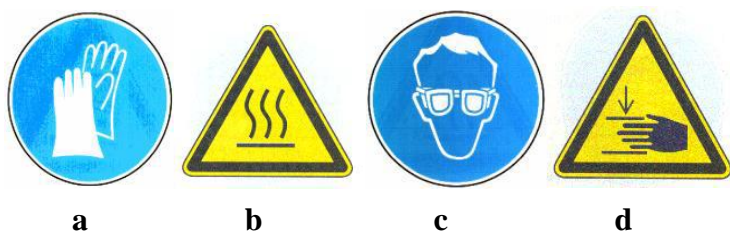
Kvarcinis smėlis iš karjero atvežamas savivarčiu ir supilamas į priėmimo bunkerį (1a). Kadangi smėlis yra 2 kartus sodrintas, jis ~~tiesiai iš bunkerio~~ transportuojamas į sandėliavimo silosą (21).

Hidroterminės sintezės produktas ir kvarcinis smėlis iš jų sandėliavimo silosų (20, 21) tiekiami į maišytuvą (22) (medžiagų santykis 1:1) ir homogenizuotas mišinys patenka į rutulinį malūną (12). Sumaltas mišinys transportuojamas į sukamąją krosnį (8), kurioje degamas 450 °C temperatūroje 0,5 h. Termiškai apdorotas produktas per nukreipimo bunkerį (9) tiekiamas į ardymą aušintuvą (10), o iš jo transporteriais ir elevatoriais – į produkto sandėliavimo silosą (23). Iš siloso medžiaga paduodama į pakavimo skyrių.

## 5. Darbuotojų sauga ir sveikata

Šiame skyriuje išanalizuojami darbo aplinkoje esantys ar galintys pasireikšti kenksmingi ir pavojingi profesinės rizikos veiksniai bei parenkamos apsaugos priemonės.

Medžiagų malimui naudotas vibracinis diskinis malūnas. Darbo su malūnu metu privaloma dėvėti pirštines norint išvengti nudegimų (5.1 pav., a), nes po malimo malūnas gali būti įkaitęs (5.1 pav., b). Taip pat reikia užsidėti apsauginius akinius (5.1 pav., c), norint apsaugoti akis nuo dulkių sauso malimo metu bei aptaškymų šlapio malimo metu. Jeigu darbo metu triukšmo lygis yra didesnis nei 85 dB, būtina dėvėti apsaugines ausines. Jeigu dulkėtumas malimo patalpoje yra didesnis nei 10 mg/m<sup>3</sup>, būtina naudoti respiratorių, norint išvengti dulkių patekimo į kvėpavimo takus, burną. Fiksuojant malūno indą korpuse bei uždarant/atidarant dangtį saugoti rankas, norint išvengti prispaudimo (5.1 pav., d). Būtina atsižvelgti į malūno indo su diskais svorį – moterims leistinas kelti svoris yra 10 kg, vyrams – 30 kg [76].



**5.1 pav.** Darbo su malūnu saugos ženklavimas: a – dėvėti pirštines; b – karštas paviršius; c – dėvėti apsauginius akinius, d – saugoti rankas nuo prispaudimų.

Hidroterminė sintezė vykdyta autoklavuose. Dirbant su autoklavu, išskiriami pagrindiniai trys rizikos veiksniai: nudegimo, sprogo ir sunkaus svorio kėlimo. Išimant iš autoklavo hidrotermiškai apdorotą medžiagą yra galimybė nusideginti, jei autoklavo indas, medžiaga ir kitos konstrukcinės detalės nėra pakankamai atvėsusios [77]. Kadangi darbe naudota temperatūra siekė 200 °C, o rizikos veiksnio leidžiamas dydis yra 40 °C, rekomenduojama naudoti apsaugos

