

KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS

MARIUS BALTAKYS

SILIKATINIO AKMENS FUNKCINIŲ SAVYBIŲ
PRIKLAUSOMYBĖ NUO JO MINERALINĖS
SUDĖTIES IR TEKSTŪROS

Daktaro disertacija
Technologijos mokslai, Chemijos inžinerija (05T)

2017, Kaunas

Disertacija rengta 2013–2017 metais Kauno technologijos universiteto Cheminės technologijos fakultete Silikatų technologijos katedroje, bei UAB „Matuizų dujų silikatas“ gamykloje. Mokslinius tyrimus rėmė Lietuvos mokslo taryba.

Mokslinis vadovas:

Prof. dr. Raimundas ŠIAUČIŪNAS (Kauno technologijos universitetas, technologijos mokslai, chemijos inžinerija – 05T).

Interneto svetainės, kurioje skelbiama disertacija, adresas:

<http://ktu.edu>

Redagavo:

Virginija Stankevičienė (leidykla „Technologija“)

© M. Baltakys, 2017

ISBN 978-609-02-1388-9

Leidinio bibliografinė informacija pateikiama Lietuvos nacionalinės Martyno Mažvydo bibliotekos Nacionalinės bibliografijos duomenų banke (NBDB)

TURINYS

ĮVADAS	5
1. LITERATŪRINIŲ DUOMENŲ ANALIZĖ	8
1.1 Autoklavinio akytojo betono bandinių klasifikacija ir savybės.....	8
1.2 Autoklavinio akytojo betono gamybai naudojamos žaliavos	9
1.3 Autoklavinio akytojo betono gamybos procesas.....	11
1.4 Autoklavinio akytojo betono gamybos metu vykstantys cheminiai procesai.....	13
1.4.1 Formavimo mišinyje vykstančios reakcijos.....	13
1.4.2 Autoklavinio apdorojimo metu vykstantys cheminiai virsmai	13
1.5 Kalcio hidrosilikatų susidarymas ir klasifikacija	14
1.5.1 Kalcio hidrosilikatų C-S-H(I), tobermorito ir ksonotlito susidarymas hidroterminėmis sąlygomis	17
2. NAUDOTOS MEDŽIAGOS IR TYRIMŲ METODIKA	22
2.1 Naudotos medžiagos ir jų paruošimas.....	22
2.2 Tyrimų metodika	23
3. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS	30
3.1 Autoklavinio akytojo betono eksploatacinių savybių priklausomybė nuo jo mineralinės sudėties	30
3.1.1 Cemento priedo kiekio įtaka AAB pusgaminių formavimo procesui ir jų savybėms	30
3.1.2 Kalkių priedo kiekio įtaka AAB pusgaminių formavimo procesui ir jų savybėms	39
3.1.3 Kalkių priedo kiekio įtaka AAB 600 tankio klasės produkcijos pusgaminių formavimo procesui ir jų savybėms.....	45
3.1.4 Gipso priedo kiekio įtaka AAB pusgaminių formavimo procesui ir jų savybėms	50
3.2 Autoklavinio izoterminio apdorojimo trukmės įtaka AAB gaminių savybėms	54
3.3 Autoklavinio akytojo betono kietinimo sąlygų įtaka tobermorito susidarymui ..	56
3.4 Mišinio baziškumo ir žaliavų su skirtingomis SiO ₂ atmainomis įtaka kalcio hidrosilikatų susidarymui hidroterminėse sąlygose.....	64
3.5 Junginių, turinčių pereinamųjų metalų jonų, įtaka kalcio hidrosilikatų susidarymui ir jų tikslinėms savybėms	69
3.5.1 Cd ²⁺ ir Zn ²⁺ jonų turinčių junginių utilizavimas hidroterminės sintezės metu	70
3.5.2 Zn ²⁺ jonų turinčių junginių utilizavimas statinėmis sąlygomis.....	79
3.6 Rekomenduojama principinė technologinė beatliekė autoklavinio akytojo betono gamybos schema	94
IŠVADOS.....	97
LITERATŪROS SĄRAŠAS	98
MOKSLINIŲ PUBLIKACIJŲ DISERTACIJOS TEMA SĄRAŠAS.....	110
PADĖKA	112
PRIEDAI	113

SIMBOLIAI IR SANTRUMPOS

KHS – kalcio hidrosilikatai

AAB – autoklavinis akytasis betonas

C – CaO

S – SiO₂

H – H₂O

V – vanduo

K – kietoji medžiaga

V/K – vandens/kietų medžiagų santykis

PTFE – karščiui atsparus politetrafluoroetileno plastikas

C/S – CaO ir SiO₂ molinis santykis

M_{1...n} – bandinio numeris

RSDA – rentgeno spinduliuotės difrakcinė analizė

FT-IR – infraraudonojo spektro molekulinė absorbcinė spektrinė analizė

VTA – vienalaikė terminė analizė

DSK – diferencinė skenuojamoji kalorimetrija

TGA – termogravimetrinė analizė

DTA – diferencinė terminė analizė

AAS – atominė adsorbcinė spektrinė analizė

S_{BET} – savitojo paviršiaus plotas nustatytas pagal Brunauerio, Emmeto ir Tellerio (BET) metodą

SEM – skenuojamoji elektroninė mikroskopija

EDS – energijos dispersijos rentgeno spektrometrija

A – anhidritas

O – ortoklazas

C – C-S-H(I)

P – portlanditas

K – kalcitas

H – hidrogranatas

F – kalcio fluoridas

Z – Z-fazė

Gg – girolito gelis

G – girolitas

T – 1,13 nm tobermoritas

X – ksonotlitas

ĮVADAS

Temos aktualumas

Autoklavinis akytasis betonas (AAB) – tai dirbtinis silikatinis akmuo, pasižymintis ekologiškumu, ilgaamžiškumu, atsparumu ugniai, geromis šilumą ir garsą izoliuojančiomis savybėmis bei yra lengvai mechaniškai apdorojamas (pjaustomas, šlifuojamas, frezuojamas ir t. t.). AAB šilumos izoliacinės savybės yra geriausios iš visų gaminamų mūro gaminių. Plono mišinio sluoksnio, kaip jungiančios medžiagos, panaudojimas eliminuoja „terminių tiltelių“ atsiradimą, todėl mažėja statybos išlaidos, o sutaupyta šilumos energija sudaro galimybę sumažinti išlaidas šildymui. Jam gaminti naudojamos hidraulinės rišamosios medžiagos – cementas ir / arba kalcitinės kalkės bei smulkios SiO₂ komponento turinčios medžiagos. Šios žaliavos sumaišomos su porodariu ir vandeniu, suformuojamas pusgaminis, kuris sukietinamas autoklave esančiame dideliame sočiųjų vandens garų slėgyje.

Pagrindiniai junginiai, susidarantys vykstančių reakcijų metu gaminant autoklavinį akytąjį betoną, yra kalcio hidrosilikatai: C-S-H(I), 1,13 nm tobermoritas bei ksonotlitas. Jie nulemia gaminių eksploatacines savybes. Šių kalcio hidrosilikatų susidarymas priklauso nuo AAB hidroterminio apdorojimo trukmės ir temperatūros, pradinio mišinio molinio santykio (CaO/SiO₂), žaliavų granulimetrinės sudėties ir grynumo, naudojamų priedų, maišymo intensyvumo ir kitų faktorių. Autoklavinio akytojo betono gamybai gali būti naudojamos įvairios, SiO₂ komponento turinčios žaliavos. Gaminant skirtingų savybių gaminius pasirenkamos įvairios žaliavų apdorojimo technologijos, formavimo mišinių sudėtys, kietinimo režimai, todėl gaminiuose gali susidaryti skirtingo baziškumo kalcio hidrosilikatai. Mokslinėje literatūroje yra duomenų, jog kalcio hidrosilikatai gali būti naudojami sunkiųjų ir radioaktyviųjų metalų jonais užterštiems vandenims valyti. Tačiau AAB gamybos metu susidarantių rišamųjų junginių adsorbcinės savybės sunkiųjų metalų jonams yra tirtos fragmentiškai.

Pagal *Europos Parlamento ir Tarybos direktyvą* iki 2020 m. būtina pasiekti bendrą tikslą – kad atsinaujinančių išteklių energija sudarytų ne mažiau kaip 20 % bendrojo, ES šalyse suvartojamo, energijos kiekio. Natūralu, kad ir Lietuvoje naujai statomiems gyvenamiesiems namams nuo 2017 01 01 įsigaliojo reikalavimas, pagal kurį sienų šiluminė varža turi būti ne mažesnė nei 8,3 m²·K/W. Šiluminė varža priklauso nuo medžiagos šilumos laidumo koeficiento ir izoliacinio sluoksnio storio. Norint tenkinti šiuos reikalavimus reikia pasirinkti tinkamas statybines medžiagas. Dėl šios priežasties AAB mūro gaminiai tapo itin populiarūs statybų rinkoje ir šiuo metu yra plačiai naudojami, nes gaminant AAB mūro gaminius, dėmesys yra kreipiamas į svarbiausias galutinio produkto savybes – gniuždomąjį stiprį ir tankį. Šios savybės nulemia ir kitas eksploatacines savybes, kurios turi didelę įtaką šilumos laidumo koeficiento vertei. Taip pat didelis dėmesys skiriamas technologinio proceso efektyvumo didinimui, kuriam įtakos turi gamyboje pasitaikančios problemos: lėtas formavimo masės plastiškojo stiprio didėjimas, jos išilimas, mažas išspūtimo greitis bei formavimo masėje atsirandantys įtrūkimai. Dėl minėtų sunkumų gamybos procesas vyksta ilgai ir pagaminama daugiau brokuotos

produkcijos. Norint optimizuoti patį gamybos procesą nepabloginant, o pagerinant gaminio savybes, svarbu parinkti optimalius pradinių žaliavų santykius.

Darbo tikslas ir uždaviniai

Darbo tikslas – ištirti kalcio hidrosilikatų susidarymo kinetiką modelinėse ir pramoninėse sistemose autoklavinio akytojo betono gamybos technologiniams procesams optimizuoti ir praplėsti jo panaudojimo sritis.

Siekiant užsibrėžto tikslo iškelti uždaviniai:

1. nustatyti sintezės parametrų įtaką kalcio hidrosilikatų susidarymo kinetikai akytame ir tankiame silikatiniam akmensyje bei nepresuotame bandinyje, taip pat produktų dispersiškumą, tekstūrą bei stabilumą;
2. ištirti formavimo mišinio komponentų santykio ir naujadarų mineralinės sudėties įtaką autoklavinio akytojo betono savybėms;
3. nustatyti autoklavinio akytojo betono gamybos optimalias hidroterminio apdorojimo sąlygas pramoninėje gamybos linijoje;
4. ištirti Cd^{2+} ir Zn^{2+} jonų turinčių junginių utilizavimo galimybes kalcio hidrosilikatų sintezės metu;
5. parengti rekomendacijas autoklavinio akytojo betono gamybos technologijos tobulinimui, siekiant sumažinti rišamosios medžiagos kiekį gaminiuose, jų savikainą ir pasiūlyti naujas panaudojimo sritis.

Mokslinis naujumas

Nustatyta, kad autoklavinio akytojo betono gaminių stiprumo sumažėjimą, vykstantį ilginant kietinimo trukmę, sukelia naujo junginio – girolito, kuriam nebūdingos rišamosios savybės, susidarymas.

Įrodyta, kad gaminių kietinimo metu į susidarancių kalcio hidrosilikatų kristalų gardelės struktūrą galima įterpti ir taip utilizuoti medžiagas, kurių sudėtyje yra aplinkai agresyvių tirpių pereinamųjų metalų jonų.

Praktinė vertė

Nustatyta, kad autoklavinio akytojo betono formavimo mišinyje cemento kiekį galima sumažinti nuo 21,1 iki 16,2 %. Tai ne tik leidžia apie 5 % sumažinti gaminių savikainą, bet ir ~17,5 % padidinti jų gniuždomąjį stiprį, sumažinti broko kiekį. Pakėlus hidroterminio apdorojimo temperatūrą nuo 180 iki 200 °C, didžioji dalis pusiau kristalinio C-S-H(I) persikristalizuoja į 1,13 nm tobermoritą, todėl gaminių terminė susitrauktis sumažėja apie du kartus ir jų darbinė temperatūra padidėja nuo 450 °C iki 600–650 °C. Remiantis gautais darbo rezultatais patobulinta UAB „Matuizų dujų silikatas“ gamybos technologija, dėl kurios gaunamas ekonominis efektas yra 1,7 EUR/m³ (gamybinės linijos pajėgumas – 160 tūkst. m³/metus).

Darbo aprobavimas ir publikavimas

Disertacinio darbo tema paskelbtos 4 mokslinės publikacijos leidiniuose su citavimo indeksu, įtrauktuose į *Thomson Reuters Web of Science* duomenų bazę: *Science of Sintering*, *Advances in Applied Ceramics* bei dvi publikacijos žurnale *Romanian Journal of Materials* (1 iš jų priimtas spaudai).

Disertacijoje atliktų tyrimų rezultatai paskelbti šešiuose pranešimuose, kurie skaityti penkiose tarptautinėse konferencijose: „33rd Cement and Concrete Science Conference“ (2013 UK, Portsmouth); „6th BaltSilica“ (2014, Lenkija); „7th BaltSilica“ (2016, Lietuva); „ESTAC11: the 11th European symposium on thermal analysis and calorimetry“ (August 17–21, 2014, Espoo, Suomija); „Chemistry and Chemical Technology“ (2016, Lietuva).

Darbo apimtis

Disertaciją sudaro įvadas, literatūrinių duomenų analizė, metodinė dalis, tyrimų rezultatai ir jų aptarimas, išvados, 149 literatūros šaltinių sąrašas, 4 publikacijų disertacijos tema ir 6 pranešimų mokslinių konferencijų medžiagoje sąrašas. Pagrindinė medžiaga išdėstyta 120 puslapių, įskaitant 11 lentelių ir 80 paveikslų.

Ginamieji disertacijos teiginiai

1. Autoklavinio akytojo betono gamybos metu susidarančių vienbazių kalcio hidrosilikatų kokybinė ir kiekybinė sudėtis nulemia jo eksploatacines savybes ir panaudojimo temperatūrą.

2. Hidroterminio apdorojimo temperatūra nulemia susidarančio akytojo akmens mikrostruktūrą. Ją pakėlus nuo 180 iki 200 °C dauguma plokštelių formos 1,13 nm tobermorito kristalų virsta pluoštiniais kristalais, o vyraujančių 0,6–0,0065 μm skersmens mikroporų kiekis padidėja nuo 49–52 iki 54–58 %.

1. LITERATŪRINIŲ DUOMENŲ ANALIZĖ

1.1 Autoklavinio aktytojo betono bandinių klasifikacija ir savybės

Autoklavinis aktytasis betonas – tai dirbtinio akmens medžiaga, kuri gaunama sukietėjus homogeniškai sumaišytam mišiniui, sudarytam iš rišamosios medžiagos, smulkaus užpildo, vandens ir dujų, paimtų tam tikru santykiu ir sukietintų autoklave (1–3).

Mūro gaminys – suformuotas komponentas (plyta, blokas ir pan.), naudojamas mūro konstrukcijoms (4). Mūro gaminiai skirstomi į:

- keraminius;
- silikatinius;
- betoninius (su tankiais ir poringaisiais užpildais);
- autoklavinio aktytojo betono;
- gamtinio akmens.

Visiems mūro gaminiams yra svarbios šios savybės: gniuždomasis stipris, matmenys ir leidžiamos nuokrypos, tankis, konfigūracija, ilgaamžiškumas, šiluminės ir akustinės savybės, degumas, vandens garų pralaidumas, sukibimo stipris, vandens įmirkis.

Sausasis gaminių tankis – deklaruojamas bandinio tankis su didžiausia $\pm 50 \text{ kg/m}^3$ paklaida (pastaraisiais metais beveik visi gamintojai sausąjį tankį deklaruoja su $\pm 25 \text{ kg/m}^3$). Sausasis tankis dažniausiai būna nuo 300 iki 1000 kg/m^3 .

Gniuždomasis stipris – deklaruojamas vidutinis stipris gniuždant \perp guldomajam paviršiui.

Akytieji betonai skirstomi pagal tankį, stiprį gniuždant, naudotą porodarį, naudotą rišamąją medžiagą, užpildą, kietėjimo sąlygas (5, 6).

Pagal naudojamą porodarį skirstomi į (3, 6):

- *dujų* (gamybai naudojami įvairūs dujodariai);
- *putų* (gamybai naudojami įvairūs putokšliai);
- *putų ir dujų* (gamybai naudojami įvairūs mišrūs porodariai, susidedantys iš dujodario ir putokšlio).

Pagal rišamąją medžiagą aktytieji betonai skirstomi į:

- *autoklavinį aktytąjį betoną*, kurio gamybai naudojamos statybinės kalkės arba mišri kalkių ir cemento rišamoji medžiaga. Joje yra ne mažiau kaip 50 % kalkių;
- *aktytąjį cementbetonį*, kurio gamybai naudojamas cementas arba mišri cemento ir kalkių rišamoji medžiaga, kurioje yra ne mažiau kaip 50 % cemento.

Pagal užpildą (SiO_2 turintį komponentą) į:

- *gamtinio natūralaus smėlio aktytuosius betonus*, kuriems gaminti naudojamas kvarcinis arba feldšpatinis smėlis bei jų mišinys;
- *perdirbto smėlio aktytuosius betonus*, kuriems gaminti naudojamas smėlis, gaunamas sodrinant kvarcinį smėlį, trupinant ir sijojant žvyrą bei smėlį;
- *technologinių atliekų aktytuosius betonus*, kuriems gaminti naudojamos kitos SiO_2 turinčios technologinės atliekos (stiklo šlifavimo dulkės, šlakai, pelenai, SiO_2 mikrodulkės ir kt.).

Pagal kietėjimo sąlygas į (3, 6):

- *autoklavinius*, kurie kietinami didesniame nei atmosferinis slėgis (iki 1,6 MPa) ir aukštos temperatūros (iki 203 °C) sočiuosiuose vandens garuose;
- *šutintus*, kurie kietinami atmosferiniame slėgyje ir 65–95 °C temperatūros vandens garuose;
- *natūraliai sukietėjusius*, kurie kietėja oro / aplinkos sąlygomis, bet ne žemesnėje nei 18 °C temperatūroje.

1.2 Autoklavinio aktyvo betono gamybai naudojamos žaliavos

AAB gaminiai gaminami iš kalkių, cemento, gipso, kvarcinio smėlio ir vandens kaip dujodarį naudojant aliuminio pastą (7–10). Kiekviena žaliava turi atitikti tam tikrus reikalavimus, kurie apibrėžiami numatytuose standartuose. Pirmosios dvi mineralinės rišamosios medžiagos yra naudojamos kaip rišikliai statybinėms medžiagoms gaminti. Mineralinėmis rišamosiomis medžiagomis vadinamos tokios medžiagos, kurios užmaišytos su vandeniu sudaro plastišką, savaimę kietėjančią tešlą, ilgainiui virstančią kietu kūnu. Kvarcinis smėlis yra užpildas. Smėlyje turi būti ne mažiau kaip 70 % kvarco, o molio ir dulkių priemaišų – ne daugiau kaip 5 %, jame neturi būti organinių priemaišų. Smėlyje gali būti ne daugiau kaip 2,7 % šarmų ($\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ kiekis, perskaičiuotas į Na_2O) ir ne daugiau kaip 2 % sieros junginių (perskaičiuota į SO_3).

Aktyviam betonui gaminti geriausiai tinka vidutinišku greičiu besigesinančios kalkės, kuriose yra daugiau kaip 70 % aktyvių CaO. MgO, MgO – ne daugiau kaip 4 %, perdegusių dalelių – ne daugiau kaip 2 %, o gesinimosi trukmė – ne mažesnė kaip 5 min. Hidraulinės kalkės gaunamos 1100–1300 °C sukepimo temperatūroje išdegus mergelingas kalcitines uolienas, kuriose yra 8–20 % molio ir kt. Gaminant hidraulinės kalkės žaliava trupinama, o po to degama. Atsižvelgiant į tai, kad hidraulinės kalkės sudaro orinio kietėjimo komponentas (CaO) ir hidraulinio kietėjimo pasižymintys mineralai, kietėjimo pradžioje sudaromos orausės kietėjimo sąlygos, o vėliau drėgnos.

Cementas turi atitikti LST EN 197-1:2011 reikalavimus: savitasis paviršiaus plotas – ne mažiau kaip 300 m²/kg. Cementas yra hidraulinė rišamoji medžiaga, gaminama smulkiai malant iki sukepimo išdegtą klinčių ir molio mišinį su gipso priedu. Tai žalsvi milteliai, kuriuos sumaišius vandeniu, gaunama plastiška, palaipsniui suakmenėjanti tešla (10).

Cemento tankis kinta nuo 2000,5 iki 3100,5 kg/m³, priklausomai, kokia jo sudėtis ir kiek jame priedų. Rišimosi trukmė – tai periodo trukmė nuo tešlos užmaišymo pradžios tešla pradeda netekti plastiškumo. Rišimosi pabaiga laikomas momentas nuo užmaišymo pradžios iki cemento akmenėjimo pradžios. Rišimosi ir kietėjimo greičiui turi įtakos užmaišymui sunaudotas vandens kiekis, tešlos temperatūra bei cemento sudėtis.

Pagal cheminę sudėtį arba klinkerį pakeičiančių priedų rūšį išskiriamos 5 pagrindinės įprastinių cementų atmainos:

1. CEM I – portlandcementis;
2. CEM II – sudėtinis portlandcementis;
3. CEM III – šlakinis portlandcementis;

4. CEM IV – pucolaninis cementas;
5. CEM V – mišrusis cementas.

Pagal stiprį (aktyvumą) cementai skirstomi į klases. Gaminamas trijų pagrindinių klasių cementas: 32,5; 42,5; 52,5 N/mm².

Pagal kietėjimo greitį cementai būna: įprastinio ankstyvojo stiprio – N, greitai kietėjantys – R ir lėtai kietėjantys – L.

Jei cemente šarminių oksidų Na₂O, K₂O kiekis ne didesnis kaip 0,8 %, pažymima raidėmis MA.

Cemento rišimasis ir kietėjimas yra jo miltelių ir vandens sąveikos rezultatas. Cementą sumaišius su vandeniu, skirtingi cemento mineralai sudaro įvairius hidratuotus junginius.

Cementui reaguojant su vandeniu išsiskiria šiluma, todėl kietėjant masyvams, dėl nevienodos atskirų masyvo dalių temperatūros gali atsirasti plyšių (11).

Aktytiesiems betonams gaminti naudojamas dujodaris (aliuminio pasta) turi atitikti dujodario kokybę reglamentuojančio normatyvinio dokumento reikalavimus. Dujodariai turi pasižymėti tokiomis savybėmis:

1. išskiriamų dujų tūris turi būti artimas numatytam teoriniam;
2. dujos turi išsiskirti tolygiai;
3. chemiškai stabilūs sandėliuojant ir transportuojant neturi savaime skilti;
4. neišskirti žmonių sveikatai kenksmingų dujų;
5. turi būti pigūs ir plačiai paplitę.

Tokiomis savybėmis pasižymi daugelis medžiagų, kurios skildamos išskiria azotą, vandenilį, deguonį ir anglies dioksidą.

Kaip dujodaris yra naudojama aliuminio pudra arba aliuminio pasta.

Paprastai aliuminio pudra turi parafino arba stearino priemaišų, kurios padengia aliuminio daleles labai plona, vandenį atstumiančia plėvele. Ši plėvelė trukdo aliuminio pudrai tolygiai pasiskirstyti vandenyje. Tokia pudra neskęsta vandenyje, laikosi paviršiuje ir sudaro atskirus dujų išsiskyrimo židinius masės pūtimosi metu. Dėl to susidaro nevienalytė aktybetonio struktūra. Kad aliuminio pudra geriau susimaišytų su vandeniu, ji iš pradžių apdorojama vienu iš šių būdų (3):

a) kaitinama 200–220 °C temperatūroje elektros krosnyje;

b) gaminant aliuminio pudros suspensiją, kaip priedai naudojamos paviršių aktyvinančios medžiagos (PAM).

PAM, tokių kaip sulfonolas, kanifolija, muilonaftė ir kt., poveikis pasireiškia taip: jos sumažina paviršiaus įtempimą. Tai leidžia gerai sudrėkinti aliuminio dalelių paviršių, todėl pudra gerai maišosi su vandeniu sudarydama smulkiadisperse suspensiją. Aliuminio miltelių gamintojai gamina ir aliuminio pastą, t. y. į aliuminio pudrą įmaišo PAM, todėl ruošiant suspensiją nebereikia naudoti papildomų, paviršių aktyvinančių medžiagų (12).

Gipsas turi atitikti jo kokybę reglamentuojančio normatyvinio dokumento reikalavimus.

Vanduo, naudojamas aktyvųjų betonų formavimo mišiniams paruošti, turi atitikti keliamus reikalavimus. Leidžiama naudoti daugiau priemaišų turintį techninį arba gamtinį vandenį, jeigu pagaminto aktytojo betono kokybė atitinka standarto arba

konkreto gaminio techninius rodiklius reglamentuojančio normatyvinio dokumento reikalavimus.

Siekiant padidinti efektyvumą statybos sektoriuje, reikia atkreipti dėmesį į naujų statybinių medžiagų ir konstrukcijų, kurios atitiktų šiuolaikinius eksploatacinius reikalavimus, kūrimą ir gamybą. Jos turėtų būti pagamintos mažiausiomis žaliavų ir energijos sąnaudomis naudojant vietines pirmines bei antrines žaliavas. Šiuo metu antrinis atliekų panaudojimas gamybos procesuose yra vienas iš labiausiai pageidautinų atliekų tvarkymo būdų (13–16). Renkamos atliekos rūšiuojamos ir vėliau perdirbamos, taip sumažinama aplinkos tarša, taupomi materialiniai ištekliai. Sunkiųjų metalų imobilizacijos technologijose galima panaudoti ne tik gamybines atliekas, bet ir adsorbentus, pasižyminčius didele sunkiųjų metalų adsorbcijos geba bei gerokai sumažinti užterštų terpių remediacijos kainas (17–22). Tačiau visada išlieka užterštų adsorbentų utilizavimo problema ir sunkiųjų metalų išsiplovimo rizika, kuri gali būti susijusi su pasikeitusiomis aplinkos sąlygomis (pavyzdžiui, pH, rūgštūs lietūs ir t. t.). Dėl šios priežasties elementai gali tapti judresniais ir būti išplauti į paviršinius / gruntinius vandenį ar patekti į augalus bei maisto medžiagų grandinę. Todėl vienas iš ekonomiškai efektyviausių atliekų tvarkymo būdų – jas panaudoti kaip žaliavą gaminant pramoninius gaminius (23–27). Technologinio proceso metu turi susidaryti junginiai, kurie yra netoksiški ir netirpūs.

1.3 Autoklavinio akytojo betono gamybos procesas

Autoklavinio akytojo betono gaminių gamyba aprašoma daugelyje mokslinės literatūros šaltinių (28–35), taip pat yra nurodyta daugelyje gamintojų pateikiamuose reklaminiuose leidiniuose (36–38).

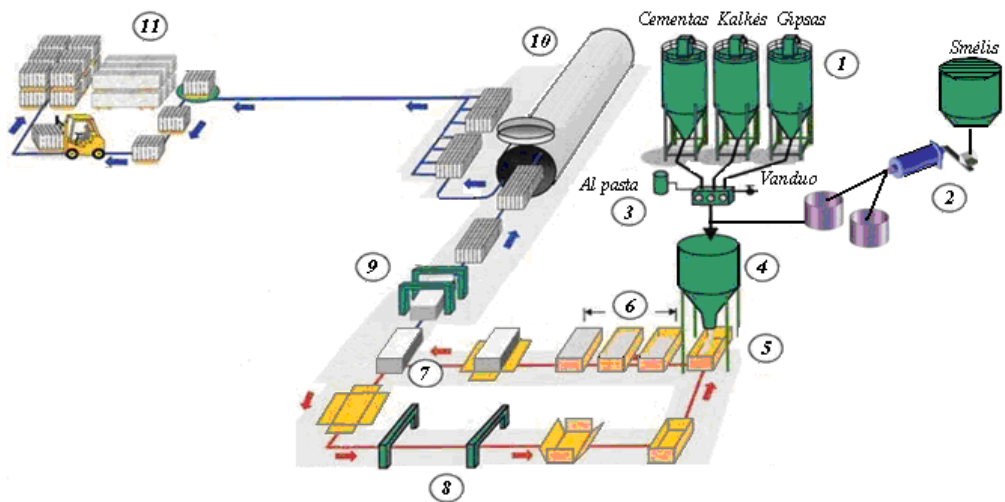
Yra žinoma, kad AAB gamybos technologijos šiek tiek skiriasi viena nuo kitos, tačiau visi gamintojai gamina AAB mūro gaminius gamyklose, kur yra vykdoma žaliavų kokybės bei gamybos proceso kontrolė.

Gamyba yra nepertraukiamas procesas, kurį sudaro pagrindiniai keturi etapai:

1. pradinių žaliavų paruošimas;
2. formavimo mišinio paruošimas ir pjovimas;
3. kietinimas;
4. pakavimas.

Smėlis atvežamas savivartėmis mašinomis ir supilamas į požeminius smėlio priėmimo bunkerius. Kalkės, gipsas ir cementas atvežami autocisternose ir išpučiami suslėgtu oru į kalkių, gipso ir cemento silosus. Aliuminio pasta supilama į aliuminio suspensijos paruošimo talpą ir sumaišoma su vandeniu. Smėlis iš bunkerių vibrotiektuvais paduodamas ant juostinio transporterio, nuo kurio yra į kaušinių elevatorių, o iš jo – į smėlio maitinimo bunkerį. Iš bunkerio smėlis juostinėmis svarstyklėmis paduodamas į malūną. Sumaltas smėlio šlammas siurbliu transportuojamas į šlamo baseinus. Iš jų šlammas paduodamas į dozavimo bokšte esančias šlamo svarstyklas. Šlamo atliekos laikomos atliekų baseine, iš kurio siurbliu paduodamos į dozavimo bokšte esančias šlamo svarstyklas. Kalkės, gipsas ir cementas iš atsargų silosų sraigtiniais transporteriais pernešami į kiekvienai žaliavai skirtas svarstyklas. Techninis šaltas vanduo paduodamas į šalto vandens talpą, o

techninis karštas vanduo paduodamas į karšto vandens talpą. Vanduo dozuojamas į šlamo svarstyklės. Paruošta aliuminio suspensija paduodama į aliuminio suspensijos svarstyklės. Žaliavos iš svarstyklių paduodamos į maišyklę, kurioje sumaišomos ir supilamos į formas. Forma su masyvu skersoveže transportuojama į brandinimo patalpą. Iš brandinimo patalpos forma transportuojama prie pakėlimo kranas. Kranas pakelia formą, pasuka ją 90° kampu, pastato masyvą ant dugno. Kranas palieka masyvą ant dugno, o formą perneša toliau ir uždeda ant tuščio dugno. Masyvas pjaustymo linijoje supjaustomas. Supjaustyti masyvai kranu uždedami ant kietinimo vagonėlių. Užpildytas kietinimo vagonėlis transportuojamas į laikino sandėliavimo patalpą. Šioje patalpoje sukaupiami 5 kietinimo vagonėliai, kuriuos stūmikai sustumia į autoklavus. Autoklavuose masyvas kietinamas sočiaisiais vandens garais. Baigus kietinimo ciklą ištraukiami kietinimo vagonėliai. Pakrovimo-nukrovimo kranas nuima po vieną masyvą ir deda jį ant pakavimo linijos ritininio transporterio. Padėklai aptraukiami termosusitraukiančia plėvele ir transportuojami į produkcijos nuėmimo patalpą, kurioje padėklai autokrautuvu nuimami nuo grandininio transporterio ir vežami į sandėliavimo aikštelę. Bendras gamybos vaizdas pateiktas 1.1 paveiksle (39–41).



1.1 pav. Autoklavinio aktytojo betono bendras gamybos vaizdas: 1 – medžiagų sandėliavimo skyrius, 2 – smėlio šlamo paruošimo skyrius, 3 – aliuminio suspensijos paruošimo baras, 4 – maišytuvas, 5 – formos, 6 – brandinimo patalpa, 7 – AAB masyvas, 8 – formų paruošimo skyrius, 9 – masyvo pjaustymo linija, 10 – autoklavai, 11 – produkcijos pakavimo linija (39–41)

Pagrindinis aptartos AAB gamybos technologijos trūkumas – technologiškai užprogramuotas atliekų susidarymas gamybos metu, t. y. su kiekvienu sukietintu masyvu yra gaunama atlieka (ant kietinimo platformos), kurią norint panaudoti kaip antrinę žaliavą reikia papildomai apdoroti.

