



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

1,13 nm tobermorito su įsiterpusiais Al^{3+} jonais sintezė ir savybės

Baigiamasis magistro projektas

Liveta Steponaitytė

Projekto autorė

Prof. dr. Raimundas Šiaučiūnas

Vadovas

Kaunas, 2025



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

1,13 nm tobermorito su įsiterpusiais Al^{3+} jonais sintezė ir savybės

Baigiamasis magistro projektas

Chemijos inžinerija (6211EX020)

Liveta Steponaitytė

Projekto autorė

Prof. dr. Raimundas Šiaučiūnas

Vadovas

Doc. dr. Edita Prichockienė

Recenzentė

Kaunas, 2025



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Liveta Steponaitytė

1,13 nm tobermorito su įsiterpusiais Al^{3+} jonais sintezė ir savybės

Akademinio sąžiningumo deklaracija

Patvirtinu, kad:

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

Liveta Steponaitytė

Patvirtinta elektroniniu būdu



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Tvirtinu:
Cheminės technologijos fakulteto dekanė
prof. dr. Vaida Kitrytė-Syrpa

Suderinta:
Silikatų technologijos katedra
prof. dr. Raimundas Šiaučiūnas

Dekano potvarkis Nr. V25-02-22
(2025 gegužės 20 d.)

2025 m. vasario mėn. 3 d.

Baigiamojo magistro projekto užduotis

Projekto tema 1,13 nm tobermorito su įsiterpusiais Al^{3+} jonais sintezė ir savybės

Darbo tikslas ir
uždaviniai

Darbo tikslas: nustatyti Al_2O_3 priedo įtaką 1,13 nm tobermorito hidroterminės sintezės procesui, jo kristališkumui, tarpinių junginių susidarymo eigai, ištirti šio junginio savybes bei morfologiją mišiniuose su $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ir mikrosilika.
Darbo uždaviniai:

1. $\text{CaO-SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O-H}_2\text{O}$ suspensijoje ištirti Al^{3+} jonų įtaką 1,13 nm tobermorito susidarymo kinetikai ir tarpinių junginių egzistavimo trukmei;
2. nustatyti optimalius hidroterminės sintezės parametrus ir ištirti gautų tikslinių produktų savybes;
3. išnagrinėti 1,13 nm tobermorito susidarymo procesą, kai SiO_2 komponentu yra naudojama mikrosilika;
4. suprojektuoti principinę 1,13 nm tobermorito gamybos technologinę schemą;
5. išanalizuoti saugumo reikalavimus dirbant su tyrimo metu naudojamomis medžiagomis bei įrenginiais.

Reikalavimai
sąlygos

Turi būti visos privalomos baigiamojo projekto sudėtinės dalys kaip nurodyta dekanų 2024 m. kovo 6 d. potvarkiu Nr. V25-02-10 patvirtintuose „Pirmosios pakopos studijų programos Cheminė technologija ir inžinerija ir antrosios pakopos studijų programos Chemijos inžinerija baigiamųjų projektų rengimo ir gynimo metodiniuose reikalavimuose“.

Vadovas

prof. dr. Raimundas Šiaučiūnas

2025-02-03

(vadovo pareigos, vardas, pavardė, parašas)

(data)

Užduotį gavau: Liveta Steponaitytė
(studento vardas, pavardė)

2025-02-03
(parašas, data)

Steponaitytė, Liveta. 1,13 nm tobermorito su įsiterpusiais Al^{3+} jonais sintezė ir savybės. Magistro baigiamasis projektas / vadovas prof. dr. Raimundas Šiaučiūnas; Kauno technologijos universitetas, Cheminės technologijos fakultetas.

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

Reikšminiai žodžiai: tobermoritas, hidroterminė sintezė, aliuminio priedai.

Kaunas, 2025. 57 p.

Santrauka

Vieni efektyviausių karščiui atsparių izoliacinių gaminių, kurių darbinė temperatūra yra 1050 °C, tipų yra gaminami iš kalcio hidrosilikatų. Šie gaminiai susideda iš sintetinio ksonotlito ir 1,13 nm tobermorito. Pastarojo junginio sintezei galima naudoti įvairias atliekas ir šalutinius kitų pramonės šakų produktus, tačiau tokiose žaliavose dažnai būna įvairių priemaišų, ypač aliuminio turinčių junginių, kurie daro didelę įtaką 1,13 nm tobermorito susidarymo kinetikai ir jo savybėms. Įvairiais analizės metodais nustatyta, kad hidroterminės sintezės pradžioje Al^{3+} jonai skatina 1,13 nm tobermorito susidarymą, tačiau vėliau pradeda slopinti C-S-H(I) persikristalizavimą, o grynas, didelio kristališkumo 1,13 nm tobermoritas lengviau susidaro mišiniuose be aliuminio priedo. Aliuminio jonai taip pat turi įtakos 1,13 nm tobermorito morfologijai. Vykdam hidroterminę sintezę per 24 valandas susidaro ilgi, ploni pluoštai (adatėlės), vėliau jie sustorėja ir formuojasi stačiakampiai kristalai. Pridėjus aliuminio oksido, 24 valandų sintezės produkte vyrauja aglomeratai, kurių paviršius iš dalies padengtas kristalinėmis plokštelėmis. Ilgėjant sintezės trukmei, amorfinių agregatų nelieka, o kristalų forma tampa vis labiau kvadratinė.

Steponaityte, Liveta. Synthesis and Properties of 1.13 nm Tobermorite with Intercalated Al^{3+} Ions. Master's Final Degree Project / supervisor prof. dr. Raimundas Šiaučiūnas; Faculty of Chemical Technology, Kaunas University of Technology.

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

Keywords: tobermorite, hydrothermal synthesis, aluminum additives.

Kaunas, 2025. 57 pages.

Summary

Calcium silicate hydrates are used to make some of the best heat-resistant insulating products, which have an operating temperature of 1050 °C. These products are made of 1.13 nm tobermorite and synthetic xonotlite. The first compound can be synthesized from a variety of wastes and by-products from other industries, but these raw materials frequently contain impurities, particularly compounds containing aluminum, which significantly affect the kinetics and properties of the formation of 1.13 nm tobermorite. Several analytical methods have demonstrated that while pure 1.13 nm tobermorite with high crystallinity is more easily formed in mixtures without the addition of aluminum, Al^{3+} ions initially encourage the formation of 1.13 nm tobermorite at the start of the hydrothermal synthesis before beginning to inhibit the recrystallization of C-S-H(I). 1.13 nm tobermorite shape is similarly influenced by aluminum ions. Within 24 hours, hydrothermal synthesis creates long, thin fibers (needles), which then form into rectangular crystals. Agglomerates, which have crystalline platelets partially covering their surface, predominate in the 24-hour synthesis result when alumina is added. The amorphous aggregates vanish and the crystals get more square as the synthesis time increases.

Turinys

Lentelių sąrašas	8
Paveikslų sąrašas	9
Santrumpų ir terminų sąrašas	11
Įvadas.....	12
1. Literatūros apžvalga	13
1.1. Kalcio hidrosilikatai	13
1.2. Tobermoritas.....	15
1.3. Tobermorito gamyboje naudojamos žaliavos.....	16
1.3.1. Žaliavos	16
1.3.2. Žaliavų palyginimas	17
1.4. Tobermorito sintezės procesas	17
1.4.1. Hidroterminė sintezė	17
1.4.2. Žaliavų ir sintezės parametrų įtaka.....	18
1.5. Naudojami priedai	18
1.5.1. Priedų tipai naudojami sintezei	18
1.5.2. Priedų įtaka tobermorito savybėms	18
1.5.3. Al^{3+} priedai	19
1.6. Mikrosilika	20
2. Tiriamoji (eksperimentinė) dalis.....	24
2.1. Medžiagos ir metodai	24
2.1.1. Medžiagos ir žaliavų mišinio paruošimas	24
2.1.2. Instrumentinės analizės metodai.....	24
2.2. Tyrimų rezultatai naudojant reagentinius CaO ir $SiO_2 \cdot nH_2O$	25
2.3. Tyrimų rezultatai naudojant mikrosiliką	42
3. Rekomendacijos (inžinerinė dalis)	46
4. Darbuotojų sauga ir sveikata	48
Išvados	51
Literatūros sąrašas	52

Lentelių sąrašas

1 lentelė. Mikrosilikos cheminė sudėtis	24
2 lentelė. Egzotermio efekto priklausomybė nuo sintezės trukmės ir aliuminio oksido kiekio.....	37
3 lentelė. Suspensijos santykinis tūris ir susintetintų produktų granulometrija	40
4 lentelė. Susintetinto Al-tobermorito oksidinė sudėtis ir molinis santykis	41
5 lentelė. Masės nuostoliai	43
6 lentelė. Žaliavų balansas be aliuminio oksido	47
7 lentelė. Žaliavų balansas su aliuminio oksidu.....	47
8 lentelė. Saugos duomenų lapų pirmosios pagalbos priemonės	48
9 lentelė. Profesinio poveikio ribinės vertės	49
10 lentelė. Darbuotojams nemokamai išduodamų asmeninių apsaugos priemonių sąrašas	50

Paveikslų sąrašas

1 pav. Kalcio hidrosilikatų grupės [1].....	13
2 pav. Kalcio hidrosilikatų struktūra atlikus SEM [6].	14
3 pav. Tobermorito struktūra [16].....	16
4 pav. Aliuminio jonų įsiterpimas į tobermorito struktūrą [11].....	19
5 pav. Mikrosilikos susidarymo schema [53]	20
6 pav. Mikrosilikos struktūra atlikus SEM [53].....	21
7 pav. Mikrosilikos savybės [62]	22
8 pav. Sintezės produktų RSDA (a), DSK (b) ir TGA (c) kreivės po 1 – 24 val.; 2 – 48 val.; 3 – 72 val., kai $\text{CaO/SiO}_2 = 0,83$; $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3) = 0$. T – tobermoritas; C – kalcitas. Sintezės temperatūra 180 °C.....	26
9 pav. Sintezės produktų RSDA (a), DSK (b) ir TGA (c) kreivės po 1 – 24 val.; 2 – 48 val.; 3 – 72 val., kai $\text{CaO/SiO}_2 = 0,83$; $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3) = 0,025$. T – tobermoritas; C – kalcitas, At – Al-tobermoritas. Sintezės temperatūra 180 °C.	28
10 pav. Kristalitų dydžio priklausomybė nuo sintezės trukmės.....	29
11 pav. 1,13 nm tobermorito smailės intensyvumo ir ploto priklausomybė nuo izoterminio išlaikymo trukmės	30
12 pav. Sintezės produktų RSDA (a), DSK (b) ir TGA (c) kreivės. Izoterminis išlaikymas 24 valandos. 1 – $A/(S+A) = 0,01$; 2 – $A/(S+A) = 0,05$; 3 – $A/(S+A) = 0,075$. T – tobermoritas; C – kalcitas, At – Al-tobermoritas. Sintezės temperatūra 180 °C.....	31
13 pav. Skystosios suspensijos dalies pH priklausomybė nuo pridėto aliuminio jonų kiekio.....	32
14 pav. Sintezės produktų RSDA (a) ir DSK kreivės (b). 1 – 72 val. sintezė, kai $\text{CaO/SiO}_2 = 0,83$; 2 – šis produktas + 5 % Al_2O_3 , po 24 val.: T - 1,13 tobermoritas; C - kalcitas, At - Al pakaitintas tobermoritas, X - ksonotlitas.	33
15 pav. Sintezės produktų RSDA (a), DSK (b) ir TGA (c) kreivės po 1 – 2 val.; 2 – 4 val.; 3 – 8 val., kai $\text{CaO/SiO}_2 = 0,83$; $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3) = 0$. T – tobermoritas; C – kalcitas. Sintezės temperatūra 180 °C.....	34
16 pav. Sintezės 180 °C temperatūroje produktų FT-IR analizės kreivės, kai išlaikymo trukmė 4 (1 kreivė) ir 48 (2 kreivė) valandos. a – $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3) = 0$; b – $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3) = 0,025$. 35	
17 pav. Sintezės produktų RSDA (a), DSK (b) ir TGA (c) kreivės po 1 – 2 val.; 2 – 4 val.; 3 – 8 val., kai $\text{CaO/SiO}_2 = 0,83$; $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3) = 0$. T – tobermoritas; C – kalcitas; At – Al-tobermoritas. Sintezės temperatūra 180 °C.	36
18 pav. 1,13 nm tobermorito smailės intensyvumo ir ploto priklausomybė nuo izoterminio išlaikymo trukmės	38
19 pav. Sintezės produktų SEM vaizdai. Mišinių molinis santykis $A/(S+A) = 0$ (a, c, e) ir $A/(S+A) = 0,025$ (b, d, f). Hidroterminių sintezių trukmė 180 °C temperatūroje – 24 val. (a, b); 48 val. (c, d) ir 72 val. (e, f).....	39
20 pav. Granulimetrinė sudėtis po 48 valandų sintezės. a – $A/(S+A)=0$; b – $A/(S+A)=0,025$	41
21 pav. Sintezės su nemalta mikrosilika suspensijas maišant, 180 °C temperatūroje, kai mišinio C/S = 0,83 produktų RSDA kreivės. Žymenys: C – kalcitas, CH – C-H-S(I), P – portlanditas. 1 – 2 val.; 2 – 8 val.; 3 – 16 val.	42
22 pav. Sintezės suspensijas maišant, 180 °C temperatūroje, kai mišinio C/S = 0,83 produktų RSDA kreivės. Žymenys: C – kalcitas, CH – C-S-H(I), P – portlanditas, T – 1,13 nm tobermoritas, X – ksonotlitas. 1 – 2 val.; 2 – 8 val.; 3 – 16 val.	43

- 23 pav.** Sintezės suspensijas maišant, 180 °C temperatūroje per 2 val. susintetintų produktų DSK (2) ir TG (1) kreivės, per 8 val. – DSK (4), TG (3), per 16 val. – DSK (6), TG (5), kai $\text{CaO/SiO}_2 = 0,83$ 44
- 24 pav.** Sintezės produktų, suspensijų nemašant, 180 °C temperatūroje RSDA kreivės. Žymenys: C – kalцитas, P – portlanditas, T – 1,13 nm tobermoritas, X – ksonotlitas, A – $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$. Kreivės: 1 – C/S = 0,7 ir 2 val.; 2 – C/S = 0,7 ir 4 val.; 3 – C/S = 0,7 ir 72 val.; 4 – C/S = 1 ir 2 val.; 5 – C/S = 1 ir 72 val.; 6 – C/S = 1,1 ir 72 val..... 45
- 25 pav.** Technologinė principinė schema. 1 – priėmimo bunkeriai; 2 – malūnas; 3 – degimo krosnis (950 °C); 4 – degimo krosnis (475 °C); 5 – bunkeriai; 6 – masės dozatorius; 7 – tūrinis dozatorius; 8 – maišytuvas; 9 – siurbiai; 10 – autoklavas; 11 – suspensijos rezervuaras; 12 – dekanteris (nusodintuvas); 13 – purkštuvinė džiovykla; 14 – ventiliatorius; 15 – ciklonas. 46

Santrumpų ir terminų sąrašas

Santrumpos:

Al-tobermoritas – tobermoritas su įsiterpusiais aliuminio jonais;

K-H-S – kalcio hidrosilikatai;

C/S – CaO/SiO_2 ;

C/(S+A) – $\text{CaO}/(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3)$;

A/(S+A) – $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3)$;

PPĮ – potencialiai pavojingi įrenginiai;

SDL – saugos duomenų lapas.

Įvadas

Didėjant tvarių ir aukštos kokybės statybinių medžiagų paklausai labai svarbu tirti alternatyvias cementines sistemas, kurios galėtų sumažinti neigiamą poveikį aplinkai ir būtų kuo ilgaamžiškesnės. Daug dėmesio sulaukia kalcio hidrosilikatas – tobermoritas. Tai gamtoje natūraliai egzistuojantis hidratuotas silikatų grupės mineralas. Labiausiai gamtoje paplitusi jo forma yra 1,13 nm tobermoritas. Šis mineralas taip pat gali būti sintetinamas autoklave, tai taip pat vienas iš pagrindinių junginių susidarančių silikatinių plytų, termoizoliacinių plokščių gamybos metu. Tobermoritas naudojamas įvairiose pramonės šakose. Jo įtraukimas į cemento ir betono mišinius pagerina medžiagų ilgaamžiškumą ir mechanines savybes statybų sektoriuje.

Vienas iš pagrindinių atliekamų tyrimų yra tobermorito modifikavimas naudojant cheminius priedus, ypač aliuminio turinčius junginius. Aliuminis gali įsiterpti į tobermorito silikatinis sluoksnius, pakeisdamas jo morfologiją, kristališkumą bei fizikines ir chemines savybes. Aliuminio buvimas ne tik skatina tobermorito susidarymą, bet ir gali padidinti jo terminį stabilumą ir mechaninį stiprumą. Tačiau aliuminio priedų vaidmuo tobermorito sintezėje nėra galutinai ištirtas ir priklauso nuo įvairių veiksnių, tokių kaip aliuminio ir kalcio bei aliuminio ir silicio santykio, reakcijos temperatūros, trukmės ir naudojamo aliuminio šaltinio. Suprasti, kaip šie parametrai veikia tobermorito susidarymą ir struktūrą, yra labai svarbu siekiant optimizuoti jo savybes praktiniam naudojimui.

Siekiant tvaresnės gamybos, tobermorito sintezei galima naudoti mikrosiliką. Tai amorfinė medžiaga, kuri susidaro silicio arba geležies ir silicio lydinio gamybos proceso metu redukuojant kvarcą anglies turinčiomis medžiagomis: anglimi, koksu, medienos drožlėmis ir kt. SiO_2 su CaO sąveikos greičiui įtakos turi žaliavų reakcingumas. Mikrosilika yra labai svarbi ne tik stiprumo didinimo, bet ir betono gamybos tvarumui užtikrinti. Ji mažina anglies dioksido pėdsaką cemento gamyboje, nes iš dalies pakeičia cementą.

Darbo tikslas: nustatyti Al_2O_3 priedo įtaką 1,13 nm tobermorito hidroterminės sintezės procesui, jo kristališkumui, tarpinių junginių susidarymo eigai, ištirti šio junginio savybes bei morfologiją mišiniuose su $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ir mikrosilika.

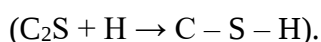
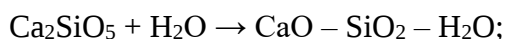
Darbo uždaviniai:

- 1) $\text{CaO-SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O-H}_2\text{O}$ suspensijoje ištirti Al^{3+} jonų įtaką 1,13 nm tobermorito susidarymo kinetikai ir tarpinių junginių egzistavimo trukmei;
- 2) nustatyti optimalius hidroterminės sintezės parametrus ir ištirti gautų tikslinių produktų savybes;
- 3) išnagrinėti 1,13 nm tobermorito susidarymo procesą, kai SiO_2 komponentu yra naudojama mikrosilika;
- 4) suprojektuoti principinę 1,13 nm tobermorito gamybos technologinę schemą;
- 5) išanalizuoti saugumo reikalavimus dirbant su tyrimo metu naudojamomis medžiagomis bei įrenginiais.

1. Literatūros apžvalga

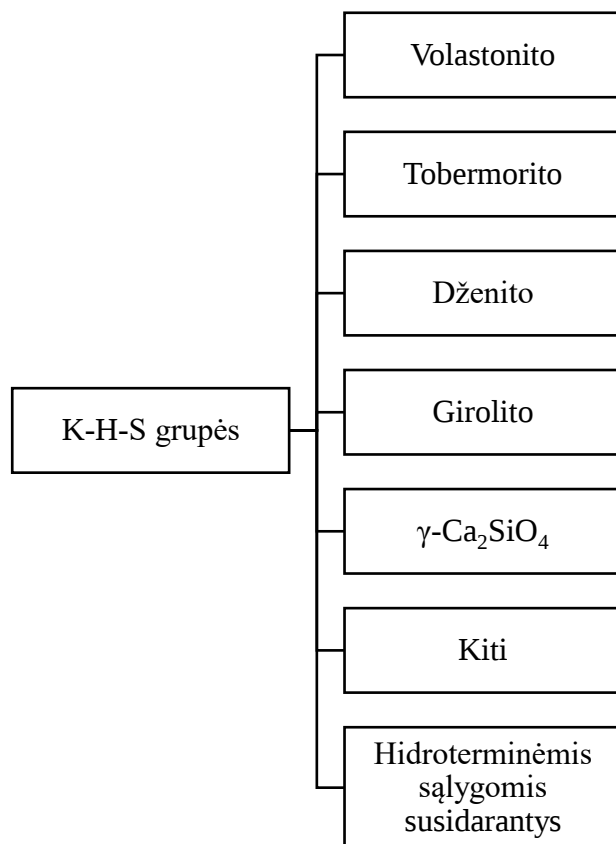
1.1. Kalcio hidrosilikatai

Kalcio hidrosilikatai – tai hidroterminėmis sąlygomis $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ sistemoje susidarantys junginiai. Tai silicio rūgšties druska, kurios bendra formulė išreiškiama komponentų tarpusavio santykiu: $x\text{CaO}\cdot y\text{SiO}_2\cdot z\text{H}_2\text{O}$ [1]. Kalcio hidrosilikatai apima natūralias ir sintetines fazes, kurių struktūra svyruoja nuo pusiau kristalinės iki beveik amorfinės, o stochiometrija yra įvairi. Sintetiniai K-H-S dažniausiai gaunami hidratuojant cemento pastose esančius kalcio silikatus, t. y. trikalcio silikatą (C_3S), dar vadinamu alitu, arba β -dikalčio silikatą (C_2S), kuris vadinamas belitu, ir yra pagrindinė cementinių medžiagų rišamoji fazė, lemianti jų mechanines savybes ir sukibimą [2]. Belito hidratacijos reakcija:



Kalcio hidrosilikatai dažniau apibūdinami kaip gelis, o ne kristalinė medžiaga. Atliekant rentgeno spindulių difrakcinę analizę neįmanoma nustatyti nuoseklios jų struktūros. Kalcio hidrosilikatų sudėtis nėra pastovi, todėl jie dažnai žymimi K-H-S [3].

Yra žinoma daugiau negu keturiasdešimt kalcio hidrosilikatų, kurių didžioji dalis randama gamtoje. Kalcio hidrosilikatai skirstomi į septynias grupes:

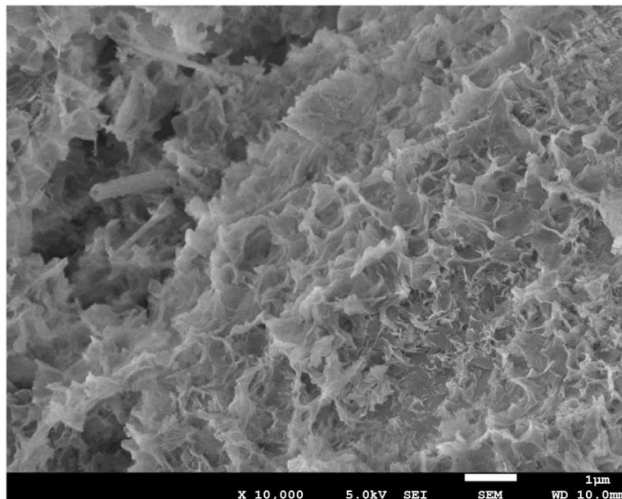


1 pav. Kalcio hidrosilikatų grupės [1].

Kalcio hidrosilikatų susidarymui įtakos daro keletas veiksnių [1], [4]:

- temperatūra – didinant temperatūrą reakcija vyksta greičiau. Taip pat temperatūra turi įtakos koks galutinis produktas susidarys po sintezės;
- reakcijų trukmė – kuo ilgiau vyksta sintezė, tuo daugiau žaliavų sureaguoja. Gaunamas grynesnis produktas;
- mišinio sudėtis (C/S) – nuo mišinio sudėties labai priklauso gaunamas produktas, jo fizikinės ir cheminės savybės. C/S santykis svyruoja nuo 0,5 iki 3,0, nuo jo priklauso kuris, iš septynių kalcio hidrosilikatų grupių, junginys susidarys;
- žaliavų granulometrija – tai vienas iš svarbiausių veiksnių, kadangi, esant per didelėms žaliavų dalelėms, reakcija gali neįvykti;
- žaliavų prigimtis;
- priedai – priedai gali padėti greičiau išsikristalizuoti norimam produktui, tačiau svarbu yra tinkamas kiekis. Priedo įtaka taip pat priklauso nuo sintezės trukmės;
- vandens ir kietųjų medžiagų santykis suspensijoje – kai suspensijoje yra daugiau vandens paprastai vyksta intensyvesnė hidratacija ir lengviau formuojasi K-H-S;
- maišymo intensyvumas – suspensijose, kurios yra maišomos, reakcija įvyksta greičiau, nes reagentai nuolat juda ir sąveikauja tarpusavyje.

Atliekant skenuojančiąją elektroninę mikroskopiją (SEM), galima pamatyti kalcio hidrosilikatų sluoksniuotą struktūrą, kuri pateikta 1 paveiksle [5].



2 pav. Kalcio hidrosilikatų struktūra atlikus SEM [6].

Į K-H-S struktūrą pridėjus kitų jonų, tokių kaip magnis ar aliuminis, pasikeičia jų savybės, junginiai tampa stabilesni. Sumaišius silicį su aliuminiu susidaro kalcio hidroalumosilikatai (K-H-A-S), šie junginiai pasižymi kitokiomis mechaninėmis savybėmis nei grynai kalcio hidrosilikatai [7], [8]. Į kalcio hidrosilikatų struktūrą įsiterpus magnio jonams, ši pasikeičia ir tampa kompaktiškesne, nes vyksta silikatinių grandinių polimerizacija [7]. K-H-S struktūra ir sudėtis turi įtakos jų mechaninėms

savybėms. Siekiant pagerinti K-H-S mechanines savybes, buvo atliekami tyrimai į sudėtį įterpiant polimerus [9].