priemonės. Norint išvengti nudegimų, būtina dėvėti karščiui atsparias pirštines. Niekada neatidarinti autoklavo slėginio indo jei slėgis didesnis nei 0 bar, o temperatūra – 121 °C, priešingu atveju galimas nudegimas vandens garais [78]. Sprogimas gali įvykti netinkamai uždarius slėginį indą, dėl nesandarumo bei netinkamų (pasenusių) sandariklių. Sužalojimai sprogo metu gali būti labai rimti ar net mirtini, todėl prieš naudojantis autoklavu pirmą kartą būtina perskaityti saugumo instrukciją, visuomet patikrinti ar sandarikliai yra kokybiški ir parinkti tinkamas sąlygas hidroterminiui apdorojimui pagal gamintojo rekomendacijas [77,78]. Autoklavo ardamos dalys gali būti sunkios, todėl įdedant/išimant autoklavo indą bei montuojant/išmontuojant kitas dalis visuomet paprašyti pagalbos, jei rizikos veiksnio dydis yra didesnis už leidžiamą (moterims – 10 kg, vyrams – 30 kg) [76]. Išimant medžiagą iš autoklavo, visada būtina dėvėti apsauginius akinius, laboratorinį chalata (jei būtina – karščiui atsparią prijuostę ir rankogalius) ir karščiui atsparias pirštines [77].

Medžiagų degimui naudota laboratorinė krosnis. Prieš pradėdant darbą, būtina įsitikinti, jog krosnis yra puikios būklės, jokių būdu nesinaudoti krosnimi jei pastebėtas koks nors brokas. Jei darbo metu sutrinka krosnies darbas, nedelsiant ją sustabdyti. Degant šiame darbe naudotas medžiagas skiriasi CO, CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> dujos, H<sub>2</sub>O garai, todėl būtina užtikrinti sandarų šių dujų pašalinimą iš krosnies, kad nepatektų į patalpą ir išvengti apsinuodijimo ar net mirties. Jokių būdu nedegti sprogių medžiagų ir naudoti tik tas medžiagas, kurių savybės gerai žinomos. Jeigu degimo metu krosnyje atsitinka kažkas neįprasto (pvz., didelis dūmų kiekis, neįprastas kvapas, nedelsiant išjungti krosnį ir neatidaryti kol ji neatvės, priešingu atveju gali įvykti sprogoimas. Krosnies korpusas, durys, rankena degimo metu gali labai įkaisti (5.2 pav.). Kadangi darbo metu medžiagos išimamos iš krosnies 450 – 1275 °C temperatūroje, yra didelė nudegimų rizika. Norint to išvengti, būtina naudoti karščiui atsparią aprangą ir apsauginius akinius ir stengtis, kad medžiaga būtų išimta kaip įmanoma greičiau. Jokių būdu nepalikti jokių degių medžiagų šalia/ant krosnies (0,5 m nuo krosnies šonų ir 1 m nuo viršaus), priešingu atveju gali kilti gaisras [79].




**5.2 pav.** Pavojaus piktograma „Atsargiai! Karštas paviršius. Nudegimo rizika“.

Darbe naudotos reagentinės medžiagos (druskos rūgštis, acetonas, benzoinė rūgštis) ir pramoninės žaliavos (klintis, opoka, kvarcinis smėlis, lakieji pelenai, anhidritas, gipsas). Iš šių naudotų medžiagų tik reagentinės medžiagos – druskos rūgštis, acetonas ir benzoinė rūgštis klasifikuojamos kaip pavojingos ir jų saugos duomenys pateikti 5.1 lentelėje.

5.1 lentelė. Darbe naudotų pavojingų medžiagų saugos duomenys

Medžiaga	Rizikos frazė (-s)	Saugos frazė (-s)	Pavojaus ženklas (-ai)	Pirmosios pagalbos priemonės	Priešgaisrinės priemonės
Druskos rūgštis	Gali ėsdinti metalus. Smarkiai nudegina odą ir pažeidžia akis. Gali dirginti kvėpavimo takus.	Mūvėti apsaugines pirštines/dėvėti apsauginius drabužius/naudoti akių apsaugos priemonės/veido apsaugos priemonės. Patekus ant odos (arba plaukų): nusivilkite visus užterštus drabužius. Nuplaukite odą vandeniu/po dušu. Įkvėpus: išnešti nukentėjusį į gryną orą: jam būtina ramybė ir padėtis, leidžianti laisvai kvėpuoti. Patekus į akis: kelias minutes atsargiai plauti vandeniu. Išimti kontaktinius lęšius, jeigu jie yra ir jeigu lengvai galima tai padaryti. Toliau plauti akis. Skambinti į Apsinuodijimų kontrolės ir informacijos biurą/kreiptis į gydytoją.	 	<p>Įkvėpus: įleiskite gryno oro. Jei kvėpuoja netolygiai ar kvėpavimas sustoja, nedelsiant kvieskite greitąją pagalbą ir suteikti pirmąją pagalbą.</p> <p>Patekus ant odos: nedelsiant gerai nuplauti dideliu kiekiu vandens. Reikia nedelsiant kreiptis į gydytoją, nes negydomų nudegimų vietose atsiranda sunkiai gyjančios žaizdos.</p> <p>Patekus į akis: po sąlyčio su akimis atmerktas akis nedelsiant 10-15 minučių skalauti tekančiu vandeniu bei kreiptis į gydytoją. Saugokite nesužesitą akį.</p> <p>Prarijus: nedelsdami išskalaukite burną ir išgerkite daug vandens. Nurijus kyla stemplės ir skrandžio perforacijos pavojus (stiprus ėsdinantis poveikis). Nedelsiant kreiptis į gydytoją.</p>	<p>Tinkamos gesinimo priemonės: vandens purškimas, putos, sausi gesinimo milteliai, anglies dioksidas (CO<sub>2</sub>).</p> <p>Netinkamos gesinimo priemonės: vandens srovė.</p> <p>Specialūs medžiagos ar mišinio keliami pavojai: nedegioji.</p> <p>Pavojingi degimo produktai: degant gali susidaryti toksiški anglies monoksido dūmai.</p> <p>Patarimai gaisrininkams: gaisrą gesinti laikantis įprastinio atsargumo pakankamu atstumu. Naudoti autonominius kvėpavimo aparatus. Dėvėkite chemikalams atsparų apsauginį kombinezoną [80].</p>