1.4 Autoklavinio akytojo betono gamybos metu vykstantys cheminiai procesai

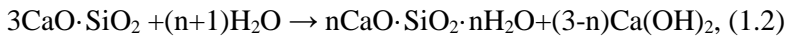
1.4.1 Formavimo mišinyje vykstančios reakcijos

Mišinio maišymo ir brandinimo atmosferiniame slėgyje metu išsiskiria daug šilumos. Kalkių ir aliuminio egzoterminės reakcijos su vandeniu lemia momentinį temperatūros padidėjimą. Aliuminio ir vandens reakcijos metu išsiskiria vandenilio dujos, kurios išpučia masyvą (42):

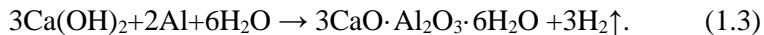
– pradžioje gesinasi kalkės:



– po to hidratuojasi portlandcementis, jo pagrindinis mineralas, trikalcio silikatas, hidratacijos metu skyla į dikalcio silikato hidratą ir $\text{Ca}(\text{OH})_2$:



– ir tik vėliau kalkės reaguoja su aliuminio pasta ir išsiskiria vandenilio dujos, kurios suformuoja akytojo betono poringą struktūrą (43–45):



Rišamajai medžiagai hidratuojantis, formavimo mišinys įgauna plastiškąjį stiprį, kurio užtenka, kad masyvas nesuslūgtų ir kartu nesuirėtų poringoji struktūra. Kadangi normaliomis sąlygomis $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ir kvarcas chemiškai nereaguoja, tai akytasis betonas turi būti kietinamas hidroterminėje aplinkoje. Šio proceso metu susidaro kalcio ir magnio hidrosilikatų cementuojanti medžiaga, kuri autoklavinio akytojo betono gaminiams suteikia stiprumą (3).

1.4.2 Autoklavinio apdorojimo metu vykstantys cheminiai virsmai

Autoklavinio kietinimo metu vyksta procesai, kurių metu masė virsta dirbtinu numatyto tankio ir formos akmeniu. Gaminių savybes lemia: hidroterminio apdorojimo režimas, garo parametrai, priešautoklavinio laikymo trukmė (3). P. Boženovas pasiūlė autoklavinio kietinimo procese išskirti 5 etapus (46):

I – nuo garo įleidimo pradžios iki tol, kol autoklave nusistovi 100 °C temperatūra. Šiame etape susidaro didžiausias temperatūros skirtumas tarp aplinkos oro ir gaminio paviršiaus, taip pat ir tarp gaminio paviršiaus bei jo centro. Šis skirtumas gali siekti nuo 30 iki 50 °C. Toks temperatūros skirtumas sukelia įtempius, dėl kurių gaminiai gali suirti.

II – nuo 100 °C temperatūros, t. y. nuo slėgio didinimo pradžios iki darbinio slėgio autoklave. Kylant slėgiui garas skverbiasi į gaminio poras ir ten kondensuojasi. Šio etapo metu temperatūros skirtumas tarp gaminio paviršiaus ir centro sumažėja iki 3–5 °C ir nesukelia ardančių įtempimų susidarymo.

III – gaminio išlaikymas esant pastoviai temperatūrai ir slėgiui. Temperatūra visame kūno tūryje susivienodina maždaug po 30–60 min nuo laikymo pradžios. Kai autoklave pasiekiami dideli slėgiai (1,6–2,0 MPa), net maži temperatūrų svyravimai (5–7 °C) veikia gaminį ne tik paviršiuje bet ir centre.

IV – slėgio mažinimo etapas. Jame gaminių temperatūra yra aukštesnė nei aplinkos, todėl porose, pripildytose kondensato, susidaro garas, o tai gali sukelti gaminio suirimą.

V – temperatūros mažinimas nuo 100 iki 20 °C.

Autoklavinio apdorojimo metu į uždarą sistemą su reaguojančiu produktu yra tiekiami 11 bar ir 190 °C temperatūros garai (47, 48). Aukštoje temperatūroje ir prisotintoje vandens garais aplinkoje vienu metu vyksta kelios reakcijos:

1. gipso dehidracija;
2. santykinai greita portlandcemenčio reakcija su vandeniu, susidarant reaktingam tarpiniam kalcio hidrosilikatui (C-S-H geliui) ir portlanditui;
3. portlandcemenčio reakcija su kvarcu susidarant C-S-H geliui, kuris persikristalizuoja į 1,1 nm tobermoritą ($\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$).

Akytojo betono kietėjimo esmė yra ta, kad CaO iš cemento bei kalkių reaguoja su silicio dioksidu ir sudaro 1,1 nm tobermoritą (49).

Brandinimo metu cementas hidratuojasi normalioje temperatūroje, o hidratacijos produktai yra analogiški, kaip ir didelio tankio betonuose – C-S-H(I), portlanditas ir etringitas. Apdorojus aukštos temperatūros sočiaisiais vandens garais gaminį autoklave gaunamas galutinis reakcijos produktas – tobermoritas.

Produkte taip pat yra ir maži kiekiai kitų hidratuotų mineralų. Be to, pastarieji autoklave susidaro kaip tarpinis produktas, daugiausia C-S-H(I). Jo kristališkumas yra didesnis nei tankiuose betonuose, o CaO/SiO₂ molinis santykis kinta nuo 0,8 iki 1,5. Pageidautina, kad šis santykis būtų nuo 0,8 iki 1,0, nes šiuo atveju lengviau susidaro 1,1 nm tobermoritas (50).

Apibendrinant galima teigti, kad hidroterminių reakcijų produktai yra šie: 1,1 nm tobermoritas, į jį nespėjusio persikristalizuoti C-S-H(I) likučiai ir hidrogranatai ($\text{C}_3\text{AS}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $x = 0-3$). Be to, visuomet lieka nesureagavusio kvarco, taip pat gali būti kalcio hidroksido arba anhidrito likučiai. Koks silicio dioksido kiekis sureaguos ir kiek susidarys tobermorito, priklauso nuo daugelio faktorių: žaliavų aktyvumo, jų smulkumo (ypač smėlio), hidroterminio apdorojimo parametrų. Jei izoterminio išlaikymo autoklavinė trukmė yra per trumpa, tai nesudarys maksimalus galimas tobermorito kiekis ir liks nesureagavusio kalcio hidroksido. Dėl šios priežasties bloko stipris bus mažesnis už optimalų (51, 52). Jei kietinimo trukmė yra per ilga, gali susidaryti kiti hidratacijos produktai, kurie gali sumažinti stiprį. Be to, paminėtina tai, kad nereikalingai sueikvojama energija.

Kaip minėta, pagrindiniai junginiai, susidarantys autoklavinio akytojo betono gamyboje vykstančių reakcijų metu, yra kalcio hidrosilikatai, todėl kitame poskyryje jie bus išsamiau aptarti.

1.5 Kalcio hidrosilikatų susidarymas ir klasifikacija

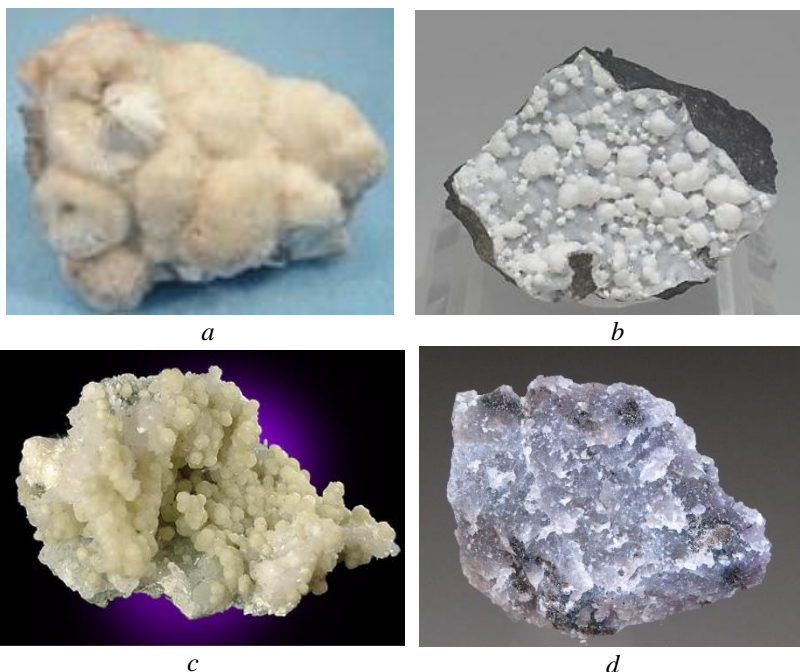
Kalcio hidrosilikatai (KHS) – tai silicio rūgšties druska, o jų bendra formulė pateikiama juos sudarančių komponentų tarpusavio santykiu: $x\text{CaO} \cdot y\text{SiO}_2 \cdot p\text{H}_2\text{O}$ (53). Dalis šių mineralų randami gamtoje, o kiti susidaro kietinant dirbinius arba sintetinant KHS suspensijose, kuriose būna skirtingas CaO ir SiO₂ santykis. Jie yra vieni pagrindinių išamųjų junginių gaminant silikatinę plytą ar autoklavinį akytąjį betoną bei nulemiančių gaminių eksploatacines savybes. Šių kalcio hidrosilikatų

susidarymas priklauso nuo hidroterminės sintezės trukmės ir temperatūros, pradinio mišinio molinio santykio (CaO/SiO_2), pradinių medžiagų granulimetrinės sudėties ir grynumo, naudojamų priedų, maišymo intensyvumo ir kitų faktorių (54–56). Jie gali būti naudojami kaip užpildai gumos, plastmasių, popieriaus pramonėje (57), kaip adsorbentai valant sunkiaisiais ir radioaktyviaisiais metalų jonais užterštus vandens telkinius (58) ar kitus organinius / neorganinius skysčius (59), taip pat kaip inertinė medžiaga cementuose ir betonuose bei kt. (60–62). Todėl kalcio hidrosilikatų susidarymas hidroterminėmis sąlygomis yra daugelio mokslinių darbų objektas.

Priklausomai nuo molinio CaO/SiO_2 (C/S) santykio, kalcio hidrosilikatai skirstomi į vienbazius ($C/S = 0,6–1,5$) ir dvibazius ($C/S = 1,5–2,0$) (63). Paminėtina, kad kintanti sudėtis ir gausus į kalcio hidrosilikatų kristalų gardelę galinčių įsiterpti pašalinių elementų jonų kiekis apsunkina jų struktūros ir savybių tyrimą. Todėl ne visų kalcio hidrosilikatų kristalų struktūros yra ištirtos bei aiškios, o jų klasifikacija nuolat tobulinama. Labiausiai pripažinta yra H. F. W. Tayloro ir R. M. Roy (64, 65) klasifikacija, kurią 1996 metais papildė W. Krausas ir G. Nolze (66), o 2008 metais – I. G. Richardsonas (63). Minėtą klasifikaciją sudaro volastonito, tobermorito, dženito, girolito, $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ ir kitų hidroterminėmis sąlygomis susidarantių KHS grupės.

Volastonito grupei priklauso: nekoitas, okenitas, ksonotlitas, fogašitas, hilebranditas, volastonitas, pektolitas. Didžiausią praktinę reikšmę turi ksonotlitas $\text{Ca}_6(\text{Si}_6\text{O}_{17})(\text{OH})_2$ (žr. 1.2 pav., a). Jis gali būti naudojamas kaip termoizoliacinė medžiaga arba kaip pluoštinis statybinių medžiagų priedas. Ksonotlitas suteikia autoklaviniams dirbiniams stiprumo (67). Jo tiesinis susitraukimas degant iki 1000 °C ne didesnis kaip 2 %. Šis junginys gali būti susintetintas 190–400 °C temperatūroje sočiųjų vandens garų aplinkoje, kai pradinio mišinio molinis santykis $C/S = 1,0$. Tipinis ksonotlito atstumas tarp atominių plokštumų d yra 0,7 nm. W. Nocum-Wczelik'as teigė, kad ksonotlito sintezė labai priklauso nuo SiO_2 atmainos aktyvumo, temperatūros ir sintezės trukmės, taip pat, jog ksonotlitas dažniausiai susidaro tiesiogiai ir be tarpinio produkto 1,13 nm tobermorito (68).

Tobermorito grupės kalcio hidrosilikatams priklauso: 0,93 nm tobermoritas, 1,13 nm tobermoritas, 1,4 nm tobermoritas, klinotobermoritas, oelitas (68, 69). Tobermoritai – tai pagrindiniai mineralai, pasižymintys rišamosiomis savybėmis, kurie susidaro pramoniniuose silikatiniuose gaminiuose. 1,13 nm tobermoritas (žr. 1.1 pav., b) yra labai svarbi įvairių statybinių gaminių sudedamoji dalis (70, 71). Tobermorito gelis ir pusiau kristaliniai tobermoritai susidaro natūraliomis sąlygomis kietėjant cementui, kas ir nulemia cemento akmens stiprumą, ilgaamžiškumą ir kitas pagrindines eksploatacines savybes. Be to, šie kalcio hidrosilikatai gali būti naudojami kaip užpildai, pigmentai ar adsorbentai. 1,13 nm tobermorito cheminė sudėtis bei susidarymo ir stabilumo sąlygos yra patvirtintos termodinaminiais skaičiavimais (72). Termodinaminio požiūriu, kai pradinio mišinio molinis santykis $C/S = 0,73$ ir $0,83$, sintezės metu vyrauja 1,13 nm tobermoritas, kuris vėliau, maždaug 175 °C temperatūroje, virsta ksonotlitu.



1.2 pav. Kalcio hidrosilikatų gamtinių mineralų nuotraukos: *a* – ksonotlitas (73), *b* – tobermoritas (74), *c* – girolitas (75), *d* – kilchoanitas (76)

Girolito grupei priklauso: girolitas, truskotitas, reiritas, Z-fazė, fedoritas, K-fazė. Pastaraisiais metais vis plačiau domimasi girolitu (77–79), nes surastos naujos jo panaudojimo sritys: gali būti naudojamas kaip adsorbentas (80–87), nes jis tinka jonams šalinti iš vandens ir pasižymi selektyvumu deoksiribonukleininei rūgščiai (60, 62). Girolitas $[Ca_{16}Si_{24}O_{60}(OH)_8 \cdot 14H_2O]$ dažniausiai susidaro vulkaninių ir bazaltinių uolienų tuštumose bei plyšiuose ir egzistuoja tiksliai kartu su giminingais mineralais (žr. 1.2 pav., *c*). Jis yra retai gamtoje randamas mineralas bei sudaro sferos formos kristalus. Pirmasis šį junginį gamtoje JAV, Skye saloje surado T. Andersonas, o vėliau girolitas kartu su kitais mineralais buvo rastas ir Vokietijoje, Indijoje, Rusijoje, Škotijoje. Pirmą kartą girolitą susintetino E. P. Flintas su bendradarbiais, o vėliau tai padarė ir kiti mokslininkai. Jų teigimu girolito hidroterminė sintezė yra sudėtingas, ilgai trunkantis procesas. Girolitas susidaro, kai pradinio mišinio molinis C/S santykis hidroterminės sintezės metu kinta nuo 0,55 iki 0,66. Tipinis girolito atstumas tarp atominių plokštumų d yra 2,279 nm.

Dženito grupei priklauso: dženitas, metadženas, C-S-H(II).

γ - Ca_2SiO_4 grupę sudaro: γ - C_2SH , kilchoanitas (žr. 1.2 pav., *d*), C_8S_5 , kalcio chondrotitas (88).

Kiti KHS: 0,315 nm-fazė, suolunitas, rozengagnitas, kilaitis, afvilitas, α - C_2SH ir kiti (89–91). Daugelis šių junginių yra ne tokie reikšmingi rišamųjų medžiagų chemijoje.

Kiti hidroterminėmis sąlygomis susidarantys mineralai: fukalitas ($Ca_4Si_2O_6(CO_3)(OH)F$) (92), katoito hidrogranatas ($Ca_3Al_2(SiO_4)_{3-x}(OH)_{4x}$, $x = 1,5-3$) (93), stratlingitas ($Ca_2Al_2(SiO)_2(OH)_{10} \cdot 2,5H_2O$) (94) ir kt.

1.5.1 Kalcio hidrosilikatų C-S-H(I), tobermorito ir ksonotlito susidarymas hidroterminėmis sąlygomis

C-S-H(I) pusiau kristalinis, neturintis aiškios kristalų struktūros KHS, yra pagrindinis cemento hidratacijos produktas, suteikiantis stiprumą cementinėms medžiagoms (95, 96). C-S-H(I) yra beveik amorfinis gelis su savituoju paviršiaus plotu, siekiančiu 150 m²/g. Jis sudarytas iš kelių elementarių sluoksnių, kurie atrodo kaip susiraukšlėjusi folija, kurios storis gali siekti iki kelių nanometrų.

T. Mitsuda ir kt. (97) nustatė, kad vykstant kalcio hidrosilikatų sintezei, C-S-H(I) visada susiformuoja kaip pradinis produktas. Autoriai pateikia tokią reakcijos eigą temperatūrų intervale 120–210 °C, kai C/S molinis santykis lygus 1,0: C-S-H(I) gelis (susiraukšlėjusi folija) → C-S-H(I) (raukšlėtos folijos ir pluoštinių agregatų mišinys) → ksonotlitas. Yra žinoma, kad C-S-H(I) yra termodinamiškai nestabili fazė, kuri yra linkusi persikristalizuoti į kitus junginius (98). Ji persikristalizuoja į tobermoritą esant didesniai C/S moliniam santykiui (0,83–1,0), tačiau šis procesas yra labai lėtas. Pakėlus temperatūrą ir slėgį šis procesas vyksta kur kas intensyviau. Mažesnio baziškumo mišiniuose (C/S ~ 0,6) pradinis C-S-H(I) gelis persikristalizuoja į Z-fazę bei galiausiai į girolitą (99).

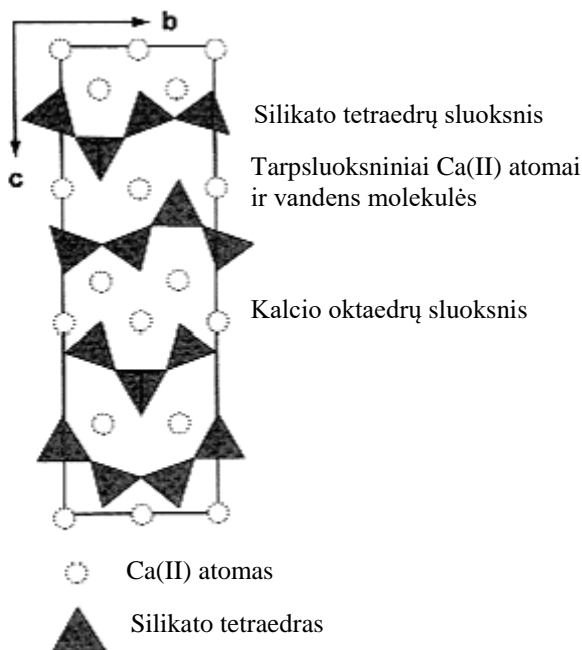
K. Baltakys ir kt. savo darbe (98) nustatė C-S-H(I) kristalų struktūros ypatybes CaO/Ca(OH)₂– termiškai sutankintas SiO₂–H₂O sistemoje bei tarpinių junginių susidarymo eigą. Šiame tyrime buvo naudota serija bandinių, sudarytų iš skirtingų CaO ir SiO₂ atmainų. Pradinis mišinių molinis santykis buvo 1,0. Hidroterminė sintezė vykdyta sočiųjų vandens garų aplinkoje 90, 110, 130, 150 ir 175 °C temperatūroje 2, 8, 24 ir 72 valandas. Nustatyta, jog termiškai sutankintas silicio dioksidas turi neigiamos įtakos kalcio hidrosilikatų formavimuisi. Ca²⁺ jonų turintys komponentai pakeičia tarpinių ir galutinių produktų sudėtį. Mišiniuose su Ca(OH)₂ tarpinis ir galutinis produktas yra skirtingo kristališkumo C-S-H(I). Mišiniuose su CaO tarpinis produktas yra C-S-H(I), o pagrindinis produktas yra ksonotlitas. Be to, ištirta, kad temperatūros didinimas turi didelę įtaką C-S-H(I) stabilumui, mikrostruktūrai ir kristališkumo laipsniui.

Labiausiai paplitęs tarp kalcio hidrosilikatų, randamų gamtoje, gaunamų laboratorijose bei susidarantių hidroterminio kietėjimo metu yra *tobermoritas*. Mineralas tobermoritas yra stabilus, kai molinis santykis yra nuo C/S = 0,8 iki C/S = 1,0 (100, 101). Šį junginį pirmasis apibūdino M. F. Heddle'as (102). Mokslinėje literatūroje yra nurodoma, kad egzistuoja trys skirtingos tobermorito atmainos, priklausomai nuo hidratacijos laipsnio: 0,9 nm tobermoritas (*riversideitas*), 1,13 nm tobermoritas (*tobermoritas*) ir 1,4 nm tobermoritas (*plombieritas*) (103–105). Užrašymas 0,9 nm, 1,13 nm ir 1,4 nm naudojamas, nes skirtingiems tobermoritams yra būdingi skirtingi atstumai tarp atominių plokštumų – 0,93 nm, 1,13 nm ir 1,40 nm.

Tobermorito grupės junginiai gali būti gaunami hidrotermiškai apdorojant mišinius, sudarytus iš skirtingų kalcio ir silicio komponentų turinčių žaliavų, autoklave esant temperatūrai nuo 120 iki 200 °C. Pastaraisiais metais ypač tiriamas

tobermorito susidarymas naudojant skirtingas SiO_2 komponentą turinčias žaliavas (granito, silicio dioksido dulkių, malto kvarco, trachito uolienos ir kt. (106–109).

Autorių (100) teigimu, 1,13 nm tobermorito struktūra sudaryta iš kalcio oktaedro centrinio sluoksnio, kuris iš visų pusių apsuptas silikato sluoksniu. Silikato sluoksnis sudarytas iš daugybės silikato tetraedro grandžių, lygiagrečių b ašiai su trimis „surištais ir pasikartojančiais“ (vok. „dreierketten“) tetraedrais. Būtent ši trijų tetraedrų jungtis rodo, koku būdu silikato tetraedras yra sujungtas su kalcio sluoksniu. Kalcio oktaedras su silikato tetraedru dalijasi deguonimi, o atstumas tarp dviejų kalcio oktaedro sluoksnio kraštų yra panašus kaip ir trijų „surištų ir pasikartojančių“ silikato tetraedrų ilgis. Bendras sluoksnis sudarytas iš vieno kalcio ir dviejų silikato sluoksnių yra atskirtas tarp sluoksninio kalcio jonų ir vandens molekulių (žr. 1.3 pav.).



1.3 pav. 1,13 nm tobermorito struktūros bc projekcija (100)

Kadangi kiekvienas SiO_4^{4-} tetraedras sujungtas su kaimyniniu tetraedru trimis viršūnėmis, tai susidaro begalinė sluoksninė struktūra. Bendra formulė yra $(\text{Si}_2\text{O}_5)_\infty^{2-}$. Panašią į tobermorito struktūrą turi dauguma silikatų, pvz.: kaolinitas, montmorilonitas, volastonitas. Grynojo tobermorito formulė gali būti užrašyta taip: $\text{Ca}_5[\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, kai $C/S = 0,83$. Sintetiniuose tobermorito bandiniuose dažnai yra daugiau vandens negu nurodyta formulėje.

Nagrinėjant cemento dehidrataciją (110) nustatyta, kad kaitinant 1,4 nm tobermoritą, jis maždaug 80–100 °C temperatūroje pereina į 1,13 nm tobermoritą, o pastarasis aukštesnėje nei 200 °C temperatūroje pereina į 0,9 nm tobermoritą. Šiuos kitimus sukelia dehidratacijos procesai. Tačiau kai kurių tobermorito atmainų, iškaitintų 300 °C temperatūroje, bazinis atspindys 1,13 nm nepakinta. Šiuos

tobermoritus įprasta vadinti anomaliaisiais, o tuos, kurių bazinis atstumas kaitinimo metu sumažėja nuo 1,13 nm iki 0,93 nm – normaliaisiais.

Reikia paminėti, kad įvairūs priedai turi įtakos tobermorito sintezės eigai ir susidarančių produktų savybėms. Nustatyta, kad didinant įterpiamo į kalcio hidrosilikatų struktūrą aliuminio kiekį, tobermorito susidarymas vyksta greičiau (111). Be to, Al^{3+} jonai stabdo ksonotlito susidarymo procesus. Eksperimentiškai nustatyta (112), kad, kai pradiniam žaliavų mišinyje yra Al^{3+} jonų, tobermoritas susidaro esant gerokai mažesnėms temperatūroms netgi atmosferiniame slėgyje. Aukščiausia temperatūra, kurioje tobermoritas tampa nestabilus, taip pat pakinta, pvz.: jei švarus tobermoritas tam tikrame sočiųjų vandens garų slėgyje, esant 150 °C temperatūrai tampa nestabilus, tai įterpus į jo struktūrą aliuminio, tobermoritas išlieka stabilus iki 250 °C temperatūros.

Autoriai (113) ištyrė MgO įtaką kalcio hidrosilikatų susidarymui. Atlikta mišinių, kurių moliniai santykiai MgO/CaO ir CaO/SiO₂ buvo skirtingi, hidroterminė sintezė 180–300 °C temperatūroje, o trukmė – nuo 10 h iki 3 parų. Buvo nustatyta, kad tobermoritas gali egzistuoti kartu su Mg(OH)₂ ir ksonotlitu 180 °C temperatūroje, kai tuo metu Mg(OH)₂ 240 °C temperatūroje išnyksta. Autoriai pabrėžia, kad sintezės metu siekiant gauti ksonotlitą, į pradinius mišinius galima pridėti iki 14,71 % (masės) MgO (daugiau, nei ruošiant mišinius tobermoritui gauti). Lyginant paprasto ksonotlito ir Mg – ksonotlito gerdelės parametrus, autoriai ypatingų skirtumų nepastebėjo.

Taip pat tirta Al(OH)₃ ir AlF₃·H₂O įtaka vienbazių kalcio hidrosilikatų susidarymo procesams 175 °C temperatūroje (114). Nustatyta, kad įdėjus nedidelį aliuminio priedų kiekį ($A/(S+A) = 0,025$) pagreitėja C-S-H(I) persikristalinimas į tobermoritą, ypač esant trumpoms izoterminio išlaikymo trukmėms nemaišomose suspensijose. Padidinus aliuminio priedų kiekį ($A/(S+A) = 0,1$), C-S-H(I) persikristalinimo į tobermoritą greitis sumažėja.

S. A Krzheminskij (115) tyrė K₂SO₄ ir Na₂SO₄ priedų įtaką kalcio hidrosilikatų susidarymo procesams ir nustatė, jog šie sulfatai hidroterminėmis sąlygomis paspartina CaO ir SiO₂ tarpusavio sąveiką. Jis įrodė, kad minėti priedai skatina C-S-H(I) persikristalizavimą į tobermoritą ir ksonotlitą. Naudodamas 1–5 % gipso priedą, autorius nustatė, kad 175 °C temperatūroje, kai pradinio mišinio molinis santykis C/S = 0,5–1,0, CaSO₄ · 2H₂O, minėtas priedas taip pat skatina CaO reakciją su susidariusiu C-S-H(I), o galutiniai sintezės produktai yra 1,13 nm tobermoritas ir ksonotlitas.

Ksonotlitas, Ca₆Si₆O₁₇(OH) yra kalcio hidrosilikatas, suteikiantis autoklaviniams dirbiniais stiprumo (116–118). Ksonotlitas hidroterminėmis sąlygomis susidaro esant 190–400 °C temperatūrai, kai pradinio mišinio molinis santykis C/S = 1. Aukštesnėje temperatūroje ksonotlitas susidaro per trumpesnę laiką, tačiau gali susidaryti ir žemesnėje. Naudojant tetraetilortosilikatą ir Ca(OH)₂ X. K. Li'ui ir J. Chang'ui pavyko susintetinti ksonotlitą 180 °C temperatūroje sočiųjų vandens garų aplinkoje (119). Degant šis junginys išlieka patvarus iki 710 °C, o 750–800 °C temperatūros intervale persikristalizuoja į β-volastonitą.

W. Nocun–Wczelik'as (120) nustatė, kad, kai sintezei yra naudojamas amorfinis SiO₂, ksonotlito sintezės procesas yra labai lėtas. Šio junginio susidarymas

200 °C temperatūroje, kai mišinyje yra iki 10 % Na₂O priedo, labai priklauso nuo hidroterminės sintezės trukmės ir SiO₂ atmainos. Ksonotlito struktūra visiškai suardoma, kai yra Na₂O ir CaO perteklius. W. Nocun–Wczelik’as teigia, kad ksonotlitas gali susidaryti ir tiesiogiai, t. y. išvengiant tarpinio mineralo – tobermorito susidarymo. Nagrinėdamas aliuminio priedų įtaką kalcio hidrosilikatų sintezei autorius pabrėžia, kad jie pagreitina C-S-H(I) perėjimą į gerai išsikristalinusį tobermoritą, nepriklausomai nuo molinio C/S santykio. Stabilų tobermoritą galima susintetinti iš mišinių, kuriuose yra iki 10 % Al₂O₃ ir iki 20 % Na₂O priedų (mišinio C/S = 1,0).

Autoriai (121) nustatė, kad Al atomai daro įtaką susidarančio hidroterminės sintezės metu tobermorito kristališkumui. Didinant aliuminio kiekį žaliavose, pačio tobermorito morfologija nepasikeičia, bet susidaro vis didesni kristalai. Tačiau, kai žaliavose Al₂O₃ kiekis didesnis nei 15,6 %, sintetinto mineralo – tobermorito struktūra pasikeičia ir jis virsta kalcio hidroaliumosilikatu hibschitu (Ca₃Al₂(SiO₄)_{1,25}(OH)₇). Taip pat autoriai pažymi, kad hidroterminės sintezės metu iš pradinių mišinių be aliuminio priedo susidaręs tobermoritas virsta ksonotlitu, o, vykdant hidroterminę sintezę, kai pradiniam mišinyje yra aliuminio, sintezės produktuose ksonotlitas nesusidaro.

K. Yanagisawa, Q. Feng’as ir N. Yamasaki’is (122) susintetino ksonotlitą 250 °C temperatūroje jonų difuzijos būdu. CaO turinčia žaliava jie panaudojo CaO tabletes, supresuotą iš dekarbonatizuoto kalcio karbonato. SiO₂ komponentu naudotos dvi žaliavos: silikagelis ir kvarco milteliai. Hidrotermiškai apdorojant mišinį su silikageliu, jau po 2 h susidarė tobermoritas ir jis išliko netgi po 72 h poveikio (dėl savo didelio tirpumo ir savitojo paviršiaus). SiO₂ žaliava naudojant kvarco miltelius, reakcijos produktai pastebėti taip pat po 2 h, o ksonotlitas susidarė jau po 12 h. C/S santykis abiejų hidroterminių sintezių metu buvo 1,0. Minėtomis sąlygomis susidarę ksonotlito kristalai pradeda tirpti tik po trijų dienų.

AAB gamyba yra nepertraukiamas procesas, susidedantis iš šių etapų: pradinių žaliavų paruošimas, formavimas ir pjovimas, kietinimas ir pakavimas. Todėl labai svarbu nustatyti formavimo mišinį sudarančių komponentų įtaką formavimo masės savybėms ir parinkti optimaliausią mišinio sudėtį bei ištirti geriausias savybes turintį galutinį produktą. Pagrindiniai junginiai, susidarantys AAB gamyboje vykstančių reakcijų metu yra kalcio hidrosilikatai (C-S-H(I); 1,13 nm tobermoritas; ksonotlitas). Pastarieji yra vieni iš pagrindinių rišamųjų junginių, kurie nulemia gaminių eksploatacines savybes. Dažnai gamyklose, priklausomai nuo darbo režimo, pasitaiko atvejų, kai kelioms paroms gaminiai yra paliekami autoklavuose (taip daroma, nes šilti gaminiai geriau atsiskiria vienas nuo kito – pakavimo skyriuje), kol palaipsniui vėsta (iki nuo 10 iki 72 h). Todėl yra svarbu ištirti, kaip kinta gaminių mineralinė sudėtis hidroterminio apdorojimo metu. Taip pat yra žinoma, kad autoklavinio akytojo betono gamybai gali būti naudojamos skirtingos SiO₂ komponentą turinčios žaliavos. Senkant gamtinių žaliavų resursams, AAB gamybai racionalu panaudoti kitose pramonės šakose susidarancias atliekas. Gaminant skirtingų savybių gaminius, pasirenkamos įvairios žaliavų apdorojimo

technologijos, formavimo mišinių sudėtys, kietinimo režimai, todėl gaminiuose gali susidaryti skirtingo baziškumo kalcio hidrosilikatai. Be to, atliekose SiO_2 komponentas būna įvairios alotropinės atmainos. Todėl svarbu ištirti mišinio baziškumo (CaO/SiO_2 santykio) įtaką kalcio hidrosilikatų susidarymui, kai izoterminis išlaikymas vykdomas 175–200 °C temperatūroje. Kita problema AAB gamyboje yra susidaranti atliekos, kurių sudėtyje vyrauja KHS. Gamybos metu atliekos susidaro dėl dviejų priežasčių: dėl gamybos technologijos (ant kiekvieno kietinimo vagonėlio lieka 3,3 % atliekų nuo viso pagaminto produkcijos kiekio) ir gamybos broko (standartiškai gamyboje jo susidaro apie 1,5 %). Susidariusios atliekos yra kaupiamos sąvartynuose, o galėtų būti taikomos kitose, aukštos pridėtinės vertės gamybose, pvz., agresyvių atliekų valymo nuo sunkiųjų ir radioaktyviųjų metalų jonų procesuose.