Taip pat labai svarbu yra K-H-S ilgaamžiškumas bei atsparumas aplinkos veiksniams, tokiems kaip sulfatams ar karbonizacijai. Kalcio hidrosilikatų Ca/Si santykis turi įtakos karbonizacijai, esant didesniai santykiui junginys tampa jautresnis [7]. Taip pat, tie kalcio hidrosilikatai, kurių C/S santykis yra didesnis už vieneta, yra labiau linkę tirpti šarminėje aplinkoje [10].

1.2. Tobermoritas

Tobermoritas – tai gamtoje natūraliai egzistuojantis hidratuotas silikatų grupės mineralas, kurio sudėtis $\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{H}_2\text{O}_{18} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Labiausiai gamtoje paplitusi jo forma yra 1,13 nm tobermoritas [11]. Dėl savitos struktūros tobermoritas pasižymi tokiais savybėmis kaip porėtumas ir mažas šilumos laidumas [12].

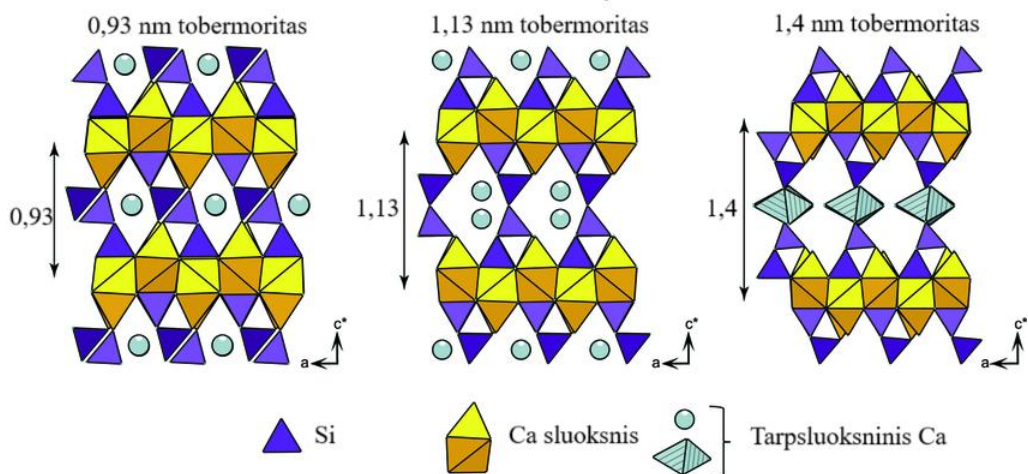
Tobermoritas yra pagrindinis susidarantis junginys gaminant autoklavuose kalcio hidrosilikatinius gaminius. 1,13 tobermoritas gaminiams suteikia stiprumą ir susidaro gaminant įvairias statybines medžiagas:

- silikatinės plytos;
- termoizoliacinės plokštės;
- autoklavinį akytąjį betoną (AAC) ir kt.

Tobermoritas, ypač 1,13 nm atmaina, yra svarbus mineralas, išsiskiriantis savitomis struktūrinėmis savybėmis ir plačiomis panaudojimo galimybėmis. Dėl kalcio jonų ir silikatų grandinių išsidėstymo sluoksniuotame karkase tarp sluoksnių yra maždaug 1,13 nm atstumas, kuris apibūdina 1,13 nm tobermorito kristalinę struktūrą. Skenuojamosios elektroninės mikroskopijos (SEM) analizės metu matoma, kad šis mineralas turi dvi morfologijas: 1-2 μm ilgio adatinius kristalus ir 2-4 μm dydžio plokštelių pavidalo struktūras [13], [14]. Priklausomai nuo vandens kiekio ir kalcio ir silicio (C/S) santykio sintezės metu, ši struktūra gali kisti tarp sluoksnių atstumų atžvilgiu, todėl tobermoritas skirstomas į kelias fazes [15]:

- 0,93 nm – tai mažiausiai hidratuotas tobermoritas, kurio cheminė formulė yra $\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2$;
- 1,13 nm – šios fazės cheminė formulė $\text{Ca}_4\text{Si}_6\text{O}_{15}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$;
- 1,4 nm – šis tobermoritas yra labiausiai hidratuotas, dar vadinamas plombieritu. Cheminė formulė: $\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Paveiksle (žr. 3 pav.) pateikta kaip atrodo skirtingų fazių tobermorito struktūra.



3 pav. Tobermorito struktūra [16].

Dėl ypatingų savybių, tokių kaip mechaninis stiprumas ir šiluminis stabilumas, šis mineralas yra naudingas įvairiose srityse, ypač statybų sektoriuje [17].

1,13 nm tobermorito savybės yra jo kristališkumas ir stabilumas esant įvairioms aplinkos sąlygoms. Dėl savo sluoksniuotos struktūros, kuri leidžia užtikrinti dideles jonų mainų galimybes, šis mineralas yra naudojamas įvairių katijonų (įskaitant sunkiuosius metalus, kaip kadmį) adsorbicijai [18], [19]. Būtent kalcio ir silikato sluoksniuotoji struktūra leidžia jonams lengviau įsiterpti į jo gardelės struktūrą [19].

Tobermoritas naudojamas įvairiose pramonės šakose. Jo įtraukimas į cemento ir betono mišinius pagerina medžiagų ilgaamžiškumą ir mechanines savybes statybų sektoriuje [13]. Šis mineralas gali būti panaudojamas ir nuotekų valymui, ypač kai kalbama apie kenksmingų jonų, tokių kaip stroncis ir cezis, pašalinimą [20]. Taip pat yra tyrinėjamas tobermorito panaudojimas kuriant kompozitines medžiagas, skirtas kovai su kenksmingais mikroorganizmais [21]. Šios tobermorito savybės pabrėžia jo svarbą tiek pramoniniam naudojimui, tiek aplinkosauginiu atžvilgiu.

1.3. Tobermorito gamyboje naudojamos žaliavos

Naudojamų žaliavų pasirinkimas turi didelę įtaką galutinio tobermorito savybėms, pavyzdžiui, jo formai, kristališkumui ir bendroms eksploatacinėms savybėms.

1.3.1. Žaliavos

Tobermorito sintezei reikia silicio dioksido (SiO_2) ir kalcio oksido (CaO) žaliavų. Dažnai naudojamos kalkės, kvarcinis smėlis ir amorfinis silicio dioksidas [13], [22]. Amorfinis silicio dioksidas ir kvarcinis smėlis yra pagrindiniai silicio dioksido šaltiniai, o kalkės – kalcio šaltinis. Hidroterminės sintezės procesas vyksta aukštoje temperatūroje, todėl iš šių pagrindinių medžiagų lengviau susidaro kristalinis tobermoritas [23], [24]. Alternatyvūs ištekliai, pavyzdžiui, pramoninės atliekos ir šalutiniai produktai, sulaukia vis daugiau dėmesio nei įprastiniai šaltiniai, nes jie gali sumažinti neigiamą poveikį aplinkai. Kiaušinių lukštai ir karjero atliekų smulkios dalelės yra veiksmingos alternatyvos, padedančios sumažinti šiltnamio efektą sukeliančių dujų emisiją, nes mažina cemento suvartojimą ir skatina tobermorito susidarymą sintezės metu [17]. Panašiai kaip ir lakieji pelenai (šalutinis anglies degimo produktas) buvo naudojami kaip silicio dioksido šaltinis hidroterminės tobermorito sintezės metu [22], [25]. Taip pat silicio dioksido žaliavos alternatyva yra mikrosilika, tai amorfinė medžiaga,

kuri susidaro silicio arba geležies ir silicio lydinio gamybos proceso metu redukuojant kvarcą anglies turinčiomis medžiagomis [26].

1.3.2. Žaliavų palyginimas

Lyginant tobermorito sintezės žaliavas, reikia atsižvelgti į jų prieinamumą, sąnaudas ir poveikį aplinkai. Tradicinės medžiagos su nusistovėjusiais apdorojimo metodais, pavyzdžiui, kalkės ir kvarcinis smėlis, yra plačiai prieinamos. Tačiau jų naudojimas didina anglies dioksido išmetimą, susijusį su cemento gamyba. Kita vertus, naudojant pramonėje susidarancius šalutinius produktus, tokius kaip lakieji pelenai ir mikrosilika, sumažinamas anglies dioksido išmetimas ir atliekų kiekis [17], [25]. Kai tobermoritas gaminamas iš skirtingų žaliavų, jo savybės gali skirtis. Iš stiklo atliekų pagamintas tobermoritas pasižymi geromis jonų mainų savybėmis ir dideliu kristališkumu, todėl jį galima naudoti aplinkosauginiais tikslais, paminėtais anksčiau [27]. Naudojant perdirbtas aliuminio silikatinės medžiagas, tokias kaip, plyteles ir puodų šukes, pagerėja tobermorito sintezė, o tai rodo, kad atliekas galima veiksmingai perdirbti [21].

1.4. Tobermorito sintezės procesas

Įprastinė hidroterminė tobermorito sintezė paprastai reikalauja daug laiko ir energijos. Be to, šiam metodui gali turėti įtakos indo sienelių sugerama šiluma. Todėl mikrobangų hidroterminės sintezės metodas sulaukė dėmesio dėl greito temperatūros pakėlimo ir didelio efektyvumo. Remiantis S. Trianklo gautais rezultatais galima daryti išvadą, kad mikrobangų hidroterminės sąlygos žymiai sutrumpina reakcijos laiką lyginant su įprastiniais metodais, sintetinant 1,13 nm tobermoritą [28].

Nors, kaip matoma, yra ir kitų tobermorito sintezės būdų, tačiau dažniausiai yra naudojamas hidroterminės sintezės metodas, skatinantis šio mineralo kristalizaciją iš kalkių ir silicio dioksido šaltinių mišinių, kur žaliavų tarpusavio sąveika vyksta sočiųjų garų aplinkoje 170-210 °C temperatūroje [13].

1.4.1. Hidroterminė sintezė

Kalcio hidrosilikatai turi daugiau kaip 30 stabilų fazių, todėl gauti gryną produktą yra sudėtinga. Idealus C/S santykis tobermorito sintezei yra nuo 0,8 iki 1,0, kuris yra būtinas norint pasiekti numatytą kristalinę struktūrą [29]. Tobermoritas yra gaunamas kai gesintos kalkės reaguoja su silicio dioksido žaliavomis aukštoje temperatūroje ir slėgyje. Ca(OH)_2 tirpdamas vandenyje prisotina tirpalą Ca^{2+} ir OH^- jonais. Hidroksido jonai hidratuoja SiO_2 ir susidaro SiOH . Kai tirpalas yra persotintas kalkių atžvilgiu, pirmiausia susidaro dvibaziai kalcio hidrosilikatai, kurie kristalizuojasi į vienbazius – C-S-H(I) bei tobermoritą. Kai vyksta intensyvi SiO_2 grūdelių hidratacijai, K-H-S susidaro greičiau. Susidarantys kalcio hidrosilikatai ant grūdelių paviršiaus auga ir stambėja. Hidratacijos procesas priklauso nuo grūdelių dydžio bei temperatūros, kuriai kylant procesas vyksta greičiau [30].

Hidroterminės sintezės procesas yra naudingas tuo, kad per palyginti trumpą laiką galima susintetinti didelio kristališkumo tobermoritą. Tobermoritą galima pagaminti per tris valandas, o tai labai padidina gamybos efektyvumą [31]. Hidroterminiam procesui paprastai reikia 170 – 210 temperatūros °C ir 1 – 2 MPa slėgio. Susintetinto tobermorito formai ir kristališkumui didelę įtaką daro reakcijos parametrai, įskaitant temperatūrą, slėgį ir reagentų molinį santykį.

1.4.2. Žaliavų ir sintezės parametrų įtaka

Sintezės procesas labai priklauso ir nuo žaliavų grynumo bei dalelių dydžio. Kai dalelės per didelės, reakcija gali neįvykti, todėl yra būtina žaliavas tinkamai apdoroti. Remiantis S. Bernsteino išvadomis, kuris atliko tyrimą su dviem skirtingo dydžio kvarco grūdeliais, galima pamatyti, kad smulkesnė kvarco frakcija pagreitina reakciją, nes padidėja reaktyvumas [32]. Renkantis žaliavas reikia atkreipti dėmesį ar jose nėra tokių priemaišų kaip natrio, kalio ir sulfato jonai, kurie gali pažeisti tobermorito kristalinę struktūrą [33], [34].

Temperatūra, slėgis ir reakcijos laikas yra svarbūs sintezės parametrai, kurie turi įtakos tobermorito formai ir kristališkumui [17]. Aukštesnėje temperatūroje gali susidaryti labiau kristalinės struktūros ir pati reakcija vyksta greičiau. Tačiau aukšta temperatūra taip pat gali sukelti fazinius perėjimus, dėl kurių gali susidaryti kitokie junginiai, pavyzdžiui, ksonotlitas [35]. Kitas svarbus veiksnys yra reakcijos trukmė. Nors trumpesnė sintezės trukmė gali padidinti efektyvumą, jos gali neužtekti visiškam kristalizavimuisi. Norint išgauti didelio kristališkumo tobermoritą, naudojama 24 valandų trukmės sintezė [36].

1.5. Naudojami priedai

Hidroterminiuose procesuose, kuriuose gaminamas tobermoritas, galima rasti įvairių priedų. Šie priedai yra labai svarbūs keičiant tobermorito struktūrą ir savybes, įskaitant jo jonų mainų gebėjimą, mechaninį stiprumą, šiluminį stabilumą ir kristališkumą.

1.5.1. Priedų tipai naudojami sintezei

Trys pagrindinės tobermorito gamyboje naudojamų priedų kategorijos:

- atliekos;
- cheminiai priedai;
- mineraliniai priedai.

Gipsas, kvarcas ir kiti silikatai yra mineralinių priedų pavyzdžiai, o aliuminio junginiai, sacharozė ir kiti organiniai komponentai yra cheminių priedų pavyzdžiai. Dėl jų prieinamumo ir galimybės pagerinti sintezės proceso tvarumą vis dažniau naudojamos tokios atliekinės medžiagos kaip lakieji pelenai [31], [37], [38]. Gipsas yra ypač svarbus, nes jis turi įtakos tobermorito kristalizacijai ir yra sulfato jonų šaltinis. Gipsas skatina didesnių tobermorito kristalų augimą ir kartu stabdo ksonotlito užuomazgų vystymąsi [39], [40]. Taip pat, aliuminio junginių pridėjimas stabilizuoja tobermorito struktūrą, todėl susidaro kitokiomis savybėmis pasižymintis aliuminiu pakeistas tobermoritas [41], [42].

1.5.2. Priedų įtaka tobermorito savybėms

Fizikinėms ir cheminėms tobermorito savybėms didelę įtaką daro priedai. Nustatyta, kad į tobermoritą pridėjus smulkių kvarco dalelių pagerėja jo mikrostruktūra, nes užpildomos makroporos, todėl gaunama tankesnė medžiaga, kuri pasižymi geresnėmis mechaninėmis savybėmis [43], [44]. Vis dėlto, per daug smulkių dalelių gali apriboti vandens įsiterpimą hidroterminės reakcijos metu. Tokiu atveju, sunku susidaryti naujoms K-H-S fazėms [43].

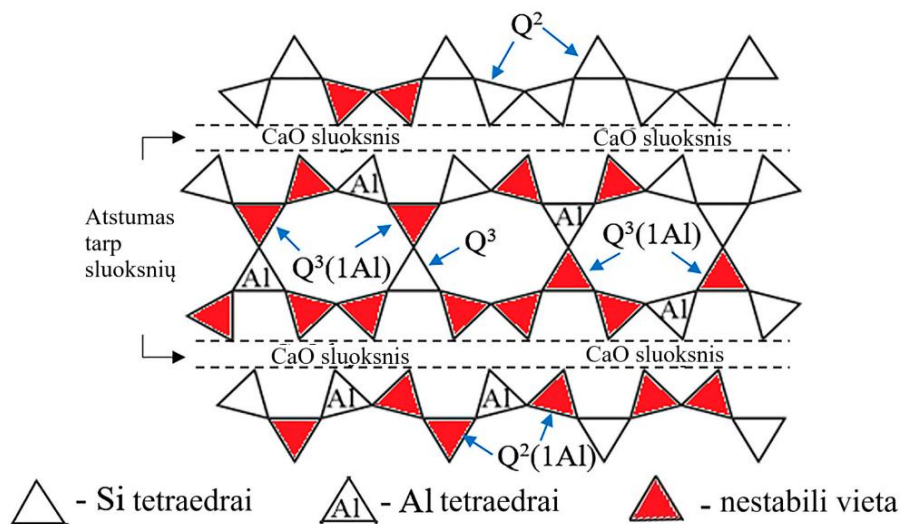
Aluminio priedai, ypač kaolinitas arba metakaolinas, pagerina K-H-S gelio fazės stabilumą sintezės metu ir skatina tobermorito kristalizaciją. Dėl to struktūra tampa labiau kristalinė ir pasižymi didesniu mechaniniu atsparumu [45], [46]. Tačiau per didelis aluminio kiekis gali užkirsti kelią tobermorito susidarymui [45], [47].

Taip pat yra galimybė keisti tobermorito kristalų formą naudojant organinius priedus, pavyzdžiui, sacharozę. Veikdama kaip paviršinio aktyvumo medžiaga ir darydama įtaką tobermorito kristalų augimo greičiui bei orientacijai, sacharozė gali pagerinti terminį stabilumą ir jonų mainų savybes [18], [41]. Tobermorito struktūroje gipso sulfato jonai gali pakeisti hidroksilo jonus, dėl to pagerėja kristališkumas ir morfologinės savybės [39], [40]. Be to, aluminio jonai leidžia susintetinti švarų tobermoritą, nes vykstant reakcijai stabdo ksonotlito vystymąsi [34], [35].

Svarbų vaidmenį kontroliuojant Ca/Si santykį atlieka priedai. Tinkama tobermorito sintezė priklauso nuo idealaus santykio išlaikymo, nes dėl svyravimų gali atsirasti nepageidaujamų fazių [48]. Tokie priedai kaip lakieji pelenai ir šlakas ne tik prisideda prie bendrų galutinio produkto mechaninių savybių, bet ir gali padėti kontroliuoti šį santykį bei būti reaktyvaus silicio dioksido šaltiniu [49], [50].

1.5.3. Al^{3+} priedai

Aluminio jonų įterpimas į tobermorito struktūrą keičia jo kristalografiją, morfologiją ir chemines bei fizikines savybes. Tai ypač svarbu pritaikant tobermoritą įvairiose srityse. Paveiksle (žr. 4 pav.) matoma, kad Q3 ir Q2 vietose, aluminio jonai įsiterpia vietoj silicio jonų, taip yra sumažinamas energijos kiekis, kuris yra reikalingas tobermoritui susiformuoti [41].



4 pav. Aluminio jonų įsiterpimas į tobermorito struktūrą [11]

Remiantis B. Lotenbako atliktu tyrimu, pastebėta, kad visi aluminio jonai buvo rasti tobermorito silikatinėje grandinėje, labiausiai išsišokančiose vietose, sujungtose su dviem poriniais silicio dioksido tetraedrais taip pat su silicio dioksidu gretimose silikatinėje grandinėje. Taip pat buvo pastebėta, kad aluminio jonų buvimas 1,13 nm tobermorite šiek tiek sumažino polimerizacijos laipsnį, lyginant su tobermoritu, kurio struktūroje nėra įsiterpusio Al^{3+} [51].

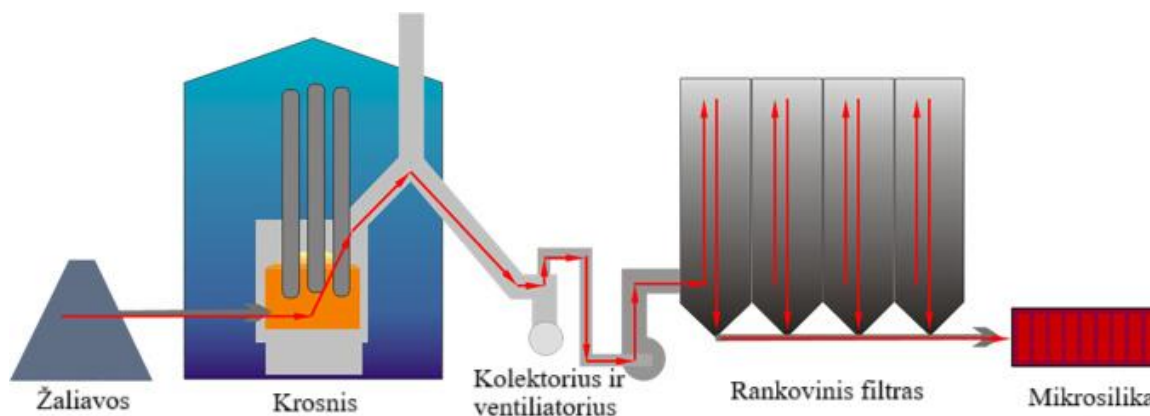
Aluminio priedai palengvina tobermorito sintezę ir stabilumą aukštoje temperatūroje, tai yra esminis dalykas aukštatemperatūriuose procesuose. Taip yra todėl, nes keičiasi tobermorito morfologija, kuri

pereina nuo plokštelinės struktūros į labiau pluoštines formas [52]. Hidroterminės sintezės metu, reikia atkreipti dėmesį į aliuminio junginių ir silicio oksido santykį, nes tam tikros aliuminio jonų koncentracijos mišinyje pagerina tobermorito struktūrines savybes [31], [37].

Aliuminio jonų sąveika su kalcio ir silikatų fazėmis ne tik keičia tobermorito struktūrines savybes ir stabilumą, bet ir nulemia tobermorito kristalizaciją hidroterminėmis sąlygomis. Būtina atkreipti dėmesį į tai, koks yra žaliavų pobūdis, ypač kokia tai aliuminio oksido rūšis ir reaktyvumas, nes tai daro įtaką aliuminio jonų įsiterpimui tobermorito struktūroje. Būtent dėl šios priežasties yra gaunamos medžiagos, pasižyminčios geresnėmis katijonų mainų savybėmis ir didesnėmis sunkiųjų metalų adsorbcijos galimybėmis [48]. Aliuminio įterpimas į tobermorito struktūrą buvo ištirtas Zhao ir kt. atliktuose tyrimuose, kur pastebėta, kad padidėja tobermorito savitasis paviršiaus plotas kai aliuminis įterpiamas kartu su sacharoze. Tai rodo galimą adsorbcinių savybių pagerėjimą. Tokie fizikinių savybių patobulinimai yra labai svarbūs kuriant medžiagas, galinčias veiksmingai surinkti teršalus [41].

1.6. Mikrosilika

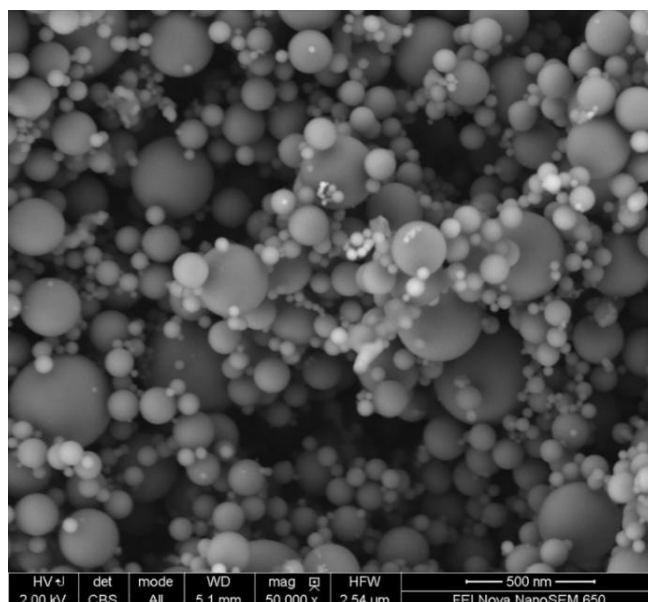
Mikrosilika yra amorfinė medžiaga, kuri susidaro silicio arba geležies ir silicio lydinio gamybos proceso metu redukuojant kvarcą anglies turinčiomis medžiagomis: anglimi, koksu, medienos drožlėmis ir kt. 5 paveiksle pateikta gamybos schema.



5 pav. Mikrosilikos susidarymo schema [53]

Didelio grynumo kvarcas kaitinamas iki 2000 °C elektros krosnyje, į kurią dedama akmens anglių, kokso arba medžio drožlių, kad būtų pašalintas deguonis. Lydinys surenkamas krosnies dugne. Kai kvarcas redukuojamas į lydinį, iš jo išsiskiria silicio oksido garai. Viršutinėje krosnies dalyje šie garai oksiduoja ir kondensuojasi į amorfinio silicio dioksido mikrosferas. Dūmai iš krosnies ištraukiami galingais ventiliatoriais, dažnai per pirminį kolektorių ir cikloną, kuris pašalina stambias nesudegusias medienos ar anglies daleles, o tada pučiami į specialius filtravimo maišus [53].

SiO_2 su CaO sąveikos greičiui įtakos turi žaliavų reakcingumas. Amorfinis silicio dioksidas tirpsta greičiau už kristalinį, todėl pagreitėja kalcio hidrosilikatų susidarymas [54]. Ši medžiaga gali būti naudojama kaip atskira betono sudedamoji dalis arba kaip priedas į portlandcementį. Mikrosilikos apdorojimas yra stambių dalelių pašalinimas. Tokios dalelės gali būti medienos drožlės, kokso gabaliukai ir kitos krosnies įkrovos sudedamosios dalys [53]. Kaip atrodo mikrosilikos struktūra galima matyti pateiktame paveiksle (žr. 6 pav.).