<p>Acetonas</p>	<p>Labai degus skystis ir garai. Sukelia smarkų akių dirginimą. Gali sukelti mieguistumą arba galvos svaigimą.</p>	<p>Laikyti atokiau nuo šilumos šaltinių/žiežirbų/atviros liepsnos/karštų paviršių. Nerūkyti. Patekus į akis: kelias minutes atsargiai plauti vandeniu. Išimti kontaktinius lęšius, jeigu jie yra ir jeigu lengvai galima tai padaryti. Toliau plauti akis. Laikyti gerai vėdinamoje vietoje. Talpyklą laikyti sandariai uždarytą. Pakartotinis poveikis gali sukelti odos džiūvimą arba skilinėjimą.</p>		<p>Bendrosios pastabos: nuvilkti užterštus drabužius. Įkvėpus: įleiskite gryno oro. Abejotiniais atvejais arba neišnykstant simptomams kreipkitės medicininės pagalbos/į gydytoją. Patekus ant odos: odą nuplauti vandeniu/čiurkšle. Patekus į akis: mažiausiai 10 minučių gausiai skalaukite švariu vandeniu, laikydami vokus atmerktus. Jei peršti akis, kreipkitės į gydytoją. Prarijus: išskalauti burną. Pasijutus blogai skambinti į kreiptis į gydytoją.</p>	<p>Tinkamos gesinimo priemonės: gesinimo priemonės pritaikykite prie gaisro aplinkos. Vandens purškimas, putos, sausi gesinimo milteliai, anglies dioksidas (CO<sub>2</sub>) Netinkamos gesinimo priemonės: vandens srovė. Specialūs medžiagos ar mišinio keliami pavojai: degioji. Garai sunkesni už orą. Garai gali su oru sudaryti sprogstamą mišinį. Pavojingi degimo produktai: gaisro metu gali susidaryti: anglies monoksidas (CO), anglies dioksidas (CO<sub>2</sub>) Patarimai gaisrininkams: gaisrą gesinti laikantis įprastinio atsargumo pakankamu atstumu. Naudoti autonominius kvėpavimo aparatus. Specialios apsaugos priemonės gaisrininkams: apsauginė apranga nuo skystųjų ir dujinių chemikalų, įskaitant skystuosius aerozolius ir kietąsias daleles. Autonominiai kvėpavimo aparatai (SCBA). Autonominiai kvėpavimo aparatai (EN 133) [81].</p>
-----------------	--	--	---	---	--