2. NAUDOTOS MEDŽIAGOS IR TYRIMŲ METODIKA

2.1 Naudotos medžiagos ir jų paruošimas

- Ca(OH)₂**, gamintojas „Stanchem“ (Lenkija, grynumas 97 %). Reagentinis Ca(OH)₂, papildomai 0,5 h degtas 950 °C temperatūroje ir persijotas per sieta, kurio akučių dydis 80 μm. Savitasis paviršiaus plotas $S_{pav.} = 1190 \text{ m}^2/\text{kg}$; CaO_{laisvas} = 97,3 %.
- SiO₂·nH₂O**, gamintojas „Reaktiv“ (Rusija, grynumas 98 %). Reagentinis SiO₂·nH₂O, 0,5 h maltas porcelianiniame malūne ir persijotas per sieta, kurio akučių dydis 80 μm. $S_{pav.} = 1529 \text{ m}^2/\text{kg}$; kaitmenys – 6,10 %.
- AlF₃ gamybos atlieka** – silikagelis „Lifosa“ (Lietuva) (pradinis drėgnis 60–65 %), 7 paras džiovintas laboratorijoje normaliomis sąlygomis 20–25 °C temperatūroje ir papildomai – 48 h džiovykloje 50 °C temperatūroje (pasiektas drėgnis < 0,5 %), $S_{pav.} = 964 \text{ m}^2/\text{kg}$.
- Zn(NO₃)₂·6H₂O** gamintojas „Poch“ (Lenkija, grynumas 99 %) granulės, kurios ištirpintos distiliuotame vandenyje. Tirpalo koncentracija 0,25 g/dm³.
- Maltas smėlis** „Matuizų plytinė“ (Lietuva, smėlio karjeras „Giraitė 1“). Atitinka LST 1273 reikalavimus (123). Smėlis buvo sumaltas rutuliniame malūne šlapiuoju būdu, likutis ant sieto Nr. 0,09 – 16 %, o savitasis paviršiaus plotas 250 m²/kg.
- Cementas CEM II/A-LL, 42,5 R (MA)(A) markės** gamintojas „Akmenės cementas“ (Lietuva). Atitinka standarto LST EN 197-1:2011 reikalavimus (124). Mineralinė klinkerio sudėtis, %: 3CaO·SiO₂ – 56,60; 2CaO·SiO₂ – 15,76; 3CaO·Al₂O₃ – 8,59; 4CaO·Al₂O₃·Fe₂O₃ – 10,85. Cemento rišimosi pradžia – 2h 45 min, pabaiga 5 h 50 min.
- Kalkės (CaO)** gamintojas „Lhoist“ (Lenkija). Atitinka kalkių tipo CL 90 pagal Europos normų EN 459-2 reikalavimus (125). Maltų kalkių aktyvumas 88,67 %, gesinimosi trukmė t – 9 min 30 sek.
- Gipsas** gamintojas „Anmira“ (Lenkija). Tankis – 2320 kg/m³, CaSO₄·2H₂O kiekis – 89,97 %.
- Aluminio pasta** gamintojas „Benda-lutz“ (Lenkija, grynumas 80 %). Markės: 5-6380/80 ir 5-6327/80, prieš naudojant abi sumaišytos santykiu 1:1. Vidutinis dalelių dydis – 71,20 ir 24,40 μm.
- Kiti cheminiai reagentai** (CdO, acetonas (C₃H₆O), druskos rūgštis (HCl) (1:1)). Žaliavų cheminė sudėtis pateikta 2.1 lentelėje.

2.1 lentelė. Žaliavų cheminė sudėtis

Žaliavos	Sudėtis, masės %							Kaitmenys, %
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	F ⁻	
Klinkeris	22,68	5,55	3,58	63,13	3,99	0,73	-	0,34
Kalkės	-	-	-	91,03	0,68	0,51	-	7,78
Smėlis	84,08	0,87	-	1,36	0,98	-	-	12,71
Silikagelis	77,67	4,03					8,82	9,48

2.2 Tyrimų metodika

AAB formavimo mišinių paruošimas ir bandinių formavimas

Eksperimentai atlikti pramoninėmis sąlygomis UAB „Matuizų dujų silikatas“ gamykloje. Formavimo mišiniai buvo ruošiami esant nekintantiems technologiniams rodikliams, kurių vertės pateiktos 2.2 lentelėje. Aliuminio kiekis visuose formavimo mišiniuose buvo įmaišomas vienodas ir lygus 0,11 % nuo visų sausųjų medžiagų masės.

2.2 lentelė. Pastovūs bandymo metu buvę rodikliai

Rodiklis	Vertė	Rodiklis	Vertė
Vandens/kietų medžiagų santykis	0,675	Karšto vandens temperatūra, °C	47
Atliekų šlamo tankis, kg/m ³	1393	Kalkių temperatūra, °C	45
Malto smėlio šlamo tankis, kg/m ³	1603	Gipso temperatūra, °C	35,6
Atliekų šlamo temperatūra, °C	30,5	Cemento temperatūra, °C	39,6
Malto smėlio šlamo temperatūra, °C	31	Aliuminio suspensijos temperatūra, °C	21,8
Šalto vandens temperatūra, °C	24,5	Vanduo aliuminio suspensijos paruošimui	20,0

Vieno formavimo metu yra sunaudojama 2666 kg sausųjų medžiagų, todėl pasirinkus formavimo mišinių sudėtis procentais, buvo paskaičiuotas reikalingas kiekvienos žaliavos kiekis masės vienetais. Kadangi mišiniuose buvo keičiamas rišamosios medžiagos kiekis, tai šis pokytis buvo kompensuojamas koreguojant pridedamo smėlio šlamo kiekį.

Smėlis buvo malamas rutuliniame malūne, taip paruošiant 1603 kg/m³ tankio smėlio šlamą. Gamybos metu susidaranti šlamo atliekos papildomai neruoštos, jų tankis – 1393 kg/m³.

Į 20,0 °C temperatūros vandenį buvo supilamas aliuminio pastų mišinys (aliuminio ir vandens santykis 1:20) ir 30 min homogenizuojamas maišytuve.

Formavimo mišinys buvo ruošiamas pramoniniame greitaeigiam propeleriniame maišytuve (maišiklio sukimosi greitis 700 aps./min).

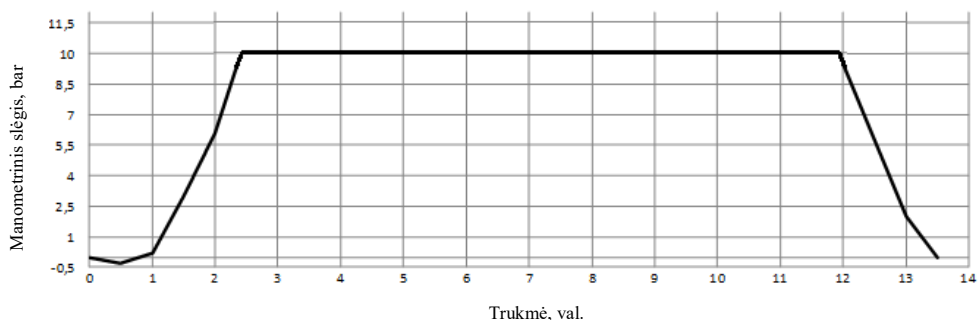
Visos žaliavos buvo pasvertos ir sudozuotos į greitaeigį maišytuvą tokia eiga: sumaltas smėlio ir atliekų šlamas, karštas ir šaltas vanduo, cementas, kalkės, gipsas ir aliuminio suspensija. Homogeniška masė buvo supilta į suteptą formą (6,0×1,5×0,6 m) ir transportuojama į brandinimo patalpą, kurioje masyvas per trukmę, priklausančią nuo mišinio sudėties, įgyja reikiamą plastiškąjį stiprį. Po brandinimo, forma transportuojama į pjaustymo liniją ir pasukama 90° kampu. Dugnas su masyvu statomas ant pjaustymo vežimėlio, o bortai perkeliama prie tepimo stoties. Pjaustymo vežimėlis su kietinimo platforma ir masyvu važiuoja per pjaustymo liniją, kurioje masyvai supjaustomi į reikiamų matmenų gaminius, kurie transportuojami į autoklavus. Sukietinti gaminiai ištraukiami iš autoklavo, nukeliami nuo kietinimo platformų, statomi ant medinių padėklų ir aptraukiami termosusitraukiančia plėvele. Kietinimo platforma nuvaloma ir transportuojama tepimo stoties link. Čia ji sujungiama su bortais ir gauta forma stumiama į tepimo

stotį. Sutepta forma transportuojama į dozavimo bokštą, kuriame užpilamas naujas masyvas.

AAB gaminių kietinimas pramoninėmis sąlygomis

Suformuotų AAB gaminių pramoninis kietinimo ciklas (žr. 2.1 pav.):

- I. Vakuumavimas: 1,0 h (–0,3 bar).
- II. Slėgio kėlimas: 1,5 h.
- III. Izoterminis išlaikymas: 180 °C temperatūros (10 bar) sočiųjų vandens garų aplinkoje: 9 h.
- IV. Garų išleidimas: 2 h.



2.1 pav. Gaminių hidroterminio kietinimo grafikas

Kai kurie bandiniai izoterminėje sočiųjų vandens garų aplinkoje buvo išlaikyti ne 9 h, o 15 h. Visi kiti hidroterminio apdorojimo ir jo atskirų etapų parametrai buvo tie patys. Iš autoklavo ištraukti gaminiai per 1 val. buvo atvėsinti iki kambario temperatūros (~ 27 °C), iš jų juostiniu pjūklų išpjauti bandiniai 100×100 mm ir išdžiovinti iki pastovios masės 105 ±5 °C temperatūroje.

AAB bandinių kietinimas laboratorinėmis sąlygomis

Iš pramoninėmis sąlygomis suformuotų bandinių išpjauti ruošiniai (300×300×200 mm) buvo suvynioti į polietileninę plėvelę džiovimui sumažinti ir transportuoti į laboratoriją. Bandinių kietinimas vykdytas laboratoriniame 20 l autoklave „Parr instruments“ (Vokietija), kai sočiųjų vandens garų temperatūra 170; 180 ir 200 °C, o izoterminio išlaikymo trukmė – 4, 6, 8, 12, 16 h. Po kietinimo iš bandinių, juostiniu pjūklų išpjauti bandiniai 100×100 mm, kurie išdžiovinti iki pastovios masės 105 ±5 °C temperatūroje.

AAB formavimo mišinių temperatūros kėlimo nustatymas

Formavimo mišinius supylus į formas, į juos buvo įstatomas termometras ir fiksuojama brandinimo proceso pradžia bei pradinė mišinio temperatūra. Pirmąjį brandinimo pusvalandį termometro parodymai buvo fiksuojami kas 5 min, o praėjus 30 min – kas 10 min. Bandymas buvo atliekamas iki brandinimo pabaigos. Laikas buvo matuojamas mechaniniu chronometru 1 s tikslumu, o temperatūra – skaitmeniniu termometru 0,1 °C tikslumu.

AAB formavimo mišinių plastiškojo stiprio nustatymas

Jis tam tikrais laiko intervalais buvo nustatomas mechaniniu plastometru. Rezultatai perskaičiuoti į SI sistemos vienetus – MPa: $1 \text{ psi} = 0,006896 \text{ kPa} = 6,896 \cdot 10^{-6} \text{ MPa}$.

AAB Formavimo mišinių išsipūtimo aukščio nustatymas

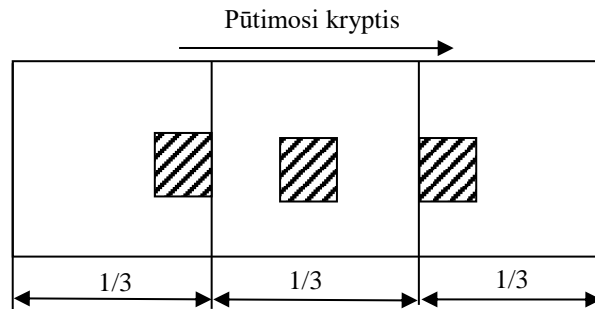
Formos viduryje, metaline liniuote 1 mm tikslumu pastoviai buvo matuojamas formuojamo masyvo aukštis ir fiksuojama maksimali jo vertė.

AAB masyvu optinės mikroskopijos nuotraukos

Naudotas fotoaparatas *Fujifilm*. Raiška – 12 megapikselių, optinis priartinimas – 3 kartai.

Kietintų AAB bandinių paruošimas eksploatacinių savybių tyrimams

Iš tiriamo gaminio buvo išpjauti 3 bandiniai – kubai, kurių kraštinės ilgis 100 mm. Po vieną bandinį buvo išpjauta iš gaminio viršutinio, vidurinio ir apatinio trečdalių pagal formavimo masės pūtimosi kryptį (žr. 2.2 pav.).



2.2 pav. Bandinių pjovimo iš gaminio pozicijos ir masės pūtimosi kryptis

AAB bandinių tankio nustatymas

Bandinių sausasis tankis buvo nustatytas pagal *EN standartą (126)*, apskaičiuojant iki pastovios masės (105 ± 5) °C temperatūroje išdžiovintų 3 bandinių (100×100 mm) masės ir jų tūrio santykį. Matmenys nustatyti 0,1 mm tikslumu slankmačiu, o masė – 0,01 g tikslumu elektroninėmis svarstyklėmis.

AAC bandinių drėgnio nustatymas

Bandinių drėgnis buvo nustatytas pagal *EN standarto (127)* reikalavimus, t. y. drėgnis apskaičiuojamas kaip masės nuostolių džiovinant ir išdžiovinto bandinio masės santykis.

AAC bandinių gniuždomojo stiprio nustatymas

Sausų bandinių gniuždomasis stipris buvo nustatytas pagal *EN standarto (128)* reikalavimus, hidraulinio presu „Controls 50-C7022“. Jo maksimali apkrova 250 kN, jautrumas 10 kN, apkrovos greitis $0,1 \pm 0,05 \text{ MPa} \cdot \text{s}$. Vidutinė vertė apskaičiuota iš 3 bandinių gniuždomojo stiprio rezultatų.

Gyvsidabrio porometrija

Bandinių poringumas ir porų dydžio pasiskirstymas buvo išmatuotas naudojant gyvsidabrio porometriją (MIP, Micromeritics, AutoPore 9500 IV). Didesnis nei 400

MPa slėgis buvo pasiektas kalorimetrijos įrenginiu, kuris leidžia gyvsidabriui įsiterpti į smulkias poras, kurių dydis siekia 0,003 μm.

AAB bandinių terminė susitrauktis

Bandinių terminė susitrauktis buvo nustatyta dilatometrinės analizės metodu (DIL) „Linseis L75H1600 Platinum“ serijos aparatu. Bandinių laikiklis ir stūmoklis pagamintas iš Al₂O₃. Suformuoti 5 mm skersmens ir 22 mm ilgio cilindro formos bandiniai buvo kaitinami iki 1000 °C temperatūros 10°C/min greičiu oro aplinkoje.

AAB bandinių gniuždomojo stiprio verčių statistinis įvertinimas

Pagal LST EN 772-1 reikalavimus (1), gniuždomojo stiprio bandymo rezultatai turi būti įvertinti statistiniais metodais (129), t. y. turi būti apskaičiuotas ne tik ėminio gniuždomojo stiprio aritmetinis vidurkis, bet ir vidutinis kvadratinis nuokrypis, variacijos koeficientas ir, atsižvelgiant į pasiklivimo lygį, apskaičiuotos deklaruojamosios vertės (vidutinė vertė, charakteristinė vertė, normalizuota vertė pagal atitinkamos LST EN 771 dalies reikalavimus). Apskaičiuojant deklaruojamąsias vertes, numatoma, kad gniuždomojo stiprio bandymo rezultatai pasiskirsto pagal atsitiktinių dydžių normaliojo pasiskirstymo dėsnį, t. y. pavienių gaminių gniuždomojo stiprio verčių skirstinys yra normalusis ir simetriškas aritmetinio vidurkio atžvilgiu.

2.3 lentelė. Atitikties įvertinimo statistinės charakteristikos:

Charakteristikos pavadinimas	Formulė
\bar{x} – aritmetinis vidurkis	$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + x_3 + \dots + x_n}{n} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \quad (2.1)$
S_x – standartinis nuokrypis	$S_x = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (2.2)$
V – variacijos koeficientas	$V = \frac{S_x}{\bar{x}} \cdot 100\% \quad (2.3)$
Čia: $x_1, x_2, x_3, x_4 \dots x_n$ – pavienių bandinių stiprio gniuždant vertės; n – sugniuždytų bandinių skaičius; \bar{x} – aritmetinis vidurkis	

Charakteristinis gniuždomasis stipris f_k :

$$f_{ck} = \bar{x} - t_{\alpha n} \cdot S_x, \quad (2.4)$$

čia: \bar{x} – gniuždomojo stiprio aritmetinis vidurkis; $t_{\alpha n}$ – *Stjudento* koeficiento reikšmė 5 % kvantiliui, nustatoma pagal 2.4 lentelę; S_x – standartinis nuokrypis.

2.4 lentelė. Stjudento koeficiento reikšmės priklausomybė nuo bandinių kiekio ėminyje

n	3	4	5	6	8	10	12	14	16	18	20
$t_{\alpha n}$	2,920	2,353	2,132	2,015	1,895	1,833	1,796	1,771	1,753	1,740	1,729
Pastaba. Tarpiniam bandinių skaičiui taikoma tiesinė interpoliacija											

vidutinis gniuždomasis stipris f_{cm} :

$$f_{cm} = \bar{x} - k \cdot S_x, \quad (2.5)$$

čia: \bar{x} – gniuždomojo stiprio aritmetinis vidurkis; k - koeficientas kvantiliui $p = 50 \%$, kai vienpusis pasiklovimo lygmuo $(1 - \alpha) = 95 \%$, nustatomas pagal 2.5 lentelę; S_x – standartinis nuokrypis.

2.5 lentelė. Koeficiento k reikšmės priklausomybė nuo bandinių kiekio ėminyje

n	3	5	6	7	10	12	15	20
k	1,69	0,87	0,80	0,73	0,57	0,52	0,45	0,39
Pastaba. Tarpiniam bandinių skaičiui taikoma tiesinė interpoliacija								

Mažabazių kalcio hidrosilikatų sintezė

Ruošiant pradinis mišinius, pasverti reikiami komponentų kiekiai buvo supilti į sandarius plastmasinius indus, į juos taip pat įdėta po 5–6 porcelianinius malimo kūnus maišymo kokybei užtikrinti ir 45 min 49 aps/min greičiu maišyti purtytuve / maišiklyje „Turbula T2F“. Sausi mišiniai buvo užpilti vandeniu paruošiant suspensijas, kuriose vandens ir kietų medžiagų santykis $V/K = 10$. Mažabazių kalcio hidrosilikatų sintezė vykdyta 25 ml talpos PTFE induose, sudėtuose į autoklavą „Parr instruments 4566B“ (Vokietija), kai sočiųjų vandens garų temperatūra 175, 180 ir 200 °C, o izoterminio išlaikymo trukmė 4, 8, 12, 16, 24, 48, 72 h. Susintetintas produktas buvo praplautas acetonu, kad mažiau karbonatizuotųsi. Išdžiovintas 50 ± 5 °C temperatūroje 24 h ir persijotas per sieta, kurio akučių dydis 80 μm.

Aktyvaus CaO nustatymas

Analitinėmis svarstyklėmis pasvertas 1 g kalcio oksido, kuris subertas į 250 cm³ talpos kūginę kolbą, užpiltas 150 cm³ distiliuotu vandeniu ir įmesti 5 stikliniai karoliukai. Kolbutė per asbesto tinklelį kaitinta 5 minutes. Suspensija ataušinta ir į ją įlašinti 2–3 lašai indikatoriaus (fenolfaleino tirpalo). Nuolat maišant, titruota 1 N HCl tol, kol dinga rausva spalva. Aktyviojo CaO kiekis (X) bandinyje apskaičiuotas taip:

$$X = \frac{N \cdot V \cdot 28,4 \cdot 100}{G \cdot 100}, \quad (2.6)$$

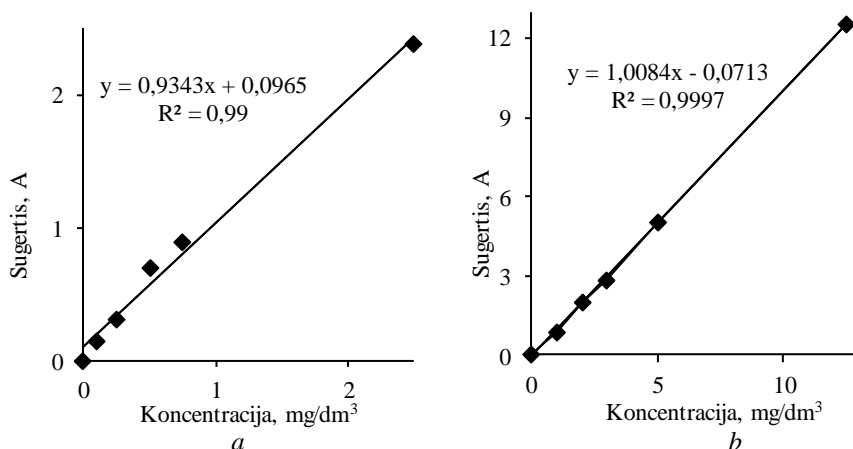
čia: N – HCl normalingumas, V – titravimui sunaudotas HCl kiekis, cm³; 28,4 – CaO ekvivalentas, g; G – bandinio masė, g; X – aktyviojo CaO kiekis, %.

Adsorbcijos eksperimentas

Adsorbcijos procesai vykdyti termostatuojamame adsorberyje (Grant SUB 14) nuolat maišant 100 ml Zn(NO₃)₂ tirpalą (Zn²⁺ jonų koncentracija 250 mg/l), į kurią buvo įberta 1,0 g adsorbento. Sorbcijos trukmės: 0,5, 1, 3, 5, 15, 30 ir 45 min, temperatūra – 25 °C. Adsorbuotų cinko jonų kiekis nustatytas dviem būdais: apskaičiuotas pagal tirpalo koncentracijos pokytį esant skirtingai adsorbcijos proceso trukmei ir išanalizavus prisotintą (po jonų mainų eksperimento) adsorbentą. Šiai analizei distiliuotu vandeniu praplauti ir išdžiovinti adsorbento mėginiai buvo ištirpinti praskiestoje (1:1) druskos rūgštyje (dar papildomai įpylus 40 ml koncentruotos druskos rūgšties) ir analizuotas filtratas.

Zn²⁺ ir Ca²⁺ jonų koncentracijos tiriamuosiuose tirpaluose nustatytos atominės absorbcinės spektrometrijos (AAS) būdu „Perkin Elmen“ įmonės prietaisu

„AASIN“. Atliekant AAS kiekybinę analizę, registruojama tam tikro bangos ilgio elektromagnetinės spinduliuotės sugerties A priklausomybė nuo nustatomojo elemento koncentracijos c . 2.3 paveiksle pateikti gradavimo grafikai naudoti Zn^{2+} ir Ca^{2+} jonų koncentracijai tiriamuosiuose tirpaluose nustatyti.



2.3 pav. Gradavimo grafikai Zn^{2+} jonų (a) ir Ca^{2+} jonų (b) koncentracijoms nustatyti

Savitojo paviršiaus ploto nustatymas

Bandinių savitojo paviršiaus plotas ir juose vyraujančių porų dydis buvo nustatyti Brunauerio, Emmeto ir Tellerio (BET) metodu. Matavimai atlikti prietaisu *KELVIN 1042 Sorptometer (Costech Instruments)* panaudojant azoto adsorbcijos izotermę 77 K temperatūroje. Duomenys buvo gauti dinaminėse sąlygose, N_2 - He sraute, matuojant tobermoritu ar ksonotlitu adsorbuoto N_2 masės X (g) kitimo priklausomybę nuo santykio p/p_0 (čia: p – N_2 parcialinis slėgis dujų mišinyje N_2 - He esant 77 K, p_0 - N_2 sočiųjų garų slėgis eksperimentinėmis sąlygomis).

Savitojo paviršiaus plotas apskaičiuotas pagal BET lygtį, naudojant N_2 adsorbcijos izotermės duomenis $0,05 < p/p_0 < 0,35$ intervale:

$$\frac{1}{X \left(\frac{p_0}{p} - 1 \right)} = \frac{C - 1}{X_m C} \cdot \frac{p}{p_0} + \frac{1}{X_m C}, \quad (2.7)$$

čia: X – N_2 adsorbuota masė, esant santykiniam slėgiui p/p_0 , g; X_m – N_2 adsorbuota masė monomolekuliniame sluoksnyje, g; C – BET konstanta, priklausanti nuo N_2 adsorbcijos aktyvacijos energijos monomolekuliniame sluoksnyje.

Koordinatėse $(1/(X((p_0/p)-1)))-(p/p_0)$ BET lygtis yra tiesė. Jos pokrypio kampas absčių ašiai lygus $S = \tan \alpha = (C-1)/(X_m \cdot C)$, ordinačių ašyje atkertamos atkarpos ilgis yra $I = 1/(X_m \cdot C)$. Šie santykiai panaudoti X_m ir C skaitmeninėms reikšmėms nustatyti: $X_m = 1/(S+I)$ ir $C = 1/(I \cdot X_m)$. Tiesinė BET grafiko priklausomybė išlaikoma $0,05-0,35$ santykinio slėgio (p/p_0) ribose. Bendras bandinio paviršiaus plotas S_t apskaičiuojamas taip:

$$S_t = \frac{X_M \cdot N \cdot A_{ad}}{M_a}, \quad (2.8)$$

čia: N – Avogadro skaičius ($6,023 \cdot 10^{23}$); A_{ad} – adsorbato molekulės skerspjūvio plotas, m^2 (azotui $A_{ad} = 16,2 \cdot 10^{-20} m^2$); M_a – adsorbato molekulinė masė, g.

Savitasis paviršiaus plotas apskaičiuojamas taip:

$$S_{BET} = \frac{S_t}{m}, \quad (2.9)$$

čia: m – bandinio masė, g.

Rentgeno spinduliuotės difrakcinė analizė (RSDA)

Sintezės bei adsorbcijos produktų RSDA analizė atlikta difraktometru *D8 Advance* (Bruker AXS, Karlsruhe, Vokietija). Naudota $CuK\alpha$ spinduliuotė ir grafito monochromatorius, detektoriaus judėjimo žingsnis – $0,02^\circ$, intensyvumo matavimo trukmė žingsnyje – $0,5$ s, anodinė įtampa $U_a = 40$ kV, srovės stiprumas $I = 40$ mA ir matuojant intensyvumą žingsnyje $\tau = 1$ s.

Kitų bandinių RSDA analizė buvo atlikta difraktometru DRON-6. Taikyta: spinduliuotė – $CuK\alpha$, filtras – Ni, detektoriaus judėjimo žingsnis – $0,02^\circ$, intensyvumo matavimo trukmė žingsnyje – $0,5$ s, anodinė įtampa $U_a = 30$ kV, srovės stipris $I = 20$ mA. Rentgeno difrakcinės analizės matavimų tikslumas $2\theta = 0,01^\circ$.

Infraraudonojo spektro molekulinė absorbcinė (IR) spektrinė analizė

IR analizė atlikta spektrometru „Perkin Elmer FT-IR System“. Analizei naudota vakuuminėje presformoje supresuota tabletė: 1 mg medžiagos sumaišyta su 200 mg KBr. Bandiniai buvo tirti infraraudonojo spektro pagrindiniame diapazone nuo 4000 iki 400 cm^{-1} .

Vienlaikė terminė analizė (VTA)

VTA atlikta dviem skirtingais aparatais: 1) „Netzsch STA 409 PC Luxx“, analizės parametrai: temperatūros didinimo greitis – 15 $^\circ C/min$, temperatūros intervalas – 30 – 1000 $^\circ C$, etalonas – tuščias Pt/Rh tiglis, atmosfera krosnyje – oras; 2) „Linseis STA PT1000“, analizės parametrai: temperatūros didinimo greitis – 15 $^\circ C/min$, temperatūros intervalas – 30 – 1000 $^\circ C$, etalonas – tuščias Pt tiglis, atmosfera krosnyje – oras.

Skenuojamoji elektroninė mikroskopija (SEM)

SEM atlikta prietaisu *JEOL JSM-7600F* (Japonija). SEM parametrai: didinimas (Mag) – 9000 ar $22\ 000$ kartų, greitinamoji įtampa (ETH) – 10 kV, darbinis atstumas tarp bandinio ir paskutinės elektrooptinės linzės briaunos (WD) – $8,6$ ir $8,7$ mm, detektorius – SE. Šiame skenuojamajame elektroniniame mikroskope įmontuotas energiją sklaidantis rentgeno spindulių spektrometras (EDS) („Inca Energy 350“, „Oxford Instruments“), kuriuo buvo atlikta energijos dispersijos rentgeno spektrometrija.

3. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

3.1 Autoklavinio akytojo betono eksploatacinių savybių priklausomybė nuo jo mineralinės sudėties

AAB gaminių fizikines ir mechanines savybes didžiaja dalimi lemia hidroterminio apdorojimo metu susidaranti rišamoji medžiaga, kurios cementuojančios savybės priklauso nuo autoklavinio kietinimo parametrų ir nuo formavimo mišinio sudėties (6). Ji nulemia susidarantių cementuojančių junginių sudėtį ir kiekį bei gaminio savikainą (130–132).

3.1.1 Cemento priedo kiekio įtaka AAB pusgaminių formavimo procesui ir jų savybėms

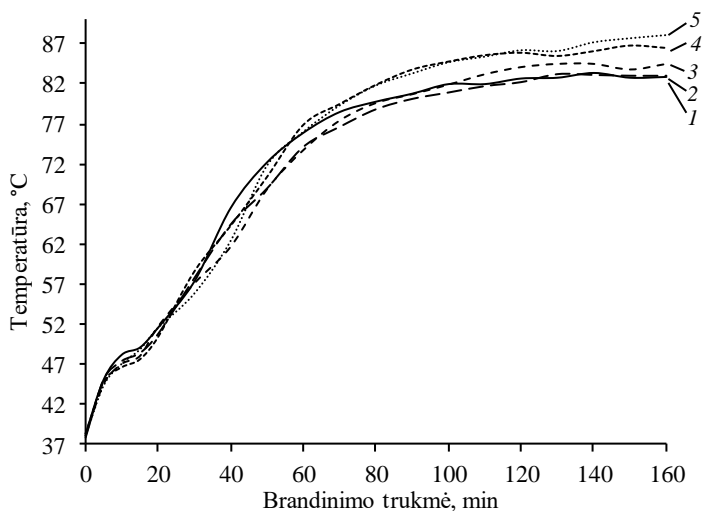
Pradiniuose mišiniuose cemento kiekis buvo keičiamas nuo 13,7 iki 23,6 % (numatytas kiekis nuo 12,5 iki 22,5 %), o malto smėlio šlamo kiekis nuo 52,3 iki 42,6 %. Bandymai buvo atlikti pramoninėje technologinėje linijoje naudojant didelius žaliavų kiekius, todėl gautos nemažos svėrimo paklaidos. Jas įvertinus mišinių sudėtys pateiktos 3.1 lentelėje.