6 pav. Mikrosilikos struktūra atlikus SEM [53]

Mikrosilika yra gaminama kaip itin smulkūs pilkos spalvos milteliai ir pasižymi šiomis savybėmis:

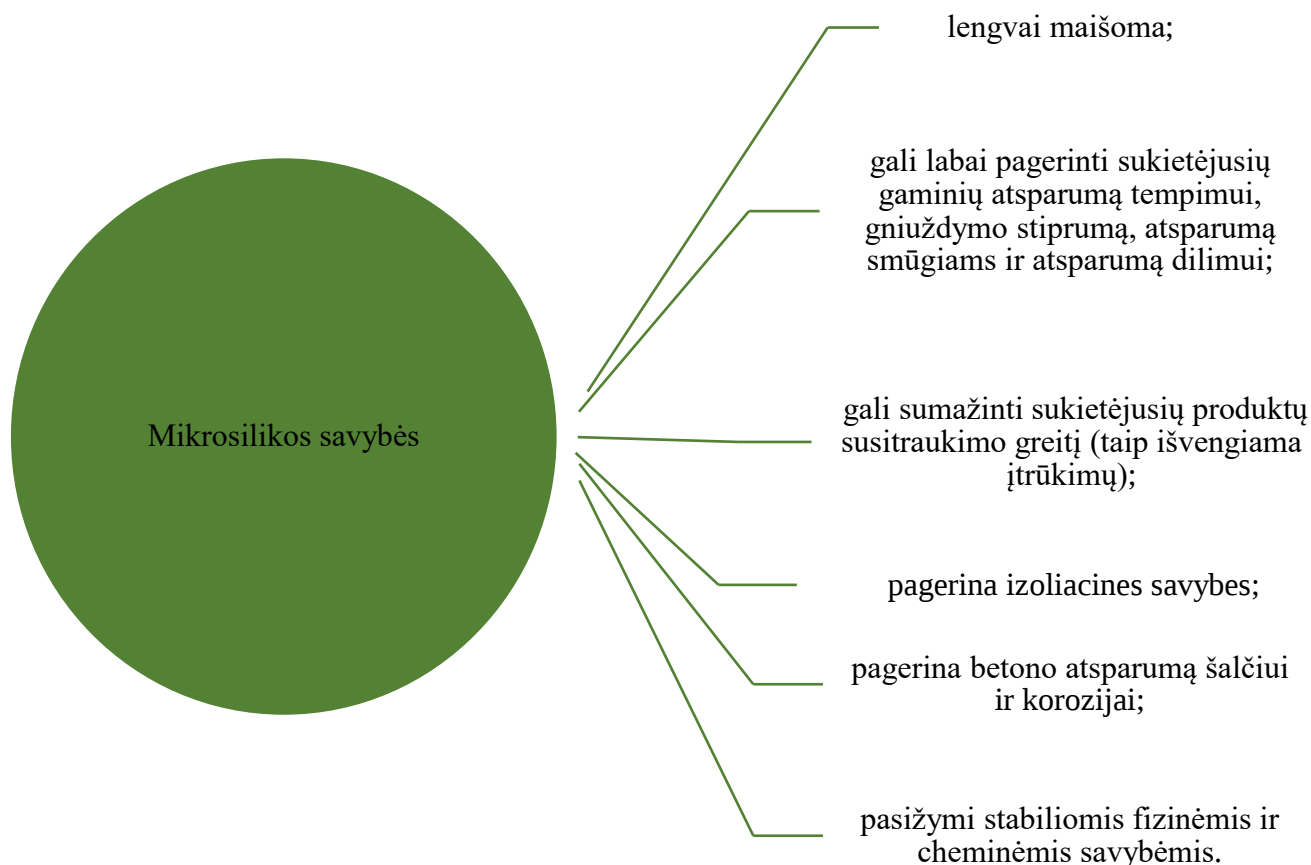
- ne mažiau kaip 85 % SiO_2 ;
- vidutinis pirminių dalelių dydis - 0,1-0,2 μm ;
- savitasis paviršiaus plotas $> 15\,000\text{ m}^2/\text{kg}$;
- sferinė dalelių forma (pavaizduota 6 paveiksle);
- mažas anglies kiekis.

Viena iš svarbiausių mikrosilikos savybių yra jos pucolaninis aktyvumas. Betono stiprumo didėjimas priklauso nuo kalcio hidroksido reakcijos su juo, kurios metu susidaro kalcio hidrosilikatai [55], [56]. Kai į betono mišinį dedama mikrosilikos, sumažėja vandens ir cemento santykis, todėl padidėja betono tankis ir stipris [57], [58]. Betono mechanines savybes (gniuždymo ir lenkimo stiprį) galima gerokai pagerinti pridėjus mikrosilikos, kuri turėtų būti 5-10 % cemento masės [56], [59]. Be to, ši medžiaga pagerina betono atsparumą korozijai. Betonai tampa stabilesni, kai pakinta cemento matricoje esančių porų struktūra, todėl padidėja jo atsparumas aplinkos cheminiams veiksniams, taip pat ir šalčiui [57], [58]. Pastatuose, kuriems labai svarbu yra ilgaamžiškumas, veikiuose atšiaurios aplinkos, tai ypač naudinga. Kadangi betonas su mikrosilika yra labiau sukibęs, jis mažiau linkęs į segregaciją nei įprastas betonas. Mažesnis polinkis į segregaciją taip pat naudingas didelio skystumo skiediniams ir siurbliu tiekiamiems betono mišiniams. Nedideli mikrosilikos kiekiai, įmaišyti į siurbimui skirtą mišinį, veikia kaip pagalbinė priemonė, suteikianti labai geras siurbimo savybes. Aukščiausiam pasaulio pastatui (2014 m.) „Burj Khalifa“ Dubajuje pasiektas pasaulio rekordas, kai vertikaliai vienu siurbliu betonas buvo pumpuojamas į didesnę kaip 600 m aukštį, naudojant aukštos kokybės mikrosilikos betoną [60].

Mikrosilika tapo vis populiareesnė itin aukštos kokybės betone. Pridėjus mikrosilikos galima labai padidinti šio betono gniuždymo stiprį, todėl jis tinkamas naudoti, kai reikia didelio struktūrinio

vientisumo [55], [61]. Mikrosilika taip pat naudojama betonui gaminti, siekiant apsaugoti įvairias konstrukcijas, tiltus nuo chlorido prasiskverbimo [62].

Mikrosilika yra labai svarbi ne tik stiprumo didinimo, bet ir betono gamybos tvarumui užtikrinti. Ji mažina anglies dioksido pėdsaką cemento gamyboje, nes iš dalies pakeičia cementą. Tai atitinka tarptautines iniciatyvas, kuriomis siekiama remti aplinkai draugiškus statybos metodus [63], [64]. Šiuolaikinei statybai reikalingos tvarios netradicinės betono technologijos, kurios plėtojamos į betono receptūras įtraukiant mikrosiliką [63], [65].



7 pav. Mikrosilikos savybės [62]

Apibendrinant literatūros šaltinių analizę, 1,13 nm tobermoritas pasižymi puikiomis struktūrinėmis savybėmis, ypač mažu tankiu ir didele šilumine varža ir yra labai svarbus junginys dėl plačių panaudojimo galimybių. Jo įtraukimas į cemento ir betono mišinius pagerina medžiagų ilgaamžiškumą ir mechanines savybes, gali būti panaudojamas ir nuotekų valymui, kenksmingų jonų pašalinimui, todėl yra vertingas junginys aplinkosauginiu atžvilgiu. Kai tobermorito sintezei yra naudojami aliuminio turintys priedai, aliuminio jonai įsiterpia į tobermorito struktūrą. Tam tikros aliuminio jonų koncentracijos mišinyje pagerina tobermorito savybes. Dėl aliuminio jonų įsiterpimo į tobermorito struktūrą yra gaunamos medžiagos, pasižyminčios geresnėmis katijonų mainų savybėmis ir didesnėmis sunkiųjų metalų adsorbcijos galimybėmis. Tobermorito gamybai gali būti naudojami ir alternatyvūs ištekliai. Vienas iš pavyzdžių yra mikrosilika, kuri susidaro silicio arba geležies ir silicio lydinio gamybos proceso metu redukuojant kvarcą anglies turinčiomis

medžiagomis. Mikrosilika pasižymi itin geromis savybėmis: pagerina betono atsparumą karščiui/šalčiui, pagerina izoliacines savybes ir t.t. Mikrosilika yra labai svarbi ir dėl gamybos tvarumo užtikrinimo. Ji, kaip susidaranti atlieka, panaudojama ir tuo pačiu yra mažinamas anglies dioksido pėdsakas cemento gamyboje, nes iš dalies ji pakeičia cementą.

2. Tiriamoji (eksperimentinė) dalis

2.1. Medžiagos ir metodai

2.1.1. Medžiagos ir žaliavų mišinio paruošimas

Šiame darbe kaip silicio dioksido šaltinis naudotas amorfinis $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (reagentas, 99,8 %, Reachim, Rusija, analitinė klasė, degimo nuostoliai - 18,32 %) ir mikrosilika (Mikrosill Gray, RUFAX, Kaunas, Lietuva). Mikrosilika yra silicio metalų ir ferosilicio lydinių pramonės šalutinis produktas, taip pat vadinamas silicio dioksido dūmais. Tai puiki papildoma cementinė medžiaga, pasižyminti dideliu pucolaniniu aktyvumu dėl didelio SiO_2 kiekio amorfinėje formoje ir labai smulkaus dalelių pasiskirstymo (vidutinis skersmuo 0,1-0,2 mm). Rentgeno spinduliuotės analizė neparodo jokių difrakcijos smailių, tik kalną, o tai rodo, kad mikrosilika yra amorfinė medžiaga. Cheminė sudėtis, nustatyta rentgeno spindulių fluorescencinės analizės metodu, pateikta 1 lentelėje.

1 lentelė. Mikrosilikos cheminė sudėtis

Oksidai	SiO_2	CaO	Al_2O_3	K_2O	Na_2O	MgO	SO_3	Kiti	K. n.
Procentinė dalis, %	97,7	0,59	0,13	0,53	0,18	0,26	0,25	0,17	2,51

Amorfinio SiO_2 žaliavos buvo malamos vibraciniu planetiniu malūnu Fritsch Pulverisette 9 (Fritsch GmbH, Idar-Oberstein, Vokietija) 2 min. 900 aps./min. greičiu. $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ savitasis paviršiaus plotas - $S_a \sim 1000 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$, mikrosilikos $S_a = 920 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$.

CaCO_3 (Stanchem, Lenkija, analitinė klasė) buvo 1 val. kalcinuotas 950°C temperatūroje ir malamas vibraciniu planetiniu malūnu, kol pasiekė $S_a = 620 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$. Laisvojo CaO kiekis buvo lygus 99,5 %.

$\text{Al}(\text{OH})_3$ buvo įsigytas iš Sigma-Aldrich, Vokietija, analitinės klasės. Amorfinis Al_2O_3 buvo gautas deginant aluminio hidroksidą 475°C temperatūroje 5 valandas ($S_a = 750 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$).

Mišiniai su $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, kurių sudėtis atitinka molines proporcijas $\text{CaO}/(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3) = 0,83$ ir $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3) = 0 - 0,075$ buvo ruošiami homogenizatoriumi Turbula Type T2F (Willy A Bachofen AG, Muttensz, Šveicarija) 45 min. 49 aps./min. Taip pat buvo ruošiami ir mišiniai su mikrosilika, kurių molinės proporcijos – $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 0,7; 0,83; 0,9; 1,0; 1,1$.

Hidroterminės sintezės buvo atliekamos maišant suspensiją (100 aps./min.) 600 ml autoklave (Parr Instruments, modelis 4751, Moline, IL, JAV) 180°C temperatūroje, 2–72 h (vandens ir kietosios medžiagos santykis buvo lygus 20). Hidroterminė sintezė suspensijos nemaišant buvo vykdoma 25 ml tūrio tefloniniuose (PTFE) indeliuose sudėtuose į autoklavą Parr Instruments, 4621 (Ilinojus, JAV), kai $V/K = 10$, (2 g medžiagos ir 20 ml vandens). Produktai buvo filtruojami, praplaunami izopropanoliu, kad sustabdyti karbonizaciją, 24 val. džiovinami $80 \pm 1^\circ\text{C}$ temperatūroje ir sijojami per sietą su $100 \mu\text{m}$ akutėmis.

2.1.2. Instrumentinės analizės metodai

Rentgeno spinduliuotės fluorescencinė analizė medžiagų elementinei sudėčiai nustatyti buvo atlikta spektrometru „Bruker X-ray S8 Tiger WD“ (Bruker AXS GmbH, Karlsruhe, Vokietija). Naudota: Rh vamzdelis su energija iki 60 keV. Iš miltelių 20 MPa slėgiu supresuotos 38 mm skersmens tabletės

buvo tiriamos helio aplinkoje ir gauti duomenys išanalizuoti naudojant „*Spectra Plus Quant Express*“ programinę įrangą. Elementinė sudėtis taip pat buvo perskaičiuota į oksidinę.

Rentgeno spinduliuotės difrakcinė analizė RSDA atlikta difraktometru „*Bruker AXS D8 Advance*“ (*Bruker AXS GmbH*, Karlsrūhė, Vokietija). Naudota: spinduliuotė – CuK α , filtras – Ni, detektoriaus judėjimo žingsnis 0,02 °, intensyvumo matavimo trukmė žingsnyje – 0,5 s, antodinė įtampa U_a = 40 kV, srovės stipris I = 40 mA. Rentgeno difrakcinės analizės matavimų tikslumas 2 θ = 0,01°. Difrakcinės kreivės užrašytos 2 θ = 2÷60° intervale, skenavimo greitis 6° min⁻¹ naudojant dvigubą 2 θ / θ skenavimą.

RSDA analizė buvo papildyta Rietveldo analize. Šiai analizei buvo naudojamas 10 % ZnO kaip vidinis standartas amorfinių junginių kiekiui nustatyti. Analizė atlikta naudojant *Topas 4.1* programinę įrangą.

Kristalitų dydžiui apskaičiuoti naudota RSDA programinė įranga *DiffraC.Eva* v3.0. 1,13 nm tobermorito kristalito dydis iš kristalinės plokštumos h k l (d = 1,13 nm) buvo nustatytas pagal Šererio lygtį.

Vienalaikė terminė analizė atlikta „*Linseis STA PT1600*“ (*Linseis Messgeraete GmbH*, Selbas, Vokietija) terminiu analizatoriumi. DSK–TGA parametrai: temperatūros didinimo greitis – 10 °C/min, temperatūros intervalas – 30–1000 °C, etalonas – tuščias Pt-10 wt% Rh tiglis, keraminiai bandinių laikikliai, atmosfera krosnyje – azotas. Matavimų tikslumas $\pm$ 3 °C.

Pradinių medžiagų dalelių dydis ir granulometrija nustatyta lazeriniu granulometru *CILAS 1090 LD* (*CILAS*, Prancūzija), šlapiuoju būdu, 0,04 – 500 μ m intervale. Nešiklis – vanduo, matavimo trukmė 60 s. Iš gautų matavimo duomenų buvo apskaičiuotas savitasis paviršiaus plotas.

FT-IR visiško atspindžio spektrai užrašyti Frontier spektrofotometru (*Perkin Elmer*, JAV). Nedidelis kiekis bandinio prispaustas prie deimanto kristalo plokštelės ir užrašytas spektras bangų srities intervale nuo 4000 iki 560 cm⁻¹. Skenavimų skaičius – 6, skiriamoji geba – 4 cm⁻¹. Duomenys apdoroti *Spectrum* programa.

Bandinių paviršiaus struktūra buvo tirama naudojant *Hitachi SU-70* (Japonija) skenuojantį elektroninį mikroskopą. Paviršiaus vaizdai gauti užfiksuojant antrinius elektronus, naudojant 10 kV įtampą. Siekiant padidinti paviršiaus elektrinį laidumą, bandiniai buvo padengti 15 nm sidabro sluoksniu. Elementų sudėtis gauta naudojant *Hitachi FlexSEM 1000 II* skenuojantį elektroninį mikroskopą su Oxford Instruments energetiškai dispersiniu rentgeno spindulių spektrometru (*Quorum Technologies Ltd.*, Laughton, Jungtinė Karalystė; *AztecOne* programinė įranga). Šiems matavimams naudota 15 kV įtampa.

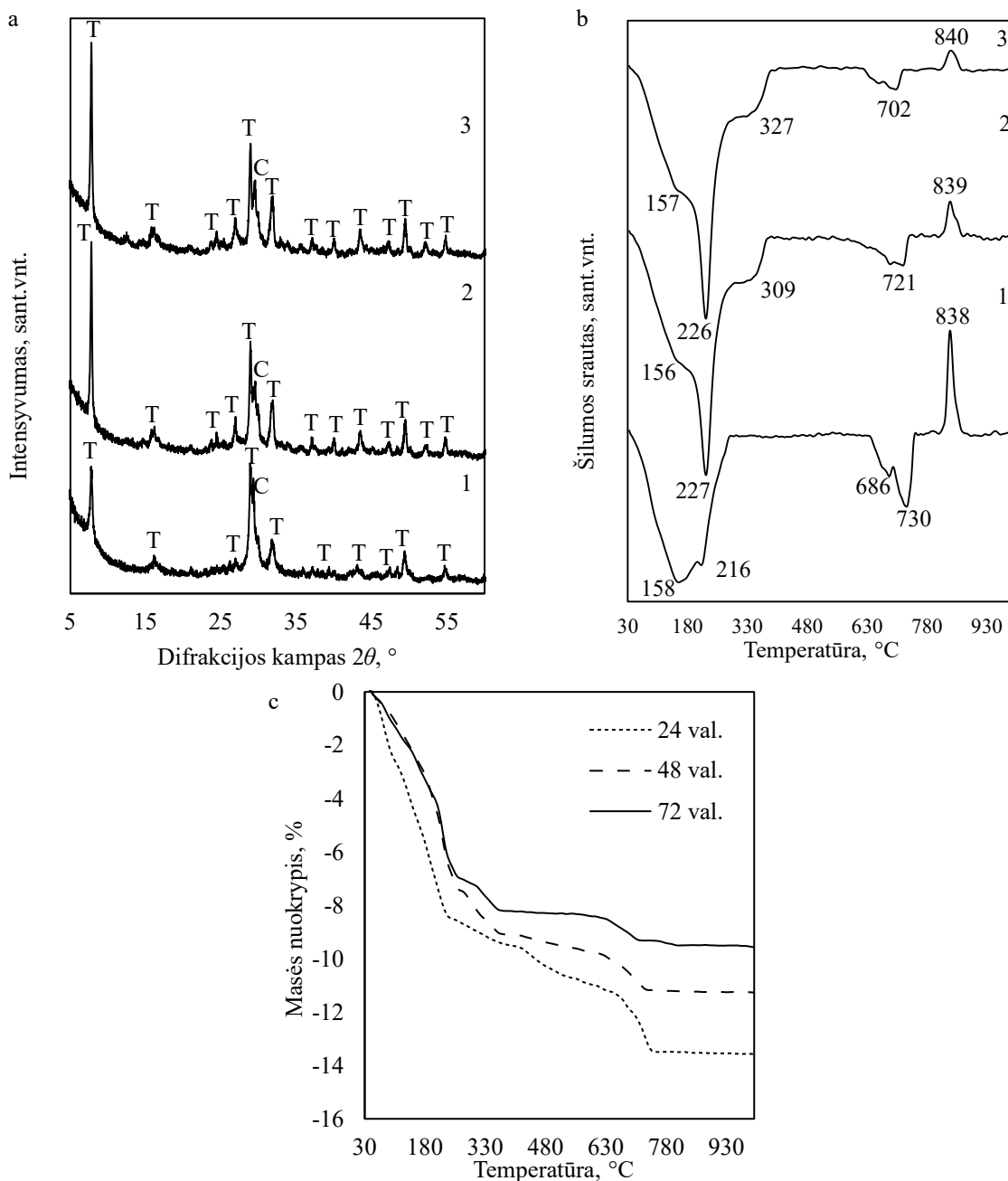
CaCO₃ buvo išdegtas laboratorinėje krosnyje *Nabertherm LV 15/11/P330* (*Nabertherm GmbH*, Brėmenas, Vokietija) ir nustatyti kaitinimo nuostoliai.

Laisvojo CaO kiekis nustatytas pagal standartą *ASTM C114-11b*.

2.2. Tyrimų rezultatai naudojant reagentinius CaO ir SiO₂·nH₂O

Grynam 1,13 nm tobermoritui DSK kreivėje būdingas tik endoterminis efektas ~250 °C temperatūroje, o C-S-H(I) tipo pusiau amorfiniam kalcio hidrosilikatui būdingas egzoterminis efektas 820-850 °C temperatūroje (persikristalizavimas į volostonitą). Mokslinėje literatūroje dažnai

teigiama, kad 1,13 nm tobermoritui su įterptais Al^{3+} jonais yra būdingi abu viršmai – $\sim 250^\circ\text{C}$ ir $820\text{--}850^\circ\text{C}$ temperatūrose. Norint ištirti aliuminio jonų įtaką tobermorito susidarymui bei gauti kuo švaresni tobermoritą, buvo atliekami eksperimentai su CaO ir $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ mišiniu, į kurį pridėtas skirtingas kiekis Al_2O_3 . Aliuminio oksido santykis mišinyje kito taip: $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3) = 0; 0,01; 0,025; 0,05; 0,075$, o $\text{C/S} = 0,83$. Sintezės vykdytos autoklave, suspensijas maišant, kai vandens ir kietų medžiagų santykis lygus 20 ($\text{V/K} = 20$), sintezės temperatūra 180°C , izoterminio išlaikymo trukmės – 24, 48, 72 valandos. Rezultatai pateikti 8 paveiksle.



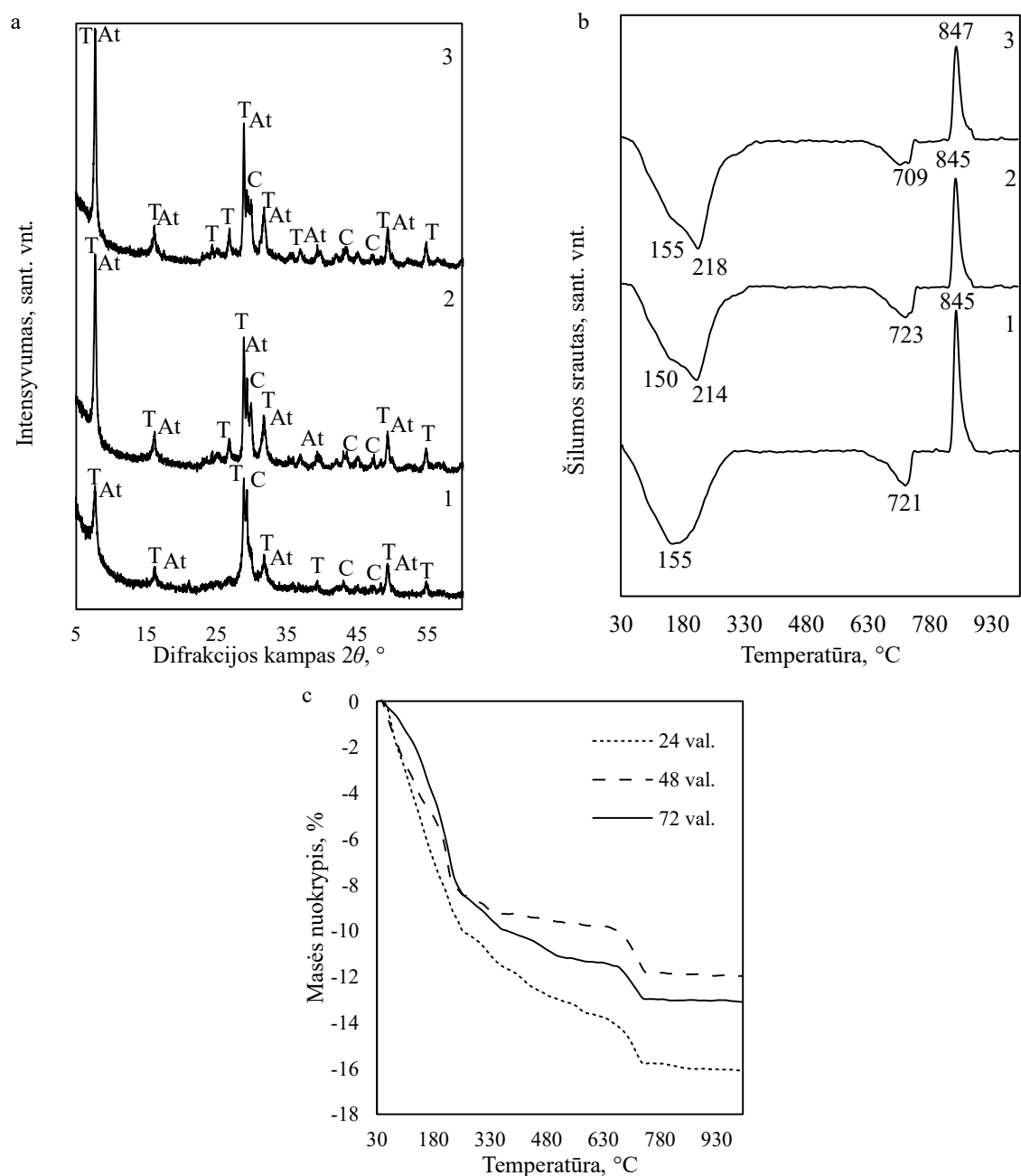
8 pav. Sintezės produktų RSDA (a), DSK (b) ir TGA (c) kreivės po 1 – 24 val.; 2 – 48 val.; 3 – 72 val., kai $\text{CaO/SiO}_2 = 0,83$; $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3) = 0$. Žymenys: T – tobermoritas; C – kalcitas. Sintezės temperatūra 180°C .