Benzoinė rūgštis	Sukelia odos dirginimą. Sukelia smarkų akių dirginimą. Gali pažeisti organus.	Perskaityti informacinę etiketę prieš naudojimą. Mūvėti apsaugines pirštines/dėvėti apsauginius drabužius/naudoti akių apsaugos priemones/veido apsaugos priemones. Neįkvėpti garų/dūmų. Negerti, nevalgyti, nerūkyti. Patekus į akis: kelias minutes atsargiai plauti vandeniu. Išimti kontaktinius lęšius, jeigu jie yra ir jeigu lengvai galima tai padaryti. Toliau plauti akis. Patekus ant odos (arba plaukų): nusivilkite visus užterštus drabužius. Nuplaukite odą su vandeniu ir muilu. Atsiradus odos sudirginimui skambinti į Apsinuodijimų kontrolės ir informacijos biurą/kreiptis į gydytoją.		<p>Įkvėpus: įleiskite gryno oro. Jei kvėpuoja netolygiai ar kvėpavimas sustoja, nedelsiant kvieskite greitąją pagalbą ir suteikti pirmąją pagalbą.</p> <p>Patekus ant odos: nuplauti su muilu ir vandeniu. Plauti 15-20 minučių. Jei odos sudirgimas nepraeina, kreiptis į gydytoją.</p> <p>Patekus į akis: saugokite nesužesitą akį. Po sąlyčio pažeistą akį plauti mažiausiai 30 minučių pakeliant abu vokus. Nedelsiant kreiptis į gydytoją.</p>	<p>Tinkamos gesinimo priemonės: putos, sausi gesinimo milteliai, anglies dioksidas (CO<sub>2</sub>)</p> <p>Netinkamos gesinimo priemonės: vandens srovė.</p> <p>Specialūs medžiagos ar mišinio keliami pavojai: gaisro metu gali susidaryti: anglies monoksidas (CO), anglies dioksidas (CO<sub>2</sub>) ir kiti nuodingi garai. Garai gali su ore esančiomis dulkėmis sudaryti sprogstamą mišinį.</p> <p>Patarimai gaisrininkams: autonominiai kvėpavimo aparatai [82].</p>
------------------	---	---	---	---	--

## Išvados

1. Karpėnų telkinio klintį rekomenduojama degti 1h 900 °C temperatūroje, o Stoniškių–Žemaitkiemio telkinio opoką – taip pat 1 h, bet 775 °C temperatūroje, nes šiose sąlygose susidaro daugiausiai aktyvaus CaO, atitinkamai: 82,5 % ir 19,74 %.
2. Optimalios  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH gavimo iš degtos klinties–opokos mišinio sąlygos yra šios: molinis santykis C/S =2,0; suspensijos V/K =10; maišymo intensyvumas – ... aps./min; hidroterminės sintezės temperatūra – 200 °C, trukmė – 12 h. Produkte vyrauja  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH su nežymiu portlandito, kvarco ir kalcito priemaišų kiekiu.
3.  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH terminės aktyvacijos temperatūra nulemia hidrauliškai aktyvių junginių susidarymo seką. Šio junginio dehidratacijos, t.y. 450 °C temperatūroje susidaro reakcingiausia atmaina – x-C<sub>2</sub>S, o ją didinant – kiti rišančiųjų savybių turintys, nors ir mažiau reakcingi junginiai –  $\beta$ -C<sub>2</sub>S (600 °C) ir  $\alpha$ 'L-C<sub>2</sub>S (800 °C). Kartu susidaro ir nedidelis kiekis hidrauliškai neaktyvaus  $\gamma$ -C<sub>2</sub>S. Nustatyta, kad pastarojo junginio susidarymo galima išvengti degant  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH mišinį su kvarciniu smėliu.
4. Iš juodosios anglies lakiųjų pelenų, klinties ir anhidrito stecheometrinio mišinio, degant 1225–1275 °C temperatūros intervale, galima pagaminti belitinį sulfoaliuminatinį klinkerį, kurio mineralinėje sudėtyje vyrauja aktyvūs komponentai – 61,4–66,3 %  $\beta$ -C<sub>2</sub>S ir 21,6–25,1 % jelimito. Gaminant cementą, šį klinkerį reikia sumaišyti su 6,64 % gipso.
5. Įrodyta, kad  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH mišinys su kvarciniu smėliu (1:1), jį termiškai aktyvavus 450–500 °C temperatūroje, tinka vandenyje greitai kietėjančiai rišamajai medžiagai gaminti: pagrindinės hidratacijos reakcijos metu išsiskiria 0,0017–0,0018 W/g dydžio šilumos srautas, o bendras išsiskyrusios šilumos kiekis po 72 h yra 61,30–67,52 J/g. Išdegus 600 °C temperatūroje, gaunamas normalaus kietėjimo belitinis cementas. Nustatyta, kad didžiausio hidraulinio aktyvumo belitinis sulfoaliuminatinis klinkeris gaunamas pradinį mišinį išdegus 1275 °C temperatūroje – bendras išsiskyrusios šilumos kiekis po 72 h hidratacijos yra 118,18 J/g. Šį klinkerį sumaišius su 6,64 % gipso, gauto cemento išsiskyrusios šilumos kiekis po 72 h hidratacijos dar labiau padidėja – iki 133,55 J/g.