3.1 lentelė. Žaliavų mišinių su skirtingais cemento priedo kiekiais sudėtys

Žaliava		Kiekis mišiniuose M ₁ , ..., M ₅ , masės %				
		M ₁	M ₂	M ₃	M ₄	M ₅
Maltas smėlis	Numatytas	52,5	50,0	47,5	45,0	42,5
	Įvertinus paklaidą	52,3	50,0	47,3	44,9	42,6
Atliekų šlamos	Numatytas	20,0				
	Įvertinus paklaidą	18,8	18,7	18,8	18,8	18,9
Cementas	Numatytas	12,5	15,0	17,5	20,0	22,5
	Įvertinus paklaidą	13,7	16,2	18,6	21,1	23,6
Kalkės	Numatytas	12,5				
	Įvertinus paklaidą	13,0	12,8	13,0	12,9	12,6
Gipsas	Numatytas	2,5				
	Įvertinus paklaidą	2,2	2,3	2,3	2,3	2,3
Iš viso		100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

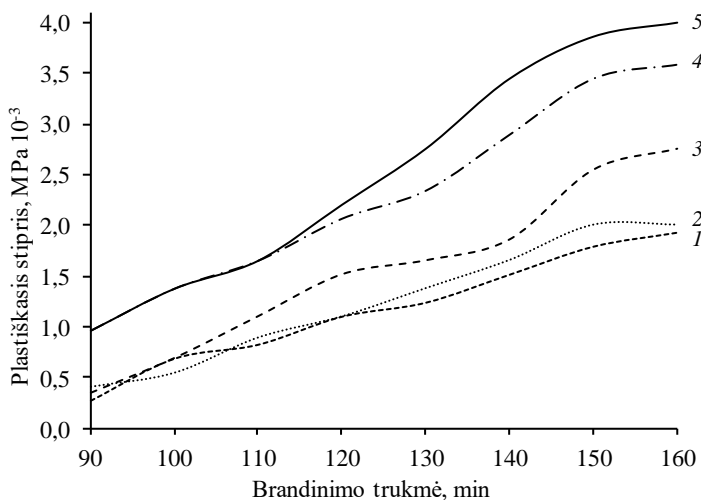
Tiriant minėto priedo kiekio įtaką pramoniniu būdu gaminamo AAB savybėms, kitų mišinių komponentų: kalkių, gipso ir atliekų šlamo kiekiai buvo nekeičiami (žr. 3.1 lentelė). Visi eksperimentai vykdyti identiškomis sąlygomis, t. y. po trijų formų užpylimo ciklą, kad būtų vienodai išsilusios formos ir pastovi 37 °C temperatūra brandinimo patalpoje.

Masyvo temperatūra, iškilimo aukštis bei plastiškasis stipris. Žaliavų dozavimo skyriuje paruošta homogeniška masė buvo išpilta į formą ir transportuota į brandinimo patalpą, kurioje buvo registruojama masyvo temperatūra, iškilimo aukštis bei plastiškasis stipris, priklausomai nuo brandinimo trukmės, t. y. laiko nuo formavimo mišinio išpylimo į formą ir iki jo supjovimo. Gauti rezultatai pateikti 3.1, 3.2 ir 3.3 paveiksluose.



3.1 pav. Masyvų temperatūros kitimo priklausomybė nuo brandinimo trukmės esant skirtingam cemento priedo kiekiui, %: 1 – 13,7; 2 – 16,2; 3 – 18,6; 4 – 21,1; 5 – 23,6

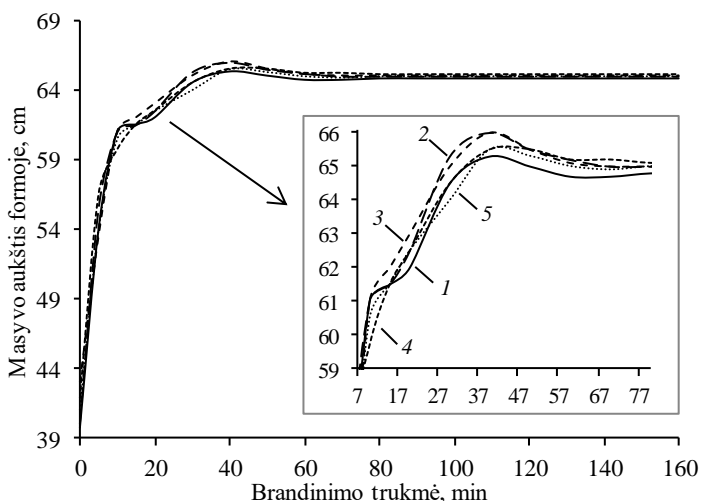
Nustatyta, kad visų, tik sumaišytų ir išpiltų į formas formavimo mišinių temperatūra yra beveik vienoda ($\approx 38\text{ }^{\circ}\text{C}$) ir nuo brandinimo pradžios iki 25 minutės didėja analogiškai. Esant mažiausiam cemento priedo kiekiui (13,7 %), po 40 min masyvo temperatūra yra didžiausia, o esant didžiausiam priedo kiekiui (23,6 %) – mažiausia, tačiau nuo 40 iki 50 minutės pastarojo masyvo temperatūra pakinta daugiausiai iš visų bandinių, t. y. $9,4\text{ }^{\circ}\text{C}$, o tuo metu: $M_1 - 5,7\text{ }^{\circ}\text{C}$; $M_2 - 4,5\text{ }^{\circ}\text{C}$; $M_3 - 7,2\text{ }^{\circ}\text{C}$; $M_4 - 6,1\text{ }^{\circ}\text{C}$. Ši tendencija išlieka ir toliau ilgėjant brandinimo trukmei iki 160 min (žr. 3.1 pav.).



3.2 pav. Masyvų plastiškojo stiprio kitimo priklausomybė nuo brandinimo trukmės esant skirtingam cemento priedo kiekiui, %: 1 – 13,7; 2 – 16,2; 3 – 18,6; 4 – 21,1; 5 – 23,6

Nuo cemento kiekio formavimo mišinyje priklauso ir suformuoto pusgaminio stiprumo savybės. 90 -ąją minutę didžiausias plastiškasis stipris ($0,97 \cdot 10^{-3}$ MPa) buvo formavimo mišiniuose su 21,1 % ir 23,6 % cemento priedu (žr. 3.2 pav.). Padidinus priedo kiekį nuo 13,7 % iki 23,56 %, po 160 min masyvo plastiškasis stipris padidėja daugiau nei du kartus ($1,93 \cdot 10^{-3}$ MPa ir $4,00 \cdot 10^{-3}$ MPa). Kuo didesnis plastiškasis stipris, tuo mažesnė tikimybė, kad masyvas sutrūkinės hidroterminio apdorojimo metu, nes kietinamas pusgaminis gali atlaikyti didesnius vidinius įtempius.

Paminėtina, kad masyvų kilimo greitis ir aukštis nepriklauso nuo pridamo cemento priedo kiekio – iš visų tirtų sudėčių suformuoti pusgaminiai per pirmąsias 10 min. iškyla apie 94,0 % viso aukščio, t. y. iki 61,0 cm (žr. 3.3 pav.). 50 -ąją minutę masyvai suslūgsta, tiesa, labai nedaug – nuo 0,5 iki 1,0 cm (tai atitinka 0,8 iki 1,6 %) ir iki jų pjovimo išlieka nepakitę.



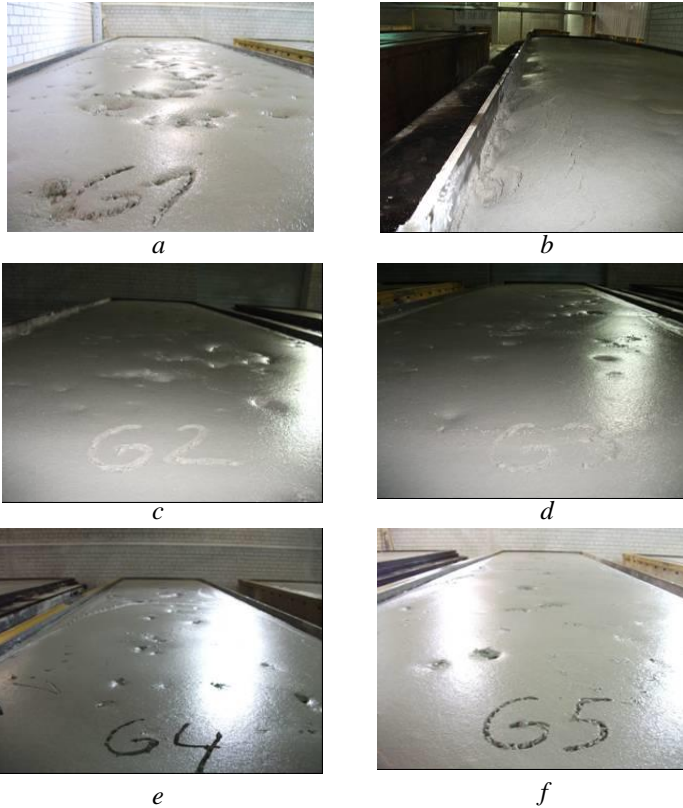
3.3 pav. Masyvų aukščio pokyčio priklausomybė nuo brandinimo trukmės esant skirtingam cemento priedo kiekiui, %: 1 – 13,7; 2 – 16,2; 3 – 18,6; 4 – 21,1; 5 – 23,6

Kai brandinimo trukmė pasiekia 35–39 min, iš masyvų pradeda intensyviai skirtis H_2 dujos. Šiame etape baigiasi masyvo pūtimasis, t. y. paviršiuje atsiranda H_2 dujų išsiskyrimo ertmės ir jo aukštis nebedidėja. Masyvų temperatūra kinta nuo 60 iki 63 °C (žr. 3.2 lentelė).

3.2 lentelė. Masyvų brandinimo trukmė ir temperatūra, kai prasideda intensyvus H_2 dujų išsiskyrimas iš masyvo

Bandinio žymuo	M ₁	M ₂	M ₃	M ₄	M ₅
Cemento kiekis, %	13,7	16,2	18,6	21,1	23,6
Trukmė iki H_2 dujų išsiskyrimo, min	38	38	39	37	35
Masyvo temperatūra, °C	62,1	62,5	61,3	61,0	60,5

Reikia paminėti, kad padidinus cemento kiekį, intensyvus vandenilio dujų išsiveržimas iš masyvo įvyksta 3 min greičiau ir tai turi teigiamą įtaką masyvų paviršiaus kokybei, kuri įvertinta vizualiai (žr. 3.4 pav.).



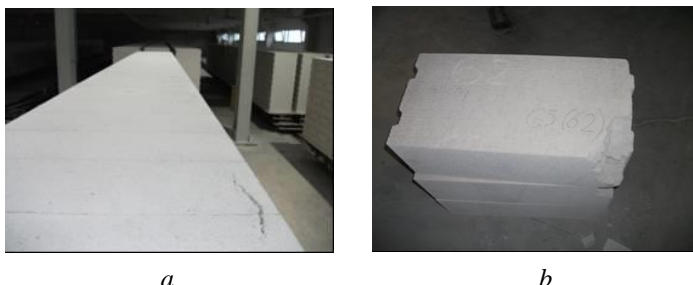
3.4 pav. Masyvų optinės mikroskopijos nuotraukos po intensyvaus H₂ dujų išsiskyrimo esant skirtingam cemento priedo kiekiui, %; *a* ir *b* – 13,7; *c* – 16,2; *d* – 18,6; *e* – 21,1; *f* – 23,6

Iš optinės mikroskopijos nuotraukų matyti, kad esant 13,68 % cemento priedo kiekiui, masyvas neišlaiko savo struktūros ir po gausaus vandenilio dujų išsiskyrimo jo paviršius (žr. 3.4 pav., *a*) ir šonas (žr. 3.4 pav., *b*) pasidaro nelygūs. Tolesniame gamybos etape masyvai yra pasukami 90 ° kampu ir minėtas paviršius tampa gaminių šonu, dėl ko apatinė blokelių dalis (o atskirais atvejais – ir vidurinė) gaunama pažeista (žr. 3.5 pav., *a*). Masyvų paviršius tenkina kokybiškos produkcijos gamybos reikalavimus, kai formavimo mišinyje cemento kiekis yra 16,2 – 23,6 % (žr. 3.4 pav., *c*–*f*). Be to, iš minėtų masyvų yra išpjaunami nepažeisti vizualiai kokybiški blokai / gaminiai atrodo taip: (žr. 3.5 pav., *b*).



3.5 pav. Supjautų masyvų optinės mikroskopijos nuotraukos esant skirtingam cemento priedo kiekiui, %: *a* – 13,7; *b* – 23,6

Po 9 izoterminio 180 °C temperatūroje apdorojimo valandų nustatyta, kad cemento priedo kiekio didinimas iki 21,1–23,6 % neigiamai veikia masyvo kokybę, t. y. blokų, pagamintų iš M_4 ir M_5 formavimo mišinių, viršuje pastebėti nedideli įtrūkimai (žr. 3.6 pav., *a*). Be to, atrenkant sukietintus blokus tolesniems tyrimams iš M_5 masyvo, blokų šonai nuskilo, nors vizualiniai jokių pažeidimų nebuvo nustatyta (žr. 3.6 pav., *b*). Viena pagrindinių priežasčių yra ta, kad brandinimo metu masyvas per greitai įgavo didelį plastiškąjį stiprį, kai H_2 dujos dar skyrėsi. Išsiskirti iš sutvirtėjusios masės joms buvo sunku, todėl masyvo vidinėje dalyje padidėjo H_2 dujų slėgis, kuris sukėlė įtrūkimo susidarymą maždaug 5 cm gylyje nuo masyvo viršaus. O blokuose, pagamintuose iš M_{1-3} formavimo mišinių, įtrūkimų nepastebėta.

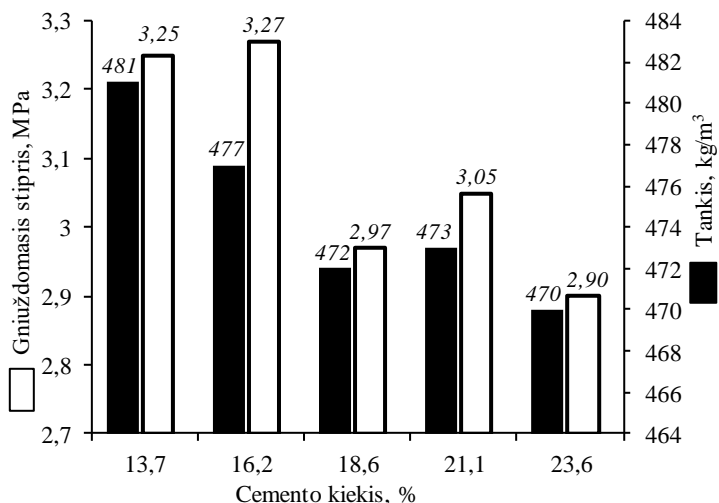


3.6 pav. Optinės mikroskopijos nuotraukos gaminio su 23,6 % cemento priedo kiekiu: *a* – masyvo vaizdas iš viršaus, *b* – vienas blokas

Bandinių gniuždomasis stipris, tankis ir mineralinė sudėtis. Po bandinių izoterminio apdorojimo buvo atrinkti bandymams blokai ir iš jų išpjauti bandiniai – kubeliai 100×100 mm, kurie buvo pasverti ir 24 h džiovinti 105 ± 5 °C temperatūroje iki pastovios masės. Po džiovinimo buvo nustatyta bandinių masė, drėgnis, tankis ir gniuždomasis stipris. Nustatyta, kad drėgmės kiekis bandiniuose skyrėsi nežymiai.

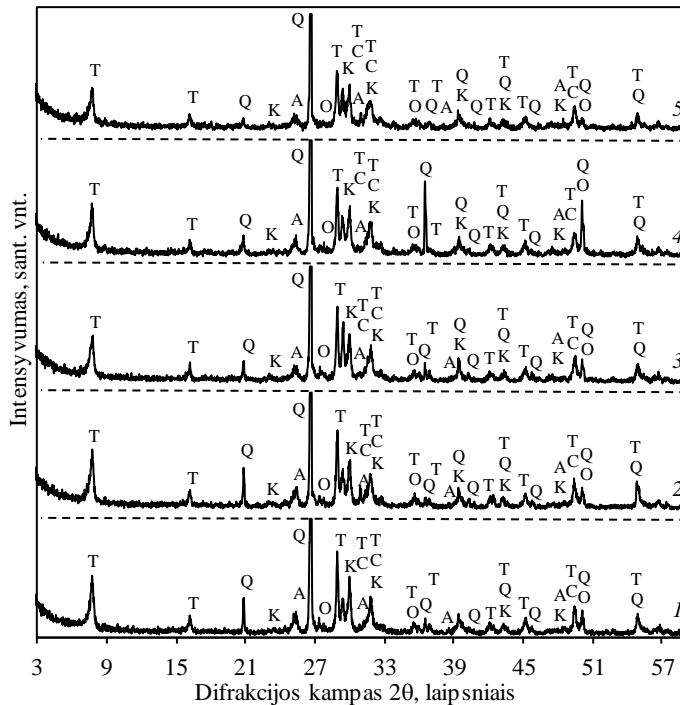
Taip pat nustatyta, kad bandinių gniuždomasis stipris ir tankis mažėja didinant cemento priedo kiekį nuo 16,2 iki 23,6 % (žr. 3.7 pav.). Didžiausias gniuždomasis stipris (3,27 MPa) būdingas bandiniams, pagamintiems iš M_2 mišinio, o tankis – bandiniams, pagamintiems iš M_1 mišinio. Įvertinus ir palyginus formavimo mišinių ir gaminių mechanines savybes, AAB gamybai tinkamiausios mišinių sudėtys yra M_1 ir M_2 . Be to, iš šių dviejų mišinių geresnis yra M_2 , nes jo yra geresnės formavimo savybės, o pagaminti bandiniai pasižymi didesniu gniuždomuoju stipriu (2,2 karto

viršija standarto LST EN 771-4:2011 minimalius reikalavimus) ir lengvesni (geresnės šilumą izoliuojančios savybės).



3.7 pav. Cemento priedo kiekio įtaka AAB bandinių gniuždomajam stipriui ir tankiui

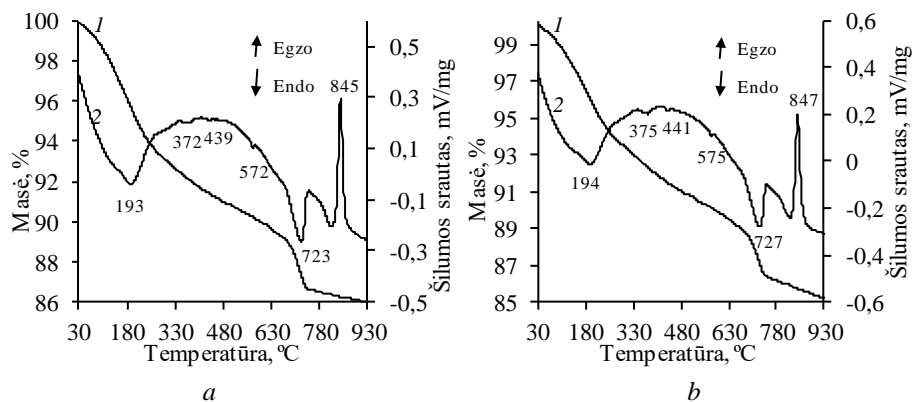
Atlikus RSDA analizę nustatyta, kad cemento kiekio kitimas reikšmingos įtakos AAB gaminių mineralinei sudėčiai neturi. Visuose gaminiuose dominuoja nesureagavęs pradinis SiO_2 komponentas – kvarcas (atstumas tarp atominių plokštumų d – 0,426; 0,335; 0,245; 0,228; 0,223; 0,213; 0,198; 0,182 nm) bei autoklavinio kietinimo metu susidaręs vienbazis kalcio hidrosilikatas – 1,13 nm tobermoritas (d – 1,144; 0,547; 0,351; 0,308; 0,297; 0,281; 0,251; 0,228; 0,208; 0,200; 0,184; 0,182; 0,167 nm), taip pat kartu susidaręs pusiau kristalinis kalcio hidrosilikatas C-S-H(I) (d – 0,304; 0,278; 0,183 nm), kuris pasižymi stipriomis rišamosiomis savybėmis (žr. 3.8 pav.). Paminėtina, kad esant didesniai cemento kiekiui, kartu su minėtais junginiais identifikuoti ir CaCO_3 būdingi atstumai tarp atominių plokštumų d – 0,303; 0,288; 0,245; 0,208; 0,190; 0,187 nm (žr. 3.8 pav.). Kalcio karbonatas į formavimo mišinį patenka kartu su kalkėmis, nes įmonė naudoja 86,81 % aktyvumo žaliavą. Be to, RSDA kreivėse identifikuotas nemažas kiekis ir kitų junginių: anhidritas (d – 0,350; 0,284; 0,233; 0,187); CaCO_3 (d – 0,385; 0,303; 0,228; 0,209; 1,191; 0,187) ir ortoklazas (d – 0,324; 0,319; 0,252; 0,182), kurie išlieka stabilūs visomis tirtomis sąlygomis (žr. 3.8 pav., 1–5 kr.).



3.8 pav. Bandinių po 9 h autoklavinio izoterminio išlaikymo RSDA kreivės, kai cemento priedo kiekis: 1 – 13,7 %; 2 – 16,2 %; 3 – 18,6 %; 4 – 21,1 %; 5 – 23,6 %. Čia: T – 1,13 nm tobermoritas; Q – kvarcas; A – anhidritas; K – kalcitas; O – ortoklazas; C – C-S-H (I)

VTA rezultatai papildė RSDA duomenis (žr. 3.9 pav.). DSK kreivėje identifikuota siaura, aštri egzoterminė smailė ~ 845 °C temperatūroje yra būdinga pusiau kristalinio C-S-H(I) tipo kalčio hidrosilikato persikristalinimui į volostonitą. Kitos smailės yra būdingos: ~193 °C temperatūroje – 1,13 nm tobermorito dehidratacijai, ~372 °C – hidrogranatų skilimui (jų RSDA kreivėje nematyti dėl mažo kiekio), ~575 °C temperatūroje – α - β kvarco atmainų virsmui, ~723 °C temperatūroje – CaCO_3 skilimui. Mišinyje su 21,1 % cemento lieka nedidelis kiekis nesureagavusio $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Tai atskleidžia DSK kreivėje 441 °C temperatūroje esantis šiluminis virsmas. Gauti masės nuostoliai 1,0 % didesni naudojant didesnę cemento kiekį (žr. 3.9 pav., a–b, 1 kr.).

Taigi, hidroterminio apdorojimo metu susidaro du pagrindiniai rišančiomis savybėmis pasižymintys junginiai – C-S-H(I) ir 1,13 nm tobermoritas bei išlieka nesureagavusio kvarco ir kalcito.



3.9 pav. Sintezės produktų VTA (1 – TGA, 2 – DSK) kreivės, kai izoterminio išlaikymo 182 °C temperatūroje trukmė 9 h, o cemento priedo kiekis, %; *a* – 13,7; *b* – 21,1

Apibendrinant gautus rezultatus galima teigti, kad gaminių gniuždomasis stipris yra pakankamas (3,25 MPa) net kai cemento priedo kiekis formavimo mišinyje yra minimalus (13,7 %). Tačiau paminėtina tai, kad šiuo atveju gaunamas per mažas masyvo plastiškasis stipris ($1,93 \cdot 10^{-3}$ MPa), o tai labai lėtina gamybos proceso spartą. Padidinus cemento priedo kiekį mišinyje nuo 13,7 iki 23,6 %, masyvų plastiškasis stipris padidėja daugiau nei du kartus (nuo $1,93 \cdot 10^{-3}$ iki $4,00 \cdot 10^{-3}$ MPa), temperatūra pakyla 5,2 °C, iškilimo aukštis išlieka pastovus, tačiau nuo 3,25 iki 2,90 MPa sumažėja gniuždomasis stipris. Be to, kai minėto priedo kiekis yra 21,0 % ir 23,6 %, gaminiuose atsiranda defektų bei dėl didesnio cemento kiekio padidėja akytojo autoklavinio betono savikaina.

Paminėtina, kad cemento priedo rišamojoje medžiagoje kiekio didinimas reikšmingos įtakos naujadarams susidaryti AAB bandiniuose neturi, tačiau nuosekliai mažėja nesureagavusio kvarco kiekis. Bandinyje su dideliu cemento priedo kiekiu (21,0 ir 23,6 %) identifikuoti ir portlandito pėdsakai.

Remiantis atliktais bandymais gamyboje, įmonei buvo rekomenduojama sumažinti cemento kiekį nuo 21,1 % iki 16,2 % ir naudoti tokią autoklavinio akytojo betono formavimo mišinio sudėtį: cementas – 16,2 %, kalkės – 12,8 %, gipsas – 2,3 %, smėlio šlamas – 50,0 %, aliuminio pasta 0,11 %, šlamo atliekos 18,7 %, V/K = 0,675. Naudojant šią sudėtį gaminių gniuždomasis stipris yra didžiausias (3,27 MPa), gaminiuose nėra akivaizdžių defektų bei nereikia koreguoti technologinio proceso parametrų (priedas Nr. 3, gamybinio išbandymo aktas Nr. 1). Įmonei įdiegus į gamybą rekomenduotą formavimo mišinio sudėtį, per tris gamybos mėnesius buvo sutaupyta 545,03 tonos cemento (41988,53 EUR) (priedas Nr. 4, formavimo mišinio sudėties optimizavimo ir įdiegimo pažyma Nr. 1).

Kadangi AAB gaminamas pramoninėje gamybos linijoje, reikia gaminių gniuždomojo stiprio rezultatus įvertinti statistiškai pagal LST EN 771 standarto reikalavimus. Dėl šios priežasties svarbu nustatyti gaminių gniuždomojo stiprio verčių pasisklidimo lygį. Pagal rekomenduojamą AAB formavimo mišinio sudėtį pagamintų gaminių gniuždomojo stiprio, kurio aritmetinis vidurkis 3,27 MPa, statistinis įvertinimas pateiktas 3.4 lentelėje.

Gaminių kontrolė statistiniais metodais, visų pirma, parodo gaminių kokybės pastovumą, todėl naudojant optimaliausią formavimo mišinio sudėtį, buvo pagaminti dar 6 masyvai po 5,4 m³ ir iš kiekvieno masyvo, atsitiktine tvarka buvo atrinkta po vieną gaminį, iš kurio išpjauta po 3 kubelius (100×100 mm) bandymams (žr. 3.3 lentelė).

3.3 lentelė. Bandinių gniuždomojo stiprio statistinis įvertinimas

Bandinio Nr.	Tankio nustatymas						Bandinių gniuždomojo stiprio nustatymas		
	Matmenys, mm			Bandinio masė po džiovavimo, g	Sausasis tankis, kg/m ³	Ardančioji apkrova, kN	Stipris gniuždant x_i , N/mm ²	$(x_i - \bar{x})^2$	
	Ilgis	Plotis	Aukštis						
1	1	100,6	100,3	97,4	469,9	478,1	32,6	3,2	0,00
	2	100,9	98,5	99,9	477,6	481,0	37,8	3,8	0,28
	3	100,7	98,6	99,8	475,4	479,8	31,2	3,1	0,02
2	1	100,9	100,3	99,5	478,9	475,6	34,8	3,4	0,03
	2	100,7	99,7	99,0	476,8	479,7	30,4	3,0	0,06
	3	100,8	99,8	99,3	468,5	469,0	33,8	3,4	0,01
3	1	100,0	100,6	100,3	470,0	465,8	28,9	2,9	0,16
	2	100,3	100,7	99,6	470,0	467,3	34,0	3,4	0,01
	3	99,7	99,4	100,5	488,2	490,2	32,5	3,3	0,00
4	1	100,8	100,0	100,3	485,5	480,2	30,6	3,0	0,06
	2	99,5	100,5	100,7	475,3	472,0	37,8	3,8	0,26
	3	100,0	100,4	100,2	480,0	477,1	35,6	3,5	0,08
5	1	99,4	99,7	100,4	469,5	471,9	29,9	3,0	0,06
	2	100,3	99,9	100,9	488,0	482,7	27,8	2,8	0,25
	3	100,5	99,5	100,4	490,0	488,1	29,8	3,0	0,08
6	1	99,8	100,9	100,5	470,0	464,4	37,7	3,7	0,22
	2	100,3	99,7	100,7	489,6	486,2	32,5	3,3	0,00
	3	100,0	99,4	100,3	471,0	472,4	32,0	3,2	0,00
Ėminio vidurkis					477			3,27	$\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 = 0,2$
Ėminio gniuždomojo stiprio vidutinis kvadratinis nuokrypis: S_x , N/mm ²									0,2
Ėminio gniuždomojo stiprio variacijos koeficientas: V , %									6,1
Autoklavinio akytojo betono mūro gaminių charakteristinis gniuždomasis stipris: f_{ek} , N/mm ²									2,9
Autoklavinio akytojo betono mūro gaminių vidutinis gniuždomasis stipris: f_{cm} , N/mm ²									3,1
Normalizuoto gniuždomojo stiprio vertė: f_b , N/mm ²									2,5

Pagamintų AAB gaminių sausojo tankio aritmetinis vidurkis – 475 kg/m³. Taip pat apskaičiuotas bendras visos partijos blokų gniuždomojo stiprio aritmetinis vidurkis – 3,27 N/mm². Ėminio gniuždomojo stiprio vidutinis kvadratinis nuokrypis lygus 0,2 N/mm². Standartinis nuokrypis parodo, kaip pavienės reikšmės ėminyje yra pasklidusios (išsibarsčiusios) vidurkio atžvilgiu. Vidurkis charakterizuoja duomenų centrą, tačiau nieko nepasako apie tai, kaip dažnai reikšmės visoje bandymų partijoje yra nutolusios nuo šio duomenų centro, koks jų susitelkimas apie vidurkį. Rodiklio (šiuo atveju, gniuždomojo stiprio) kitimas

(variacija), kuri apibūdinama variacijos koeficientu, yra nedidelė, nes apskaičiuota vertė (6,1 %) yra < 10 %. Taip pat apskaičiuoti autoklavinio aktytojo betono mūro gaminių vidutinis (3,1 N/mm²) ir normalizuotas (2,5 N/mm²) gniuždomieji stipriai, kuriais remdamasis gamintojas gali parengti gaminio eksploatacinių savybių deklaraciją.

3.1.2 Kalkių priedo kiekio įtaka AAB pusgaminių formavimo procesui ir jų savybėms

Siekiant nustatyti kalkių priedo kiekio įtaką AAB gaminių savybėms buvo sudaryti 5 mišiniai (žr. 3.4 lentelė). Kalkių priedo kiekis formavimo mišiniuose buvo keičiamas nuo 7,7 iki 17,5 %, o malto smėlio šlamo kiekis nuo 50,0 iki 40,2 %. Kitų mišinių komponentų: cemento, gipso ir atliekų šlamo kiekiai buvo nekeičiami.

3.4 lentelė. Žaliavų mišinių su skirtingais kalkių priedo kiekiais sudėtys

Žaliava		Kiekis mišiniuose M ₆ , ..., M ₁₀ , masės %				
		M ₆	M ₇	M ₈	M ₉	M ₁₀
Maltas smėlis	Numatytas	50,0	47,5	45,0	42,5	40,0
	Įvertinus paklaidą	50,0	47,4	45,0	42,4	40,2
Atliekų šlamos	Numatytas	20,0				
	Įvertinus paklaidą	18,9	18,9	18,7	18,6	19,0
Cementas	Numatytas	20,0				
	Įvertinus paklaidą	21,1	21,1	21,2	21,2	21,0
Kalkės	Numatytas	7,5	10,0	12,5	15,0	17,5
	Įvertinus paklaidą	7,7	10,3	12,8	15,5	17,5
Gipsas	Numatytas	2,5				
	Įvertinus paklaidą	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3
Iš viso		100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

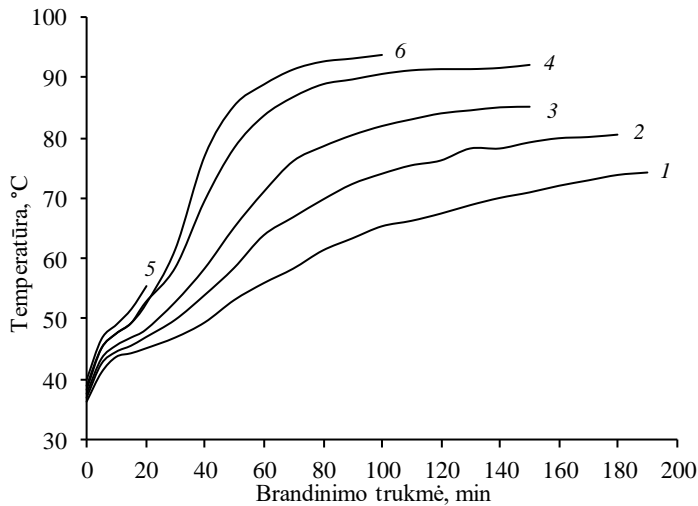
Masyvo temperatūra, iškilimo aukštis bei plastiškasis stipris. Kaip ir buvo galima tikėtis (hidratuojantis 1 g CaO, išsiskiria 1160 J šilumos (133)). Didinant kalkių kiekį mišinyje, didėjo ir pradinė formavimo mišinių temperatūra nuo 36,4 iki 40,0 °C.