Atlikus rentgeno spinduliuotės difrakcinę analizę, kai mišinių molinis santykis $\text{C}/(\text{S}+\text{A}) = 0,83$ ir $\text{A}/(\text{S}+\text{A}) = 0$, po 24 valandų (a; 1 kreivė), kaip pagrindinis susidaręs junginys yra identifikuojamas

1,13 nm tobermoritas ($d = 3,0800; 11,3000; 2,9800$, PDF 00-019-1364), tačiau jo smailės intensyvumas nedidelis, susidaro mažas kiekis produkto. Taip pat aptinkamas ir likęs kalcito kiekis ($d = 3,0418; 1,8792; 2,2894$, PDF 01-078-3262). Po 48 valandų (a; 2 kreivė) sintezės įvyksta ryškus 1,13 nm tobermorito smailės pokytis, ji tampa intensyvesnė, o kalcito smailės intensyvumas sumažėja. Kai sintezė vykdoma 72 valandas (a; 3 kreivė), pastebimi tik minimalūs smailių pokyčiai ir naujų junginių nesusidaro. Tad ilginant izoterminio išlaikymo trukmę tobermorito kristališkumas ir kiekis nuosekliai auga, produktas gaunamas vis švaresnis.

Tai patvirtina ir VTA rezultatai (DSK kreivės, kai yra matomas egzoterminis efektas prie ~ 840 °C temperatūros). Iš pirmosios kreivės matoma, kad išsiskiria nemažas šilumos srautas (6,3 mW), šis efektas rodo C-S-H(I) perėjimą į volostonitą, todėl galima daryti išvadą, kad po 24 valandų sintezės dar yra likusio nsureagavusio C-S-H(I). Ilginant sintezės trukmę šilumos srautas mažėja, kas nurodo, kad 1,13 nm tobermoritas gaunamas vis švaresnis. Kai sintezė vykdoma 48 valandas (b; 2 kreivė), egzoterminio efekto šiluma yra 2,1 mW. Po 72 valandų (b; 3 kreivė) sintezės pastebimas minimalus pakitimas (egzoterminio efekto šiluma – 1,2 mW). Po 24 valandų sintezės vykstantys procesai temperatūrų intervale nuo 30 iki 230 °C persidengia, vyksta tobermorito ir C-S-H(I) dehidratacijos procesas. Pratęsus sintezės trukmę iki 48 valandų, šiame temperatūrų intervale jau matomas ryškus efektas, kai vyksta tobermorito dehidratacija. Po 72 valandų izoterminio išlaikymo didelių pokyčių nepastebėta. Dekarbonizacijos (kalcito skilimas) procesas vyksta 686-730 °C temperatūros intervale. Pirmoje DSK kreivėje endoterminis pokytis yra daug didesnis nei antroje ar trečioje. Po 24 valandų – prie 686 °C endoterminis virsmas – 2,4 mW, prie 730 °C – 4,3 mW. Kai izoterminis išlaikymas yra 48 ir 72 valandas, atitinkamai endoterminių virsmų metu sunaudota šiluma yra – 1,7 mW ir – 1,2 mW. Iš šių duomenų galima daryti išvadą, kad kalcito kiekis bandinyje, kai sintezė vykdoma 24 valandas, yra didesnis ir ilginant izoterminio išlaikymo trukmę mažėja.

Išanalizavus TGA rezultatus (8 pav.; c) pateikiama masės pokyčio priklausomybė nuo izoterminio išlaikymo trukmės. Kai sintezė vykdoma 24 valandas, netenkama 13,6 % masės, 48 valandas – 11,3 %, 72 valandas – 9,6 %. Daroma išvada, kad pratęsus sintezės laiką, mažėja ir masės nuostoliai.

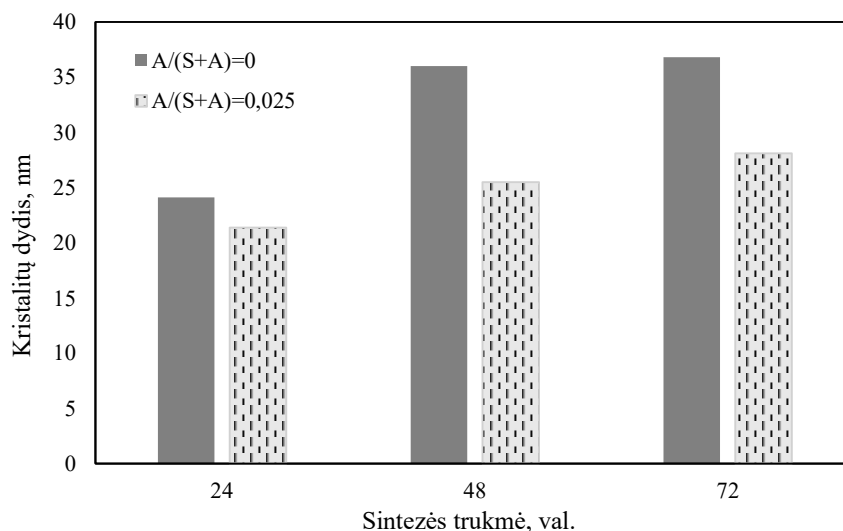


9 pav. Sintezės produktų RSDA (a), DSK (b) ir TGA (c) kreivės po 1 – 24 val.; 2 – 48 val.; 3 – 72 val., kai $\text{CaO/SiO}_2 = 0,83$; $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3) = 0,025$. Žymenys: T – tobermoritas; C – kalcitas, At – Al-tobermoritas. Sintezės temperatūra 180 °C.

Paveiksle (žr. 9 pav.) pateikti rezultatai, kai mišiniuose molinis santykis $\text{C}/(\text{S}+\text{A}) = 0,83$ ir $\text{A}/(\text{S}+\text{A}) = 0,025$. Iš rentgenogramų pastebėta, kad po 24 valandų (a; 1 kreivė) matomas mažas kiekis susidariusio tobermorito. Išanalizavus rezultatus pastebėta, kad pridedant aliuminio oksido aliuminio jonai įsiterpia į tobermorito struktūrą vietoje kalcio arba silicio jonų ir susidaro Al-tobermoritas ($d = 3,0900$; $11,8000$; $2,9950$, PDF 00-019-0052). Taip pat gautame produkte pastebimas ir kalcitas. Kai izoterminis išlaikymas kinta nuo 24 iki 48 valandų, 1,13 nm tobermorito smailės intensyvumas stipriai padidėja, o kalcito kiekis – mažėja. Po 72 valandų (a; 3 kreivė) sintezės 1,13 nm tobermorito smailės intensyvėja, o kalcito produkte lieka vis mažiau.

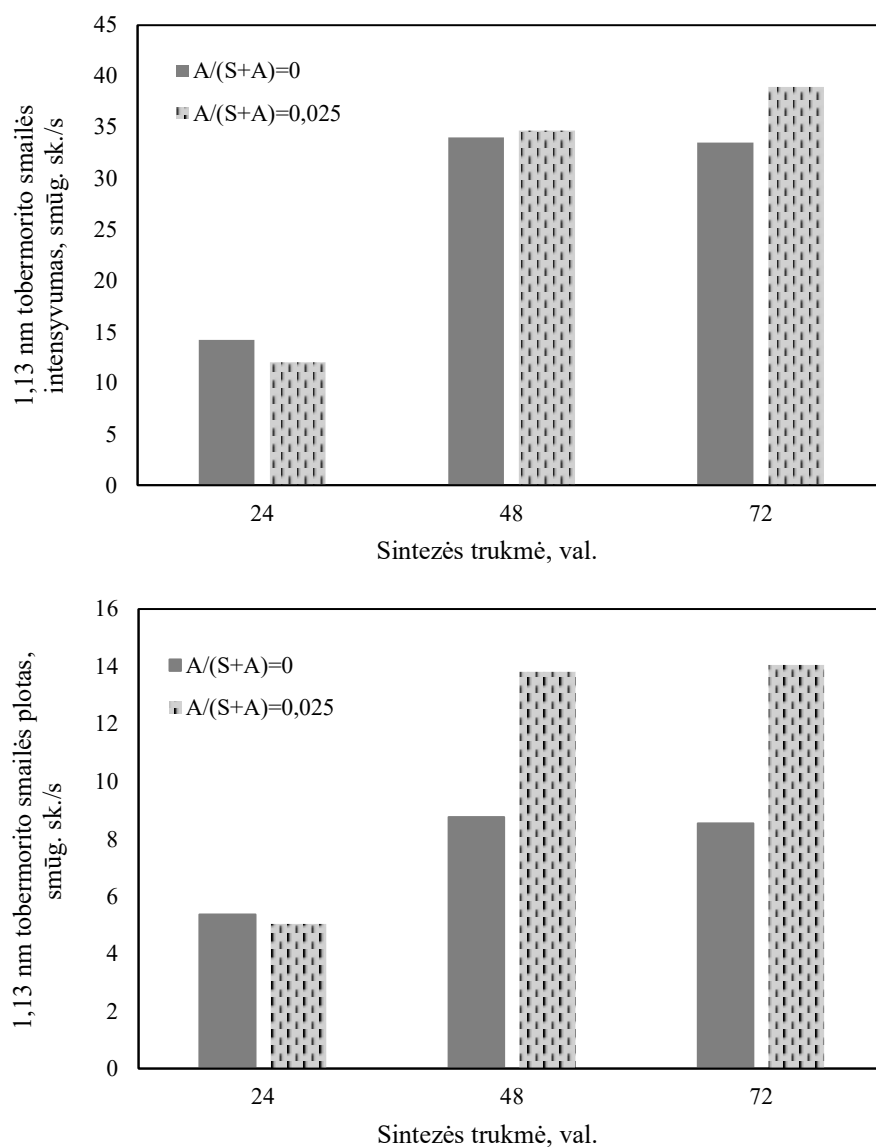
Iš DSK rezultatų pastebėta, kad egzoterminis efektas, lyginant su bandiniu, kuriame aliuminio oksido pridėta nebuvo, yra daug didesnis. Po 24 valandų (b; 1 kreivė) sintezės išsiskyrusios šilumos srautas yra 14 mW. Po 48 valandų (b; 2 kreivė) išlaikymo egzoterminio efekto šilumos srautas sumažėja, tačiau vis tiek išlieka pakankamai didelis – 11 mW. Kai sintezė vykdoma 72 valandas (b; 3 kreivė), egzoterminio efekto šilumos srautas tik minimaliai kinta ir šiuo atveju yra 10 mW. Turint šiuos rezultatus daroma išvada, kad bandinyje yra daug likusio nesureagavusio C-S-H(I). Lyginant su gautais rezultatais, kai sistemoje nebuvo pridėtas aliuminio oksidas, galima daryti išvadą, kad aliuminio jonai stabdo 1,13 nm tobermorito kristalizaciją. Tai taip pat matoma ir DSC kreivės pradžioje, kai temperatūros intervalas 150 – 220 °C, kuomet tobermorito dehidratacijos procesas nebėra toks ryškus, o persidengia su C-S-H(I) virsmomis. Po 24 valandų sintezės, minėtame intervale, fiksuojama tik viena endoterminių virsmų temperatūra, kai iš bandinio pasišalina tarpsluoksninis vanduo bei absorbuotos drėgmės likučiai. Po 48 ir 72 valandų tobermorito dehidratacijos efektas, kuris vyksta 200 – 220 °C temperatūroje, neišklaidas išreikštas DSK kreivėje.

Išanalizavus TGA kreives (9 pav.; c) matoma, jog keičiant izoterminio išlaikymo trukmę nuo 24 iki 48 valandų, ryškiai pasikeičia ir masės nuostoliai (24 h – 16,1 %, 48 h – 12 %).



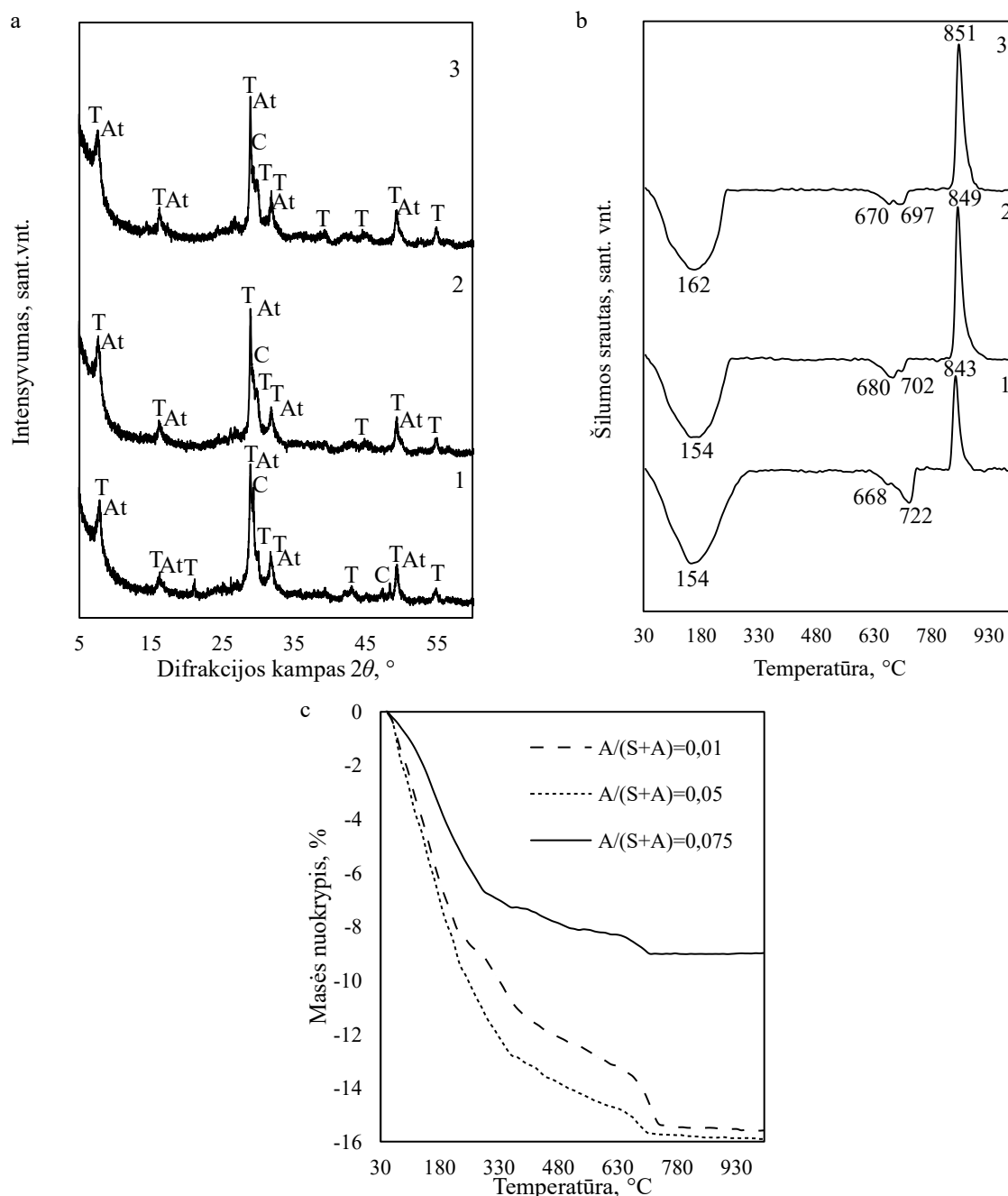
10 pav. Kristalitų dydžio priklausomybė nuo sintezės trukmės

Išanalizavus RSDA rezultatus, iš rentgenogramų buvo nustatytas kristalitų dydis. Kaip matoma iš 10 pav., kai sintezė buvo vykdoma 24 valandas, kristalitų dydis sistemoje be Al_2O_3 yra didesnis – 24,1 nm, kai $A/(S+A) = 0,025$ – 21,4 nm. Izoterminio išlaikymo laiką pratęsus iki 48 valandų, sistemoje, kurioje aliuminio oksido nėra, įvyksta staigus kristalitų padidėjimas, jų dydis 36 nm. Gauti rezultatai rodo, kad 1,13 nm tobermorito susidarymas mišinyje be aliuminio jonų buvo pagreitintas keičiant tik sintezės trukmę. Tuo tarpu Al-tobermorito kristalitų dydis nuosekliai, bet labai lėtai didėja per visą sintezės laikotarpį ir yra gerokai mažesnis už gryno 1,13 nm tobermorito kristalitų dydį.



11 pav. 1,13 nm tobermorito smailės intensyvumo ir ploto priklausomybė nuo izoterminio išlaikymo trukmės

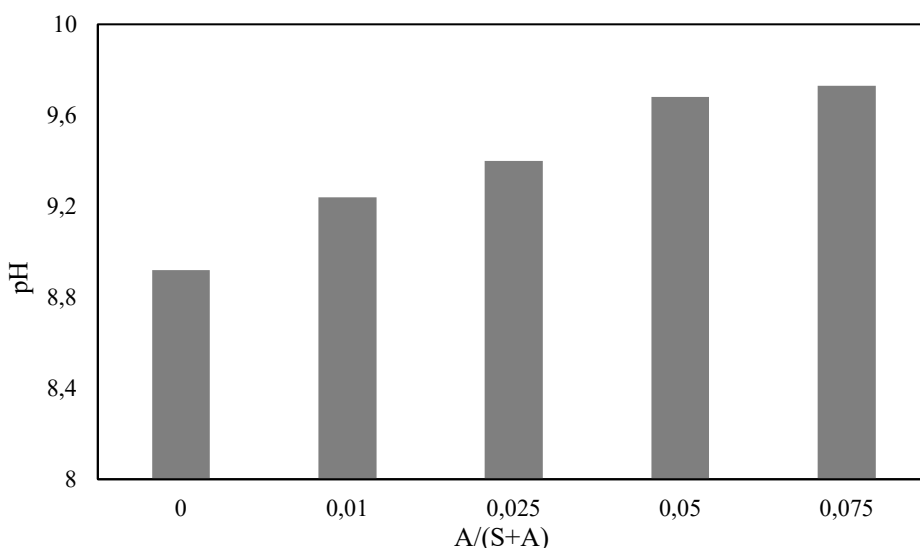
Iš RSDA rezultatų buvo nustatytas pagrindinės 1,13 tobermorito smailės plotas bei intensyvumas. Sistemoje be aluminio oksido, kai sintezės trukmė 24 valandos, smailės plotas 5,4 smūg.sk./s. Ilginant sintezės trukmę iki 48 valandų smailės plotas šiek tiek padidėja – 8,8 smūg.sk./s, po 72 val. – 8,5 smūg.sk./s. 1,13 nm tobermorito ploto priklausomybė nuo izoterminio išlaikymo trukmės, kai sistemoje yra aluminio jonų, visiškai pasikeičia. Kai sintezė vykdoma 24 valandas, smailės plotas labai panašus į sistemoje, kurioje aluminio jonų nėra – 5,1 smūg.sk./s. Tačiau, kai sintezės trukmė pakeičiama į 48 valandas, smailės plotas smarkiai padidėja – 13,8 smūg.sk./s. Po 72 valandų išlieka labai panašus – 14,1 smūg.sk./s. Iš gautų rezultatų galima palyginti kaip keičiasi smailės intensyvumas sistemoje su Al_2O_3 ir be, keičiant izoterminio išlaikymo laiką. Po 24 valandų sintezės matoma, kad smailė sistemoje be aluminio jonų yra šiek tiek intensyvesnė – 14,2 smūg.sk./s, su Al_2O_3 – 12,04 smūg.sk./s. Pratęsus sintezės trukmę iki 48 valandų, matoma, kad smailių intensyvumas yra labai panašus: be Al_2O_3 – 34 smūg.sk./s, su – 34,7 smūg.sk./s. Didžiausias pokytis įvyksta po 72 valandų sintezės. Sistemoje, kurioje aluminio jonų nėra, smailės intensyvumas, galima teigti, nepasikeičia – 33,5 smūg.sk./s. Tačiau, kai sintezė vykdoma su Al_2O_3 , smailė dar intensyvėja – 38,9 smūg.sk./s.



12 pav. Sintezės produktų RSDA (a), DSK (b) ir TGA (c) kreivės. Izoterminis išlaikymas 24 valandos. 1 – $A/(S+A) = 0,01$; 2 – $A/(S+A) = 0,05$; 3 – $A/(S+A) = 0,075$. Žymenys: T – tobermoritas; C – kalcitas, At – Al-tobermoritas. Sintezės temperatūra 180 °C.

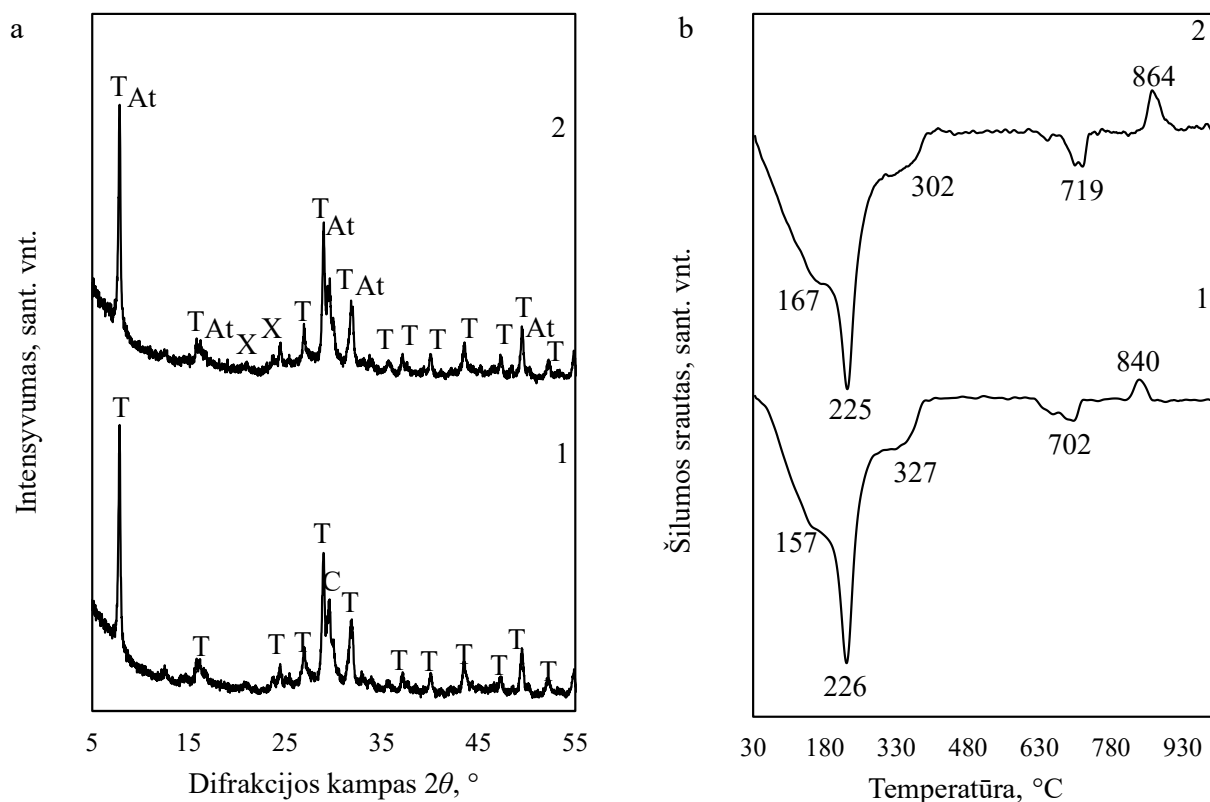
Atlikus analizes pateikti rezultatai (12 pav.), kai buvo keičiamas $A/(S+A)$ santykis, o sintezės trukmė – 24 valandos. Iš RSDA analizės matoma, kad 1,13 nm tobermorito smailės nėra intensyvios. Esant skirtingiems pridėto aliuminio oksido kiekiams, smailės intensyvumas kinta minimaliai, tad galima daryti išvadą, kad 1,13 nm tobermorito susidaro labai mažai visais atvejais. Taip pat aptinkama Al-tobermorito ir kalcito, susidariusio filtruojant ir džiovinant suspensiją. Kuo daugiau Al_2O_3 pridedama į mišinį, tuo labiau mažėja produktų kristališkumo laipsnis, o šilumos srautas, išsiskiriantis C-S-H(I) persikristalizuojant į volostonitą, didėja (kai $A/(S+A) = 0,01$ – 10 mW, kai $A/(S+A) = 0,05$ – 16 mW, kai $A/(S+A) = 0,75$ – 18 mW). Tai taip pat galima matyti iš DSK kreivių, kai temperatūrų intervalas yra 150 – 160 °C, kad tobermorito dehidratacijos efektas nėra matomas visais atvejais.

Iš TGA (12 pav.; c) rezultatų matoma, kad daugiausia CaCO_3 susidaro mišinyje be Al_2O_3 arba su nedideliu jo kiekiu. Kai $A/(A+S) = 0; 0,01; 0,05$, bendri masės nuostoliai yra atitinkamai 13,6, 15,6 ir 15,9 %. Padidinus molinį santykį iki $A/(A+S) = 0,075$, masės nuostoliai sumažėja iki 9 %. Šio reiškinio priežastis yra nežinoma ir reikalauja platesnio tyrimo.