## Literatūros sąrašas

1. Lietuvos geologijos tarnyba (prie aplinkos ministerijos): Naudingosios iškasenos. Prieiga internete: <[http://www.lgt.lt/index.php?option=com\\_content&view=article&id=&Itemid=1261&lang=lt](http://www.lgt.lt/index.php?option=com_content&view=article&id=&Itemid=1261&lang=lt)>
2. Kemėšis, V., Linčius, A., Paškevičius, J. Enciklopedinis geologijos terminų žodynas. Vilnius: Vilniaus universiteto leidykla, 2009, p. 650.
3. Gasiūnienė, V. E. Lietuvos kietosios naudingosios iškasenos = Lithuanian Solid Mineral Resources; Lietuvos geologijos tarnyba, Vilnius, 1998, p. 5–14, 19–20, 30–3.
4. Vektaris, B. Kalkinių skiedinių ir aktytųjų betonų rišamosios medžiagos: Monografija. Kaunas: Technologija, 2007, p. 8–14.
6. Kadūnas, V., Grigelis, A., Lietuvos geologija: Monografija, Vilnius, 1994, p. 253–259, 262–269, 277–279, 325–327.
7. Vektaris, B., Kalkinių skiedinių ir aktytųjų betonų rišamosios medžiagos: Monografija, Kaunas: Technologija, 2007, 8–14 psl.
8. Mockevičius, J., Satkūnas, J., Gasiūnienė, V. E., ir kt. Lietuvos Geologijos tarnyba – veikla ir uždaviniai. Vilnius: 2001, p. 50–51.
9. Kavoliutė, F. Lietuvos gamtinis pamatas. I dalis: gelmės ir paviršius. Vilnius: Vilniaus universitetas, 2012, p. 67–72. Prieiga internete: <http://www1151.vu.lt/wp-content/uploads/2012/04/priemon.pdf>
10. AB „Anykščių kvarcas“ internetinis puslapis. Prieiga internete: <http://www.akvarcas.lt/>
11. Thomas, M. Optimizing the Use of Fly Ash in Concrete, University of New Brunswick, Portland Cement Association, 2007, p. 7–14.
12. Dienemann, W., Schmitt, D., Bullerjahn, F., Haha, M.B. Belit-Calciumsulfoaluminate-Ternesite (BCT) – a new low-carbon clinker technology. Cement international, 2013, vol. 11, p. 102–106.
13. Cement Technology Roadmap 2009: Carbon Emissions Reductions up to 2050, International Energy Agency (IEA) & World Business Council for Sustainable Development (WBCSD), 2009.
14. Stemmermann, P., Schweike, U., Garbev, K., Beuchle, G.. Celitement – a sustainable prospect for the cement industry. Cement International, 2010, Vol. 8, p. 53-56.
15. Van Oss, H.G. Cement production survey. In: Mineral commodity summaries. U.S. Department of Interior. 2015. Prieiga internete: <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/mcs/2015/mcs2015.pdf> . Accessed 19 Oct 2015.