Formavimo mišinyje, kuriame kalkių priedo kiekis buvo didžiausias (M₁₀), masyvas po 27 min nuo užpylimo pradžios neišlaikė savo masės (žr. 3.10 pav., f). Taip atsitiko, nes formavimo mišinio pradinė temperatūra buvo per aukšta – 40 °C, todėl masyvas greitai kilo, vandenilio dujos skyrėsi labai intensyviai, t. y. anksčiau nei masyvas įgavo pakankamą plastiškąją stiprį. Dėl šių priežasčių buvo suardyta pusgaminių struktūra ir jis deformavosi. Bandymas buvo pakartotas padidinus šalto vandens kiekį (vietoje karšto vandens), M₁₀₍₂₎, todėl pradinė masyvo temperatūra sumažėjo iki 38,3 °C ir masyvas išlaikė savo formą. Deja, jo kokybė buvo prasta: formos kraštuose masyvas suslūgo, jo viduryje susidarė sutankėjusios masės vietos. Dėl minėtos priežasties plastiškasis stipris buvo matuojamas tiek lygioje masyvo dalyje, tiek ir sutankintoje (matavimai pradėti po 1 h nuo užpylimo pradžios).

Kalkių priedo kiekis mišinyje turėjo labai didelę įtaką masyvo plastiškajam stipriui. M₆ bandinys kietėjo lėčiausiai ir jį iš brandinimo patalpos į tolimesnį

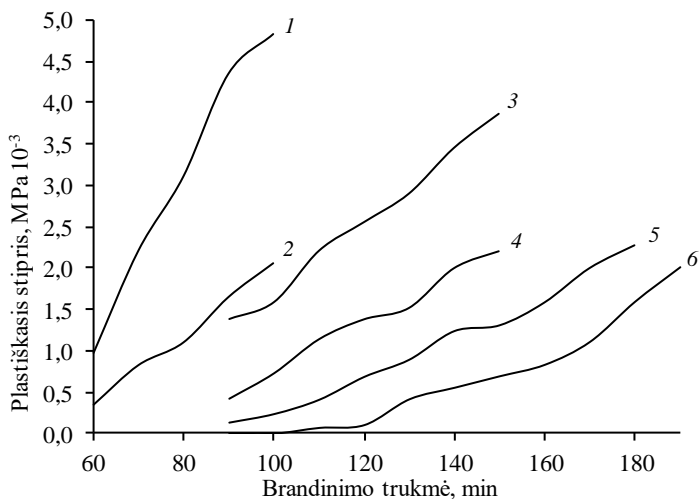
apdorojimo etapą galima buvo paduoti tik po 190 min, o $M_{10(2)}$ – po 100 min. Masyvas M_{10} nors ir buvo pjaunamas 90 min anksčiau nei M_6 , tačiau jo mechaninis apdorojimas vis tiek buvo daug sudėtingesnis (supjaunant visą masyvą nutrauktos 5 stygos, kas sąlygoja didelius gamybos nuostolius).

Pramoninėje gamyboje pjaunamų masyvų temperatūra yra apie 85 °C, taigi $M_{10(2)}$ ir M_9 bandinių temperatūra buvo per didelė – 93,7 ir 92,0 °C, o M_6 : per maža – 74,3 °C (žr. 3.10 pav.).



3.10 pav. Masyvų temperatūros kitimo priklausomybė nuo brandinimo trukmės esant skirtingam kalkių priedo kiekiui, % : 1 – 7,7; 2 – 10,3; 3 – 12,8; 4 – 15,5; 5 – 17,5; M_{10} ; 6 – 17,45 $M_{10(2)}$

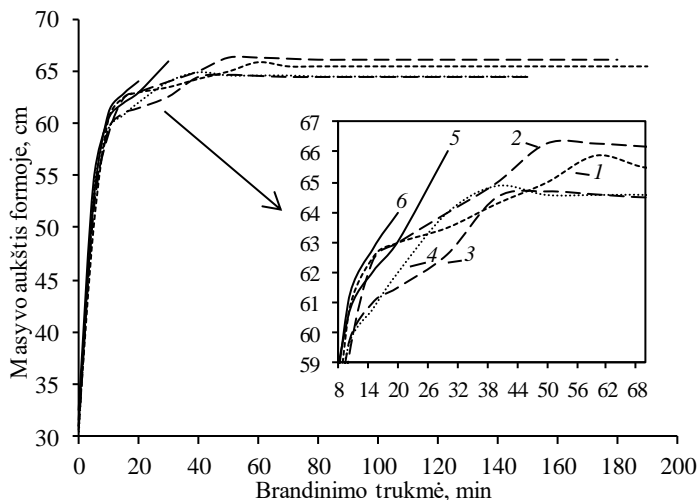
$M_{10(2)}$ bandinio plastiškojo stiprio kreivės yra nubrėžtos dvi (žr. 3.11 pav.). 5 kreivė – tai lygioje masyvo vietoje matuotas plastiškasis stipris, o 6 – tai sutankėjusioje vietoje matuotas plastiškasis stipris (žymima – $M_{10(2)S}$).



3.11 pav. Masyvų plastiškojo stiprio kitimo priklausomybė nuo brandinimo trukmės esant skirtingam kalkių priedo kiekiui, % : 1 – 7,7; 2 – 10,3; 3 – 12,8; 4 – 15,5; 5 – 17,5; $M_{10(2)}$; 6 – 17,5; $M_{(2)S}$

Didesnis kalkių priedo kiekis mišinyje akivaizdžiai daro įtaką masyvų brandinimo trukmei (žr. 3.11 pav.). Masyvo, kurio sudėtyje yra 7,7 % kalkių priedo, brandinimas baigiasi po 190 min (plastiškasis stipris tik $2,0 \cdot 10^{-3}$ MPa), o padidinus kalkių kiekį iki 15,5 %, tą patį $2,0 \cdot 10^{-3}$ MPa plastiškąjį stiprį masyvas įgavo po 108 min, t. y. 82 min greičiau nei M_6 masyve (žr. 3.11 pav.).

Visų formavimo mišinių kilimo greičiai ir iškilimo aukščiai buvo artimi (žr. 3.12 pav.).



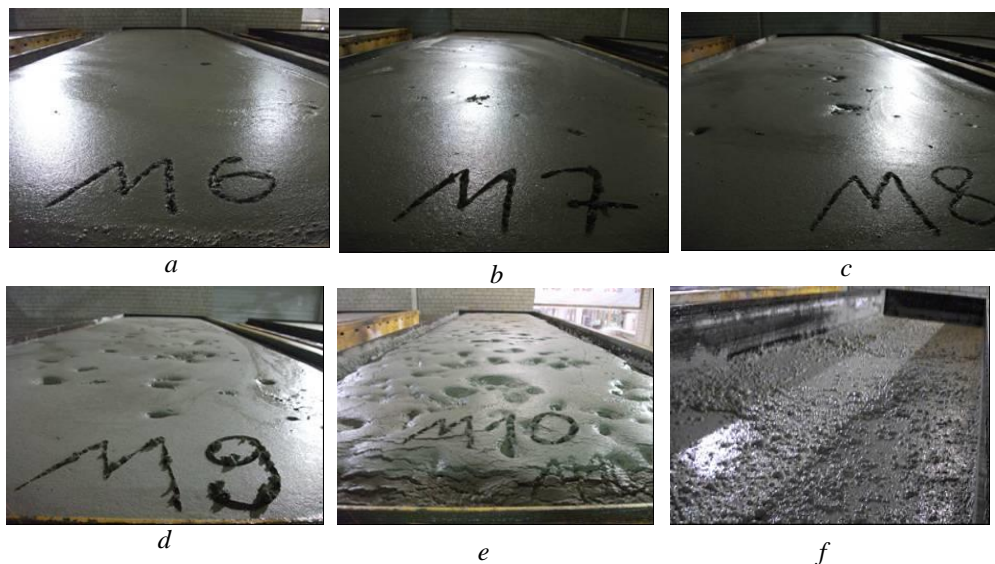
3.12 pav. Masyvų iškilimo aukščio pokyčio priklausomybė nuo brandinimo trukmės esant skirtingam kalkių priedo kiekiui, % : 1 – 7,7; 2 – 10,3; 3 – 12,8; 4 – 15,5; 5 – 17,5; $M_{10(2)}$; 6 – 17,5; M_{10}

Intensyvus H_2 dujų išsiveržimas į masyvo paviršių priklauso nuo mišinio sudėties – kuo jame yra daugiau kalkių, tuo mažesnė dujų išsiskyrimo trukmė (žr. 3.5 lentelė). $M_{10(2)}$ masyve ji yra dvigubai trumpesnė nei M_6 masyve.

3.5 lentelė. Masyvų brandinimo trukmė ir temperatūra, kai prasideda intensyvus H_2 dujų išsiskyrimas

Bandinio žymuo	M_6	M_7	M_8	M_9	M_{10}	$M_{10(2)}$
Kalkių kiekis, masės %	7,7	10,3	12,8	15,5	17,5	17,5
Trukmė iki H_2 dujų išsiskyrimo iš masyvo, min	61	49	43	40	27	31
Masyvo temperatūra, °C	56,2	58,4	61,5	69,6	67,5	63,0

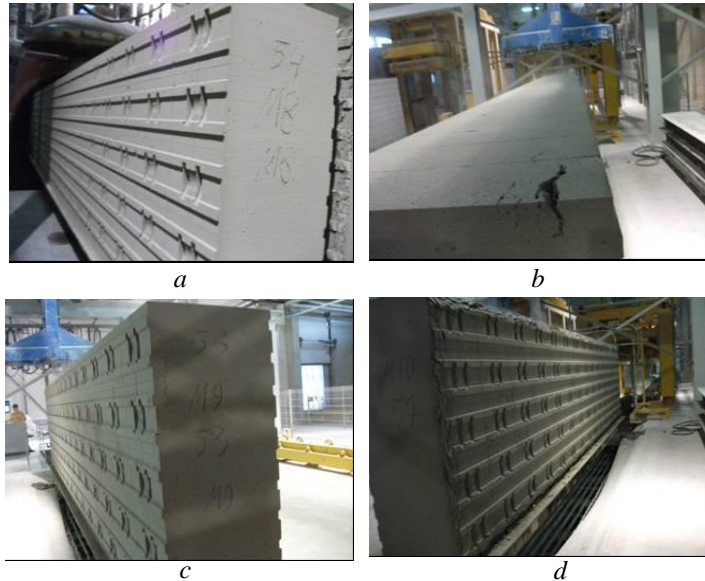
$M_{10(2)}$ masyve po 31 min nuo užpylimo pradžios prasidėjo intensyvus H_2 dujų išsiveržimas į masyvo paviršių ir šis procesas vyko ~ 6 min, po kurių masyvo paviršiuje atsirado ertmės ir masyvas suslūgo formos kraštuose (žr. 3.13 pav., e). M_9 masyvo paviršiuje po vandenilio dujų išsiskyrimo liko nemažos ertmės, tačiau vėlesniame masyvo apdorojimo etape supjausčius masyvą, pažeidimų nesusidarė (žr. 3.13 pav., d). $M_{6,8}$ masyvų paviršiaus kokybė buvo labai gera (žr. 3.13 pav., a – c). O M_{10} sukritęs masyvas buvo netinkamas gamybai, todėl buvo gražintas į formavimo mišinį kaip antrinė žaliava (žr. 3.13 pav., f).



3.13 pav. Masyvų optinės mikroskopijos nuotraukos po intensyvaus H_2 dujų išsiskyrimo esant skirtingam kalkių priedo kiekiui, %: a – 7,7; b – 10,3; c – 12,8; d – 15,5; e – 17,5; $M_{10(2)}$; f – 17,5; M_{10}

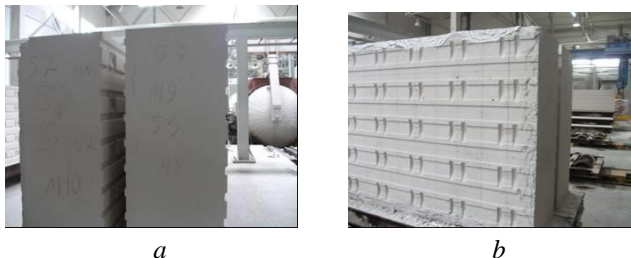
Supjovus $M_{10(2)}$ masyvą, išorinių blokelių dalis buvo sutrūkinėjusi ir nevienodai sutankėjusi (žr. 3.14 pav., d). M_9 masyve buvo aiškiai matomas įtrūkimas masyvo šone ir viršuje (žr. 3.14 pav., b ir c). Taigi vizualiai įvertinus masyvus, kuriuose

kalkių priedo kiekis kito nuo 7,69 iki 12,83 %, pažeidimų nepastebėta (žr. 3.14 pav., a).



3.14 pav. Supjautų masyų optinės mikroskopijos nuotraukos esant skirtingam kalkių priedo kiekiui, %: *a* – 12,8; *b* ir *c* – 15,5; *d* – 17,5; MB₁₀₍₂₎

M₉ bandinyje po kietinimo, kaip ir supjautame „žaliame“ masyve, išliko toks pat įtrūkimas (žr. 3.15 pav., a). Kituose bandiniuose įtrūkimų nebuvo pastebėta.



3.15 pav. Masyvų optinės mikroskopijos nuotraukos po 9 valandų autoklavinio izoterminio išlaikymo esant skirtingam kalkių priedo kiekiui, %: *a* – 15,5, *b* – 17,5 M₁₀₍₂₎

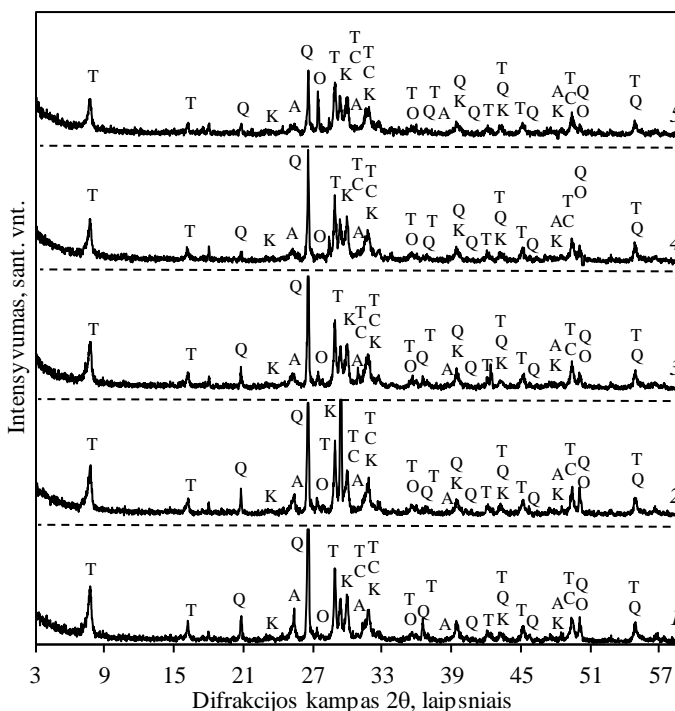
Bandinių gniuždomasis stipris, tankis ir mineralinė sudėtis. Didžiausias gniuždomasis stipris yra būdingas bandiniams, pagamintiems iš mišinio, kurio sudėtyje yra 12,8 % kalkių priedo, o mažiausias – bandiniams su didžiausiu priedo kiekiu, t. y. 17,5 %. Šio bandinio struktūra buvo labai netolygi brandinimo metu ir tai lėmė, kad jo stipris buvo mažiausias (žr. 3.6 lentelė). Paminėtina tai, kad bandinių vidutinis drėgnis nepriklauso nuo kalkių kiekio, visiems bandiniams jis buvo apie 33 % (žr. 3.6 lentelė).

3.6 lentelė. Bandinių gniuždomojo stiprio, masės, drėgnio ir tankio priklausomybė nuo kalkių priedo kiekio

Bandinio žymuo	M ₆	M ₇	M ₈	M ₉	M ₁₀₍₂₎
Kalkių kiekis, %	7,7	10,3	12,8	15,5	17,5
Gniuždomasis stipris, MPa	2,84	3,02	3,10	3,01	2,59
Išpjautų bandinių masė, g	631,73	624,98	640,05	626,05	622,33
Išdžiovintų bandinių masė, g	479,25	471,83	477,70	470,63	467,65
Drėgnis, %	31,81	32,46	33,99	33,03	33,08
Tankis, kg/m ³	469	463	466	470	464

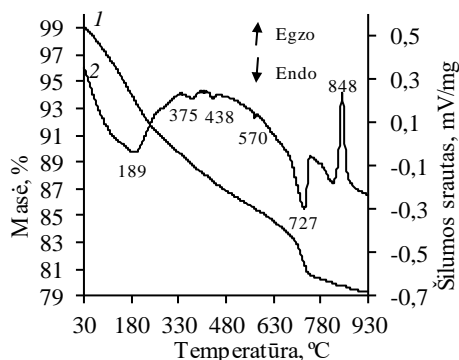
Bandinių tankis kito nuo 463 iki 470 kg/m³.

Atlikus RSDA analizę nustatyta, jog nors ir kalkių kiekio didinimas reikšmingos įtakos AAB gaminių kokybinei mineralinei sudėčiai neturi, tačiau RSDA kreivėse matomas tobermorito smailių intensyvumo sumažėjimas esant didžiausiam kalkių priedo kiekiui (žr. 3.16 pav.).



3.16 pav. Bandinių po 9 h autoklavinio izoterminio išlaikymo RSDA kreivės, kai kalkių priedo kiekis: 1 – 7,7 %; 2 – 10,3 %; 3₈ – 12,8 %; 4 – 15,5 %; 5 – 17,5 %. Čia: T – 1.13 nm tobermoritas; Q – kvarcas; A – anhidritas; K – kalcitas; O – ortoklazas; C – C-S-H (I)

RSDA duomenis patvirtino VTA analizės rezultatai, kurie yra analogiški aptartiems 3.1.1. skyriuje (žr. 3.17 pav.).



3.17 pav. Sintezės produktų VTA (1 – TGA, 2 – DSK) kreivės, kai izoterminio išlaikymo 180 °C temperatūroje trukmė 9 h, o kalkių priedo kiekis – 7,7 %

Apibendrinant galima teigti, jog kalkių priedo kiekio didinimas labiausiai sąlygoja masyvo plastiškąjį stiprį bei temperatūrą, kuri, didinant šio priedo kiekį nuo 7,7 iki 17,5 %, padidėja 19,4 °C. Ji yra per didelė, todėl H₂ dujų išsiskyrimas vyksta labai sparčiai, formavimo masė pradeda labai greitai pūsti ir neišsilaikiusi struktūra suyra, masyvas sukrenta ir toks mišinys pramoninėje gamyboje negali būti naudojamas. Dėl formavimo masės temperatūros ir plastiškojo stiprio padidėjimo masyvų brandinimo trukmė gerokai skiriasi. Kai kalkių priedo kiekis yra 15,5 %, 2,0·10⁻³ MPa plastiškąjį stiprį masyvas įgyja ~ 80 min greičiau nei naudojant 7,7 % priedą. Pjaunant subrandintus masyvus įtrūkimai jų šone susidarė naudojant 15,5 % priedą, todėl šis kiekis taip pat yra netinkamas.

Po 9 valandų autoklavinio izoterminio išlaikymo didžiausias gniuždomasis stipris gautas bandinių su 12,83 % kalkių priedu, masyvo kokybė buvo labai gera, todėl šis priedo kiekis ir yra tinkamiausias.

Taigi, ištyrus kalkių priedo kiekio įtaką AAB formavimo mišinių ir gaminių savybėms, rekomenduojama mišinio sudėtis išliko tokia pati kaip ir buvo rekomenduota 3.1.1 skyriuje: cementas – 16,2 %, kalkės – 12,8 %, gipsas 2,3 %, smėlio šlamas – 50,0 %, aliuminio pasta 0,11 %, šlamo atliekos 18,56 %, V/K = 0,675.

Rekomenduojamą formavimo mišinio sudėtį galima palyginti su Latvijoje akytąjį betoną gaminančios įmonės „Texoblock“ formavimo mišinio sudėtimi (Wehrhahn gamybos linija): cementas – 25,0 %, kalkės – 13,7 %, gipsas 1,7 %, smėlio šlamas – 47,0 %, šlamo atliekos 16,7 %. Taigi, remiantis atliktų bandymų rezultatais, rekomenduojama formavimo mišinio sudėtis yra gerokai ekonomiškesnė (9 % mažiau rišamųjų medžiagų).

3.1.3 Kalkių priedo kiekio įtaka AAB 600 tankio klasės produkcijos pusgaminių formavimo procesui ir jų savybėms

Akytasis betonas yra naudojamas ne tik kaip termoizoliacinė statybinė medžiaga, bet ir kaip konstrukciniai statybiniai gaminiai. Todėl dalis akytojo betono gaminių gaminami didesnio tankio (500 ir 600 kg/m³ klasės), taip pat ir didesnio gniuždomojo stiprio.

Šiuo metu Lietuvoje yra gaminami 600 tankio klasės akytojo betono gaminiai, kurių gniuždomasis stipris yra tik 3,0 MPa. Užsienio gamintojai siūlo didesnio, t. y. 4,0 MPa gniuždomojo stiprio gaminius. Dėl šios priežasties, norint pasiūlyti konkurencingą ir ne prastesnę nei kitų gamintojų produkciją, yra tikslinga sukurti mišinius, iš kurių būtų galima gaminti ir 4,0 MPa gniuždomojo stiprio arba dar stipresnius gaminius.

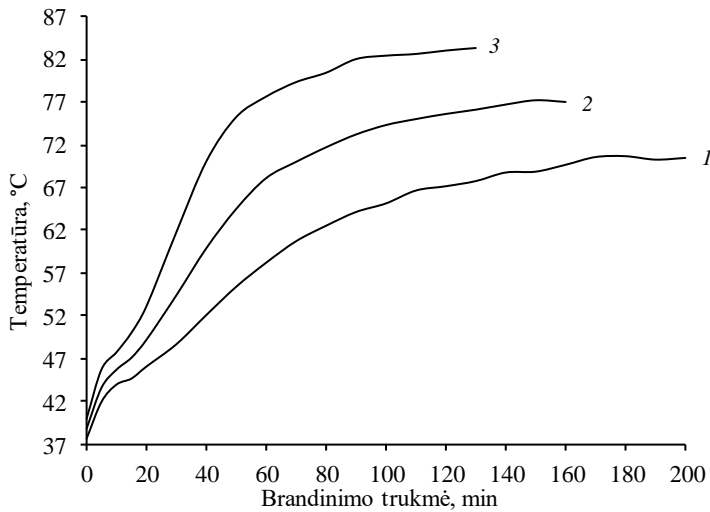
Kalkių priedo kiekio įtakai ištirti 600 kg/m³ tankio klasės gaminiams buvo paruoštos mišinių sudėtys, kuriose kalkių kiekis kito nuo 9,2 iki 14,2 %. Jos pateiktos 3.7 lentelėje. Gaminant šios rūšies produkciją, kietųjų medžiagų kiekis vienam formavimui yra 3411 kg, o aliuminio pastos kiekis nuo sausųjų žaliavų masės – 0,11 %.

3.7 lentelė. Žaliavų mišinių su skirtingais kalkių priedo kiekiais

Žaliava		Kiekis mišiniuose M ₁₁ , ..., M ₁₃ , masės %		
		M ₁₁	M ₁₂	M ₁₃
Maltas smėlis	Numatytas	53,5	51,5	48,5
	Įvertinus paklaidą	53,8	51,4	48,8
Atliekų šlamas	Numatytas	20,0		
	Įvertinus paklaidą	20,5	20,4	20,4
Cementas	Numatytas	15,5		
	Įvertinus paklaidą	15,1	15,1	15,2
Kalkės	Numatytas	9,5	11,5	14,5
	Įvertinus paklaidą	9,2	11,7	14,2
Gipsas	Numatytas	1,5		
	Įvertinus paklaidą	1,4	1,4	1,4
Iš viso		100,0	100,0	100,0

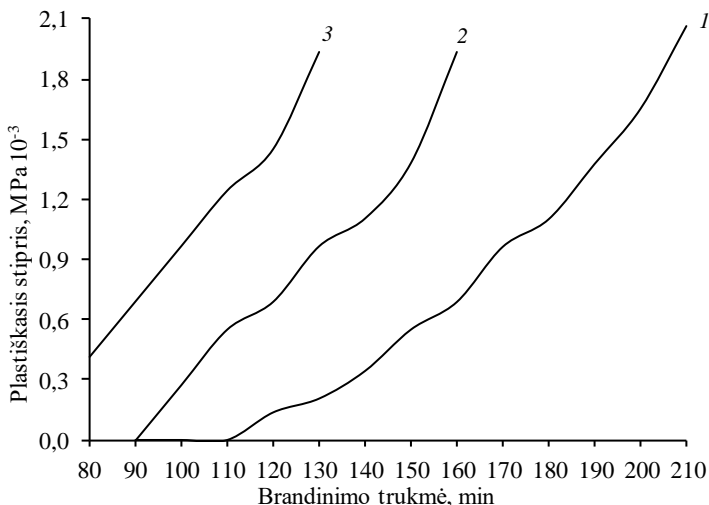
Masyvo temperatūra, iškilimo aukštis bei plastiškasis stipris. Masyvų brandinimo trukmė skirtinga (nuo 130 iki 210 min), nes plastiškasis stipris visų trijų bandinių buvo skirtingas, todėl jie buvo skirtingu laiku perduoti į tolimesnį masyvų apdorojimo etapą.

Kalkių priedo kiekio įtaka masyvų temperatūros kitimui pateikta 3.18 pav. Kaip ir tikėtasi, didinant priedo kiekį mišinyje, masyvo temperatūra taip pat didėja. Pridėjus į mišinį 9,2 % kalkių, didžiausia masyvo temperatūra yra 70,6 °C, o padidinus kalkių priedo kiekį iki 14,2 %, masyvo temperatūra brandinimo pabaigoje yra 83,4 °C.



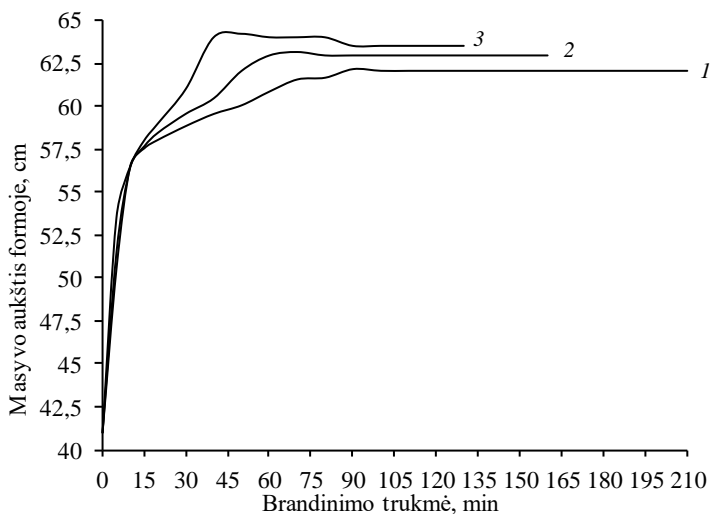
3.18 pav. Masyvo temperatūros kitimo priklausomybė nuo brandinimo trukmės esant kalkių priedo kiekiui, % : 1 – 9,2; 2 – 11,7; 3 – 14,2

Kalkių priedo kiekis formavimo mišinyje turi didelę įtaką masyvų plastiškojo stiprio kitimui (žr. 3.19 pav.). $1,93 \cdot 10^{-3}$ MPa plastiškąjį stiprį masyvai pasiekia praėjus šioms trukmėms: M_{11} – per 130 min; M_{12} – per 160 min; M_{13} – per 210 min, t. y. padidinus kalkių kiekį mišinyje 5 %, masyvai $\sim 2 \cdot 10^{-3}$ MPa plastiškąjį stiprį įgauna 80 min greičiau.



3.19 pav. Masyvų plastiškojo stiprio kitimo priklausomybė nuo brandinimo trukmės esant skirtingam kalkių priedo kiekiui, % : 1 – 9,2 (M_{11}); 2 – 11,7 (M_{12}); 3 – 14,2 (M_{13})

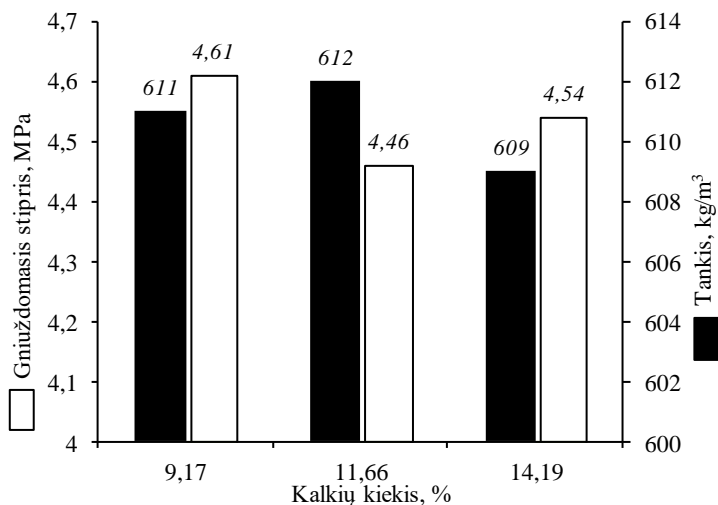
Masyvų iškilimo aukštis skyrėsi 1,5 cm (žr. 3.20 pav.) arba 2,4 %.



3.20 pav. Masyvų aukščio pokyčio priklausomybė nuo brandinimo trukmės esant skirtingam kalkių priedo kiekiui, % : 1 – 9,2; 2 – 11,7; 3 – 14,2

Bandinių gniuždomasis stipris, tankis ir mineralinė sudėtis. Didžiausias gniuždomasis stipris – 4,61 MPa gautas esant mažiausiam kalkių priedo kiekiui, t. y. 9,2 %. Viena iš priežasčių gali būti AAB mikrostruktūros pažeidimai, kurie atsiranda esant didesniai kalkių kiekiui formavimo mišinyje, t. y. greitai vykstant cheminėms reakcijoms AAB gaminiuose atsiranda įtrūkimų, dėl kurių sumažėja gniuždomasis stipris (nors vizualiai įtrūkimai nėra matomi).

Bandinių tankis kito labai nedaug $610 \pm 2 \text{ kg/m}^3$ (žr. 3.21 pav.).



3.21 pav. Kalkių priedo kiekio įtaka AAB bandinių gniuždomajam stipriui ir tankiui

Apibendrinant gautus duomenis galima teigti, jog bandinių, kurie priskiriami $600 \pm 50 \text{ kg/m}^3$ tankio klasei, keičiant kalkių priedo kiekį nuo 9,2 iki 14,2 %, masyvų temperatūra kinta nuo 70,3 iki 83,4 °C, plastiškasis stipris per 130 min brandinimą kinta nuo $0,21 \cdot 10^{-3}$ iki $1,93 \cdot 10^{-3}$ MPa, gniuždomasis stipris sumažėja nuo 4,61 iki 4,54 MPa. Paminėtina, kad visi gauti bandiniai yra itin stiprūs, t. y., jų gniuždomasis stipris viršija 4,5 MPa, kai rinkoje vyrauja 600 kg/m^3 tankio klasės produkcija, kurios gniuždomasis stipris yra 3,0 arba 3,5 MPa. Mišinio su 9,17 % kalkių priedo kiekiu brandinimo trukmė yra labai ilga, todėl jis pramoninėje gamyboje naudotinas. Iš mišinių su 11,7 ir 14,2 % kalkių priedo kiekiu gaunama labai geros kokybės produkcija, tačiau norint gaminti didelio gniuždomojo stiprio gaminius, būtina griežtai laikytis technologinio reglamento reikalavimų: tiksliai dozuoti žaliavas, nekeisti mišinių sudėčių, palaikyti 37 °C temperatūrą brandinimo patalpoje.

3.1.4 Gipso priedo kiekio įtaka AAB pusgaminių formavimo procesui ir jų savybėms

Šioje dalyje ištirta gipso kiekio įtaka masyvų formavimui ir jų savybėms. Gipso priedo kiekis formavimo mišiniuose buvo keičiamas nuo 1,4 iki 4,4 %, o malto smėlio šlamo kiekis nuo 51,3 iki 48,6 %. Kitų mišinio komponentų: cemento, kalkių ir atliekų šlamo kiekiai buvo nekeičiami (įvertintos svėrimo paklaidos). Mišinių sudėtys pateiktos 3.8 lentelėje.