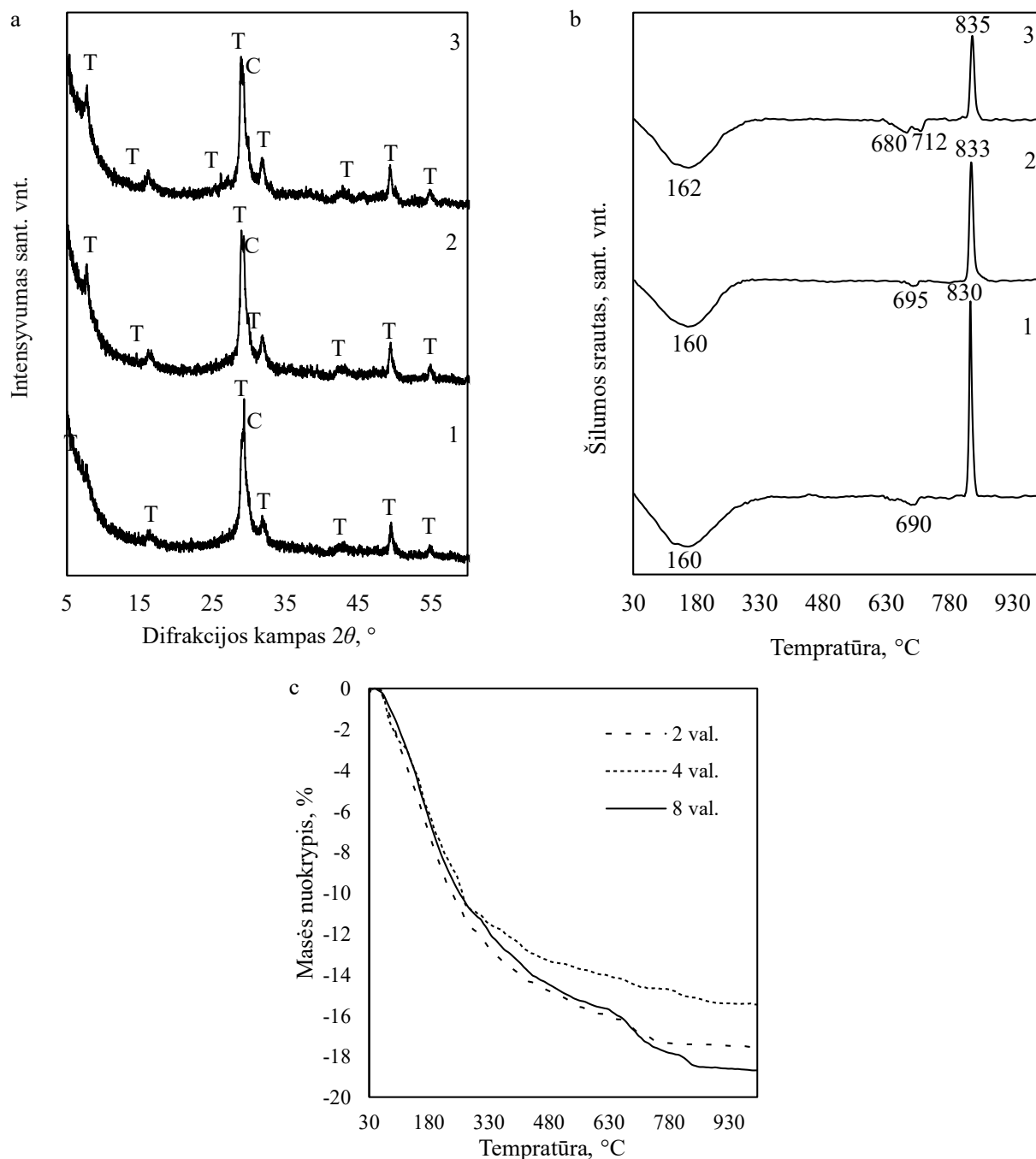
13 pav. Skystosios suspensijos dalies pH priklausomybė nuo pridėto aliuminio jonų kiekio

Po sintezės gautas produktas yra filtruojamas su biuchnerio piltuvėliu ir skystoji suspensijos dalis surenkama biuchnerio kolboje. Buvo atliktas tyrimas kaip keičiasi skystosios suspensijos dalies pH, kai mišinyje yra didinamas aliuminio jonų kiekis. Visi tirti bandiniai buvo po 24 valandų sintezės autoklave, keičiant aliuminio priedo santykį. Kaip matoma iš gautų rezultatų, bandinyje, kuriame aliuminio jonų nėra, pH terpė yra arčiausiai neutralios, vertė – 8,92 pH. Atlikus sintezę su $A/(S+A) = 0,01$, matomas pH didėjimas, šiuo atveju vertė – 9,24 pH. Kai mišinyje aliuminio oksido yra $A/(S+A) = 0,025$, pH vertė padidėja iki 9,4. Priedo kiekį padidinus iki $A/(S+A) = 0,05$, pH vertė – 9,68. Mažiausias pasikeitimas įvyksta, kai aliuminio oksido santykis mišinyje yra $A/(S+A) = 0,075$, vertė pasikeičia tik per 0,05, t.y. 9,73 pH. Atsižvelgiant į šiuos rezultatus galima daryti išvadą, kad didinant aliuminio oksido kiekį mišinyje, tirpalo baziškumas nežymiai, tačiau, didėja. Didžiausias pH pasikeitimas matomas lyginant bandinį, kuriame aliuminio jonų nėra, su bandiniu, kuris turi mažiausią pridėtą aliuminio oksido kiekį.



14 pav. Sintezės produktų RSDA (a) ir DSK kreivės (b). 1 – 72 val. sintezė, kai $\text{CaO/SiO}_2 = 0,83$; 2 – šis produktas + 5 % Al_2O_3 , po 24 val. Žymenys: T – 1,13 tobermoritas; C – kalcitas, At – Al-tobermoritas, X – ksonotlitas.

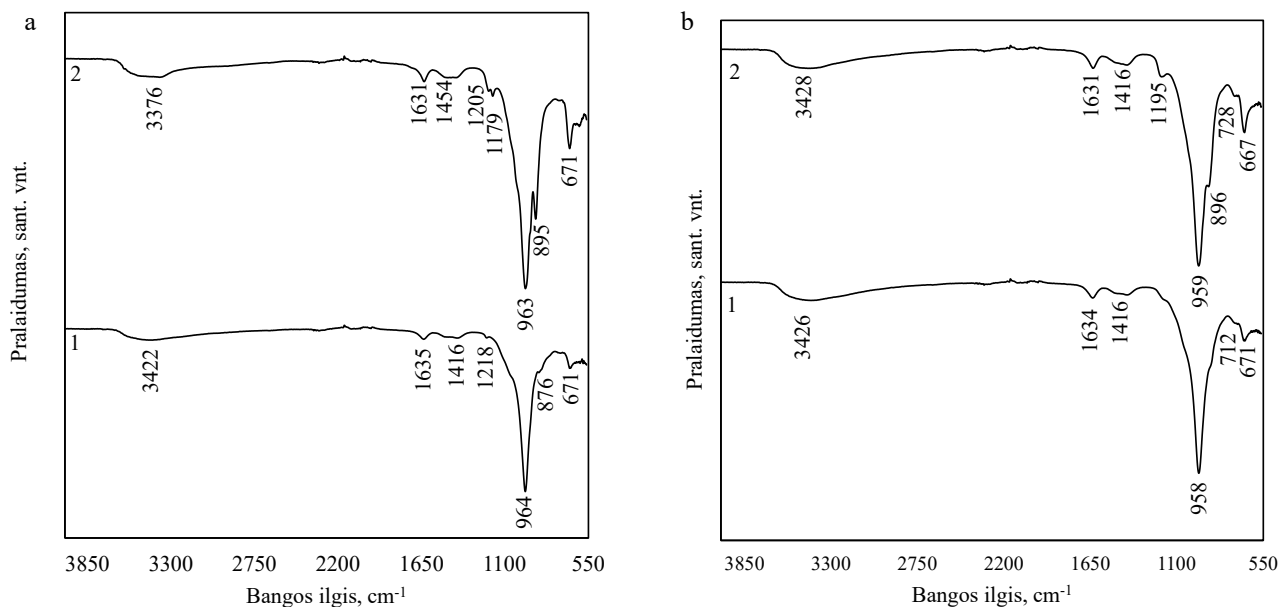
Iš literatūros šaltinių žinoma, kad aliuminio jonai skatina tobermorito susidarymą, tačiau atliekant šiuos tyrimus buvo pastebėta, kad didesnio kristališkumo bei mažai priemaišų turintis tobermoritas susidaro tada, kai mišinys aliuminio jonų nėra. Dėl šios priežasties buvo nuspręsta į gautą produktą pridėti aliuminio oksido, kad būtų galima išsiaiškinti aliuminio jonų įsiterpimą šioje sistemoje. Atlikus sintezę iš CaO ir SiO_2 reagentų mišinio ($\text{CaO/SiO}_2 = 0,83$) hidroterminėje aplinkoje $180\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje grynas tobermoritas buvo susintetintas per 72 val. ir į jį pridėta 5 % Al_2O_3 ir pakartotinai sintetinta $180\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje 2 – 24 val. RSDA ir DSK metodais buvo nustatyta, kad kitų aliuminio turinčių junginių nesusidarė (14 pav., 2 kreivės). Tai reiškia, kad visi Al^{3+} jonai įsiterpė į 1,13 nm tobermorito struktūrą. Egzoterminio efekto šilumos srauto vertė $\sim 840\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje praktiškai nepakito. Pagrindiniai pastebėti skirtumai – susidarė labai mažai ksonotlito ($d = 3,6100$; $3,2400$; $3,0700$, PDF 00-002-0355), o egzoterminis efektas pasislinko $\sim 20\text{ }^\circ\text{C}$ į aukštesnę temperatūrą. Dėl šios priežasties produktai, kurių RSDA rezultatuose 1,13 nm tobermoritui būdingos smailės, o DSK kreivėse – terminiai efektai $\sim 250\text{ }^\circ\text{C}$ ir $820\text{--}870\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje, identifikuoti kaip 1,13 nm tobermorito ir C-S-H(I) mišinys.



15 pav. Sintezės produktų RSDA (a), DSK (b) ir TGA (c) kreivės po 1 – 2 val.; 2 – 4 val.; 3 – 8 val., kai $\text{CaO/SiO}_2 = 0,83$; $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3) = 0$. Žymenys: T – tobermoritas; C – kalcitas. Sintezės temperatūra 180 °C.

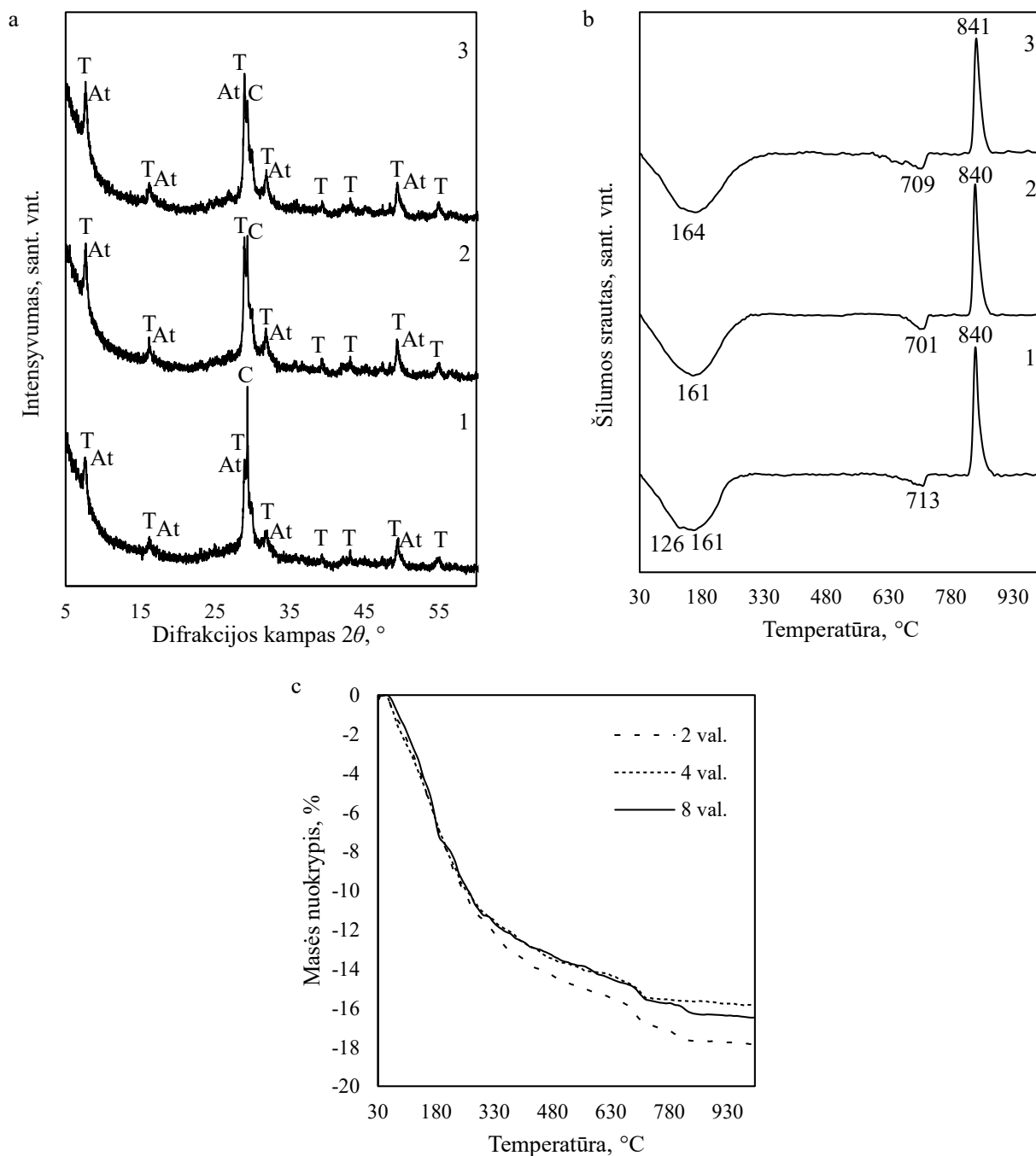
Norint įsitikinti, kad aliuminio oksidas tobermorito susidarymą skatina tik sintezės pradžioje, buvo atliktos trumpos sintezės. Pirmosios reakcijos buvo vykdomos autoklave, kai izoterminis išlaikymas 2, 4 ir 8 valandas, nepridedant aliuminio oksido į mišinį. Atlikus rentgeno spinduliuotės difrakcinę analizę, bandinyje, kai sintezė vykdoma 2 valandas (a; 1 kreivė), matomos tobermorito užuomazgos, taip pat aptinkamas ir kalcitas. Ilginant sintezės trukmę galima pastebėti, kad 1,13 nm tobermorito smailės intensyvumas nuosekliai didėja. Išanalizavus DSK analizės rezultatus, po 2 valandų (b; 1 kreivė) matomas itin intensyvus egzoterminis efektas prie 830 °C temperatūros. Išsiskyrusios šilumos srautas – 37 mW. Izoterminio išlaikymo trukmę pratęsus iki 4 valandų (b; 2 kreivė), išsiskyrusios šilumos srautas žymiai sumažėja, šiuo atveju vertė yra 22 mW. Kai sintezė buvo vykdoma 8 valandas

(b; 3 kreivė), egzoterminio efekto šiluma – 16 mW. Taip pat iš DSK kreivių galima matyti ryškius endoterminius virsmus prie 160-162 °C. Šie virsmai vyksta, kai iš bandinio pasišalina drėgmės likučiai bei tarpfluksninis vanduo. Analizuojant masės pokyčius bandiniuose (15 pav.; c), matoma, kad mažiausias masės pokytis įvyksta, kai sintezės trukmė 4 valandos. Šiuo atveju netenkama 15,5 % masės. Daugiausiai masės netenkama, kai izoterminis išlaikymas yra 8 valandos – 18,7 %.



16 pav. Sintezės 180 °C temperatūroje produktų FT-IR analizės kreivės, kai išlaikymo trukmė 4 (1 kreivė) ir 48 (2 kreivė) valandos. a – $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3) = 0$; b – $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3) = 0,025$.

Atlikus infraraudonųjų spindulių spektrinę analizę ryškių skirtumų tarp bandinių nepastebėta. Intensyviausia spektrinių virpesių smailė ties $\sim 960 \text{ cm}^{-1}$, priskiriama O-Si-O valentinių virpesių smailėms. Plati juosta ties $3370\text{-}3430 \text{ cm}^{-1}$ reiškia, kad molekulinis vanduo tarpfluksniuose sudaro vandenilinius tiltelius. Juostos ties 1636 cm^{-1} dažniu priskiriamos $\delta(\text{H}_2\text{O})$ deformaciniams virpesiams ir yra būdingos tobermoritui. Visose kreivėse matomos valentinio C-O_3^{2-} ryšio virpesių juostos ties $1416\text{-}1460 \text{ cm}^{-1}$. Taip pat bandiniuose galima pastebėti virpesių juostas ties $1190\text{-}1220 \text{ cm}^{-1}$ (išskyrus 4 val. (a; 1 kreivė) sintezės su pridėtais aliuminio jonais), kurios priskiriamos Si-O-Si virpesiams. Bandiniuose po 48 val. (16 pav.; 2 kreivės) pastebima atsiradusi nauja juosta ties $\sim 895 \text{ cm}^{-1}$ priskiriama O-SiO virpesiams, tačiau virpesiai mažesnio intensyvumo bandinyje su aliuminio oksidu. Mažo intensyvumo smailė ties 670 cm^{-1} žymi valentinius simetrinius Si-O-Si virpesius.



17 pav. Sintezės produktų RSDA (a), DSK (b) ir TGA (c) kreivės po 1 – 2 val.; 2 – 4 val.; 3 – 8 val., kai $\text{CaO/SiO}_2 = 0,83$; $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3) = 0$. Žymenys: T – tobermoritas; C – kalcitas; At – Al-tobermoritas. Sintezės temperatūra 180 °C.

Trumpų trukmių sintezės taip pat vykdytos su aliuminio oksidu, kurio santykis mišinyje – $\text{A}/(\text{S} + \text{A}) = 0,025$. Iš RSDA rezultatų matoma, kad po 2 valandų (a; 1 kreivė) sintezės susidaro tobermoritas ir jo smailės yra intensyvesnės nei mišinyje, kuriame aliuminio oksido nėra, taip pat aptinkamas ir Al-tobermoritas bei kalcitas. Ilginant sintezės trukmę iki 4 valandų (a; 2 kreivė), tobermorito smailės intensyvesnės. Analogiškai ir hidroterminio išlaikymo trukmę pratęsus iki 8 valandų (a; 3 kreivė). Atlikus vienalaikę terminę analizę, DSK kreivėse matomas ryškūs egzoterminiai virsmai prie 840-841 °C. Kai izoterminis išlaikymas 2 valandos (b; 1 kreivė), išsiskyrusios šilumos srautas 20 mW. Tai du kartus mažesnis šilumos srautas nei bandinyje, kuriame aliuminio jonų nėra. Ilginant

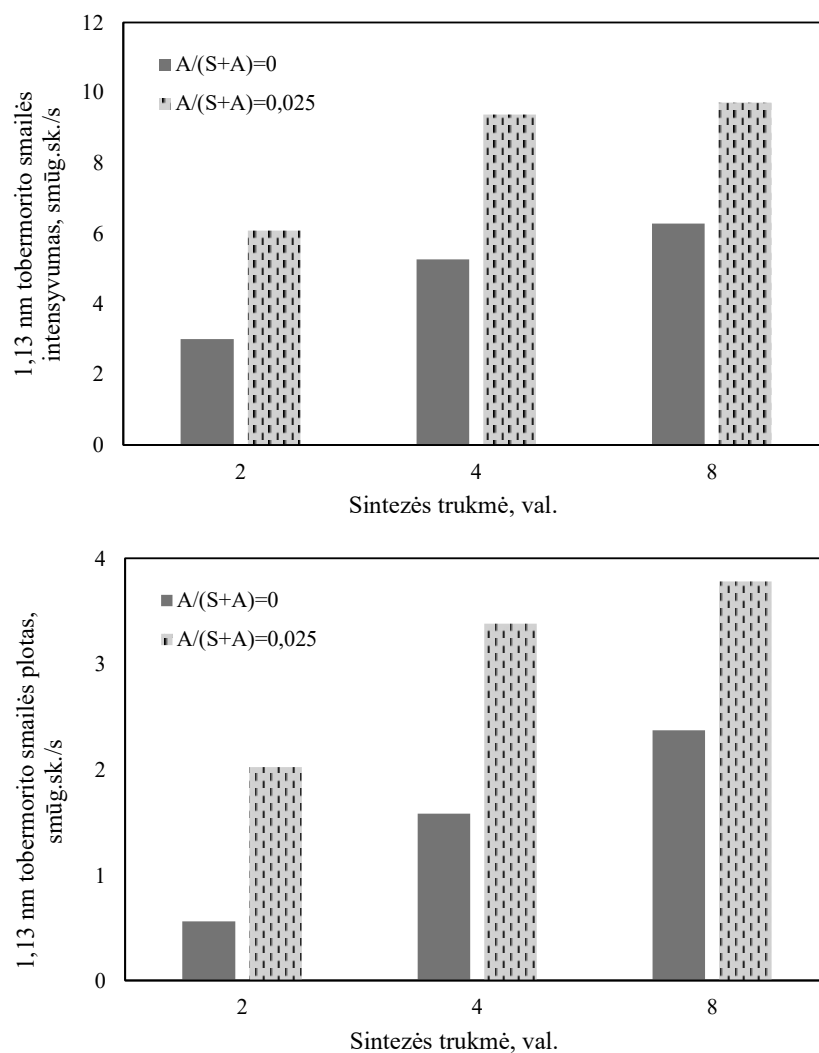
izoterminio išlaikymo trukmę iki 4 valandų (b; 2 kreivė), egzoterminis efektas išlieka toks pat – 20 mW. Kai sintezės trukmė 8 valandos (b; 3 kreivė) – 18 mW. Išanalizavus masės pokyčių priklausomybę (17 pav.; c) nuo sintezės trukmės, pastebima, kad daugiausiai masės netenka bandinys, kuris sintetintas 2 valandas – 17,9 %. Kai sintezė vykdoma 4 ar 8 valandas, masės pokyčiai yra labai panašūs – 15,8 % ir 16,5 %.

Apibendrinant kaip kito egzoterminio efekto šilumos kiekis prie 830 – 850 °C priklausomai nuo sintezės trukmės ir pridėto aliuminio oksido kiekio duomenys pateikti 2 lentelėje.

2 lentelė. Egzoterminio efekto priklausomybė nuo sintezės trukmės ir aliuminio oksido kiekio

C/S	A/(S+A)	Hidroterminio išlaikymo trukmė, val.					
		2	4	8	24	48	72
		Egzoterminio efekto prie 830 – 850 °C šiluma, mW					
0,83	0	37	22	16	6,3	2,1	1,2
	0,025	20	20	18	14	11	10

Iš gautų rezultatų matoma, kad kai izoterminis išlaikymas yra 2 valandos, mišinio, kuriame aliuminio jonų nėra, išsiskyręs šilumos srautas yra beveik du kartus didesnis nei su pridėtu aliuminio oksidu. Pratęsus sintezės trukmę iki 8 valandų egzoterminio efekto šilumos srautas abiejuose mišiniuose labai panašus. Tačiau vykdant ilgas sintezes, kaip 24 valandų, matomas ryškus pasikeitimas. Šiuo atveju išsiskyręs šilumos srautas yra daugiau nei du kartus mažesnis mišinyje be aliuminio jonų. Kai sintezė vykdoma 48 valandas – daugiau nei penkis kartus, o 72 valandas – apie 8 kartus mažesnė vertė išsiskyrusios šilumos bandinyje be aliuminio oksido. Iš šių gautų rezultatų, galime daryti išvadą, kad hidroterminės sintezės pradžioje Al^{3+} jonai skatina 1,13 nm tobermorito formavimąsi. Tam įtakos turi amorfinio SiO_2 tirpumas kambario temperatūroje, kuris yra daug didesnis nei CaO [66]. Kylant temperatūrai, silicio dioksido tirpumas dar labiau didėja, o CaO tirpumas mažėja. Al^{3+} jonai sumažina SiO_2 tirpumą, dėl to CaO/SiO_2 santykis reaguojančioje terpėje artėja prie optimalaus ir susidaro palankios sąlygos 1,13 nm tobermoritui kristalizuotis. Tačiau pratęsus hidroterminę sintezę iki 72 val., mišiniuose su aliuminio priedu išlieka didelio intensyvumo egzoterminis efektas ~845 °C temperatūroje. Manoma, kad Al^{3+} jonai įsiterpė ne tik į 1,13 nm tobermorito kristalinę gardelę, bet ir į C-S-H(I) struktūrą ir stabilizavo abu junginius.