16. Mazouzi, W., Kacimi, L., Cyr., M, Clastres, P. Properties of low temperature belite cements made from aluminosilicate wastes by hydrothermal method. *Cement and Concrete Composites*, 2014, Vol. 53, p. 170–177.
17. Popescu, C. D., Mutean, M., Sharp, J. H. Industrial trial production of low energy belite cement. *Cement and Concrete Composites*, 2003, vol. 25, p. 689–693.
18. Wang, Q., et al. Relation between reactivity and electronic structure for  $\alpha_L$ -,  $\beta$ - and  $\gamma$ -dicalcium silicate: A first-principles study. *Cement and Concrete Research*, 2014, vol. 57, p. 28–32.
19. Iacobescu, R. I., Pontikes, Y., Koumpouri, D., Angelopoulos, G. N. Synthesis, characterization and properties of calcium ferroaluminate belite cements produced with electric arc furnace steel slag as raw material. *Cement and Concrete Composites*, 2013, vol. 44, p. 1–8.
20. Cuesta A., Lossila E. R., Aranda M. A. G., Sanz J., De La Torre A. G. Reactive belite stabilization mechanisms by boron-bearing dopants. *Cement and Concrete Research*, 2012, vol. 42, p. 598–606.
21. Li, X., Xu, W., Wang, S., Tang, M., Shen, X. Effect of  $\text{SO}_3$  and MgO on Portland cement clinker: Formation of clinker phases and alite polymorphism. *Construction and Building Materials*, 2014, vol. 57, p. 182–192.
22. Ludwig, H.M., Zhang, W. Research review of cement clinker chemistry *Cement and Concrete Research*, 2015, vol. 78, p. 24–37.
23. Klein, A. Calciumaluminosulfate and expansive cements containing same, US Patent No. 3, 1963, p. 4.
24. Wang, Y., Su, M. The third cement series in China, *World Cem.*, 1994, vol. 25, p. 6–10.
25. Zhou, Q., Milestone, N.B., Hayes, M. An alternative to Portland cement for waste encapsulation—the calcium sulfoaluminate cement system, *J. Hazard. Mater.* Vol. 136, 2006, p. 120–129.
26. Gartner, E.M. Industrially interesting approaches to “low-CO<sub>2</sub>” cements, *Cem. Concr. Res.* Vol. 34, 2004, p. 1489–1498.
27. Li, G.S., Walenta, G., Gartner, E.M. Formation and hydration of low-CO<sub>2</sub> cements based on belite, calcium sulfoaluminate and calcium aluminoferrite. *Proceedings of the 12th ICCR, Montreal, Canada, 2007, TH3-15.3.*
28. Glasser, F.P., Zhang, L. High-performance cement matrices based on calcium sulfoaluminate-belite compositions, *Cem. Concr. Res.* Vol. 31, 2001, p. 1881–1886.

29. Beretka, J., Marroccoli, M., Sherman, N., Valenti, G.L. The influence of  $C_4A_3S$  content and WS ratio on the performance of calcium sulfoaluminate-based cements, *Cem. Concr. Res.* Vol. 26, 1996, p. 1673–1681.
30. Sahu, S., Majling, J. Preparation of sulphoaluminate belite cement from fly ash, *Cem. Concr. Res.* Vol. 24, 1994, p.1065–1072.
31. Odler, I. *Special Inorganic Cements*, Taylor and Francis Publisher, 2000, p. 69–74.
32. Pera, J., Ambroise, J. New applications of calcium sulfoaluminate cement, *Cem. Concr. Res.* Vol. 34, 2004, p. 671–676.
33. Li, J., Ma, H., Zhao, H. Preparation of sulphoaluminate-alite composite mineralogical phase cement clinker from high alumina fly ash, *Key Eng. Mater.* 2007, p. 421–424.
34. Álvarez-Pinazo, G., Cuesta, A., García-Maté, M., Santacruz, I., Losilla, E.R., De le Torre, A.G., León-Reina, L. Rietveld quantitative phase analysis of yeelimite-containing cements, *Cem. Concr. Res.*, vol. 42, 2012, p. 960 – 971.
35. Lutze, D., Vom Berg, W. *Handbook on fly ash in concrete - Principles of production and use*, Verlag Bau + Technik, Düsseldorf, Germany, 2010.
36. Heisig, A., Stangl, T.M., Hilbig, H, Urbonas, L., Heinz, D. Effect of alkali content of raw meal on composition and hydration of belite-calcium sulfoaluminate cement. *Issue ZKG International* 6/2016.
37. Hydrothermal processes. *Chemical encyclopedia, Sovetskaja ehnciklopedija*. Maskva, 1998, p. 567.
38. Laudise, R.A. Hydrothermal Synthesis of Crystals. *Chemical And Engineering News*, Vol. 65, 1987, p. 30.
39. Richardson, I. G. The calcium silicate hydrates. *Cement and Concrete Research*, 2008, vol. 38, p. 137 – 158.
40. Soyer-Uzun, S., Benmore, C. ir kt. Compositional Evolution of Calcium Silicate Hydrate (C–S–H) Structures by Total X-Ray Scattering. *Journal of the American Ceramic Society*. Vol. 95 (2), p. 798 - 798.
41. Dambrauskas, T., Baltakys, K. Kalcio hidroksido ir silicio dioksido suspensijoje 175 °C temperatūroje susidarantys junginiai. *Cheminė Technologija*, 2013, Nr. 2 (64).
42. Bezerra, U. T., Martinelli, A. E. ir kt. The strength retrogression of special class Portland oilwell. *Cement Cerâmica*, 2006, vol. 57, p. 342.
43. Xiulan, H., Yanagisawa, K., Onda, A., Kajiyoshi, K. Stability and Phase Relations of Dicalcium Silicate Hydrates under Hydrothermal Conditions. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, vol. 114, p. 174-179.