3.8 lentelė. Žaliavų mišinių sudėtys esant skirtingam gipso priedo kiekiui, taip pat suformuoto masyvo temperatūra bei H₂ dujų išsiskyrimo laikas

Žaliava		Kiekis mišiniuose M ₁₆ , ..., M ₁₉ , masės %			
		M ₁₆	M ₁₇	M ₁₈	M ₁₉
Maltas smėlis	Numatytas	50,8	49,8	48,8	47,8
	Įvertinus paklaidą	51,3	50,3	49,5	48,6
Atliekų šlamas	Numatytas	18,7			
	Įvertinus paklaidą	19,2	19,2	19,3	19,3
Cementas	Numatytas	16,2			
	Įvertinus paklaidą	15,15	15,42	15,12	15,04
Kalkės	Numatytas	12,8			
	Įvertinus paklaidą	13,0	12,8	12,8	12,8
Gipsas	Numatytas	1,5	2,5	3,5	4,5
	Įvertinus paklaidą	1,4	2,3	3,4	4,4
Iš viso		100,00	100,00	100,00	100,00
H ₂ dujų išsiskyrimo laikas, min		42	46	42	46
Masyvo temperatūra išsiskiriant dujoms, °C		64,0	57,9	58,4	58,3

Masyvo temperatūra, iškilimo aukštis bei plastiškasis stipris. Intensyvus vandenilio dujų išsiveržimas į masyvų paviršių įvyko praėjus 42–46 min nuo brandinimo pradžios. Po H₂ dujų išsiveržimo, nepriklausomai nuo gipso priedo kiekio, masyvų paviršius buvo praktiškai vienodas ir itin kokybiškas (žr. 3.22 pav., a–d). Po dujų išsiveržimo visi masyvai buvo uždengti polietileno plėvele, kad temperatūra juose būtų kuo vienodesnė.



a



b



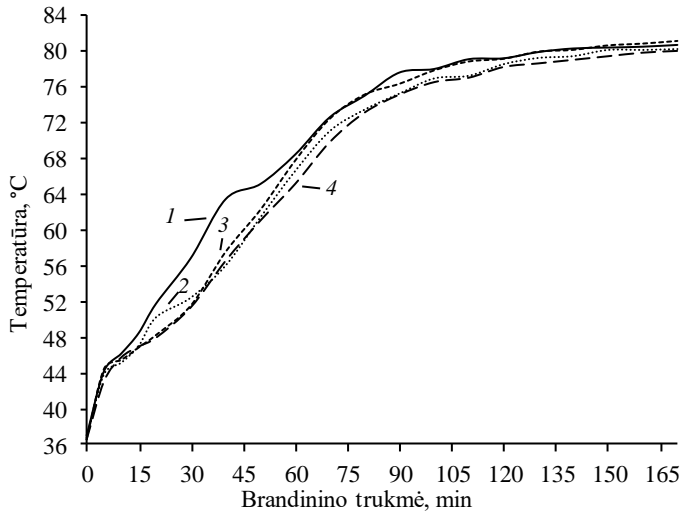
c



d

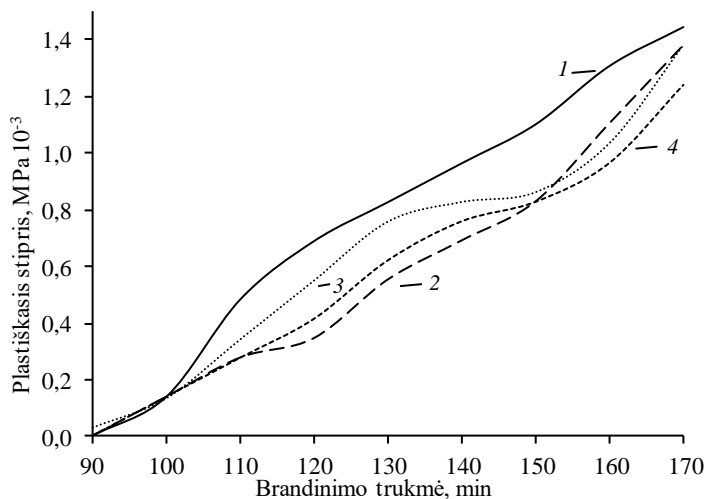
3.22 pav. Masyvų optinės mikroskopijos nuotraukos po H₂ dujų išsiskyrimo esant skirtingam gipso priedo kiekiui, % : a – 1,4; b – 2,3; c – 3,4; d – 4,4

Esant mažesniai gipso priedo kiekiui (M₁₆), kalkės gesinasi greičiau, t. y. masyvo temperatūra iki H₂ dujų išsiskyrimo iš masyvo yra ~ 9 °C didesnė lyginant su kitais masyvais M₁₇₋₁₉ (žr. 3.23 pav.). Vėliau, brandinimo patalpoje masyvų temperatūros beveik išsilygina (temperatūros skirtumas tarp M₁₆ ir M₁₉ masyvų tik ~2 °C) (žr. 3.23 pav.).



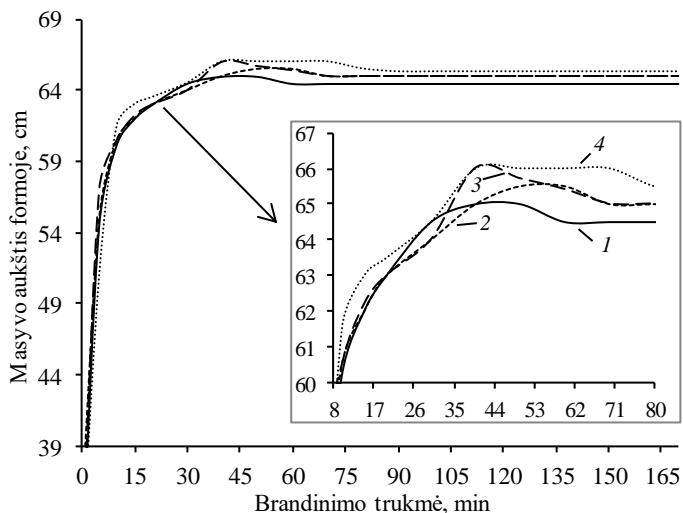
3.23 pav. Masyvų temperatūros kitimo priklausomybė nuo brandinimo trukmės esant skirtingam gipso priedo kiekiui, % : 1 – 1,4; 2 – 2,3; 3 – 3,4; 4 – 4,4

Plastiškąjį stiprį, kurį įmanoma išmatuoti, formavimo mišiniai įgauna praėjus 90 min nuo masės išpylimo į formą. Po 100 min visų masyvų plastiškųjų stiprių vertės yra artimos $\sim 0,14 \cdot 10^{-3}$ MPa. Nuo šios trukmės plastiškasis stipris greičiausiai didėja masyve, kuriame gipso kiekis yra 1,4 % (žr. 3.24 pav.). Didinant gipso priedo kiekį mišinyje, masyvų plastiškasis stipris sumažėja nuo $1,45 \cdot 10^{-3}$ iki $1,24 \cdot 10^{-3}$ MPa (14,3 %).



3.24 pav. Masyvų plastiškojo stiprio kitimo priklausomybė nuo brandinimo trukmės esant skirtingam gipso priedo kiekiui, % : 1 – 1,4; 2 – 2,3; 3 – 3,4; 4 – 4,4

Masyvų aukščio pokytis formose yra praktiškai identiškas (žr. 3.25 pav.). Reikia paminėti tai, kad per 15 min nuo masės išpylimo į formą, masyvas iškilo apie 26 cm ir pasiekė ~66 cm aukštį formoje, t. y. ~95 % viso savo aukščio.



3.25 pav. Masyvų aukščio pokyčio priklausomybė nuo brandinimo trukmės esant skirtingam gipso priedo kiekiui, % : 1 – 1,4; 2 – 2,3; 3 – 3,4; 4 – 4,4

Visi 4 masyvai brandinimo patalpoje buvo išlaikyti po 170 min, paskui paduoti į tolesnį apdorojimo etapą. Po pjovimo vizualių skirtumų nebuvo pastebėta. 3.26 pav. pateiktoje M_{18} supjauto masyvo nuotraukoje matyti, kad nėra jokių įtrūkimų masyvo šone.



3.26 pav. Supjauto masyvo optinės mikroskopijos nuotrauka, kuriame gipso priedo kiekis yra 3,4 %

Masyvai buvo kietinti autoklave sočiųjų vandens garų aplinkoje esant ~10 bar pertekliniam slėgiui, kai hidroterminio išlaikymo trukmė 9 h.

Bandinių gniuždomasis stipris, tankis ir mineralinė sudėtis. Po kietinimo iš blokų buvo išpjauti kubeliai ir nustatytas AAB gniuždomasis stipris ir tankis (žr. 3.9 lentelė).

3.9 lentelė. Bandinių stiprio gniuždant, masės, drėgnio ir tankio priklausomybė nuo gipso kiekio

Bandinio žymuo	M ₁₆	M ₁₇	M ₁₈	M ₁₉
Gipso kiekis, %	1,4	2,3	3,4	4,4
Gniuždomasis stipris, MPa	2,73	2,98	2,94	3,02
Išpjautų bandinių masė, g	654,33	609,55	618,03	628,53
Išdžiovintų bandinių masė, g	498,88	456,73	467,70	483,73
Drėgnis, %	31,15	33,46	32,16	29,95
Tankis, kg/m ³	480	463	467	469

Iš gautų rezultatų matyti, jog didinant gipso kiekį nuo 1,4 % iki 4,4 %, AAB gniuždomasis stipris padidėja 10,6 %, t. y. nuo 2,73 MPa iki 3,02 MPa (žr. 3.28 pav.). Tankis yra didžiausias (480 kg/m³) naudojant 1,35 % priedą.

Taigi, gauti rezultatai patvirtina mokslinės literatūrinius duomenis (3), jog gipsas lėtina kalkių gesinimąsi. Didinant šio priedo kiekį nuo 1,4 iki 4,4 %, vandenilio dujų išsiskyrimo į masyvo paviršių metu, formavimo mišinių temperatūra skiriasi apie 6 °C. Po 100 min nuo brandinimo pradžios visų formavimo mišinių plastiškasis stipris buvo vienodas – 0,14·10⁻³ MPa, o po 170 min jis skyrėsi apie 15 %. Taigi naudojant mažiausią priedo kiekį plastiškasis stipris buvo didžiausias. Tačiau reikia paminėti, kad šis mišinys nenaudotinas, nes iš jo gaunami didžiausio tankio ir mažiausio gniuždomojo stiprio gaminiai. Paminėtina ir tai, kad gipso priedo kiekio keitimas intervale tarp 1,4 ir 4,4 % neturi įtakos defektams susidaryti, t. y. visais atvejais yra gaunama kokybiška produkcija. Siekiant gaminti mažiausios savikainos produkciją, į formavimo mišinį rekomenduojama pridėti apie 2,3 % gipso.

Įvertinus cemento, kalkių ir gipso priedų įtaką autoklavinio akytojo betono formavimo mišinio ir gaminių savybėms optimaliausi rekomenduojami šie rišamųjų medžiagų kiekiai: cementas – 16,2 %, kalkės – 12,8 %, gipsas 2,3 %.

3.2 Autoklavinio izoterminio apdorojimo trukmės įtaka AAB gaminių savybėms

Įprastinio autoklavinio akytojo betono darbinė temperatūra ne didesnė kaip 450 °C, nes jo sudėtyje esantis pusiau kristalinis C-S-H(I) tipo kalcio hidrosilikatas esant didesnei temperatūrai dehidratuojasi, susitraukia ir suardoma jo struktūra. Kito autoklavinio apdorojimo metu susidarančio junginio, 1,13 nm tobermorito, tiesinis susitraukimas prasideda 650–700 °C temperatūroje. Sudarius sąlygas, kurios užtikrintų, kad hidroterminių reakcijų metu susidarytų tik 1,13 nm tobermoritas arba 1,13 nm tobermoritas su minimaliu C-S-H(I) priemaišų kiekiu, būtų galima AAB gaminių darbinę temperatūrą padidinti iki 650 °C.

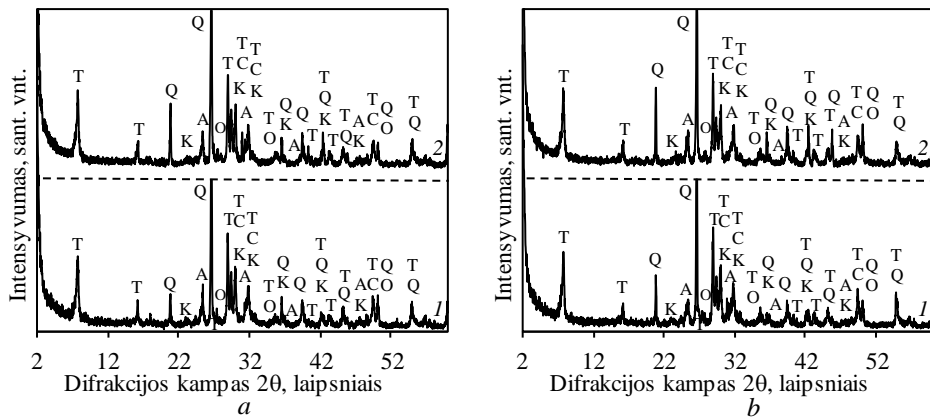
AAB masyvai buvo suformuoti iš gamyklinių formavimo mišinių M₂ ir M₄ (žr. 3.1 lentelė) ir M₆ (žr. 3.5 lentelė), apdoroti ir sukietinti pramoninėje technologinėje linijoje.

Hidroterminio išlaikymo 180 °C temperatūroje trukmę pailginus 6 valandomis, bandinio M₂ gniuždomasis stipris beveik nekito, M₄ bandinio – sumažėjo nuo 3,05 iki 2,83 MPa, o bandinio M₆ – padidėjo 0,12 MPa (žr. 3.10 lentelė).

3.10 lentelė. Bandinių gniuždomojo stiprio, masės, drėgnio ir tankio priklausomybė nuo hidroterminio išlaikymo 180 °C temperatūroje trukmės

Bandinio žymuo	M ₂	M ₄	M ₆	M ₂	M ₄	M ₆
Izoterminio išlaikymo trukmė, h	9			15		
Gniuždomasis stipris, MPa	3,27	3,05	2,84	3,30	2,83	2,96
Išpjautų bandinių masė, g	675,20	668,80	631,71	612,70	610,55	641,95
Išdžiovint bandinių masė, g	511,25	508,53	479,25	458,40	460,50	480,25
Drėgnis, %	32,07	31,52	31,81	33,7	32,6	33,7
Tankis, kg/m ³	477	473	469	462	464	466

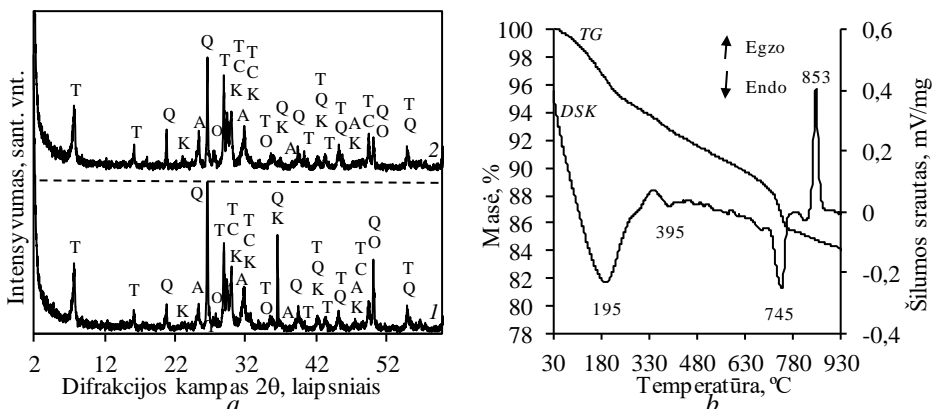
15 h kietintų bandinių tankis yra šiek tiek mažesnis (žr. 3.10 lentelė), bet tai greičiausiai susiję su žaliavų mišinio svėrimo paklaidomis ir masyvo pūtimosi procesu.



3.27 pav. AAB bandinių RSDA kreivės, kai autoklavinio izoterminio išlaikymo trukmė: *I* – 9 h; *2* – 15 h, temperatūra 180 °C. Kietinti masyvai: *a* – M₂, *b* – M₆. Čia: T – 1,13 nm tobermoritas; Q – kvarcas; C – CaCO₃

Paminėtina tai, kad pailginus izoterminio išlaikymo trukmę 6 valandomis, tobermorito kiekis gaminiuose šiek tiek padidėja, nes mišinio su 16,2 % cemento priedo kiekiu, RSDA kreivėje jo bazinės smailės (1,13 nm) intensyvumas padidėja nuo 390 smūgių sk./s iki 402 smūgių sk./s, o kvarco smailės (0,334 nm) intensyvumas sumažėja nuo 1552 smūgių sk./s iki 1302 smūgių sk./s (žr. 3.27 pav., *a*). Analogiška tendencija stebima ir gaminiuose su 20,17 % cemento (žr. 3.27 pav., *a*) ir 7,69 % kalkių priedo kiekiu (žr. 3.27 pav., *b*).

Tačiau DSK kreivėje (žr. 3.28 pav., *b*) matyti, kad pusiaukristaliniam C-S-H(I) tipo kalčio hidrosilikatui būdinga egzoterminio virsmo į volastonitą smailė 853 °C temperatūroje išlieka labai intensyvi. Taigi autoklavinio apdorojimo trukmę pailginus iki 15 h, gaminiuose lieka didelis šio junginio kiekis, todėl jų darbinė temperatūra padidės tik nežymiai.



3.28 pav. Bandinių gautų iš M₄ formavimo mišinio RSDA kreivės (*a*, *I* – 9 h, *2* – 15 h, 180 °C) bei vienalaikės terminės analizės (*b*) kreivės po 15 h autoklavinio izoterminio išlaikymo. Čia: T – 1,13 nm tobermoritas; Q – kvarcas; C – CaCO₃

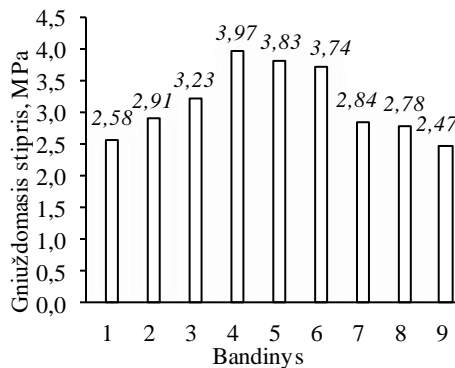
Pailginus autoklavinio izoterminio išlaikymo trukmę 6 valandomis, bandinių tankis šiek tiek sumažėja, o gniuždomasis stipris išlieka panašus, todėl ilginti išlaikymo trukmę neverta. Paminėtina tai, kad autoklavinio apdorojimo trukmės ilginimas turi nedidelę įtaką susidariusio 1,13 nm tobermorito kiekio padidėjimui. Norint pasiekti teigiamą efektą, reikia didinti autoklavinio apdorojimo temperatūrą arba naudoti reakcingesnes nei smėlis SiO₂ žaliavas.

Tokius eksperimentus vykdyti pramoninėje technologinėje linijoje yra per brangu, todėl iš gamykloje suformuotų ir subrandintų masyvų buvo išpjauti 300×300×200 mm dydžio bandiniai, kurie sukietinti 20 l laboratoriniame autoklave.

3.3 Autoklavinio akytojo betono kietinimo sąlygų įtaka tobermoritui susidaryti

Bandiniai suformuoti iš gamyklinio mišinio M₂, kurio sudėtis pateikta 3.1 lentelėje. Autoklavinio apdorojimo režimai: temperatūros didinimo iki izoterminio išlaikymo temperatūra: 170 °C, 180 °C ar 200 °C; izoterminio išlaikymo trukmė – 4, 6, 8, 12 ar 16 h, vėsinimo iki 100 °C trukmė – 2 h.

Vidutinės AAB bandinių gniuždomojo stiprio vertės yra pateiktos 3.29 paveiksle. Nustatyta, jog bandinių, kietintų 8 h 170 °C temperatūroje, gniuždomasis stipris yra lygus 2,58 MPa. O bandinių, kietintų 180 °C temperatūroje 8 h, gniuždomasis stipris yra didžiausias – 3,97 MPa. Bandiniai, kurie buvo kietinti 16 h yra silpnesni – gniuždomojo stiprio vertė sumažėja iki 3,74 MPa. Reikia paminėti, jog bandinių, kietintų 200 °C temperatūroje, gniuždomojo stiprio vertės dar labiau sumažėja – iki 30 %. Šis mažėjimas pastebėtas ir didinant hidroterminio apdorojimo trukmę nuo 8 iki 16 h (200 °C). Šie procesai yra susiję su produktų mineralinės sudėties pokyčiais, nes AAB bandinių tankis išliko labai panašus ir kito 470–481 kg/m³ ribose.

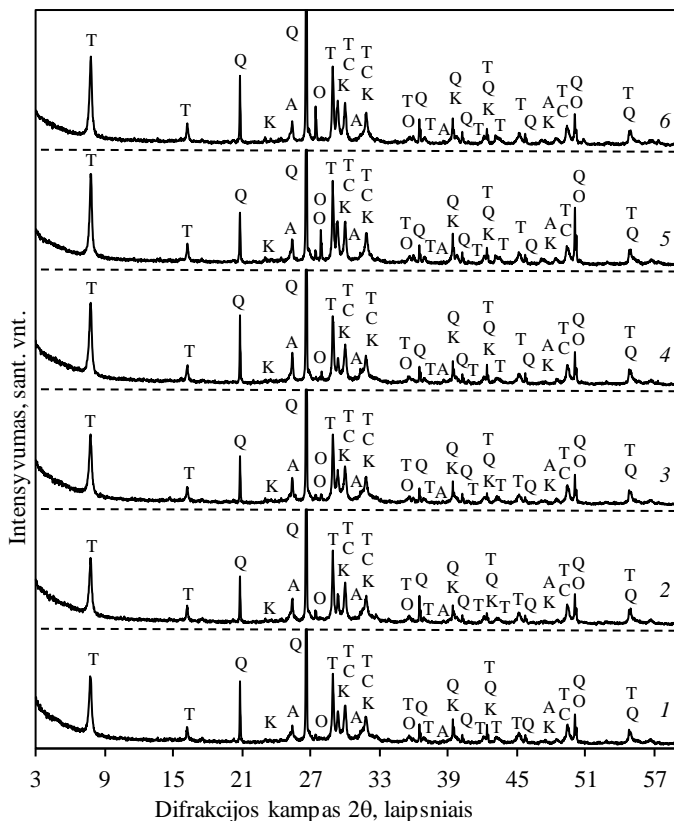


3.29 pav. Kietinimo sąlygų įtaka AAB bandinių gniuždomajam stipriui, kai hidroterminio apdorojimo temperatūra ir trukmė: 1 – 170 °C, 8 h; 2 – 180 °C, 4 h; 3 – 180 °C, 6 h; 4 – 180 °C, 8 h; 5 – 180 °C, 12 h; 6 – 180 °C, 16 h; 7 – 200 °C, 8 h; 8 – 200 °C, 12 h; 9 – 200 °C, 16 h

Mokslinėje literatūroje rašoma, jog AAB gniuždomojo stiprio vertė priklauso nuo tobermorito grupės (pusiau kristalinis C-S-H(I) ir 1,13 nm tobermoritas) mineralų, kurie susidaro hidroterminio apdorojimo metu, kristališkumo ir kiekio

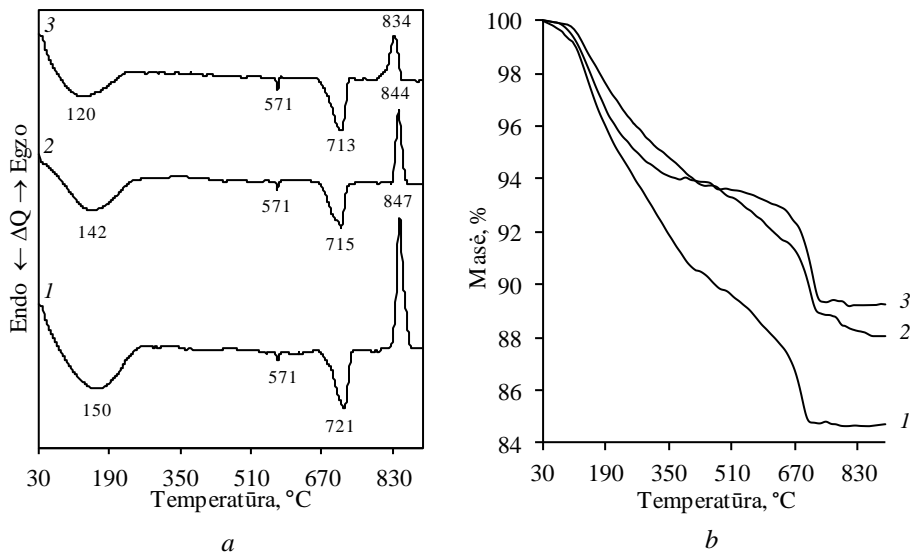
(134). Mineralinė AAB bandinių sudėtis buvo nustatyta RSDA, VTA ir SEM metodais.

Atlikus RSDA analizę nustatyta, jog nedidelis 1,13 nm tobermorito ($d = 1,133; 0,506; 0,297; 0,253; 0,241; 0,209; 0,198; 0,185; 0,167$) kiekis AAB bandiniuose identifikuotas jau po 8 h hidroterminio apdorojimo 170 °C temperatūroje (žr. 3.30 pav., 1 kr.). Panašus tobermorito kiekis susidaro ir po 4 bei 6 h AAB kietinimo 180 °C temperatūroje (žr. 3.30 pav., 2 ir 3 kr.). Tačiau gerokai intensyvesnės šio junginio smailės rentgenogramoje gaunamos po 8 h izoterminio apdorojimo 180 °C temperatūroje (žr. 3.30 pav., 4 kr.). Tikėtina, kad kartu su 1,13 nm tobermoritu susidaro pusiau kristalinis kalcio hidrosilikatas C-S-H(I), kuris pasižymi labai geromis rišamosiomis savybėmis (žr. 3.30 pav., 1–5 kr. ir 3 pav., a ir b). Reikia paminėti, jog RSDA kreivėse identifikuotas nemažas kiekis ir kitų junginių: anhidritas ($d = 0,350; 0,284; 0,233; 0,187$); CaCO₃ ($d = 0,385; 0,303; 0,228; 0,209; 1,191; 0,187$); ortoklazas ($d = 0,324; 0,319; 0,252; 0,182$) ir kvarcas ($d = 0,426; 0,334; 0,246; 0,228; 0,224; 0,213; 0,198; 0,182; 0,167$), kurie į bandinius pateko su žaliavomis ir išlieka stabilūs visomis tirtomis sąlygomis (žr. 3.30 pav., 1–5 kr.).



3.30 pav. AAB bandinių RSDA kreivės, kai hidroterminio apdorojimo temperatūra ir trukmė: 1 – 170 °C, 8 h; 2 – 180 °C, 4 h; 3 – 180 °C, 6 h; 4 – 180 °C, 8 h; 5 – 180 °C, 12 h; 6 – 180 °C, 16 h. Čia: T – 1,13 nm tobermoritas; Q – kvarcas; A – anhidritas; K – kalcitas; O – ortoklazas; C – C-S-H(I)

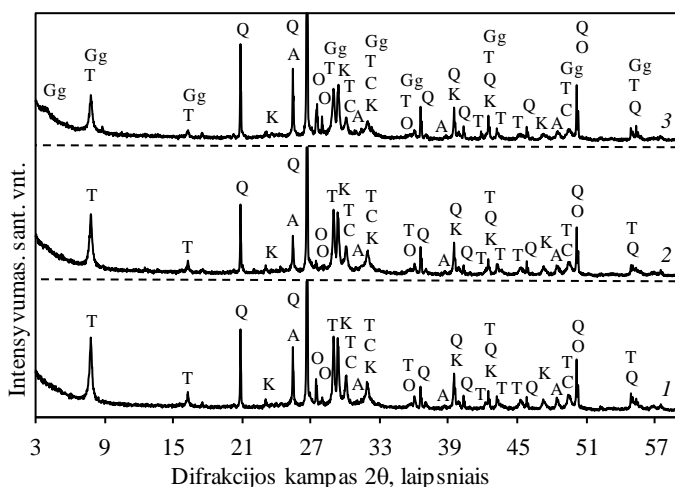
RSDA analizės duomenis patvirtino VTA rezultatai (žr. 3.31 pav.). Pratęsus hidroterminio apdorojimo trukmę nuo 12 iki 16 h, 1,13 nm tobermorito kiekis nežymiai, bet nuosekliai mažėja: minėto junginio pagrindinio difrakcinio maksimumo ($d - 1,133$) plotas sumažėja nuo 12,7 iki 11,5 sant. vnt. DSK kreivėse matomas ryškus endoterminis efektas 100–250 °C temperatūrų intervale yra priskiriamas kristalohidratinio vandens pašalinimui iš C-S-H(I) ir 1,13 nm tobermorito struktūros (žr. 3.31 pav., 1–3 kr.). Šie duomenys patvirtina autorių S. Shawa'o ir kt. (100) rezultatus, kurie nustatė, jog endoterminis efektas DSK kreivėje yra susijęs su masės (9 %) netekimu aukštesnėje nei 250 °C temperatūroje. Šiuo atveju, masės nuostoliai TG kreivėje yra didžiausi (6.70 %), kai AAB bandiniai buvo kietinami 8 h 180 °C temperatūroje (žr. 3.31 pav., b, 1 kr.). Antras endoterminis efektas 571°C temperatūroje priskiriamas kvarco atmainų iš α į β virsmui. Paminėtina, jog DSK analizė patvirtino C-S-H(I) susidarymą, nes kreivėje matomas egzoterminis efektas, kuris būdingas C-S-H(I) persikristalizavimui į volastonitą 834–847 °C temperatūrų intervale. Šio junginio šilumos srautas taip pat sumažėja nuo 82 iki 23 J/g (žr. 3.31 pav., 1 ir 3 kr.).



3.31 pav. AAB bandinių DSK (a) ir TG (b) kreivės, kai hidroterminio apdorojimo 180 °C temperatūroje trukmė, h: 1 – 8; 2 – 12; 3 – 16 h

Reikia paminėti, kad trečias endoterminis efektas 713–721 °C temperatūroje atsiranda dėl karbonatų skilimo, kurie į gaminius patenka kartu su žaliavomis arba susidaro po sintezės gautų produktų džiovavimo metu (žr. 3.31 pav., 1–3 kr.).

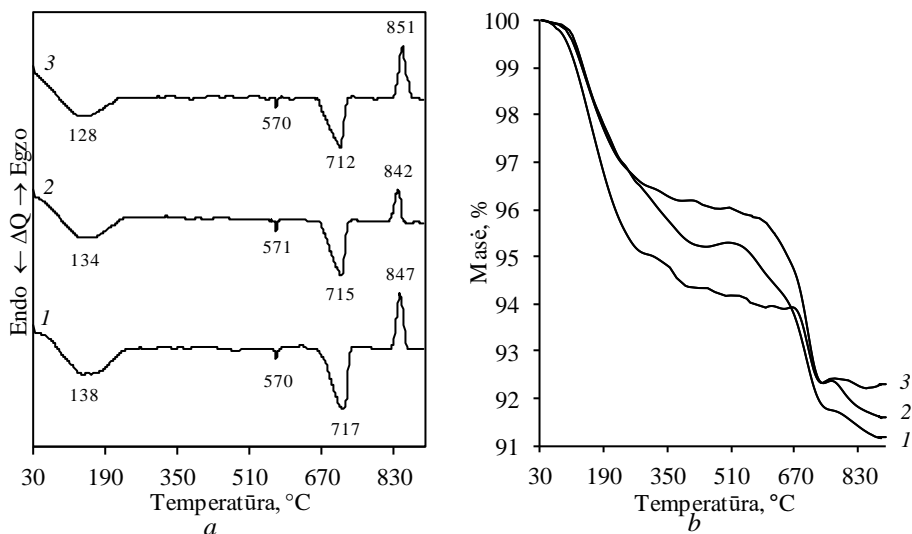
Žymūs AAB bandinių mineralinės sudėties pokyčiai pastebėti po kietinimo 200 °C temperatūroje (žr. 3.32 pav.). Po 8 h hidroterminio apdorojimo 1,13 nm tobermoritui būdingo pagrindinio difrakcinio maksimumo smailė gerokai sumažėja lyginant su kreive, gauta po kietinimo 180 °C temperatūroje (žr. 3.30 pav., 1 kr.).



3.32 pav. AAB bandinių RSDA kreivės, kai hidroterminio apdorojimo trukmė 200 °C temperatūroje: 1 – 8 h; 2 – 12 h; 3 – 16 h. Čia: T – 1.13 nm tobermoritas; Q – kvarcas; A – anhidritas; K – kalcitas; O – ortoklazas; C – C-S-H (I); Gg – girolito gelis

Kreivėje taip pat matyti, jog $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ virsmas į CaSO_4 baigiasi šioje, t. y. 200 °C temperatūroje, nes minėto junginio smailių intensyvumas padidėja beveik 2,5 karto (žr. 3.32 pav., 1–6 kr. ir 3.30 pav., 1–3 kr.).