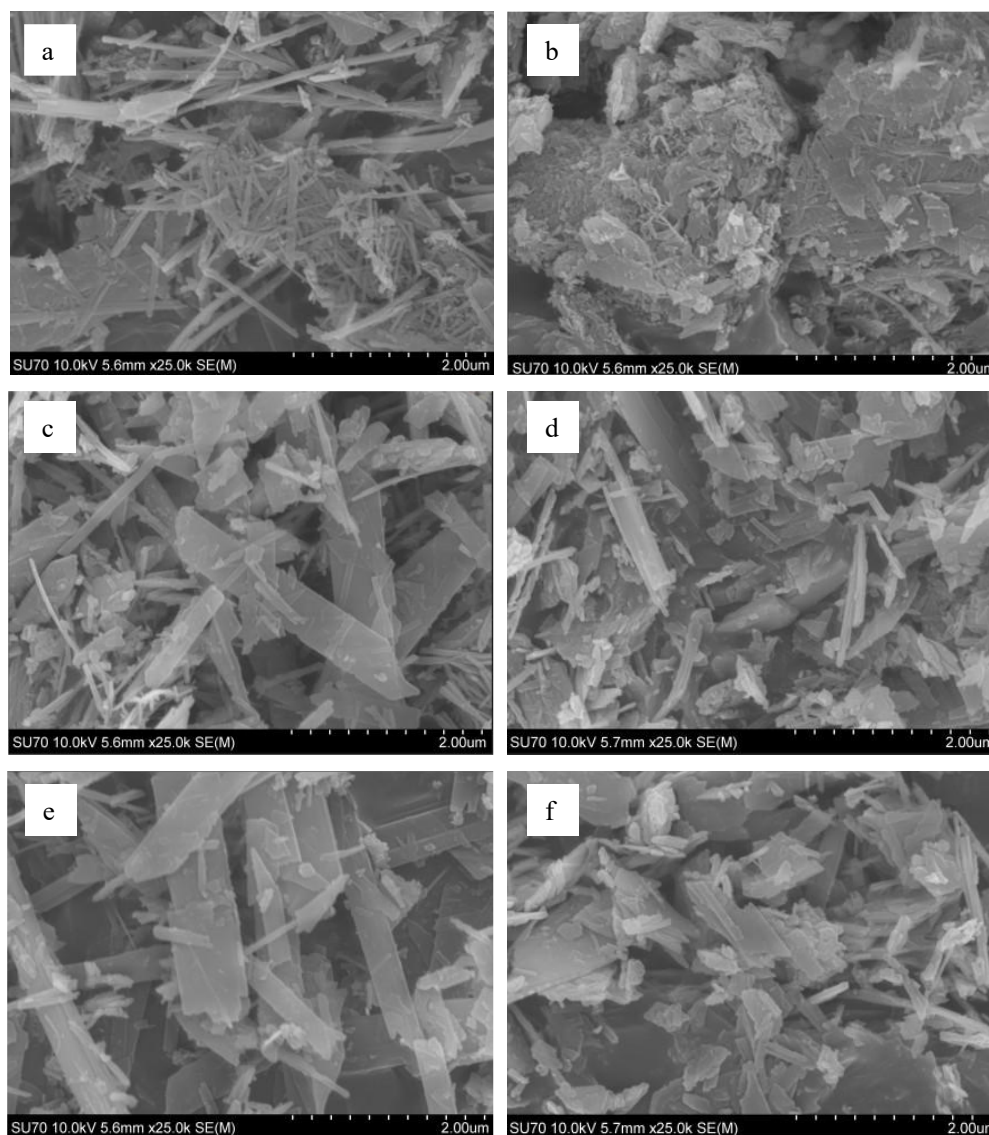


18 pav. 1,13 nm tobermorito smailės intensyvumo ir ploto priklausomybė nuo izoterminio išlaikymo trukmės

Atlikus hidrotermines 2, 4 ir 8 valandų sintezės iš rentgenogramų buvo nustatytas 1,13 nm tobermorito smailės plotas bei intensyvumas, rezultatai pateikti 18 pav. Išanalizavus duomenis pastebėta, kad po 2 valandų hidroterminio išlaikymo produkto be Al^{3+} smailės intensyvumas yra du kartus mažesnis nei su aliuminio jonais (su $\text{Al}^{3+} = 3,00 \text{ smūg.sk./s}$; be $\text{Al}^{3+} = 6,09 \text{ smūg.sk./s}$). Pratęsiant sintezės trukmę atotrūkis mažėja, tačiau intensyvesnės smailės išlieka bandinyje su pridėtu Al_2O_3 . Analizuojant 1,13 nm tobermorito smailės ploto skirtumus, pastebėta, kad po 2 val. sintezės, produkto su aliuminio jonais plotas yra daugiau nei 3 kartus didesnis. Pratęsus hidroterminį išlaikymą iki 4 val. šis atotrūkis sumažėja, tačiau išlieka reikšmingas (plotas didesnis daugiau nei 2 kartus). Tokia pati tendencija pastebima ir kai sintezės trukmė 8 val. Apibendrinant galima teigti, kad 1,13 nm tobermorito smailės plotas su Al^{3+} išlieka didesnis nepriklausomai ar vykdomos trumpesnį (2; 4; 8 val.) ar ilgesnį (24; 48; 72 val.) trukmių sintezės. Tačiau verta paminėti, kad kai hidroterminis išlaikymas 2, 4 ir 8 val. atotrūkis didesnis. Kai vykdomos trumpų trukmių sintezės, bandinyje su aliuminio jonais matomos intensyvesnės smailės, tačiau kuo ilgiau vykdomos sintezės, tuo labiau mažėja smailių intensyvumo skirtumas.

Mokslinėje literatūroje yra teigiama, kad 1,13 nm tobermoritas gali kristalizuotis tiek pluoštiniais, tiek plokštelės formos kristalais [29]. Deja, šio neįprasto reiškinių priežastys nėra visiškai aiškios.

Šiame darbe susintetintų produktų morfologiniai tyrimai rodo, kad viena iš priežasčių gali būti Al^{3+} jonų buvimas reakcijos terpėje. Iš 18 a pav. matoma, kad per 24 val. iš mišinio be Al_2O_3 priedo susintetintame produkte dominuoja ilgi (iki 12 nm), ploni pluoštai. Tiesa, matome ir mažų dalelių sankaupą, tačiau ji taip pat sudaryta iš plaušelių. Į pradinį mišinį pridėjus aliuminio oksido, 24 val. trukusios sintezės produkte dominuoja aglomeratai (tikėtina pusiau amorfiniai C-S-H(I)), kurių paviršius iš dalies padengtas kristalinėmis plokštelėmis (19 pav.; b). Šie gauti rezultatai sutampa su 8 pav. b ir 9 pav. b paveiksluose pateiktais DSK duomenimis, iš kurių matyti, kad šilumos srauto vertė, lemianti C-S-H(I) kristalizaciją į volostonitą, produkte, kurio $A/(S+A) = 0,025$, yra gerokai didesnė nei produkte, kurio $A/(S+A) = 0$. Pratęsus hidroterminio apdorojimo laiką iki 48 h (mišinys be aliuminio jonų), 1,13 nm tobermorito pluošto formos dalelės tampa stambesnės ir sudaro stačiakampio formos daleles (19 pav.; c). Jų ilgis pakinta nedaug (išlieka ~ 12 nm), tačiau jų plotis gerokai padidėja (iki ~ 2 nm). Produktuose, į kuriuos pridėta Al_2O_3 , amorfinių agregatų nėra, vyrauja panašaus ilgio ir pločio plokštelės formos dalelės. Pratęsus hidroterminės sintezės trukmę iki 72 h, produktų morfologija iš esmės nesikeičia – mišiniuose be aliuminio oksido priedo stačiakampės dalelės tampa stambesnės (19 pav.; e), o produktuose su Al^{3+} jų forma tampa vis labiau kvadratinė (19 pav.; f).



19 pav. Sintezės produktų SEM vaizdai. Mišinių molinis santykis $A/(S+A) = 0$ (a, c, e) ir $A/(S+A) = 0,025$ (b, d, f). Hidroterminių sintezių trukmė 180 °C temperatūroje – 24 val. (a, b); 48 val. (c, d) ir 72 val. (e, f).

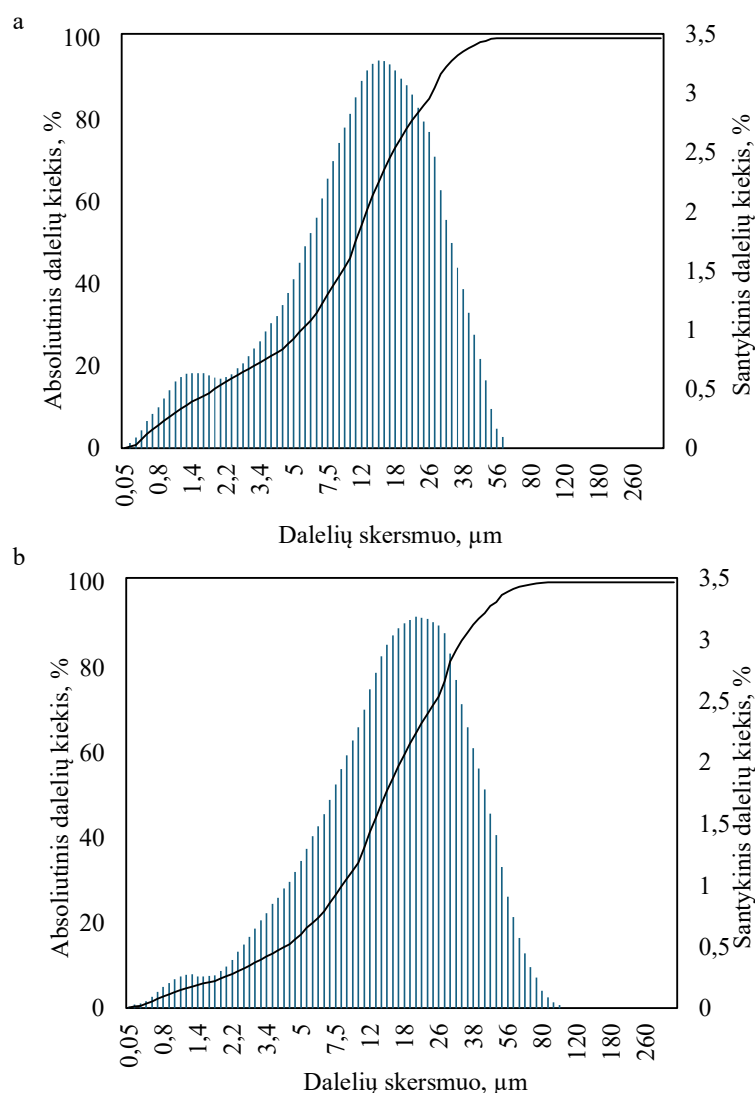
Hidroterminiu būdu susintetintas 1,13 nm tobermoritas, pasižymintis dideliu kristaliniu laipsniu, šiandien plačiausiai naudojamas gaminant mažo tankio, termoizoliacinius, karščiui (iki 750 °C) atsparius gaminius. Galutinio gaminio tūrinis tankis kontroliuojamas reguliuojant vandens dalį suspensijoje, išskyrus kristalinį vandenį kalcio hidrosilikatuose. Formuojant gaminius paprastai pašalinamas fiziškai surištas vanduo. Dažniausia dalis suspensijos terpės iš reaktyvaus mišinio išspaudžiama formavimo proceso metu, kai įvyksta pakankama reakcija, kad susidarytų savaime išsilaikantis, bet suspaudžiamas gelis. Kuo lėtesnis sintezės suspensijos sedimentacijos greitis ir kuo daugiau yra fiziškai surišto vandens, tuo mažesnis gali susidaryti produktų tūrinis tankis [67]. Kalcio hidrosilikatai fiziškai suriša didelį kiekį vandens ir įgauna už vandenį tirštesnę konsistenciją. Santykinis sintezės produkto tūris apskaičiuojamas kaip suspensijos tūrio po 24 val. sedimentacijos ir pradinės kietųjų medžiagų masės santykis. Kuo didesnis santykinis tūris, tuo mažesnio vidutinio tankio termoizoliaciniai produktai gali susidaryti.

Suspensijos santykinio tūrio ir produktų granulimetrinės sudėties duomenys pateikti 3 lentelėje.

3 lentelė. Suspensijos santykinis tūris ir susintetintų produktų granulometrija

Bandinys po 48 val. sintezės 180 °C temperatūroje	Santykinis tūris, cm ³ /g	Skersmuo, μm			Vidutinis skersmuo, μm	Savitasis paviršiaus plotas, m ² /kg
		10%	50%	90%		
$A/(S+A) = 0$	16,2	0,94	9,88	26,86	12,20	652,7
$A/(S+A) = 0,025$	13,4	2,60	13,66	35,99	16,97	401,0

Kaip matoma iš 3 lentelėje pateiktų duomenų, mišinyje, kurio molinis santykis $A/(S+A) = 0$, susidaro daug smulkesnės dalelės nei mišinyje, kurio molinis santykis $A/(S+A) = 0,025$. Tai taip pat galime pastebėti ir 20 pav.



20 pav. Granulimetrinė sudėtis po 48 valandų sintezės. a – $A/(S+A)=0$; b – $A/(S+A)=0,025$

Pridėjus Al^{3+} jonų, savitasis paviršiaus plotas padidėja daugiau kaip 1,5 karto. Kadangi dalelės yra mažesnės, jų sedimentacijos greitis yra mažesnis, o dėl didesnio savitojo paviršiaus ploto jos fiziškai suriša daugiau vandens. Remiantis šiais rezultatais galima daryti išvadą, kad gaminant produktus, kurių eksploatacinėms savybėms neigiamą poveikį daro amorfiniai ar pusiau kristaliniai junginiai, labai svarbu atsižvelgti į žaliavų cheminę sudėtį ir pasirinkti su minimaliu aliuminio priemaišų kiekiu.

Buvo nustatyta ir gautų junginių elementinė sudėtis (EDX analizė). 4 lentelėje pateikti duomenys, kurie gauti elementinę sudėtį perskaičiavus į oksidinę, taip pat ir produktų sudėtinis moliniais santykiais.

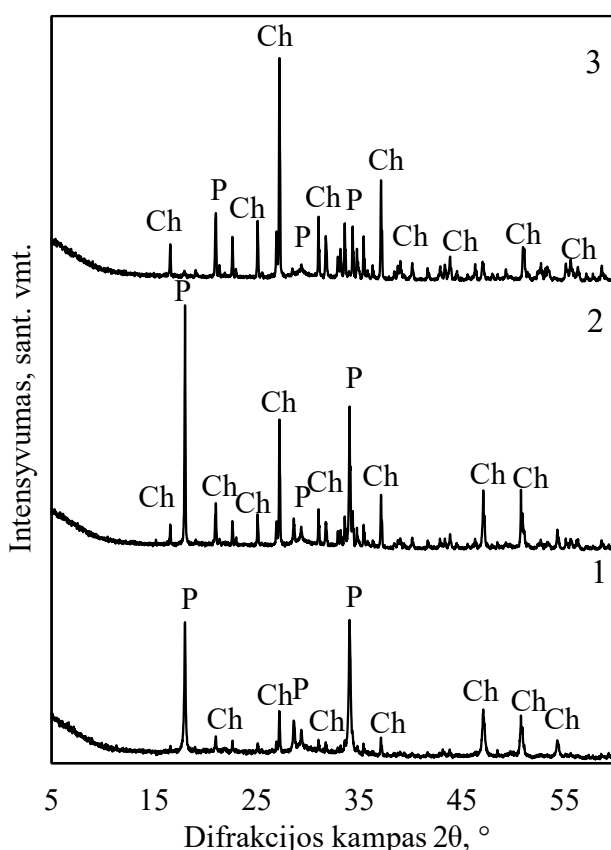
4 lentelė. Susintetinto Al-tobermorito oksidinė sudėtis ir molinis santykis

Produktas	Oksidinė sudėtis, wt %			Moliniai santykiai	
	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	C/(S+A)	A/(S+A)
Pradinis mišinys	43,22	54,40	2,37	0,83	0,025
Po 24 val. sintezės	45,83	52,66	2,31	0,818	0,0243
Po 48 val. sintezės	45,04	52,50	2,42	0,804	0,0255

Gauti rezultatai patvirtina, kad Al^{3+} jonai labai lengvai įsiterpia į 1,13 nm tobermorito kristalinės gardelės struktūrą [68]. Kaip matoma iš pateiktų duomenų, susintetinto Al-tobermorito sudėtis (nepriklausomai nuo to, ar po 24, ar po 48 val. hidroterminio apdorojimo 180 °C temperatūroje) yra labai artima pradinio mišinio sudėčiai ir kinta tik paklaidos ribose.

2.3. Tyrimų rezultatai naudojant mikrosiliką

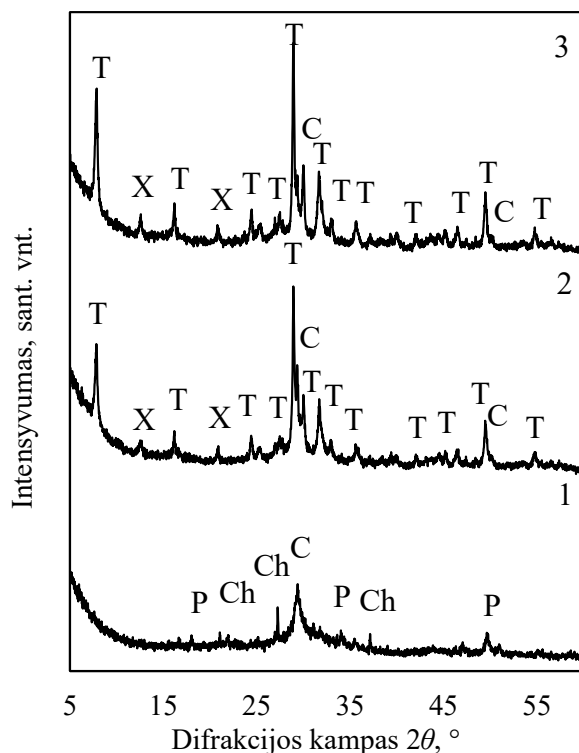
Pradedant tyrimą sintezės buvo atliekamos su nemalta mikrosilika, suspensijas maišant autoklave, kai $C/S = 0,83$, o vandens ir kietų medžiagų santykis – 20 ($V/K = 20$). Sintezės temperatūra 180 °C, taip pat parinktos izoterminio išlaikymo trukmės 2, 8 ir 16 valandų, tikintis, kad reakcijos vyks sparčiau, kai suspensija bus maišoma. Rezultatai pateikti 21 paveiksle.



21 pav. Sintezės su nemalta mikrosilika suspensijas maišant, 180 °C temperatūroje, kai mišinio $C/S = 0,83$ produktų RSDA kreivės. Žymenys: C – kalcitas, CH – C-H-S(I), P – portlanditas. 1 – 2 val.; 2 – 8 val.; 3 – 16 val.

Atlikus rentgeno spinduliuotės difrakcinę analizę, po 2 valandų sintezės gauti produktai yra portlanditas ($d = 2,6270, 4,9220, 1,7954$ nm; PDF 00-044-1481), C-S-H(I) ($d = 3,2660, 4,2140, 2,4180$ nm; PDF 04-017-0730) bei matomi kalcito pėdsakai, ilginant sintezės trukmę iki 8 valandų portlandito smailės intensyvumas šiek tiek padidėja, taip pat ir C-S-H(I). Kai sintezės trukmė yra 16 valandų, portlandito smailių intensyvumas sumažėja, užfiksuojama daugiau C-S-H(I) smailių, kurios yra intensyvesnės, tačiau nėra aptinkama tobermorito pėdsakų. Šie RSDA rezultatai parodo, jog reakcija neįvyko net ilginant hidroterminio išlaikymo trukmę ir sintezę vykdant, kai suspensijos yra maišomos. Todėl daroma išvada, kad prieš ruošiant mišinius, mikrosiliką būtina apdoroti – sumalti.

Sintezės pakartotos su mikrosilika, kuri buvo 2 minutes apdorojama vibraciniame planetariniame malūne 900 aps./min greičiu. Autoklave vykstančios reakcijos buvo vykdomos tokiomis pačiomis sąlygomis, rezultatai pateikti 22 paveiksle. Po dviejų valandų izoterminio išlaikymo susidaro pusiau kristalinis C-S-H(I). Sintezės produkte taip pat aptinkamas kalcitas bei nesureagavusio portlandito pėdsakai, tačiau lyginant su sintezės rezultatais, kai mikrosilika nebuvo apdorota, matomi teigiami pasikeitimai. Pratęsus trukmę iki 8 valandų, visas portlanditas sureaguoja ir kaip pagrindinis sintezės produktas yra identifikuojamas 1,13 nm tobermoritas. Taip pat yra aptinkama ksonotlito pėdsakų. Ilginant hidroterminės sintezės trukmę, 1,13 nm tobermorito smailės yra dar didesnio intensyvumo, taip pat ir ksonotlito.



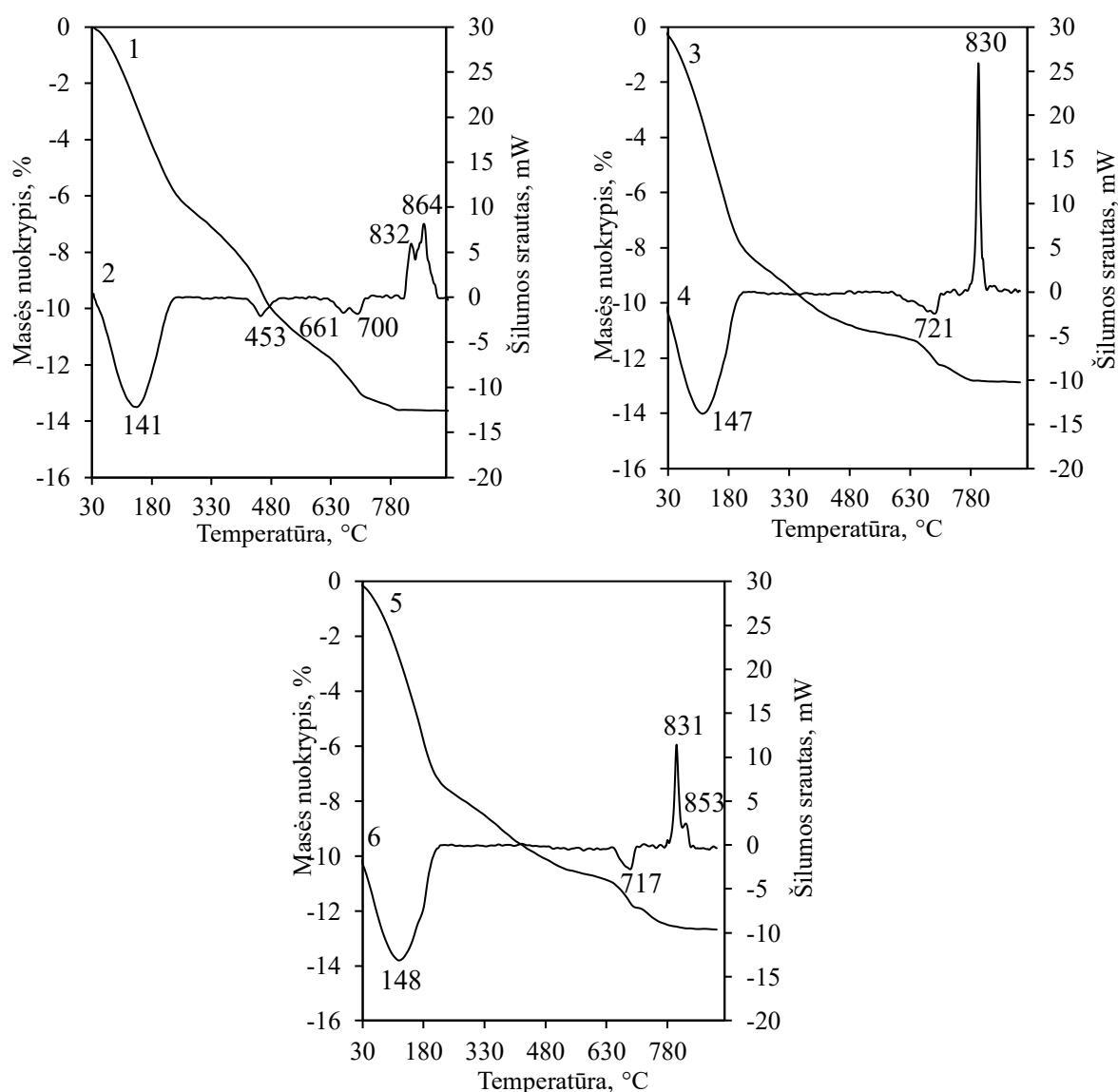
22 pav. Sintezės suspensijas maišant, 180 °C temperatūroje, kai mišinio C/S = 0,83 produktų RSDA kreivės. Žymenys: C – kalcitas, CH – C-S-H(I), P – portlanditas, T – 1,13 nm tobermoritas, X – ksonotlitas. 1 – 2 val.; 2 – 8 val.; 3 – 16 val.

Atlikus vienalaikę terminę analizę (23 pav.), iš DSK kreivių (2, 4, 6 kreivės), matoma, kad temperatūrų intervale 50–220 °C vyksta endoterminiai virsmai, kurių metu pašalinami absorbuotos drėgmės likučiai ir tarpsluoksninis vanduo iš pusiau kristalinių C-S-H tipo kalcio hidrosilikatų. Vykstant šiems procesams, netenkama atitinkamai apie 6, 8, 7 % masės (rezultatai pateikti 5 lentelėje).