44. Heller, L. The Structure of dicalcium silicate  $\alpha$ -hydrate. *Acta Cryst.*, 1952, Vol. 5., p. 724–728.
45. Garbev, K., Gasharova, B., Beuchle, G., Kreis, S., Stemmermann, P. First observation of  $\alpha$ -Ca<sub>2</sub>[SiO<sub>3</sub>(OH)](OH)–Ca<sub>6</sub>[Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>][SiO<sub>4</sub>](OH)<sub>2</sub> phase transformation upon thermal treatment in air. *Journal of American Ceramic Society*, 2008, Vol. 91, p. 263–271.
46. Yanagisawa, K., Hux., Onda A., Kajiyoshi K. Hydration of  $\beta$ -dicalcium silicate at high temperatures under hydrothermal conditions. *Cement and Concrete Research*, 2006, vol. 36, p. 810–816.
47. Hux., Yanagisawa, K., Onda, A., Kajiyoshi K. (2006). Stability and phase relations of dicalcium silicate hydrates under hydrothermal conditions. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 2006, vol. 114(2), p. 174–179.
48. Luke, K. Phase studies of pozzolanic stabilized calcium silicates hydrates at 180 °C. *Cement and Concrete Research*, 2004, vol. 34, p. 1725–1732.
49. Colston, S. L., ir kt. An in situ synchrotron energy-dispersive diffraction study of the hydration of oilwell cement systems under high temperature/autoclave conditions up to 130 °C. *Cement and Concrete Research*, 2005, vol. 35, p. 2223–2232.
50. Bresson, B., Meducin, F., Zanni, H. Hydration of tricalcium silicate (C<sub>3</sub>S) at high temperature and high pressure. *Journal of Material Science*, 2002, vol. 37, p. 5355–5365.
51. Meducin, F., Zanni, H., Noik, C., Hamel, G., Bresson, B. Hydration of tricalcium silicate (C<sub>3</sub>S) under high pressure at ambient and high temperatures (200 °C). *Cement and Concrete Research*, 2008, vol. 38, p. 320–324
52. Ishid, H., Yamazaki, S. ir kt.  $\alpha$ -Dicalcium Silicate Hydrate: Preparation, Decomposed Phase, and Its Hydration. *Journal of the American Ceramic Society*, 1993, vol. 76 (7), p. 1707–1712.
53. Barbier, J., Hyde, B. (1985). The Structures of the Polymorphs of Dicalcium Silicate, Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>. *Acta Cryst.*, 1985, vol. 41 (B), p. 383–390.
54. Yano, T., Urabe, K. ir kt. Structure of  $\alpha$  – Dicalcium Silicate Hydrate. *Acta Cryst.*, 1993, vol. 49 (C), p. 1555–1559.
55. Marsh, R. A Revised Structure for  $\alpha$  – Dicalcium Silicate Hydrate. *Acta Cryst.*, 1994, vol. 50 (C), p. 996–997.
56. Dent Glasser, L. S., Funk, H., Hilmer, W., Taylor, H. F. W. The Identity of Some Dicalcium Silicate Hydrates, *J. Appl. Chem.*, 1961, vol. 11, p. 186–190.
57. Garmute, A., Chromy, S. Dehydration of Calcium Hydrosilicates, *Silikaty*, 1973, vol. 4, p. 17–24.