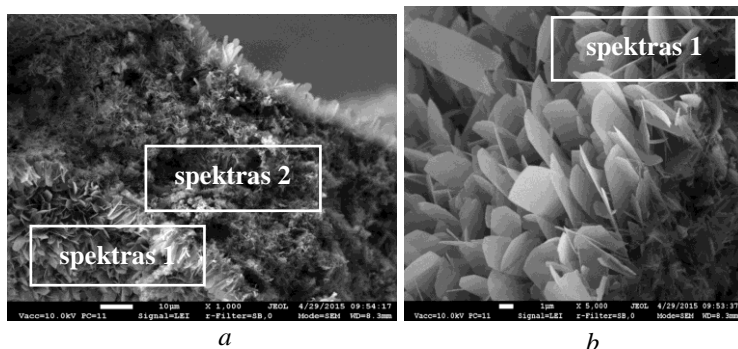
Netikėti rezultatai gauti, kai bandiniai buvo kietinti 16 h, nes RSDA kreivėje identifikuoti naujo junginio – girolito gelio ($d = 2,225; 1,130; 0,545; 0,308; 0,280; 0,249; 0,213; 0,184; 0,167$), kuris nepasižymi rišamosiomis savybėmis, pėdsakai (žr. 3.32 pav., 3 kr.). Tačiau tuo metu, kartu su girolito geliu susidariusio 1,13 nm tobermorito pagrindinės smailės RSDA kreivėje plotas (4,7 sant. vnt.), intensyvumas (14,8 smūgių sk./s) bei kristalitų dydis (156,6 nm) labai sumažėja (žr. 3.32 pav., 3 kr.). Manoma, kad pagrindinė naujo junginio susidarymo priežastis yra ta, jog pakėlus hidroterminio apdorojimo temperatūrą ir trukmę, sureaguoja didesnis kiekis kvarco, todėl reaguojančioje terpėje sumažėja C/S molinis santykis (jo vertė priartėja prie pradinio mišinio sudėties) ir susidaro mažesnio baziškumo junginiai. Be to, esant šioms hidroterminio apdorojimo sąlygoms (16 h, 200 °C), sumažėja kito junginio – C-S-H(I) – pasižymintio geromis rišamosiomis savybėmis, kiekis: pakėlus hidroterminio apdorojimo temperatūrą nuo 180 iki 200 °C, masės nuostoliai temperatūrų intervale 100–250 °C sumažėja nuo 6,70 iki 3,15 %, o egzotermio proceso šiluma sumažėja beveik dvigubai (žr. 3.33 pav., b, 1 kr., 3.33 pav., b, 1 kr.).

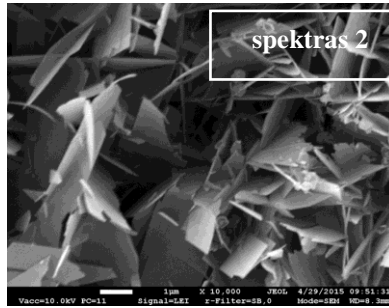


3.33 pav. AAB bandinių DSK (a) ir TG (b) kreivės, kai hidroterminio apdorojimo 200 °C temperatūroje trukmė, h: 1 – 8; 2 – 12; 3 – 16 h

Taigi, apibendrinant RSDA ir VTA rezultatus galima teigti, jog AAB bandiniuose, kietintuose 200 °C temperatūroje, susidarę produktai (girolito gelis ir anhidritas) yra labiau inertiški bei nepasižymi rišamosiomis savybėmis lyginant su produktais (1,13 nm tobermoritas ir C-S-H (I)), gautais bandinius kietinant 180 °C. Tai yra pagrindinė bandinių gniuždomojo stiprio (žr. 3.29 pav.) sumažėjimo priežastis.

Norint AAB bandiniuose nustatyti susidariusių produktų mikrostruktūrą, buvo atlikta SEM analizė (žr. 3.34 ir 3.35 pav.). Nustatyta, jog po 8 h kietinimo 180 °C temperatūroje, porų paviršius AAB bandiniuose, taip pat kaip ir medžiaga tarp porų, yra padengtas plokštelių pavidalo kristalais (žr. 3.34 pav., a ir b) (žr. 3.35 pav., c). Panašius rezultatus gavo ir kiti autoriai. S. Shaw’as ir kt. nustatė, jog tobermorito kristalai yra lėkštelių pavidalo sankaupos, kurių dydis apytiksliai yra 5μm (100, 121). Taigi, gauti SEM duomenys patvirtina RSDA rezultatus: esant tokiam kietinimo režimui (8 h, 180 °C), 1,13 nm tobermorito pagrindinio difrakcinio maksimumo smailės intensyvumas buvo didžiausias.

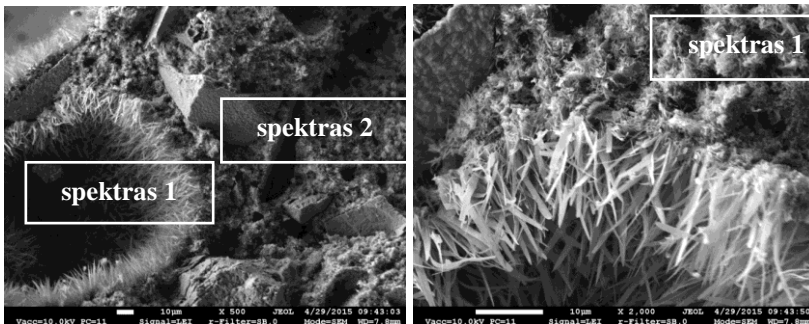




c

3.34 pav. AAB bandinių, kietintų 8 h 180 °C temperatūroje SEM nuotraukos

Tačiau pakėlus hidroterminio apdorojimo temperatūrą iki 200 °C ir pailginus trukmę iki 16 h, susidariusių produktų kristalų forma pasikeitė (žr. 3.35 pav., c). SEM nuotraukoje matyti, jog plokštelių formos kristalų produktuose gerokai sumažėja ir pradeda vyrauti pluoštiniai kristalai bei amorfiniai sulipę agregatai (žr. 3.35 pav., c), kurie, tikėtina, yra būdingi girolito geliui. Šie duomenys sutampa su RSDA bei gniuždomojo stiprio rezultatais (žr. 3.32 ir 3.29 pav.). Porų paviršiuje esantys pluoštinio tipo kristalai yra priskiriami 1,13 nm tobermoritui (žr. 3.35 pav., a ir b). Gauti duomenys gerai sutampa su kitų autorių rezultatais, kuriuose teigiama, kad tobermoritas gali turėti arba plokštelių, arba pluošto formos mikrostruktūrą (135).



a

b



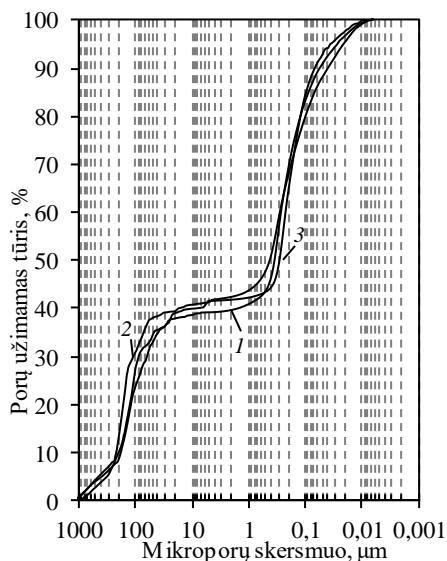
c

3.35 pav. AAB bandinių, kietintų 16 h 200 °C temperatūroje, SEM nuotraukos

N. S. Bell'as ir kt. (136) savo darbe pastebėjo, kad tobermorito morfologiniai skirtumai gali atsirasti dėl skirtingų jo susidarymo mechanizmų. Plokštelių formos kristalai gali susiformuoti vykstant heterogeniniams procesams, o pluoštiniai – homogeniniams. Kita priežastis gali būti dėl skirtingų Si-O-Si tipo ryšių.

Kadangi SEM analizė parodė tik struktūrinius pokyčius, pakitimų mikrostruktūroje vizualiai įvertinti neįmanoma, todėl mikroporų tūris ir jų skersmuo AAB bandiniuose buvo ištirti gyvsidabrio porometrinės analizės metodu.

Nustatyta, kad visuose produktuose dominuoja mikroporos, kurių skersmuo yra 0,6–0,0065 μm . Šios mikroporos sudaro 49–52 % visų mikroporų, esančių kietintuose 180 $^{\circ}\text{C}$ temperatūroje bandiniuose. Reikia paminėti, jog mikroporų su paminėtu skersmeniu kiekis padidėja nuo 2 iki 9 % (54–58 %), padidinus hidroterminio apdorojimo temperatūrą iki 200 $^{\circ}\text{C}$ (žr. 3.36 pav.). Tačiau paminėtina tai, kad kietinimo temperatūra (180 ir 200 $^{\circ}\text{C}$) neturi didelės įtakos mikroporoms, kurių skersmuo: 0.6–40 μm (8–10 %) ir 40–1000 μm (35–45 %).

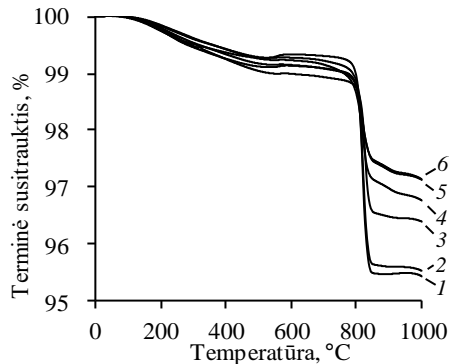


3.36 pav. Mikroporų tūrio pasiskirstymo AAC bandiniuose priklausomybė nuo jų skersmens, kai hidroterminio apdorojimo temperatūra ir trukmė: 1– 200 $^{\circ}\text{C}$, 8 h; 2 – 200 $^{\circ}\text{C}$, 12 h; 3 – 200 $^{\circ}\text{C}$, 16 h

Įprastinio autoklavinio aktytojo betono darbinė temperatūra ne didesnė kaip 450 $^{\circ}\text{C}$, tačiau sudarius sąlygas, kurios užtikrintų, kad hidroterminių reakcijų metu susidarytų tik 1,13 nm tobermoritas arba 1,13 nm tobermoritas su minimaliu C-S-H(I) priemaišų kiekiu, būtų galima AAB gaminių darbinę temperatūrą padidinti iki 650–700 $^{\circ}\text{C}$.

Kitame etape, norint nustatyti AAB bandinių terminę susitrauktį, buvo atlikta dilatometrinė analizė (žr. 3.37 pav.). Pastebėta, jog keliant temperatūrą iki 800 $^{\circ}\text{C}$, bandinio, kietinto 8 h 180 $^{\circ}\text{C}$, terminė susitrauktis yra 1,05 %, o bandinio, kietinto 16 h 200 $^{\circ}\text{C}$ – 1,36 %. Žymūs skirtumai buvo pastebėti aukštesnėje temperatūroje. Bandinių, kietintų 16 h 200 $^{\circ}\text{C}$ temperatūroje, terminė susitrauktis 800–1000 $^{\circ}\text{C}$

temperatūros intervale yra 1,70 %, o bandinių, kietintų 8 h 180 °C temperatūroje, terminė susitrauktis yra maždaug 2 kartus didesnė ir lygi 3,51 % (žr. 3.37 pav. 1 ir 6 kr.).



3.37 pav. AAB bandinių terminis susitraukimas, kai hidroterminio apdorojimo temperatūra ir trukmė: 1 – 180 °C, 8 h; 2 – 180 °C, 12 h; 3 – 180 °C, 16 h; 4 – 200 °C, 8 h; 5 – 200 °C, 12 h; 6 – 200 °C, 16 h

Šis terminės susitraukties padidėjimas gali būti aiškinamas taip: AAB bandiniuose, kietintuose aukštesnėje temperatūroje susidaro mažesnis kiekis C-S-H(I), kuris traukiasi labai intensyviai bei persikristalizuoja į volostonitą aukštesnėje nei 800 °C temperatūroje. Todėl, tikėtina, jog AAB bandiniai su mažesne termine susitrauktimi galėtų būti naudojami tokiose konstrukcijose, kurios reikalauja aukšto terminio atsparumo.

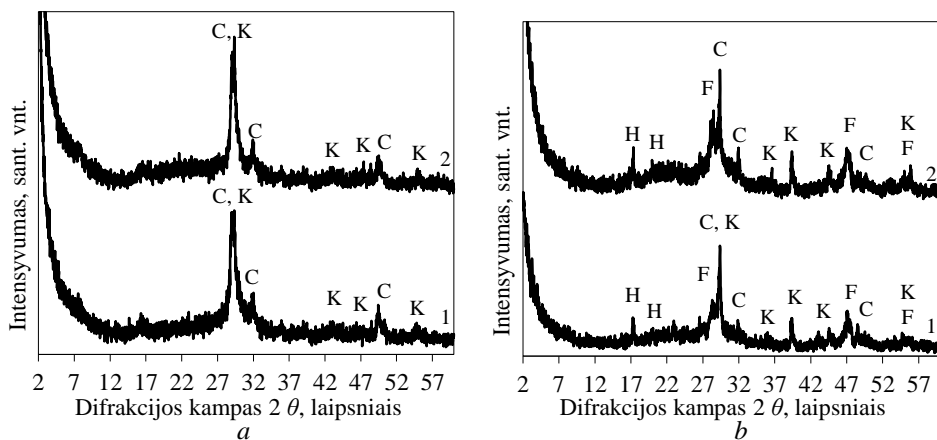
Taigi, apibendrinant hidroterminio apdorojimą įtaką AAC savybėms nustatyta, kad hidroterminiškai apdorojant AAB bandinius 8 h 180 °C temperatūroje susidaro produktai, kuriuose vyraujantys junginiai yra 1,13 nm tobermoritas ir C-S-H(I). Dėl to bandiniai pasižymi didžiausiu gniuždomuoju stipriu. O keičiant hidroterminės sintezės temperatūrą ir trukmę, susidaro mažesnis minėtų junginių kiekis ir gaunamos mažesnės bandinio gniuždomojo stiprio vertės. Iširta, jog kietinant AAB bandinius 180 °C temperatūroje, susidaro 1,13 nm tobermoritui būdingi plokštelių pavidalo formos kristalai. Po kietinimo 200 °C temperatūroje kristalų forma pasikeičia: porų paviršius yra padengtas tik pluošto pavidalo formos kristalais, o poras skiriančiose pertvarose plokštelių formos kristalų gerokai sumažėja ir pradeda vyrėti pluoštiniai kristalai bei netvarkingos struktūros kristalų sankaupos. Nustatyta, jog pakėlus hidroterminio apdorojimo temperatūrą nuo 180 iki 200 °C, dėl AAB bandiniuose susidariusio gerokai mažesnio kiekio pusiau kristalinio C-S-H(I), jų terminė susitrauktis sumažėja apie du kartus. Taigi, rekomenduojama AAB gaminius kietinti 200 °C temperatūroje, kai jie naudojami srityse, kur darbinė temperatūra siekia 600–650 °C.

Aktuali problema, su kuria susiduria AAB gamintojai, yra didelis susidarančių atliekų, kurios dažniausiai yra kaupiamos sąvartynuose ir užima nemažus gamyklos plotus, kiekiis. AAB atliekos susidaro dėl dviejų priežasčių: gamybos technologijos (ant kiekvieno kietinimo vagonėlio lieka 3,3 % atliekų nuo viso pagaminto produkcijos kiekio) ir gamybos broko (standartiškai gamyboje jo susidaro apie 1,5 %). Susidarančias atliekas galima būtų gražinti į gamybą ir jas panaudoti kaip smėlio pakaitalą (137). Dėl šios priežasties racionalu ieškoti naujų atliekų panaudojimo būdų (138). Jos galėtų būti panaudotos kitose, aukštos pridėtinės vertės gamybose, pvz., agresyvių atliekų valymo nuo sunkiųjų ir radioaktyviųjų metalų jonų procesuose (139, 140).

3.4 Mišinio baziškumo ir žaliavų su skirtingomis SiO₂ atmainomis įtaka kalcio hidrosilikatų susidarymui hidroterminėse sąlygose

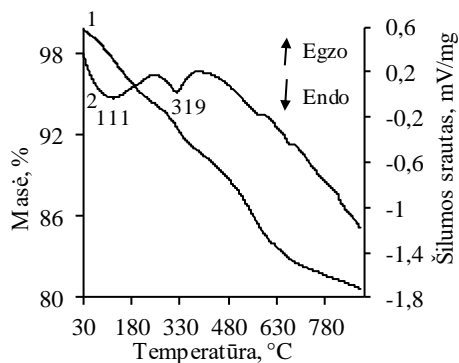
Autoklavinio akytojo betono gamybai gali būti naudojamos skirtingos SiO₂ komponentą turinčios žaliavos. Senkant gamtinių žaliavų resursams, AAB gamybai racionalu panaudoti kitose pramonės šakose susidarančias atliekas. Be to, už šių technogeninių produktų utilizavimą gamintojai dažniausiai sumoka, o tai sumažina AAB savikainą ir kartu padidina konkurencingumą statybinių dirbinių rinkoje. Gaminant skirtingų savybių gaminius yra pasirenkamos įvairios žaliavų apdorojimo technologijos, formavimo mišinių sudėtys, kietinimo režimai, todėl gaminiuose gali susidaryti skirtingo baziškumo kalcio hidrosilikatai. Be to, atliekose SiO₂ komponentas būna įvairių alotropinių atmainų. Todėl šioje tyrimų dalyje buvo iširta mišinio baziškumo (CaO/SiO₂ santykio) įtaka kalcio hidrosilikatų susidarymui, kai izoterminis išlaikymas vykdytas 175–200 °C temperatūroje. Jei AAB gamyboje pavyktų sumažinti CaO turinčių komponentų kiekį, tai turėtų didžiąją ekonominių efektą, nes už CO₂ emisijos leidimus įmonės sumoka pakankamai dideles sumas. Kalcio hidrosilikatų sintezei naudotos dvi SiO₂ komponentą turinčios žaliavos: AB „Lifosa“ AlF₃ gamybos atlieka – silikagelis bei reagentas – amorfinis SiO₂·nH₂O.

Nustatyta, kad hidrotermiškai apdorojant CaO ir amorfinio SiO₂ mišinį, kurio C/S molinis santykis lygus 0,55, po 4 h sintezės 175 ir 200 °C temperatūroje RSDA kreivėje identifikuotas pusiau kristalinis kalcio hidrosilikatas C-S-H(I) ($d - 0,304; 0,278; 0,183$ nm) (žr. 3.38 pav., *a*, 1–2 kr.). Šis junginys susidaro ir mišinyje su silikageliu, tačiau dėl jame esančių priemaišų, kartu su minėtu junginiu identifikuoti ir hidrogranatas (Ca₃Al₂O₆(H₂O)₆) ($d - 0,304; 0,183$ nm) bei kalcio fluoridas (CaF₂) ($d - 0,304; 0,183$ nm) (žr. 3.38 pav., *b*, 1–2 kr.). Reikia paminėti, kad kreivėse matomas CaCO₃ ($d - 0,304; 0,183$ nm) susidaro po sintezės, produktų džiovinimo metu.



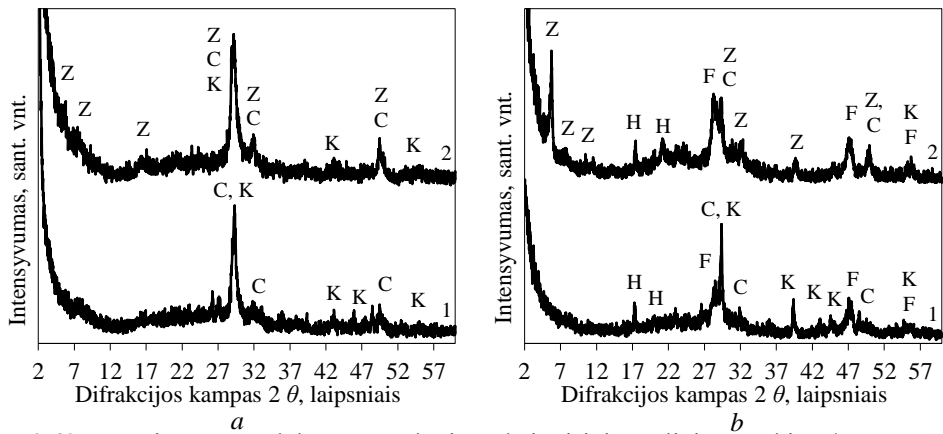
3.38 pav. Sintezės produktų RSDA kreivės, kai mišinio molinis santykis C/S = 0,55, o izoterminio išlaikymo trukmė 4 h, naudojant: *a* – reagentą SiO₂·nH₂O, *b* – silikagelį. Izoterminio apdorojimo temperatūra, °C: 1 – 175; 2 – 200. Čia: C – C-S-H(I), K – kalцитas, H – hidrogranatas, F – kalcio fluoridas

VTA duomenys patvirtino RSDA rezultatus. Endoterminis efektas 111 °C temperatūroje parodo kristalohidratinio vandens pašalinimą iš C-S-H(I) tipo kalcio hidrosilikatų kristalų gardelės. Endoterminis efektas 319 °C temperatūroje yra būdingas hidrogranatų skilimui (žr. 3.39 pav., 2 kr.).



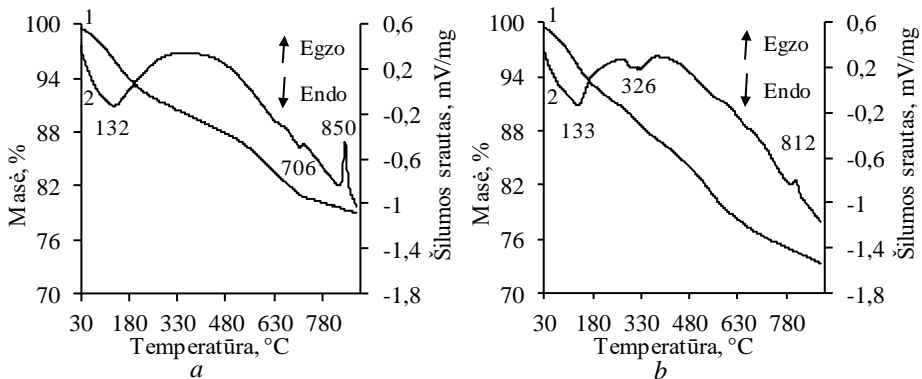
3.39 pav. Sintezės produktų, naudojant silikagelį, VTA (1 – TGA, 2 – DSK) kreivės, kai mišinio molinis santykis C/S = 0,55, o izoterminio išlaikymo 200 °C temperatūroje trukmė 4 h

Pratęsus hidroterminio apdorojimo 175 °C temperatūroje trukmę iki 8 h, tirtų mišinių RSDA kreivėse pakitimų nenustatyta (žr. 3.40 pav., a ir b, 1 kr.). Tačiau po sintezės 200 °C temperatūroje, kartu su aiškios kristalų struktūros neturinčiu C-S-H(I), identifikuotas mažabazis kalcio hidrosilikatas – Z-fazė (*d* – 0,155; 0,419; 0,382; 0,304; 0,183 nm) (žr. 3.40 pav., a ir b, 2 kr.). Nustatyta, kad silikagelio sudėtyje esančios priemaišos skatina Z-fazės kristalizaciją, kadangi šio junginio kristalų tvarkumas, t. y. pagrindinės smailės, kurios atstumas tarp atominių plokštumų lygus 1,557 nm, intensyvumas grynuose mišiniuose lygus 224 smūgių sk./s, o su silikageliu – 424 smūgių sk./s (žr. 3.40 pav., b, 2 kr.).



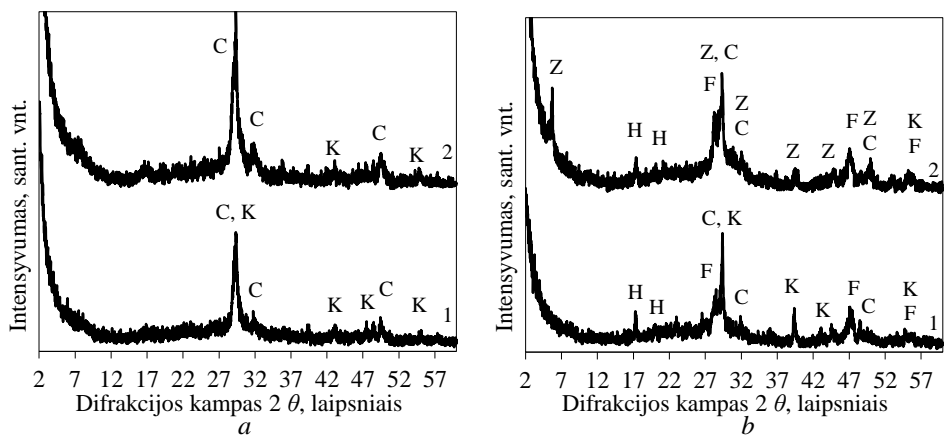
3.40 pav. Sintezės produktų RSDA kreivės, kai mišinio molinis santykis C/S = 0,55, o izoterminio išlaikymo trukmė 8 h naudojant: *a* – reagentą SiO₂·nH₂O, *b* – silikagelį. Izoterminio apdorojimo temperatūra, °C: 1 – 175; 2 – 200. Čia: C – C-S-H(I), K – kalцитas, H – hidrogranatas, F – kalcio fluoridas

DSK kreivėje egzoterminis efektas 812–850 °C temperatūroje rodo C-S-H(I) ir Z-fazės persikristalizavimą į volostonitą (žr. 3.41 pav., *a* ir *b*, 2 kr.). Paminėtina, kad minėto efekto susidarymo šiluma apie 3 kartus yra didesnė grynuose mišiniuose, o pradžios virsmo (T_{pr}) temperatūra gauta 43 °C yra žemesnė mišiniuose su silikageliu (žr. 3.41 pav., *a*, 2 kr.). Be to, masės nuostoliai sintezės produktuose naudojant mišinį su reagentiniu SiO₂·nH₂O (20,6 %) yra beveik 6 % mažesni lyginant mišinį su silikageliu (26,2 %) (žr. 3.41 pav. *a* ir *b*, 1 kr.).



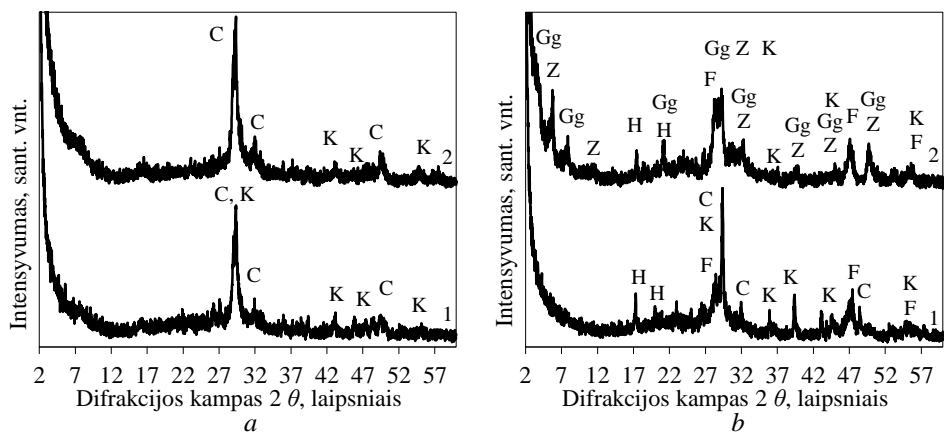
3.41 pav. Sintezės produktų VTA (1 – TGA, 2 – DSK) kreivės, kai mišinio molinis santykis C/S = 0,55, o izoterminio išlaikymo 200 °C temperatūroje trukmė 8 h, naudojant: *a* – reagentą SiO₂·nH₂O, *b* – silikagelį

Padidinus C/S molinį santykį iki 0,66, mišiniuose su reagentiniu SiO₂·nH₂O po 4 h hidroterminio apdorojimo tiek 175 °C, tiek 200 °C temperatūroje susidaro C-S-H(I) (žr. 3.42, *a*, 1 ir 2 kr.), o hidroterminio apdorojimo metu esant tokioms pačioms eksperimento sąlygoms, 200 °C temperatūroje mišinyje su silikageliu susidaro didelio kristalų tvarkumo Z-fazė (žr. 3.42, *b*, 2 kr.).



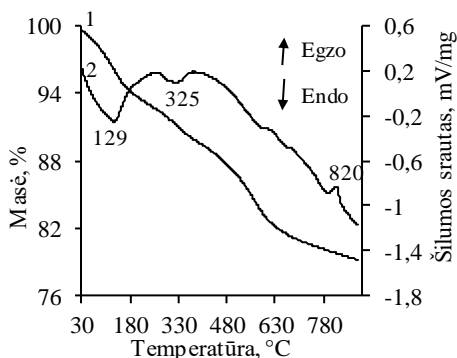
3.42 pav. Sintezės produktų RSDA kreivės, kai mišinio molinis santykis C/S = 0,66, o izoterminio išlaikymo trukmė 4 h, naudojant: *a* – reagentą SiO₂·nH₂O, *b* – silikagelį. Izoterminio apdorojimo temperatūra, °C: 1 – 175; 2 – 200. Čia: C – C-S-H(I), K – kalцитas, H – hidrogranatas, F – kalcio fluoridas, Z – Z-fazė

Pailginus hidroterminio apdorojimo trukmę iki 8 h, mišiniuose su reagentiniu SiO₂·nH₂O pakitimų nepastebėta (žr. 3.43, *a*, 1 ir 2 *kr.*). O ilginant sintezės trukmę, Z-fazė tampa metastabili ir pradeda persikristalizuoti į girolito gelį ($d = 2,312; 1,138; 0,839; 0,421; 0,280; 0,221$ nm) (žr. 3.43, *b*, 2 *kr.*). Paminėtina, kad susidarę CaF₂ ir hidrogranatas išlieka patvarūs visomis tirtomis sąlygomis (žr. 3.43, *b*, 1 ir 2 *kr.*).



3.43 pav. Sintezės produktų RSDA kreivės, kai mišinio molinis santykis C/S = 0,66, o izoterminio išlaikymo trukmė 8 h, naudojant: *a* – reagentą SiO₂·nH₂O, *b* – silikagelį. Izoterminio apdorojimo temperatūra, °C: 1 – 175; 2 – 200. Čia: C – C-S-H(I), K – kalцитas, H – hidrogranatas, F – kalcio fluoridas, Z – Z-fazė, Gg – girolito gelis

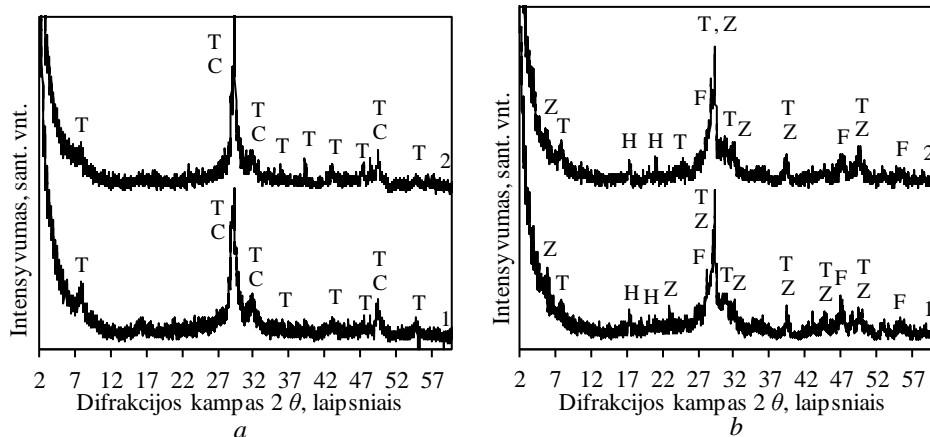
Kaip ir tikėtasi, sintezės produktuose, gautuose po 8 h hidroterminio apdorojimo, terminės savybės kinta mažai, nes VTA duomenyse ryškių pakitimų nepastebėta, kadangi užfiksuoti terminiai virsmai panašiose temperatūrose: endoterminiai – 129 ir 325 °C bei egzoterminis – 820 °C (žr. 3.44 pav., 2 *kr.*).