5 lentelė. Masės nuostoliai

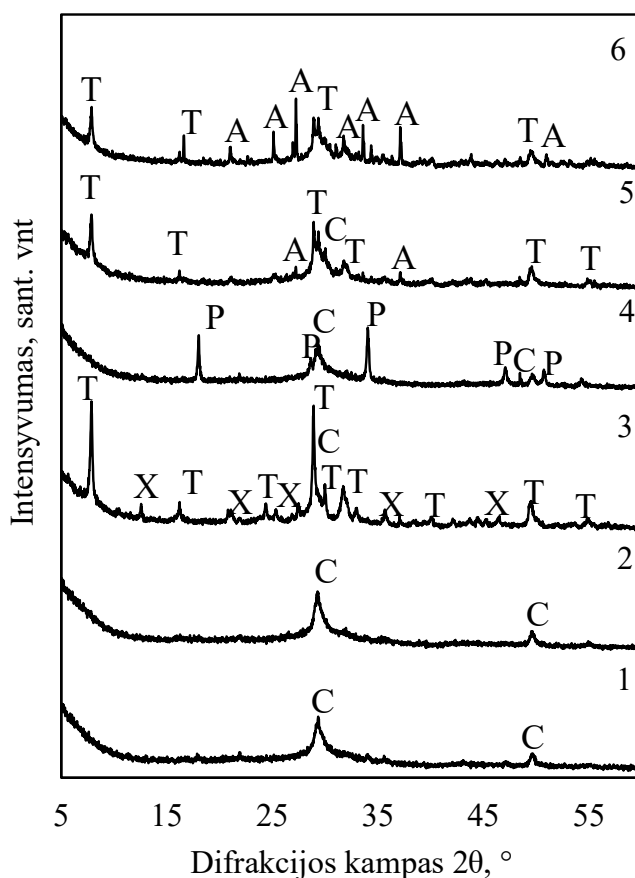
Išlaikymo trukmė, val.	Masės nuostoliai, %, temperatūros intervaluose, °C		
	50 – 220	425 – 485	630 – 715
2	5,95	1,97	1,45
8	8,1	-	1,1
16	7,42	-	1,1

Temperatūros intervale 425–485 °C vanduo pasišalina iš portlandito (23 pav., 2 kreivė). Jo kiekis, apskaičiuotas iš masės nuostolių, yra 8,1 %. 630–715 °C temperatūros intervale vyksta kalcio karbonato skilimas, kurio yra 3,3 %. Kreivės pobūdis su dviem temperatūros maksimumais (661 ir 700 °C) parodo, kad CaCO_3 sistemoje yra amorfiniame ir kristaliniame būviuose. Egzoterminis efektas su dviem temperatūros maksimumais prie 832 ir 864 °C parodo, kad produkte yra tiek C-S-H(I) ($\text{C/S} = 0,7\text{--}1,3$), tiek ir didesnio baziškumo C-S-H(II) ($\text{C/S} = 1,5\text{--}2,0$) tipo pusiauamorfinių, neturinčių aišrios kristalų struktūros, kalcio hidrosilikatų. Tai reiškia, kad sintezės produktas dar nėra pasiekęs stecheometrinės pusiausvyros, nes susidaro didesnio baziškumo, nei pradinio mišinio, junginiai. Po 8 val. sintezės (23 pav., 3 ir 4 kreivės) matome, kad produkte nelieka portlandito. Reakcijos produktų baziškumas sumažėja, nes DSK kreivėje matomas tik C-S-H(I) perėjimo į volastonitą efektas 830 °C temperatūroje, o C-S-H(II) būdingo efekto nelieka. Po 16 val. hidroterminės sintezės, remiantis terminės analizės duomenimis, produktuose esminių pokyčių neįvyko (23 pav., 5 ir 6 kreivės). Tiesa, yra neaiški egzoterminio efekto 853 °C temperatūroje prigimtis ir jo atsiradimo priežastims išsiaiškinti reikia atlikti papildomus tyrimus.



23 pav. Sintezės suspensijas maišant, 180 °C temperatūroje per 2 val. susintetintų produktų DSK (2) ir TG (1) kreivės, per 8 val. – DSK (4), TG (3), per 16 val. – DSK (6), TG (5), kai $\text{CaO/SiO}_2 = 0,83$.

Norint nustatyti optimalią mišinio sudėtį, buvo vykdomos sintezės suspensijų nemaišant. Mišiniuose su $C/S = 0,7$ (24 pav., 1 kreivė) ir $0,83$ visas CaO sureaguoja jau per pirmąsias 2 sintezės valandas, mišiniuose su $C/S = 0,9$ – per 16 val., su $C/S = 1,0$ – per 24 val., o su $C/S = 1,1$ – per 72 val. (24 pav., 6 kreivė) sintezės (kreivėse matomos $Ca(OH)_2$ būdingos smailės). Visuose mišiniuose per pirmąsias 8 sintezės valandas susidaro tik pusiau amorfinis, neturintis aiškios kristalų struktūros C-S-H(I) tipo kalcio hidrosilikatas. 1,13 nm tobermoritas visuose mišiniuose pradeda susidaryti po 16 val. sintezės ir, ilginant hidroterminio apdorojimo trukmę, jo kristališkumas didėja. Taip pat reiktų paminėti, kad aukščiausio kristališkumo laipsnio 1,13 nm tobermoritas gaunamas mišinyje su $C/S = 0,7$ (24 pav., 3 kreivė). Mišinio baziškumui didėjant, šio junginio kristališkumo laipsnis nuosekliai mažėja. Be to, visuose bandiniuose yra jų džiovinimo metu susidariusio $CaCO_3$.

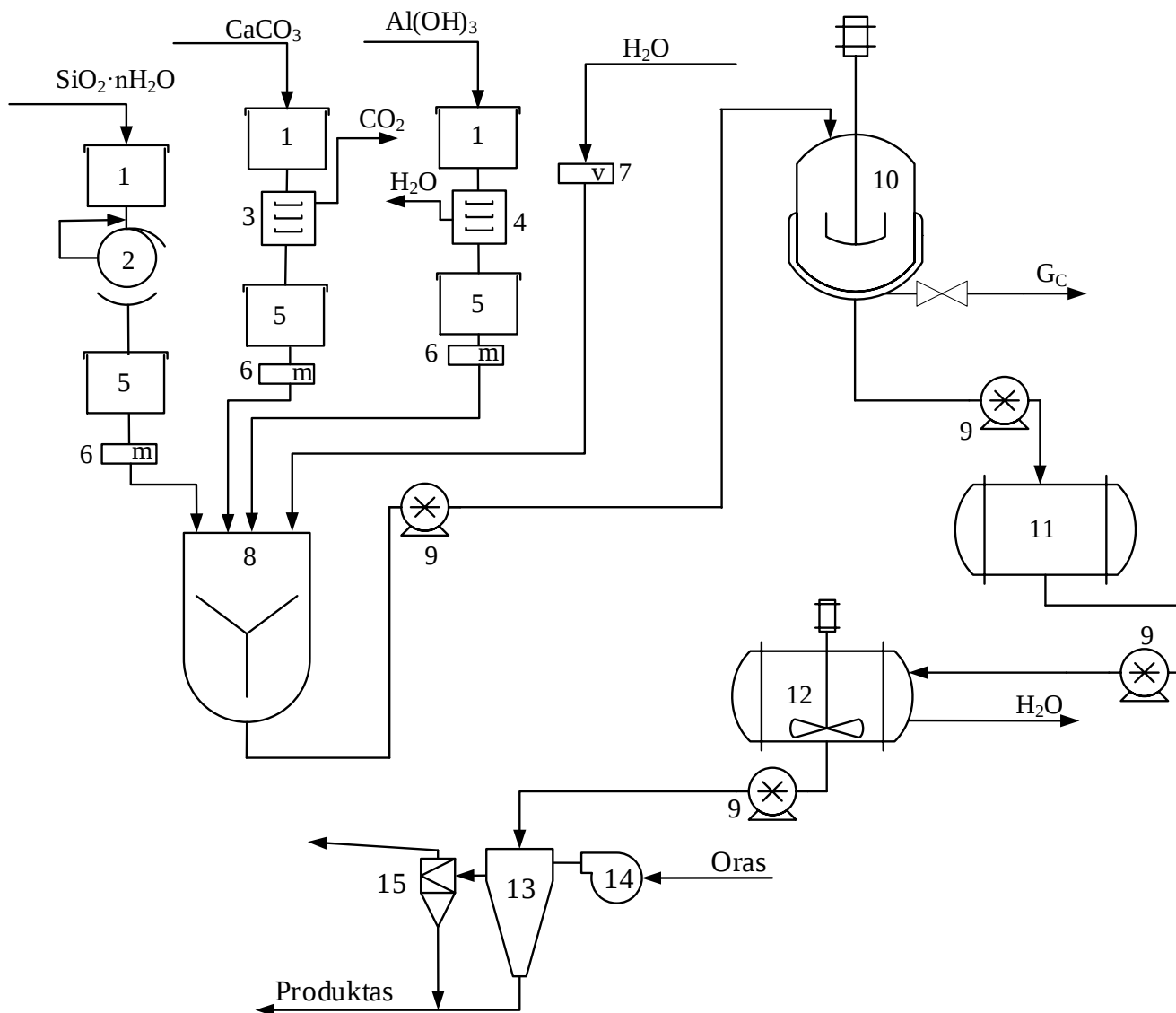


24 pav. Sintezės produktų, suspensijų nemaišant, $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūroje RSDA kreivės. Žymenys: C – kalcitas, P – portlanditas, T – 1,13 nm tobermoritas, X – ksonotlitas, A – $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$. Kreivės: 1 – $C/S = 0,7$ ir 2 val.; 2 – $C/S = 0,7$ ir 4 val.; 3 – $C/S = 0,7$ ir 72 val.; 4 – $C/S = 1$ ir 2 val.; 5 – $C/S = 1$ ir 72 val.; 6 – $C/S = 1,1$ ir 72 val.

Sintetinant junginius suspensijų nemaišant, kristalinių kalcio hidrosilikatų susidarymo reakcijos vyksta pakankamai lėtai ir 1,13 nm tobermorito pėdsakai identifikuoti po 16 val. Maišant suspensijas, hidroterminės reakcijos gerokai paspartėja: po 8–16 val. sintezės susidaro ne tik didelio kristališkumo laipsnio 1,13 nm tobermoritas, bet ir termodinamiškai stabiliausias kalcio hidrosilikatas – ksonotlitas.

3. Rekomendacijos (inžinerinė dalis)

Atlikus tyrimus suprojektuota tobermorito gamybos principinė schema, kuri pateikta 25 paveiksle.



25 pav. Technologinė principinė schema. 1 – priėmimo bunkeriai; 2 – malūnas; 3 – degimo krosnis (950 °C); 4 – degimo krosnis (475 °C); 5 – bunkeriai; 6 – masės dozatoriai; 7 – tūrinis dozatorius; 8 – maišytuvas; 9 – siurbliai; 10 – autoklavas; 11 – suspensijos rezervuaras; 12 – dekanteris (nusodintuvas); 13 – purkštuvinė džiovykla; 14 – ventiliatorius; 15 – ciklonas.

Atvežtos žaliavos tiekiamos į bunkerius (1). $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ iš bunkerio, kiekį reguliuojant sklende, tiekiamas į vibro malūną (2), ten susmulkinamas ir tiekiamas į tarpinį bunkerį (5). Kalcio karbonatas ir aliuminio hidroksidas per tarpinius bunkerius (1) transportuojami į degimo krosnis (3 ir 4). Po degimo gautas kalcio oksidas ir aliuminio oksidas tiekiami į tarpinius bunkerius (5). Iš tarpinių bunkerių žaliavos patenka į masės dozatorius (6) ir pasvertos tiekiamos į maišyklę, taip pat ir vanduo, kuris dozuojamas tūriniu dozatoriumi (7). Sumaišytos žaliavos membraniniu siurbliu pumpuojamos į autoklavą su maišytuvu (10). Sintezė autoklave vykdoma 180 °C temperatūroje. Po sintezės gauta suspensija siurbliu transportuojama į rezervuarą (11). Iš rezervuaro produktas tiekiamas į dekanterį (12), čia nusistovėjus suspensija nudekantuojama ir prieš transportuojant džiovinimui sumaišoma. Homogenizuota suspensija siurbliu tiekama į purkštuvinę džiovyklą (13). Čia skystas produktas yra

purškiamas į džiovinimo kamerą, per purkštuką (arba besisukantį diską), taip susidaro labai smulkūs lašeliai. Į džiovinimo kamerą tuo pačiu metu ventiliatoriumi (14) paduodamas karštas oras. Lašeliai greit išdžiūsta dėl didelio paviršiaus ploto ir šilumos mainų, o drėgmė išgaruoja, taip gaunami sausi milteliai, kurie vėliau nukrenta į surinkimo zoną, o oro srautas ir dulkės pašalinami per cikloną (15).

Taip pat sudarytas žaliavų balansas norint pagaminti 1000 kg tobermorito, kuris pateiktas 6 lentelėje. Atliekant skaičiavimus įvertinti transportavimo, malimo bei sintezės metu susidarantys nuostoliai.

6 lentelė. Žaliavų balansas be aliuminio oksido

Žaliavos	Kiekis, kg
SiO ₂ ·nH ₂ O	734,15
CaO	470,67
Vanduo (kai V/K = 20)	24096,39

Norint gauti CaO, būtina išdegti kalcio karbonatą. Pagal vykstančią reakciją įvertinamas masės santykis:

$$M(CaCO_3) = 100,09 \frac{g}{mol};$$

$$M(CaO) = 58,08 \frac{g}{mol};$$

$$\frac{100,09}{58,08} = 1,785.$$

Reikalingas kalcio karbonato kiekis šiuo atveju apskaičiuojamas taip:

$$m_{CaCO_3} = 1,785 \cdot 470,67 = 840,15 \text{ kg}.$$

Įvertinus reakcijos išeigą (90 %), reikalingas CaCO₃ kiekis yra:

$$m_{CaCO_3} = \frac{840,15}{0,9} = 933,5 \text{ kg}.$$

Taip pat buvo sudarytas žaliavų balansas, jei gamybos metu būtų naudojamas aliuminio oksidas. Duomenys pateikti 7 lentelėje.

7 lentelė. Žaliavų balansas su aliuminio oksidu

Žaliavos	Kiekis, kg
SiO ₂ ·nH ₂ O	718,78
CaO	460,82
Al ₂ O ₃ = 0,025	25,22
Vanduo (kai V/K = 20)	24096,39

4. Darbuotojų sauga ir sveikata

Chemijos srityje sauga darbo vietoje yra labai svarbi dėl rizikos, susijusios su cheminių medžiagų tvarkymu, atliekamais eksperimentais ir darbu su potencialiai pavojingomis medžiagomis. Šios srities darbuotojai dažnai susiduria su medžiagomis, kurios gali būti toksiškos, degios, labai reaktyvios, todėl griežti saugos protokolai yra būtini, kad būtų išvengta nelaimingų atsitikimų. Darbuotojo teisę turėti saugias ir sveikatai nekenksmingas darbo sąlygas garantuoja Lietuvos Respublikos Konstitucija, Lietuvos Respublikos darbuotojų saugos ir sveikatos įstatymas ir kiti darbuotojų saugos ir sveikatos norminiai teisės aktai [69].

Atliekant tyrimus svarbu išsiaiškinti, kokių saugos priemonių reikia imtis dirbant su skirtingomis medžiagomis. Kiekviena medžiaga turi saugos duomenų lapą (SDL), kurį būtina perskaityti prieš dirbant su ja. Šiame darbe buvo naudotas kalcio karbonatas (CaCO_3), kurį išdegus buvo gautas kalcio oksidas (CaO), taip pat aliuminio oksidas (Al_2O_3), kurį išdegus gautas aliuminio hidroksidas ($\text{Al}(\text{OH})_3$) bei $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, dar vadinama silicio rūgštimi.

Atsižvelgiant į šių medžiagų SDL, pirmosios pagalbos priemonės, kurių reikia imtis pateiktos 8 lentelėje.

8 lentelė. Saugos duomenų lapų pirmosios pagalbos priemonės

	CaCO_3	CaO	Al_2O_3	$\text{Al}(\text{OH})_3$	$\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
Bendrosios pastabos	Nereikia imtis jokių ypatingų priemonių	Nusivilkti užterštus drabužius	Nereikia imtis jokių ypatingų priemonių	Nusivilkti užterštus drabužius	Nereikia imtis jokių ypatingų priemonių
Įkvėpus	Išleiskite gryno oro. Abejotiniais atvejais arba neišnykstant simptomams kreipkitės medicininės pagalbos/ į gydytoją	Išleiskite gryno oro. Abejotiniais atvejais arba neišnykstant simptomams kreipkitės medicininės pagalbos/ į gydytoją	Išleiskite gryno oro. Abejotiniais atvejais arba neišnykstant simptomams kreipkitės medicininės pagalbos/ į gydytoją	Išleiskite gryno oro	Išleiskite gryno oro. Abejotiniais atvejais arba neišnykstant simptomams kreipkitės medicininės pagalbos/ į gydytoją
Patekus ant odos	Odą nuplauti vandeniu/čiurkšle	Odą nuplauti vandeniu/čiurkšle. Sudirginus odą kreipkitės į gydytoją	Odą nuplauti vandeniu/čiurkšle	Odą nuplauti vandeniu/čiurkšle	Neprilipusias daleles nuvalyti nuo odos. Odą nuplauti vandeniu/čiurkšle
Patekus į akis	Atsargiai nuplauti vandeniu kelias minutes	Po sąlyčio su akimis atmerktas akis nedelsiant 10-15 minučių skalauti tekančiu vandeniu bei kreiptis į gydytoją	Atsargiai nuplauti vandeniu kelias minutes. Abejotiniais atvejais arba neišnykstant simptomams kreipkitės medicininės pagalbos/ į gydytoją	Atsargiai nuplauti vandeniu kelias minutes	Atsargiai nuplauti vandeniu kelias minutes. Abejotiniais atvejais arba neišnykstant simptomams kreipkitės medicininės pagalbos/ į gydytoją

8 lentelės tęsinys

Prarijus	Išskalauti burną. Pasijutęs blogai skambinti į kreiptis į gydytoją	Išskalauti burną. Pasijutęs blogai skambinti į kreiptis į gydytoją	Išskalauti burną. Pasijutęs blogai skambinti į kreiptis į gydytoją	Išskalauti burną. Pasijutęs blogai skambinti į kreiptis į gydytoją	Išskalauti burną. Pasijutęs blogai skambinti į kreiptis į gydytoją
Svarbiausi simptomai ir poveikis	Dar svarbiausi simptomai ir poveikis nėra žinomi	Rizika apakti, gali smarkiai pažeisti akis, dirginimas, kosulys, dusulys	Dar svarbiausi simptomai ir poveikis nėra žinomi	Dar svarbiausi simptomai ir poveikis nėra žinomi	Dar svarbiausi simptomai ir poveikis nėra žinomi

Nustatyti profesinio poveikio ribines vertes yra svarbu siekiant užtikrinti darbuotojų sveikatos apsaugą nuo pavojingų cheminių medžiagų darbo vietoje. Saugos duomenų lapuose esančios vertės pateiktos 9 lentelėje.

9 lentelė. Profesinio poveikio ribinės vertės

	CaCO ₃	CaO	Al ₂ O ₃	Al(OH) ₃	SiO ₂ ·nH ₂ O
Šalis	-	LT	LT	LT	LT
Medžiagos pavadinimas	-	kalcio oksidas	dulkės	aliuminio hidroksidas	dulkės
IPRD [mg/m ³]	-	1	5	6	5
TPRD [mg/m ³]	-	4	-	-	-
Pastaba	-	-	r	-	r

IPRD – dinaminis svertinis vidurkis (ilgalaikio poveikio ribinė vertė): 8 valandų matuotas ar apskaičiuotas dinaminis svertinis vidurkis (jei nenurodyta kitaip);

TPRD – trumpalaikio poveikio ribinė vertė: ribinė vertė, kurios nederėtų viršyti, ir kuri yra susijusi su 15 minučių trukme (jei nenurodyta kitaip);

r – alveolinė frakcija.

Dirbant su įvairiausiomis cheminėmis medžiagomis būtina naudoti apsaugos priemonės. Šios priemonės gali skirtis priklausomai nuo aplinkos, kurioje dirbama, kokios medžiagos yra naudojamos ir t.t. Parenkant asmenines apsaugos priemones kiekvienam darbuotojui turi būti užpildoma profesinės rizikos ir pavojų įvertinimo lentelė, kuri pateikta Lietuvos Respublikos socialinės apsaugos ir darbo ministro 2007 m. lapkričio 26 d. įsakyme Nr. A1-331 „Dėl darbuotojų aprūpinimo asmeninėmis apsaugos priemonėmis nuostatų patvirtinimo“. Šioje lentelėje įvertinami visi fiziniai, fizikiniai, cheminiai ir biologiniai veiksniai darbo metu [70].

Įvertinus visus veiksnius yra užpildoma lentelė su išduodamomis apsaugos priemonėmis kiekvienam darbuotojui bei priemonėmis, kurios yra bendro naudojimo. Šio darbo metu buvo įvertinti pavojai ir 10 lentelėje pateiktas pavyzdys.

10 lentelė. Darbuotojams nemokamai išduodamų asmeninių apsaugos priemonių sąrašas

Eil. Nr.	Darbuotojo pareigos, darbo vieta	Asmeninės apsaugos priemonės pavadinimas, tipas, markė, paskirtis ir t. t	Tinkamumo naudoti terminas
1.	Jaunesnysis mokslo darbuotojas (-a)	• Apsauginiai akiniai (pagal EN 166 standartus; su šoniniais skydais); • Laboratorinis chalatas (pagal EN ISO 13688:2013-12 standartą); • Pirštinės (pagal EN 374 standartus, nitrilinis kaučiukas); • Kvėpavimo takų apsauga (pagal EN 140 standartus); bei filtras (pagal EN 143 standartus; tipas – P3; spalvinis kodas – balta); • Bendro naudojimo apsauginės ausinės (apsaugos lygis – 31 dB) • Bendro naudojimo plaštakas nuo karščio apsaugančios pirštinės (pagal EN 407 standartus)	• Akiniai: iki susidėvėjimo • Chalatas: iki susidėvėjimo • Pirštinės: vienkartinės • Kvėpavimo takų apsauga: iki susidėvėjimo; • Filtrai: 3 m. • Apsauginės ausinės: iki susidėvėjimo • Nuo karščio apsaugančios pirštinės: iki susidėvėjimo

Šiame darbe pagrindinis naudotas įrenginys yra autoklavas, todėl labai svarbu žinoti saugumo reikalavimus dirbant su šiais prietaisais. Autoklavas – tai slėginis indas, kuris yra priskiriamas prie potencialiai pavojingų įrenginių. Pagal Lietuvos Respublikos potencialiai pavojingų įrenginių priežiūros įstatymą (PPI) autoklavo savininkas privalo pateikti įrenginį akredituotai įstaigai patikrinti, kad jis atitinka saugumo reikalavimus, gauti akredituotos įstaigos išvadą, kad įrenginys yra tinkamas naudoti ir užregistruoti įrenginį potencialiai pavojingų įrenginių valstybės registre, kurį tvarko Valstybinė darbo inspekcija.

PPI 11 straipsnio 1 dalyje nustatyta, kad nuolatinę potencialiai pavojingo įrenginio priežiūrą gali atlikti pats PPI savininkas arba pagal sutartį pavesti nuolatinę potencialiai pavojingo įrenginio priežiūrą atlikti fiziniam ar juridiniam asmeniui [71]. Asmuo atliekantis įrenginio priežiūrą turi atitikti tam tikrus reikalavimus:

1. Kvalifikacija – privalo turėti atitinkamą kvalifikaciją patvirtinantį diplomą, atestatą ar kvalifikacijos pažymėjimą arba įgytas specialiąsias žinias ir įgūdžius patvirtinantį profesinio mokymo teikėjo išduotą pažymėjimą;
2. Įranga ir priemonės – privalo turėti būtiną įrangą, prietaisus ir kitas priemones, reikalingas PPI priežiūrai atlikti (elektros įtampos srovės matuoklis; slėginių indų, pavojingų medžiagų slėginių vamzdinių, slėginio garotiekio ir karšto vandens vamzdinių apsauginių vožtuvų patikros įranga ir t.t.);
3. Civilinės atsakomybės draudimas – privalo savo veiklą apsidrausti civilinės atsakomybės draudimu. Minimali metinė draudimo suma negali būti mažesnė kaip šimtas tūkstančių eurų.

Išvados

1. Al^{3+} jonai hidroterminės sintezės pradžioje skatina 1,13 nm tobermorito susidarymą, nes po 2 val. apdorojimo 180 °C temperatūroje egzotermio efekto prie ~840 °C šilumos srautas ~2 kartus didesnis grynuose mišiniuose nei su Al_2O_3 priedu (atitinkamai – 37 ir 20 mW). Tęsiant sintezę, aliuminio oksido priedas pradeda slopinti C-S-H(I) perėjimą į 1,13 nm tobermoritą, nes po 48 val. egzotermio efekto šilumos srautas produkte be Al^{3+} siekia vos 2,1 mW, o su Al^{3+} – 11 mW. Manome, kad Al įsiterpia į C-S-H(I) struktūrą ir ją stabilizuoja. Ištirtoje sistemoje optimali sintezės trukmė didelio kristališkumo, su minimaliu priemaišų kiekiu 1,13 nm tobermoritui gauti yra 48 val.
2. Nustatyta, kad iš švaraus CaO-SiO₂ mišinio per 24 val. susintetintame produkte vyrauja ilgos (iki 12 nm), plonos adatėlės. Pratęsus sintezę iki 48-72 val., jos įgauna stačiakampio formą. Pridėjus aliuminio oksido, morfologija pasikeičia – po 24 val. dominuoja aglomeratai. Ilginant izotermio išlaikymo trukmę, amorfinių agregatų nelieka, o dalelių forma tampa vis labiau kvadratinė. Rentgeno spinduliuotės difrakcine analize nustatyti ir kristalitų dydžiai. Pastebėta, kad didesni kristalitai susidaro sistemoje be aliuminio jonų, kurie dar labiau sustambėja pratęsus sintezę nuo 24 iki 48 val. Sistemoje su Al_2O_3 , ilginant sintezės trukmę kristalitai auga lėčiau.
3. Sintetinant 1,13 nm tobermoritą iš mikrosilikos pastebėta, kad po 16 val. sintezės suspensijas maišant susidaro didelio kristališkumo tobermoritas, taip pat ir termodinamiškai stabiliausias kalcio hidrosilikatas – ksonotlitas. Kai sintezė vykdoma suspensijos nemaišant, reakcija vyksta lėtai ir po 16 val. sintezės yra identifikuojami tik tobermorito pėdsakai.
4. Suprojektuota 1,13 nm tobermorito gamybos technologinė schema bei sudarytas žaliavų balansas. Norint pagaminti 1000 kg švaraus tobermorito žaliavų reikės: $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ – 734 kg; CaO – 470 kg (CaCO_3 – 933,5 kg); vandens – 24096 kg.
5. Išanalizavus naudotų medžiagų saugos duomenų lapus bei įvairius teisės aktus, numatyta, kad dirbant su tyrimo metu naudotomis žaliavomis bei įrenginiais, būtina naudoti šias priemones: apsauginiai akiniai, laboratorinis chalatas, pirštinės, kvėpavimo takų apsauga, apsauginės ausinės, plaštakas nuo karščio apsaugančios pirštinės.