58. Heller, L. The Thermal Decomposition of the Hydrated Calcium Silicates, Proc. In. Symp., Chem. Cem, 1952, vol., p. 237.
59. Butt, J. M., Raschkowitsch, L. M. Ir kt. The Formation of Calcium Hydrosilicates and Its Characterization, Silikartech, 1961, vol. 12 [6], p. 81-87.
60. Jernejcic, J., Vene, N., Zajc, A. Thermal Decomposition of  $\alpha$ -Dicalcium Silicate Hydrate, Thermochim. Acta, 1977, vol. 20, p. 237–247.
61. Gross, S. The Mineralogy of the Hatrurim Formation, Israel, Geol. Surv. Israel Bull., 1977, vol. 70, p. 53.
62. Ishida, H., Yamazaki, S., Sasaki, K., Okada, Y., Mitsuda, T.  $\alpha$ -Dicalcium Silicate Hydrate: Preparation Decomposed Phase and its Hydration, J. Am. Ceram. Soc., 1993, vol. 76 [7], p. 1701.
63. Miyazaki, M., Yamazaki, S., Sasaki, K., Ishida, H., Toraya, H. Crystallographic Data of a New Phase of a Dicalcium Silicate, J. Am. Ceram. Soc., 1998, vol. 81 [5] p. 139.
64. Toraya, H., Yamazaki, S. Simulated Annealing Structure Changes from  $\alpha$ -Dicalcium Silicate Hydrate to  $\alpha_1$ -Dicalcium Silicate via the New Phase, Acta Crystallogr., 2002, vol. 58, p. 613.
65. Garbev, K., Gasharova, B., Beuchle, G., Kreis, S., Stemmermann, P. First observation of  $\alpha$ -Ca<sub>2</sub>[SiO<sub>3</sub>(OH)](OH)–Ca<sub>6</sub>[Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>][SiO<sub>4</sub>](OH)<sub>2</sub> phase transformation upon thermal treatment in air. Journal of American Ceramic Society, 2008, Vol. 91, p. 263–271.
66. Karlsruhe Institute of Technology, Press release: Celitement® Is Granted Special Environmental Technology Award, 2011, p. 1-3
67. Siauciunas, R., Gendvilas, R., Mikaliunaite, J., Urbonas, L. Heat flow and strength properties of perspective hydraulic binder material, Therm Anal Calorim, 2015, vol 121, p. 57–65.
68. Gendvilas, R., Siauciunas, R., Baltakys, K. Quantitative thermal analysis of  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH as a precursor for low-energy cements. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry An International Forum for Thermal Studies. ISSN 1388-6150.
69. Valek, J., Halem, E. ir kt. Determination of optimal burning temperature ranges for production of natural hydraulic limes. Construction and Building Materials, 2014, vol. 66, p. 771–780.
70. Mandeikytė, N. M., Nizevičienė, D., Vaickelionis, G. Bendrosios cheminės technologijos laboratoriniai darbai ir uždaviniai. Technologija, Kaunas, 2006, p. 37–40.
71. Martusevičius, M., Kaminskas, R. Rišamųjų medžiagų, gaminių ir mišinių laboratoriniai darbai, Technologija, 2000, Kaunas, p. 32.

72. Vaickelionis, G., Nizevičienė, D. Silikatų chemijos laboratoriniai darbai. Technologija, Kaunas, 2011, p. 28–29.
73. Richet, P., Mysen, B. O. and Ingrin, J. High-temperature X-ray diffraction and Raman spectroscopy of diopside and pseudowollastonite. *Physics and Chemistry of Minerals*, 1998, vol. 25, p. 401–414.
74. Link, T., Bellmann, F., Ludwig, H.M., Haha, M. B. Reactivity and phase composition of  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  binders made by annealing of alpha-dicalcium silicate hydrate, *Cement and Concrete Research*, 2015, vol. 67, p. 131–137.
75. Winnefeld, F., Barlag Empa, S. Calorimetric and thermogravimetric study on the influence of calcium sulfate on the hydration of ye'elimite. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2012m vol. 101(3), p. 949-957.
76. Fritsch GmbH Manufacturers of Laboratory Instruments. Operating instructions Laboratory Disc Mill „Pulverisette 9“. Ausgabe 05/2004, Index 005.
77. Boston University Environmental Health and Safety: Autoclave safety guidelines.
78. Biological safety services: Environmental Health & Safety Fact Sheet: Autoclave Safety.
79. Nabertherm GmbH. Operating Instructions Laboratory Furnaces Model L(T).
80. Saugos duomenų lapas Druskos rūgštis ROTIPURAN®  $\geq 32\%$ , p.a., ISO. Pagal Reglamentą (EB) Nr. 1907/2006 (REACH), pakeista 2015/830/ES.
81. Saugos duomenų lapas acetonas ROTISOLV®  $\geq 99,9\%$ , GC Ultra Grade. Pagal Reglamentą (EB) Nr. 1907/2006 (REACH), pakeista 2015/830/ES.
82. Safety data sheet Benzoic Acid. According to 29CFR1910/1200 and GHS Rev. 3, 2014.