Literatūros sąrašas

1. ŠIAUČIŪNAS, Raimundas ir Kęstutis BALTAKYS. *Kalcio hidrosilikatai: filosilikatų grupės junginių sintezė, savybės ir naudojimas*. KTU leidykla „Technologija“, 2011. ISBN 9789955259411
2. CAMERINI, R., G. POGGI, F. RIDI, ir P. BAGLIONI. The kinetic of calcium silicate hydrate formation from silica and calcium hydroxide nanoparticles. *J Colloid Interface Sci* [interaktyvus]. 2022, **605**, 33–43 [žiūrėta 2025-03-01]. Prieiga per: doi:10.1016/j.jcis.2021.06.168.
3. HARRISSON, A. M.. Constitution and Specification of Portland Cement, Lea's Chemistry of Cement and Concrete. *Elsevier* [interaktyvus]. 2019, 87–155 [žiūrėta 2025-03-01]. Prieiga per: doi:10.1016/B978-0-08-100773-0.00004-6.
4. WOLTER, J.-M., K. SCHMEIDE, N. HUITTINEN, ir T. STUMPF. Cm(III) retention by calcium silicate hydrate (C-S-H) gel and secondary alteration phases in carbonate solutions with high ionic strength: A site-selective TRLFS study. *Sci Rep* [interaktyvus]. 2019, **9**(1), 14255 [žiūrėta 2025-03-01]. Prieiga per: doi:10.1038/s41598-019-50402-x.
5. ZHAKIYEVA, Z. ir kt.. Structure of Water Adsorbed on Nanocrystalline Calcium Silicate Hydrate Determined from Neutron Scattering and Molecular Dynamics Simulations. *The Journal of Physical Chemistry C* [interaktyvus]. 2022, **126**(30), 12820–12835 [žiūrėta 2025-03-01]. Prieiga per: doi:10.1021/acs.jpcc.2c02626.
6. WANG, H. ir kt.. Analysis of strength failure in gangue-based cementitious backfill body from a microscopic perspective. *PLoS One* [interaktyvus]. 2024, **19**(4), 0300102 [žiūrėta 2025-03-01]. Prieiga per: doi:10.1371/journal.pone.0300102.
7. LI, J., Q. YU, H. HUANG, ir S. YIN. Effects of Ca/Si Ratio, Aluminum and Magnesium on the Carbonation Behavior of Calcium Silicate Hydrate. *Materials* [interaktyvus]. 2019, **12**(8), 1268 [žiūrėta 2025-03-01]. Prieiga per: doi:10.3390/ma12081268.
8. BERNARD, E., B. LOTHENBACH, C. CAU-DIT-COUMES, C. CHLIQUE, A. DAUZÈRES, ir I. POCHARD. Magnesium and calcium silicate hydrates, Part I: Investigation of the possible magnesium incorporation in calcium silicate hydrate (C-S-H) and of the calcium in magnesium silicate hydrate (M-S-H). *Applied Geochemistry* [interaktyvus]. 2018, **89**, 229–242 [žiūrėta 2025-03-01]. Prieiga per: doi:10.1016/j.apgeochem.2017.12.005.
9. ZHU, Z., Y. ZHOU, Z. HUANG, Z. WANG, ir Y. CHEN. Mechanical Properties Evaluation of Polymer-Binding C-S-H Structure from Nanoscale to Macroscale: Hydroxyl-Terminated Polydimethylsiloxane (PDMS) Modified C-S-H. *Materials* [interaktyvus]. 2022, **15**(23), 8361 [žiūrėta 2025-03-01]. Prieiga per: doi:10.3390/ma15238361.
10. AKULA, P., S. R. NAIK, ir D. N. LITTLE. Evaluating the Durability of Lime-Stabilized Soil Mixtures using Soil Mineralogy and Computational Geochemistry. *Transportation Research Record: Journal of the Transportation Research Board* [interaktyvus]. 2021, **2675**(9), 1469–1481 [žiūrėta 2025-03-01]. Prieiga per: doi:10.1177/03611981211007848.
11. LIAO, W., W. LI, Z. FANG, C. LU, ir Z. XU. Effect of Different Aluminum Substitution Rates on the Structure of Tobermorite. *Materials* [interaktyvus]. 2019, **12**(22), 3765 [žiūrėta 2025-03-01]. Prieiga per: doi:10.3390/ma12223765.
12. GUO, X., F. MENG, ir H. SHI. Microstructure and characterization of hydrothermal synthesis of Al-substituted tobermorite. *Constr Build Mater* [interaktyvus]. 2017, **133**, 253–260 [žiūrėta 2025-03-01]. Prieiga per: doi:10.1016/j.conbuildmat.2016.12.059.

13. SIAUCIUNAS, R., G. SMALAKYS, A. EISINAS, ir E. PRICHOCKIENE. Synthesis of High Crystallinity 1.13 nm Tobermorite and Xonotlite from Natural Rocks, Their Properties and Application for Heat-Resistant Products. *Materials* [interaktyvus]. 2022, **15**(10), 3474 [žiūrėta 2025-03-12]. Prieiga per: doi:10.3390/ma15103474.
14. SIAUCIUNAS, R., G. SMALAKYS, ir T. DAMBRAUSKAS. Porosity of Calcium Silicate Hydrates Synthesized from Natural Rocks. *Materials* [interaktyvus]. 2021, **14**(19), 5592 [žiūrėta 2025-03-12]. Prieiga per: doi:10.3390/ma14195592.
15. WU, Y., X. PAN, Q. LI, ir H. YU. Crystallization and phase transition of tobermorite synthesized by hydrothermal reaction from dicalcium silicate. *Int J Appl Ceram Technol* [interaktyvus]. 2020, **17**(3), 1213–1223 [žiūrėta 2023-03-12]. Prieiga per: doi:10.1111/ijac.13469.
16. GRANGEON, S., F. CLARET, Y. LINARD, ir C. CHIABERGE. X-ray diffraction: a powerful tool to probe and understand the structure of nanocrystalline calcium silicate hydrates. *Acta Crystallogr B Struct Sci Cryst Eng Mater* [interaktyvus]. 2013, **69**(5), 465–473 [žiūrėta 2025-03-12]. Prieiga per: doi:10.1107/S2052519213021155.
17. DIEZ-GARCIA, M., J. J. GAITERO, J. S. DOLADO, ir C. AYMONIER. Ultra-Fast Supercritical Hydrothermal Synthesis of Tobermorite under Thermodynamically Metastable Conditions. *Angewandte Chemie International Edition* [interaktyvus]. 2017, **56**(12), 3162–3167 [žiūrėta 2025-03-12]. Prieiga per: doi:10.1002/anie.201611858.
18. QIN, J., S. YUAN, M. CÓRDOVA-UDAETA, K. OYAMA, ir C. TOKORO. Highly Efficient Cd²⁺ Removal Using Tobermorite with pH Self-Adjustment Ability from Aqueous Solution. *Materials* [interaktyvus]. 2023, **16**(3), 1314 [žiūrėta 2025-03-15]. Prieiga per: doi:10.3390/ma16031314.
19. SHRIVASTAVA, O. P. ir R. SHRIVASTAVA. Cation exchange applications of synthetic tobermorite for the immobilization and solidification of cesium and strontium in cement matrix. *Bulletin of Materials Science* [interaktyvus]. 2000, **23**(6), 515–520 [žiūrėta 2025-03-15]. Prieiga per: doi:10.1007/BF02903893.
20. HURT, A. P., A. A. COLEMAN, H. MA, Q. LI, ir N. J. COLEMAN. Calcium Silicate Hydrate Cation-Exchanger from Paper Recycling Ash and Waste Container Glass. *Ceramics* [interaktyvus]. 2022, **5**(3), 301–317 [žiūrėta 2025-03-15]. Prieiga per: doi:10.3390/ceramics5030024.
21. RAHMAN, H., Q. LI, ir N. J. COLEMAN. Waste Glass-Derived Tobermorite Carriers for Ag⁺ and Zn²⁺ Ions. *Journal of Composites Science* [interaktyvus]. 2022, **6**(2), 52 [žiūrėta 2025-03-15]. Prieiga per: doi:10.3390/jcs6020052.
22. FLEISCHHACKER, J., E. HELANOVÁ, ir R. DROCHYTKA. Hydrothermal Synthesis of Tobermorite at 170 and 190 °C from Fly Ash and Quartz Sand. *Materials Science Forum* [interaktyvus]. 2016, **865**, 42–46 [žiūrėta 2025-03-15]. Prieiga per: doi:10.4028/www.scientific.net/MSF.865.42.
23. KIKUMA, J. ir kt.. In Situ Time-Resolved X-Ray Diffraction of Tobermorite Formation Process Under Autoclave Condition. *Journal of the American Ceramic Society* [interaktyvus]. 2010, **93**(9), 2667–2674 [žiūrėta 2025-03-19]. Prieiga per doi:10.1111/j.1551-2916.2010.03815.x.
24. MAO, F. ir H. AI.. A Study on the Hydrothermal Synthesis of Calcium Silicate Products by Calcination of Full-Component Waste Concrete. *Sustainability* [interaktyvus]. 2023, **15**(23), 16341 [žiūrėta 2025-03-19]. Prieiga per: doi:10.3390/su152316341.

25. SALDIA, S. Q. *ir kt..* Combined Potential of Quarry Waste Fines and Eggshells for the Hydrothermal Synthesis of Tobermorite at Varying Cement Content [interaktyvus]. 2023 [žiūrėta 2025-03-19]. Prieiga per: doi:10.20944/preprints202311.1926.v1.
26. GLAZEV, M. *ir* V. BAZHIN. On the recycling and use of microsilica in the oil industry. *E3S Web of Conferences* [interaktyvus]. 2021, **266**, 02010 [žiūrėta 2025-03-20]. Prieiga per: doi:10.1051/e3sconf/202126602010.
27. HOU, L., J. H. Li, *ir* L. X. Tong. Preparation and Characterization of Calcium Silicate Slag Based Lightweight Wall Materials. *Key Eng Mater* [interaktyvus]. 2012, 512–515, 110–114 [žiūrėta 2025-03-20]. Prieiga per: doi:10.4028/www.scientific.net/KEM.512-515.110.
28. TRÄNKLE, S., D. JAHN, T. NEUMANN, L. NICOLEAU, N. HÜSING, *ir* D. VOLKMER. Conventional and microwave assisted hydrothermal syntheses of 11 Å tobermorite. *J Mater Chem A Mater* [interaktyvus]. 2013, **1**(35), 10318 [žiūrėta 2025-03-20]. Prieiga per: doi:10.1039/c3ta11036b.
29. YANG, Z., C. FANG, Y. JIAO, D. ZHANG, D. KANG, *ir* K. WANG. Study on Crystal Growth of Tobermorite Synthesized by Calcium Silicate Slag and Silica Fume. *Materials* [interaktyvus]. 2023, **16**(3), 1288 [žiūrėta 2025-03-20]. Prieiga per: doi:10.3390/ma16031288.
30. KAMINSKAS, Rimvydas. *Rišamųjų medžiagų gaminių technologija*. KTU leidykla „Technologija“, 2016. ISBN 9786090212066.
31. QI, F. *ir kt..* Mechanism of One-Step Hydrothermal Process to Prepare Tobermorite Thermal Insulation Materials during Recovery of Silicon-Rich Lye. *Ind Eng Chem Res* [interaktyvus]. 2024, **63**(29), 12875–12886 [žiūrėta 2025-03-25]. Prieiga per: doi:10.1021/acs.iecr.4c01231.
32. BERNSTEIN, S. *ir* K. T. FEHR. The formation of 1.13 nm tobermorite under hydrothermal conditions: 1. The influence of quartz grain size within the system CaO–SiO₂–D₂O. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials* [interaktyvus]. 2012, **58**(2–3), 84–91 [žiūrėta 2025-03-25]. Prieiga per: doi:10.1016/j.pcrysgrow.2012.02.006.
33. LI, Z., G. WANG, C. YAN, *ir* A. ZHANG. Hydrothermal synthesis of tobermorite nanowires from porcelain stone. *Micro Nano Lett* [interaktyvus]. 2014, **9**(8), 536–538, [žiūrėta 2025-03-25]. Prieiga per: doi:10.1049/mnl.2014.0339.
34. SMALAKYS, G. THE HYDROTHERMAL SYNTHESIS OF 1.13 nm TOBERMORITE FROM GRANITE SAWING POWDER WASTE. *Ceramics – Silikaty* [interaktyvus]. 2020, 239–248 [žiūrėta 2025-03-25]. Prieiga per: doi:10.13168/cs.2020.0013.
35. HARTMANN, A., D. SCHULENBERG, *ir* J.-C. BUHL. Investigation of the Transition Reaction of Tobermorite to Xonotlite under Influence of Additives. *Advances in Chemical Engineering and Science* [interaktyvus]. 2015, **5**(2), 197–214 [žiūrėta 2025-03-25]. Prieiga per: doi:10.4236/aces.2015.52022.
36. CHIANG, Y. W., K. GHYSELBRECHT, R. M. SANTOS, B. MEESCHAERT, *ir* J. A. MARTENS. Synthesis of zeolitic-type adsorbent material from municipal solid waste incinerator bottom ash and its application in heavy metal adsorption. *Catal Today* [interaktyvus]. 2012, **190**(1), 23–30 [žiūrėta 2025-03-25]. Prieiga per: doi:10.1016/j.cattod.2011.11.002.
37. JANSEN, D., B. LOTHENBACH, Y. YAN, *ir* J. SCHREINER. Synthesis, structural characterization, and thermodynamic properties of 11 Å Al-tobermorite. *ce/papers* [interaktyvus]. 2023, **6**(2), 234–237 [žiūrėta 2025-03-25]. Prieiga per: doi:10.1002/cepa.2099.
38. RÓŻYCKA, A. *ir* Ł. KOTWICA. Waste Originating from the Cleaning of Flue Gases from the Combustion of Industrial Wastes as a Lime Partial Replacement in Autoclaved Aerated Concrete.

- Materials* [interaktyvus]. 2022, **15**(7), 2576 [žiūrėta 2025-03-25]. Prieiga per: doi:10.3390/ma15072576.
39. HELANOVÁ, E., R. DROCHYTKA, ir V. ČERNÝ. Influence of Gypsum Additive on the Formation of Tobermorite in Autoclaved Aerated Concrete. *Key Eng Mater* [interaktyvus]. 2016, **714**, 116–121 [žiūrėta 2025-04-01]. Prieiga per: doi:10.4028/www.scientific.net/KEM.714.116.
 40. MAŁECKI, M., W. KURDOWSKI, ir P. WALCZAK. Influence of gypsum and limestone, used as mineral additives, on autoclaved aerated concrete properties. *ce/papers* [interaktyvus]. 2018, **2**(4), 231–234 [žiūrėta 2025-04-01]. Prieiga per: doi:10.1002/cepa.843.
 41. ZHAO, Z. ir kt.. Synthesis, Characterization and Hexavalent Chromium Adsorption Characteristics of Aluminum- and Sucrose-Incorporated Tobermorite. *Materials* [interaktyvus]. 2017, **10**(6), 597 [žiūrėta 2025-04-01]. Prieiga per: doi:10.3390/ma10060597.
 42. JACKSON, M. D. ir kt.. Material and Elastic Properties of Al - Tobermorite in Ancient Roman Seawater Concrete. *Journal of the American Ceramic Society* [interaktyvus]. 2013, **96**(8), 2598–2606 [žiūrėta 2025-04-01]. Prieiga per: doi:10.1111/jace.12407.
 43. JING, Z., E. H. ISHIDA, F. JIN, T. HASHIDA, ir N. YAMASAKI. Influence of Quartz Particle Size on Hydrothermal Solidification of Blast Furnace Slag. *Ind Eng Chem Res* [interaktyvus]. 2006, **45**(22), 7470–7474 [žiūrėta 2025-04-01]. Prieiga per: doi:10.1021/ie060461e.
 44. VENHODOVÁ, E., R. JANOVSÝ, ir R. DROCHYTKA. Formation of Tobermorite at Different Materials Composition of Aerated Concrete. *Applied Mechanics and Materials* [interaktyvus]. 2015, **752–753**, 247–250 [žiūrėta 2025-04-01]. Prieiga per: doi:10.4028/www.scientific.net/AMM.752-753.247.
 45. SHI, D. ir kt.. Effect of Ca–Si–Al Element Proportion on the Formation of Aluminosilicate Minerals and Detoxification of PAHs in Fly Ash from MSW Incineration during the Hydrothermal Process. *Energy & Fuels* [interaktyvus]. 2021, **35**(11), 9474–9488 [žiūrėta 2025-04-05]. Prieiga per: doi:10.1021/acs.energyfuels.1c00072.
 46. HOU, D., T. ZHAO, H. MA, ir Z. LI. Reactive Molecular Simulation on Water Confined in the Nanopores of the Calcium Silicate Hydrate Gel: Structure, Reactivity, and Mechanical Properties. *The Journal of Physical Chemistry C* [interaktyvus]. 2015, **119**(3), 1346–1358 [žiūrėta 2025-04-05]. Prieiga per: doi:10.1021/jp509292q.
 47. RÍOS, C. A., C. D WILLIAMS, ir M. A FULLEN. Heavy metal removal using alkali activated kaolinite in the $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ system. *Material Science & Engineering International Journal* [interaktyvus]. 2017, **1**(4) [žiūrėta 2025-04-05]. Prieiga per: doi:10.15406/mseij.2017.01.00019.
 48. NAKAHIRA, A., H. NAGANUMA, T. KUBO, ir Y. YAMASAKI. Synthesis of monolithic tobermorite from blast furnace slag and evaluation of its Pb removal ability. *Journal of the Ceramic Society of Japan* [interaktyvus]. 2008, **116**(1351), 500–504 [žiūrėta 2025-04-05]. Prieiga per: doi:10.2109/jcersj2.116.500.
 49. SHI, D., J. ZHANG, C. ZHANG, C. HU, ir P. LI. Seed-induced Hydrothermal Synthesis of Tobermorite from Municipal Solid Waste Incinerator Fly Ash. *Journal of Residuals Science and Technology* [interaktyvus]. 2017, **14**(1), S11–S19 [žiūrėta 2025-04-05]. Prieiga per: doi:10.12783/issn.1544-8053/14/S1/2.

50. SHAN, C., Z. JING, L. PAN, L. ZHOU, X. PAN, ir L. LU. Hydrothermal solidification of municipal solid waste incineration fly ash. *Research on Chemical Intermediates* [interaktyvus]. 2011, **37**(2–5), 551–565 [žiūrėta 2025-04-09]. Prieiga per: doi:10.1007/s11164-011-0287-x.
51. LOTHENBACH, B., D. JANSEN, Y. YAN, ir J. SCHREINER. Solubility and characterization of synthesized 11 Å Al-tobermorite. *Cem Concr Res* [interaktyvus]. 2022, **159**, 106871 [žiūrėta 2025-04-09]. Prieiga per: doi:10.1016/j.cemconres.2022.106871.
52. QU, X., Z. ZHAO, ir X. ZHAO. Microstructure and characterization of aluminum-incorporated calcium silicate hydrates (C–S–H) under hydrothermal conditions. *RSC Adv* [interaktyvus]. 2018, **8**(49), 28198–28208, 2018, doi: 10.1039/C8RA04423F.
53. LEWIS, R. ir P. FIDJESTØL. Microsilica as an Addition: Lea's Chemistry of Cement and Concrete. *Elsevier* [interaktyvus]. 2019, 509–535 [žiūrėta 2025-04-09]. Prieiga per: doi:10.1016/B978-0-08-100773-0.00011-3.
54. FRIEDE, B., „MICROSILICA-CHARACTERIZATION OF AN UNIQUE ADDITIVE“.
55. LI, P. P., Q. L. YU, ir H. J. H. BROUWERS. Effect of coarse basalt aggregates on the properties of Ultra-high Performance Concrete (UHPC). *Constr Build Mater* [interaktyvus]. 2018, **170**, 649–659 [žiūrėta 2025-04-15]. Prieiga per: doi:10.1016/j.conbuildmat.2018.03.109.
56. SHCHERBAN, E. M. *ir kt.*. Influence of Polymer Fibers on the Structure and Properties of Modified Variatropic Vibrocentrifuged Concrete. *Polymers (Basel)* [interaktyvus]. 2024, **16**(5), 642 [žiūrėta 2025-04-15]. Prieiga per: doi:10.3390/polym16050642.
57. BESKOPYLNY, A. N. *ir kt.*. Nano-Modified Vibrocentrifuged Concrete with Granulated Blast Slag: The Relationship between Mechanical Properties and Micro-Structural Analysis. *Materials* [interaktyvus]. 2022, **15**(12), 4254 [žiūrėta 2025-04-15]. Prieiga per: doi:10.3390/ma15124254.
58. ZHAGIFAROV, A. M., D. A. AKHMETOV, D. K. SULEYEV, Z. O. ZHUMADILOVA, M. M. BEGENTAYEV, ir Y. V. PUKHARENKO. Investigation of Hydrophysical Properties and Corrosion Resistance of Modified Self-Compacting Concretes. *Materials* [interaktyvus]. 2024, **17**(11), 2605 [žiūrėta 2025-04-15]. Prieiga per: doi:10.3390/ma17112605.
59. AGARWAL, A. ir R. S. SHEKHAWAT. Experimental Study of Glass Fiber Reinforced Concrete Incorporating Micro Silica. *J Sci Res Rep* [interaktyvus]. 2023, **29**(7), 90–100 [žiūrėta 2025-04-19]. Prieiga per: doi:10.9734/jsrr/2023/v29i71763.
60. LEWIS, R. ir P. FIDJESTØL. Microsilica as an Addition: Lea's Chemistry of Cement and Concrete. *Elsevier* [interaktyvus]. 2019, 509–535 [žiūrėta 2025-04-15]. Prieiga per: doi:10.1016/B978-0-08-100773-0.00011-3.
61. MA, R., X. HU, H. HU, Z. TIAN, L. CHEN, ir J. ZONG. Strength Design of Ultra-High-Performance Fiber-Reinforced Cementitious Composites Using Local Ecological Admixture. *Buildings* [interaktyvus]. 2022, **12**(12), 2230 [žiūrėta 2025-04-19]. Prieiga per: doi:10.3390/buildings12122230.
62. HAASTRUP, S., M. S. BØDKER, S. R. HANSEN, D. YU, ir Y. YUE. Impact of amorphous micro silica on the C-S-H phase formation in porous calcium silicates. *J Non Cryst Solids* [interaktyvus]. 2018, **481**, 556–561 [žiūrėta 2025-04-19]. Prieiga per: doi:10.1016/j.jnoncrysol.2017.11.051.
63. ABDELMONIM, A. ir D. V. BOMPA. Mechanical and Fresh Properties of Multi-Binder Geopolymer Mortars Incorporating Recycled Rubber Particles. *Infrastructures (Basel)* [interaktyvus]. 2021, **6**(10), 146 [žiūrėta 2025-04-19]. Prieiga per: doi:10.3390/infrastructures6100146.

64. MOSTAFAEI, H., B. BADARLOO, N. F. CHAMASEMANI, M. A. ROSTAMPOUR, ir P. LEHNER. Investigating the Effects of Concrete Mix Design on the Environmental Impacts of Reinforced Concrete Structures. *Buildings* [interaktyvus]. 2023, **13**(5), 1313 [žiūrėta 2025-04-19]. Prieiga per: doi:10.3390/buildings13051313.
65. SINGH, N., F. COLANGELO, ir I. FARINA. Sustainable Non-Conventional Concrete 3D Printing—A Review. *Sustainability* [interaktyvus]. 2023, **15**(13), 10121 [žiūrėta 2025-04-19]. Prieiga per:doi: 10.3390/su151310121.
66. BAGHERI, M., B. LOTHENBACH, M. SHAKOORIOSKOOIE, ir K. SCRIVENER. Corrigendum to “Effect of different ions on dissolution rates of silica and feldspars at high pH. *Cem Concr Res* [interaktyvus]. 2022, **160**, 106928 [žiūrėta 2025-04-27]. Prieiga per: doi:10.1016/j.cemconres.2022.106928.
67. LIU, F., L. ZENG, J. CAO, ir J. LI. Preparation of ultra-light xonotlite thermal insulation material using carbide slag. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.* [interaktyvus]. 2010, **25**(2), 295–297 [žiūrėta 2025-04-29]. Prieiga per: doi:10.1007/s11595-010-2295-x.
68. COLEMAN, N. J.. Synthesis, structure and ion exchange properties of 11Å tobermorites from newsprint recycling residue. *Mater Res Bull* [interaktyvus]. 2005, **40**(11), 2000–2013 [žiūrėta 2025-04-29]. Prieiga per: doi:10.1016/j.materresbull.2005.05.006.
69. Lietuvos Respublikos darbuotojų saugos ir sveikatos įstatymas, 2003.
70. Lietuvos Respublikos socialinės apsaugos ir darbo ministro 2007 m. lapkričio 26 d. įsakymas Nr. A1-331 „DARBUOTOJŲ APRŪPINIMO ASMENINĖMIS APSAUGOS PRIEMONĖMIS NUOSTATAI I SKYRIUS BENDROSIOS NUOSTATOS“.
71. Lietuvos Respublikos potencialiai pavojingų įrenginių priežiūros įstatymas, 1996.