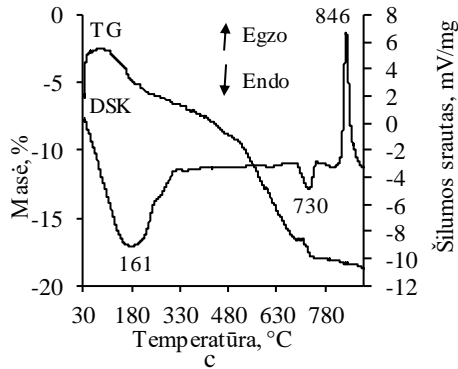


3.44 pav. Sintezės produktų VTA (1 – TGA, 2 – DSK) kreivės, kai mišinio molinis santykis C/S = 0,66, o izoterminio išlaikymo 200 °C temperatūroje trukmė 8 h naudojant silikagelį

Nustatyta, kad dar labiau padidinus mišinių baziškumą (moliniai santykiai C/S = 0,83 bei 1,0; sudėtys: CaO–SiO₂·nH₂O–H₂O ir CaO–SiO₂–silikagelis–H₂O) ir juos hidrotermiškai apdorojus 175–200 °C temperatūroje, per pirmąsias 4 sintezės valandas susidaro C-S-H(I) ir / arba hidrogranatas bei kalcio fluoridas.

Kaip ir tikėtasi, po 8 h izoterminio išlaikymo 200 °C temperatūroje, mišiniuose su reagentiniu SiO₂·nH₂O kartu su C-S-H(I) susidaro 1,13 nm tobermorito užuomazgos ($d = 1,138; 0,547; 0,308; 0,298; 0,184$ nm) (žr. 3.45, a, 1 ir 2 kr., c, DSK kr.), o mišinyje su silikageliu hidroterminio apdorojimo 200 °C temperatūroje metu 1,13 nm tobermoritas susidaro kartu su Z-faze (žr. 3.45, b, 1 ir 2 kr.). Paminėtina, kad susidarę CaF₂ ir hidrogranatas išlieka patvarūs visomis tirtomis sąlygomis (žr. 3.45, b, 1 ir 2 kr.).





3.45 pav. Sintezės produktų RSDA (*a* ir *b*) bei VTA (*c*) kreivės naudojant: *a* ir *c* – reagentą $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, *b* – silikagelį. Izoterminio išlaikymo 200 °C temperatūroje trukmė – 8 h, o mišinio molinis santykis C/S = 1 – 0,83; 2 – 1,00. Čia: C – C-S-H(I), K – kalcitas, H – hidrogranatas, F – kalcio fluoridas, Z – Z-fazė, T – 1,13 nm tobermoritas

Apibendrinant galima teigti, jog mišinio baziškumas ir skirtingos SiO_2 komponentą turinčios žaliavos turi įtakos kalcio hidrosilikatams susidaryti, nes naudojant AlF_3 gamybos atlieką – silikagelį, mažabaziai kalcio hidrosilikatai susidaro per gerokai trumpesnę hidroterminio apdorojimo trukmę tiek 175 °C, tiek 200 °C temperatūroje. 1,13 nm tobermoritas pradeda susidaryti kartu ne su pusiau amorfiniu, neturinčiu aiškios kristalinės struktūros junginiu – C-S-H(I) tipo kalcio hidrosilikatu, o kartu su gerokai didesnio tvarkumo mineralu – Z-faze. Be to, atliekoje esančios Al^{3+} jonų turinčios priemaišos ir kiti komponentai skatina giminingų junginių, pavyzdžiui, hidrogranatų grupės mineralų, formavimąsi. Labai svarbu yra tai, kad chemiškai agresyvūs F jonų turintys komponentai jau hidroterminės sintezės pradžioje yra surišami į stabilų junginį CaF_2 ir taip neutralizuojami.

Kaip matyti iš gautų rezultatų, kalcio hidrosilikatus, pasižyminčius sorbcinėmis savybėmis, galima susintetinti per pakankamai trumpą izoterminio apdorojimo trukmę (iki 8 h), todėl racionalu šiuos junginius panaudoti agresyvių katijonų utilizavimui.

3.5 Junginių, turinčių pereinamųjų metalų jonų, įtaka kalcio hidrosilikatų susidarymui ir jų tikslinėms savybėms

AAB dirbinių gamybos technologijos ypatumai lemia susidarančių junginių baziškumą, kuris kinta nuo 0,5 iki 1,0 bei kitas jų eksploatacines savybes (141, 142). AAB gamyboje galima būtų utilizuoti / panaudoti atliekas turinčias tirpių bei netirpių pereinamųjų metalų jonų, kurių kiekis turi neviršyti 3 %.

Be to, remiantis 3.4 skyriuje aprašytais rezultatais nustatyta, kad nepriklausomai nuo pradinio mišinio C/S molinio santykio, pirmosiomis sintezės valandomis, kurios atitinka AAB kietinimo trukmę, susidaro C-S-H(I) ir Z-fazė. Dėl šių priežasčių šiame poskyryje pasirinkta mišinių sudėtis, atitinkanti mažabazių kalcio hidrosilikatų sudėtį. Norint prognozuoti gaminių savybes reikia ištirti susidarančių KHS susidarymo mechanizmą.

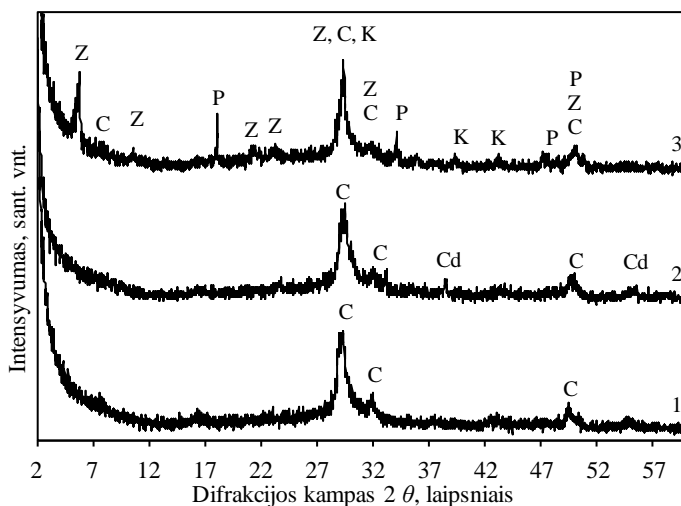
Pramoninės nuotekos dėl juose susikaupiančių sunkiųjų metalų kiekio, viršijančio didžiausią leistiną koncentraciją, labiausiai teršia aplinką (143). Dažniausiai Cd^{2+} ir ypač Zn^{2+} kiekiai viršija leistinas ribines vertes. Be to, minėti elementai yra aptinkami ir lakiuosiuose pelenuose. Šiuo metu yra daugybė adsorbentų, galinčių adsorbuoti sunkiųjų ir radioaktyviųjų metalų jonus iš jų vandeninių tirpalų. Tačiau dauguma jų yra neefektyvūs arba pasižymi maža adsorbicine geba. Todėl yra svarbu ieškoti naujų ir efektyvių sunkiųjų metalų utilizavimo būdų. Vienas iš tokių būdų galėtų būti utilizavimas gaminant AAB.

Ankstesniuose darbuose (53) buvo ištirta netirpiųjų junginių, turinčių Zn^{2+} , Cu^{2+} jonų, įtaka mažabazių kalcio hidrosilikatų kristalizacijai hidroterminio apdorojimo metu. Tačiau literatūroje vis dar trūksta informacijos apie tirpiųjų junginių, turinčių savo sudėtyje sunkiųjų metalų elementų, utilizavimą KHS susidarymo metu. Todėl kitame tyrimų etape pasirinkta ištirti atliekų, turinčių tirpaus $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ir netirpaus CdO junginių, utilizavimą ar panaudojimą chemosorbicijos būdu tiek hidroterminio apdorojimo (artimomis AAB gamybos), tiek statinėmis laboratorinėmis sąlygomis.

3.5.1 Cd^{2+} ir Zn^{2+} jonų turinčių junginių utilizavimas hidroterminės sintezės metu

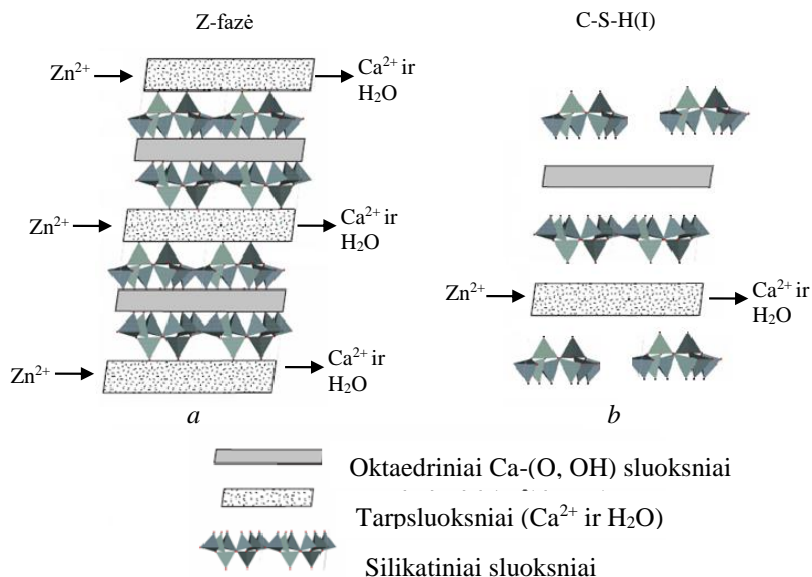
Šiame tyrimų etape nagrinėta tirpiųjų ir netirpiųjų vandens terpėje pereinamųjų metalų turinčių junginių priedų įtaka mažo baziškumo KHS susidarymui, taip pat galimybė minėtuose junginiuose esantiems katijonams įsiterpti į naujadarų kristalų gardelės struktūrą. Pradinių mišinių moliniai santykiai: $\text{Ca}/(\text{Si}+\text{Me}) = 0,55$ ir $\text{Me}/(\text{Si}+\text{Me}) = 0$ arba $0,025$ (čia: Me – Cd arba Zn).

Rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės metodu nustatyta, kad grynoje sistemoje $\text{CaO}-\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ po 4 h izoterminio išlaikymo 200°C temperatūroje susidaro pusiau amorfinis, neturintis aiškios kristalų struktūros kalcio hidrosilikatas C-S-H(I) ($d - 0,306; 0,280; 0,184$ nm) (žr. 3.46 pav., 1 kr.). Ištirta, kad netirpstantis reakcinėje terpėje CdO priedas sintezės pradžioje neturi įtakos reakcijos metu susidarančių produktų mineralinei sudėčiai. RSDA kreivėje identifikuoti difrakciniai maksimumai būdingi C-S-H(I) bei nesureagavusiam CdO ($d - 0,235; 0,166; 0,142$ nm) (žr. 3.46 pav., 2 kr.). Tuo metu, tirpus $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ priedas spartina didelio kristalų tvarkumo Z-fazės su įsiterpusiais Zn^{2+} jonais susidarymą, nes rentgenogramoje identifikuotos didelio intensyvumo smailės būdingos Z-fazei ($d - 0,157; 0,834; 0,415; 0,384; 0,305; 0,280; 0,180$) (žr. 3.46 pav., 3 kr.). Paminėtina, kad identifikuoti ir difrakciniai maksimumai, būdingi $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ($d - 0,491; 0,263; 0,192$ nm) bei CaCO_3 ($d - 0,304; 0,229; 0,192$ nm) (žr. 3.46 pav., 3 kr.).



3.46 pav. Sintezės produktų RSDA kreivės, kai izoterminio išlaikymo 200 °C temperatūroje trukmė 4 h. 1 – gryni mišiniai, 2 – su CdO priedu, 3 – su $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ priedu. Čia: C – C-S-H(I), Cd – CdO, Z – Z-fazė, P – portlanditas, K – kalcitas

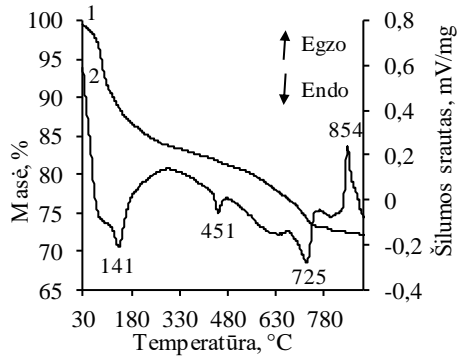
Tikėtina, kad susidarant tiek Z-fazei, tiek C-S-H(I), Zn^{2+} jonai įsiterpia į šio junginio kristalų gardelę ir pakeičia Ca^{2+} jonus. Galima spėti, kad cinko katijonai įsiterpia į minėtų junginių (Ca^{2+} ir H_2O) tarpsluoksni, pakeisdami kalcio katijonus ir H_2O (žr. 3.47 pav.).



3.47 pav. Zn^{2+} jonų terpmosi į Z-fazės (a) ir C-S-H(I) (b) struktūros schemas

Šiuos rezultatus patvirtino diferencinės skenuojamosios kalorimetrijos rezultatai. DSK kreivėje identifikuoti du endoterminiai efektai: 141 °C temperatūroje

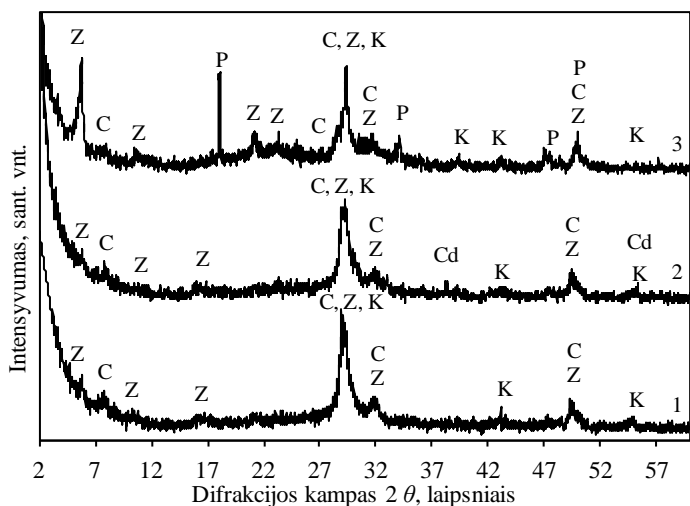
ryškus endoterminis efektas apibūdinantis kristalohidratinio vandens pasišalinimą iš Z-fazės kristalų struktūros ir 451 °C – būdingas portlandito skilimui. Taip pat identifikuotas egzoterminis efektas 854 °C temperatūroje, rodantis šio junginio persikristalizavimą į volostonitą (žr. 3.48 pav.). Be to, egzoterminis efektas 725 °C temperatūroje yra būdingas CaCO₃ skilimui, kuris atsiranda sintezės produktų džiovavimo metu.



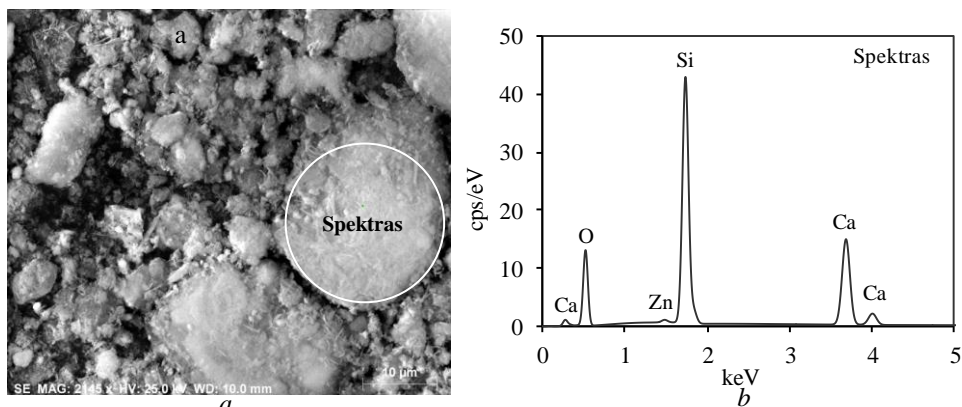
3.48 pav. Sintezės produktų VTA (1 – TGA, 2 – DSK) kreivės, kai naudotas Zn(NO₃)₂·6H₂O priedas, o izoterminio išlaikymo 200 °C temperatūroje trukmė 4 h

Ilginant hidroterminio apdorojimo trukmę iki 8 h, grynuose mišiniuose ir su CdO priedu RSDA kreivėse identifikuotos Z-fazės užuomazgos (žr. 3.49 pav., 1 ir 2 kr.). Naudojant Zn(NO₃)₂·6H₂O priedą kartu su Z-faze išlieka nesureagavusio Ca(OH)₂, kaip ir po 4 sintezės valandų (žr. 3.49 pav., 3 kr.). Šie rezultatai patvirtina, kad susidarant tiek Z-fazei, tiek C-S-H(I), Zn²⁺ jonai įsiterpia į šio junginio kristalų gardelę ir pakeičia Ca²⁺ jonus (žr. 3.49 pav.), todėl sintezės produktuose identifikuojamas portlanditas.

Gautus rezultatus patvirtino SEM/EDS analizės duomenys. Mišinio su Zn(NO₃)₂·6H₂O priedu SEM nuotraukoje matomi Z-fazei būdingi plokštelių pavidalo kristalai (žr. 3.50 pav., a, spektras 1). EDS analizės rezultatai parodė, kad minėtų kristalų cheminėje sudėtyje yra 1,34 % Zn (žr. 3.50 pav., b).



3.49 pav. Sintezės produktų RSDA kreivės, kai izoterminio išlaikymo 200 °C temperatūroje trukmė 8 h: 1 – gryni mišiniai, 2 – su CdO priedu, 3 – su $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ priedu. Čia: C – C-S-H(1), Cd – CdO, Z – Z-fazė, P – portlanditas, K – kalцитas

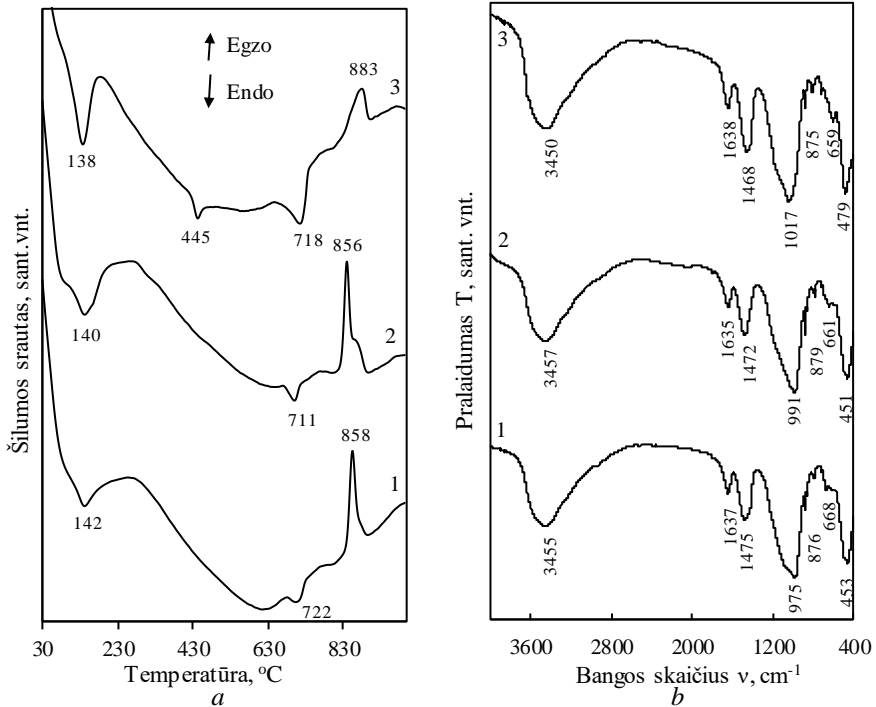


3.50 pav. Sintezės produktų SEM nuotrauka (a) ir EDS analizės kreivė (b), kai naudotas $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ priedas, o izoterminio išlaikymo 200 °C temperatūroje trukmė 8 h. EDS spektro elementinė sudėtis, %: O – 68,37; Si – 19,66; Ca – 10,63; Zn – 1,34

DSK analizės rezultatai patvirtino, kad mišinyje su $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ per 8 izoterminio išlaikymo valandas $\text{Ca}(\text{OH})_2$ iki galo nesureaguoja, nes identifikuotas pastarajam junginiui būdingas endoterminis efektas 445 °C temperatūroje (žr. 3.51 pav., a, 3 kr.). Taip pat gauti duomenys leidžia teigti, kad Zn^{2+} jonai įsiterpia į produktų kristalų struktūrą: volastonito kristalizacijos egzoterminė smailė identifikuota 25 °C aukštesnėje temperatūroje lyginat su gryniais mišiniais (žr. 3.51 pav., a). Be to, pakinta smailės pobūdis.

Iš gautų IR duomenų matyti, kad $\delta(\text{O}-\text{SiO}-)$ virpesių srityje yra Z-fazei būdinga intensyvi absorbcijos juosta, kurios maksimumas 453–479 cm^{-1} srityje (žr. 3.52 pav., b, 1–3 kr.). $\delta(\text{Si}-\text{O}-\text{Si})$ virpesių (simetrinių deformacinių) srityje tai pat nustatytos Z-fazei būdingos mažo intensyvumo juostos 668 ir 875 cm^{-1} . 975–1017

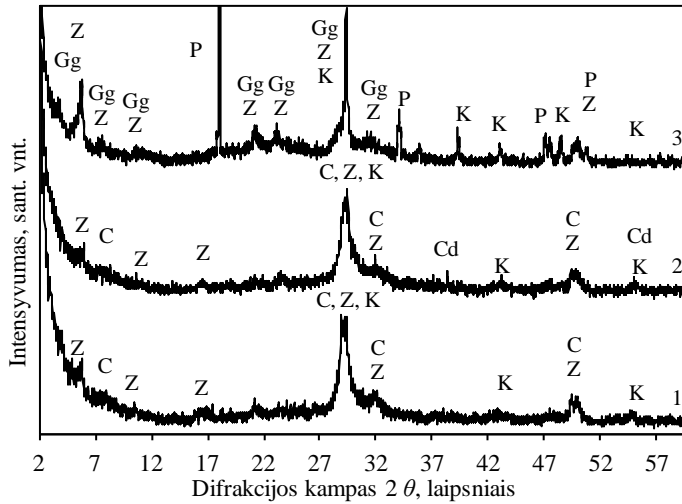
cm⁻¹ srityje Z-fazės IR spektre matoma intensyvi smailė, o ~ 1126 cm⁻¹ – tik „petys“. Valentinių OH grupių simetrinių virpesių srityje (ν(OH⁻), 2900–3700 cm⁻¹) Z-fazės spektre matoma plati juosta 3450 cm⁻¹ srityje. Tai reiškia, kad OH grupių padėtys šio junginio struktūroje yra ne taip gerai išdėstytos, palyginti su kitais kalcio hidrosilikatais.



3.52 pav. Sintezės produktų DSK kreivės (a) ir FT-IR spektrogramos (b), kai izoterminio išlaikymo 200 °C temperatūroje trukmė 8 h. 1 – gryni mišiniai, 2 – su CdO priedu, 3 – su Zn(NO₃)₂·6H₂O priedu

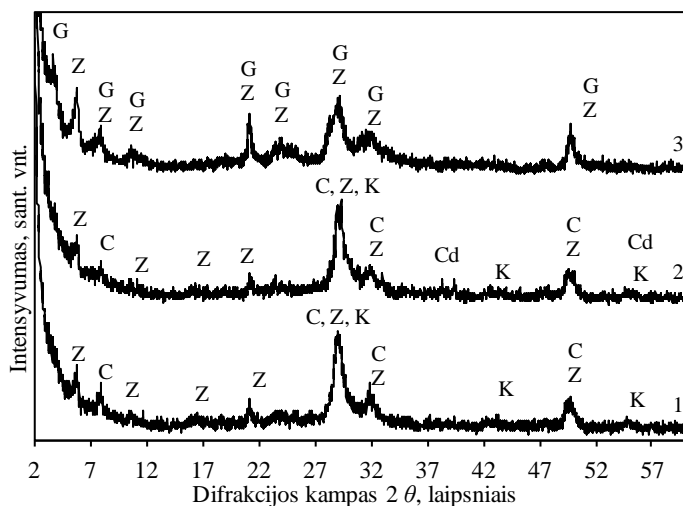
Dažniausiai gamyboje dėl ekonomiškumo, našumo ir kitų veiksnių, sintezės izoterminio išlaikymo trukmė mažesnė nei 10 h. Tačiau pramoninėse gamybose, priklausomai nuo pasirinkto darbo grafiko, pasitaiko atvejų, kai savaitgaliais produkcija yra paliekama autoklavuose (16–72 h). Tiek eksperimentiškai (144–147), tiek termodinamiškai (72) nustatyta, kad sintezės pradžioje susidarę mažabaziai kalcio hidrosilikatai (C-S-H gelis, C-S-H(I), Z-fazė ar girolito gelis) persikristalizuoja į patvarius KHS tiriamuosiuose mišiniuose. Dėl šios priežasties buvo ištirta izoterminio išlaikymo trukmės įtaka minėtų junginių susidarymui ilginant sintezę.

Pailginus izoterminio išlaikymo trukmę iki 12 h, Z-fazė išlieka patvari tiek grynuose, tiek su CdO mišiniuose (žr. 3.53 pav., 1 ir 2 kr.). Tuo metu Zn(NO₃)₂·6H₂O priedas sutrumpina Z-fazės egzistavimo trukmę, nes ji tampa metastabilia ir pradeda persikristalizuoti į girolito gelį ($d = 2,205; 1,106; 0,830; 0,304; 0,279; 0,183$ nm) (žr. 3.53 pav., 3 kr.).



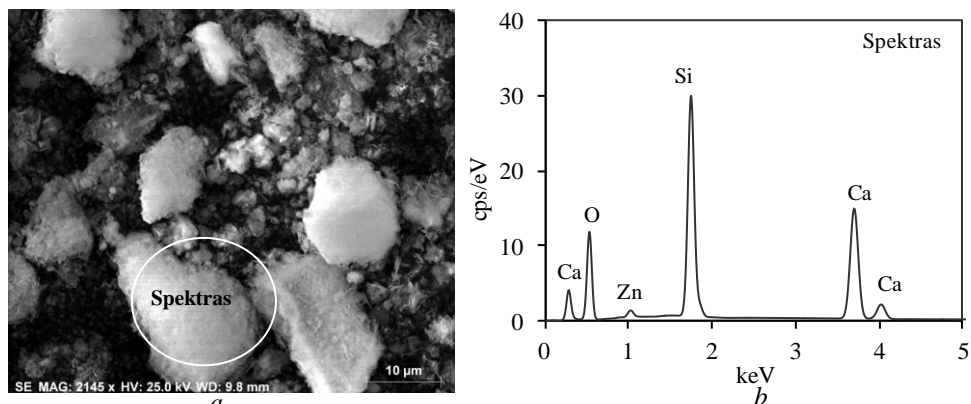
3.53 pav. Sintezės produktų RSDA kreivės, kai izoterminio išlaikymo 200 °C temperatūroje trukmė 12 h. 1 – grynai mišiniai, 2 – su CdO priedu, 3 – su $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ priedu. Čia: C – C-S-H(1), Cd – CdO, Z – Z-fazė, P – portlanditas, K – kalcitas, Gg – girolito gelis

Tęsiant sintezę 16 h, grynuose ir su CdO priedu mišiniuose vyrauja Z-fazė (žr. 3.54 pav., 1 ir 2 kr.). Reikia paminėti, kad mišiniuose su $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ priedu portlanditas iki galo sureaguoja. Sureagavus iki galo pradinėms medžiagoms, pradeda kristalizuotis girolitas.



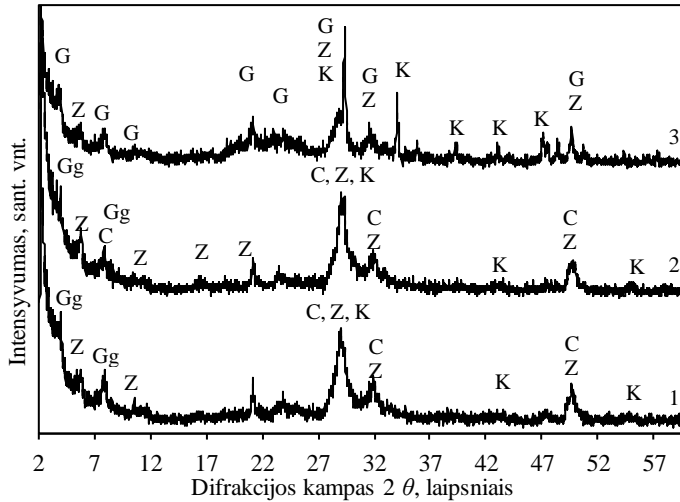
3.54 pav. Sintezės produktų RSDA kreivės, kai izoterminio išlaikymo 200 °C temperatūroje trukmė 16 h. 1 – gryni mišiniai, 2 – su CdO priedu, 3 – su $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ priedu. Čia: C – C-S-H(1), Cd – CdO, Z – Z-fazė, P – portlanditas, K – kalцитas, G – girolitas

EDS analizės duomenys patvirtino Zn^{2+} jonų stabilumą reakcijos produktuose. Nustatyta, kad sintezės metu kintant junginių mineralinei sudėčiai, Zn^{2+} jonai nėra atpalaiduojami iš kristalų gardelės struktūros (žr. 3.55 pav.).

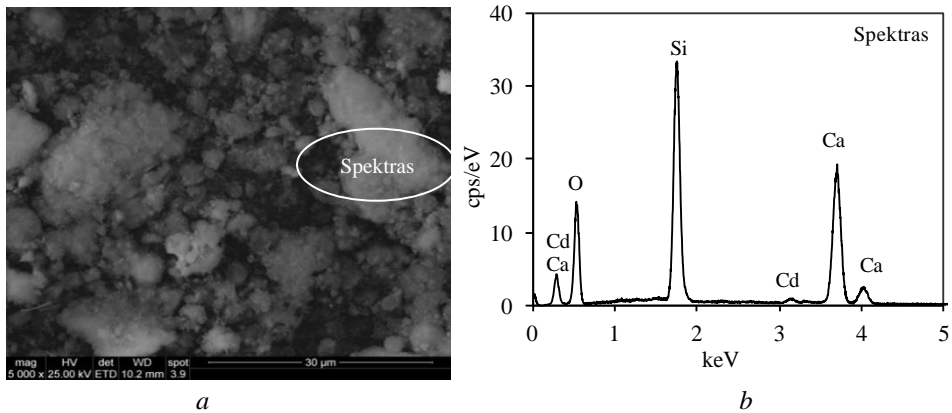


3.55 pav. Sintezės produktų SEM nuotrauka (a) ir EDS analizės kreivė (b), kai naudotas $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ priedas, o izoterminio išlaikymo 200 °C temperatūroje trukmė 16 h. EDS spektro 1 elementinė sudėtis, %: O – 64,44; Si – 22,03; Ca – 11,82; Zn – 1,71

Nustatyta, kad per 24 hidroterminės sintezės valandas grynuose mišiniuose ir su CdO priedu Z-fazė pradeda persikristalizuoti į girolito gelį (žr. 3.56 pav., 1 ir 2 kr.). Be to, hidroterminėmis sąlygomis kadmio oksidas per 24 h sureaguoja ir 1,40 % Cd įsiterpia į sintezės produktų (girolito gelio ir Z-fazės) struktūrą (žr. 3.56 pav., 2 kr.; 3.57 pav.). Mišinyje su $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ priedu Z-fazei būdingų bazinių atspindžių intensyvumas (žr. 3.56 pav., 3 kr.) sumažėja lyginant su kreivėmis, gautomis po 16 h sintezės.

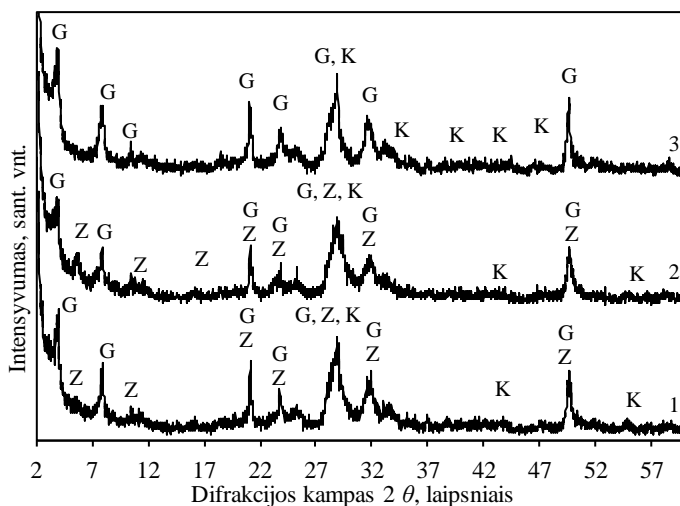


3.56 pav. Sintezės produktų RSDA kreivės, kai izoterminio išlaikymo 200 °C temperatūroje trukmė 24 h. 1 – gryni mišiniai, 2 – su CdO priedu, 3 – su $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ priedu. Čia: C – C-S-H(1), Z – Z-fazė, P – portlanditas, K – kalцитas, Gg – girolito gelis; G – girolitas



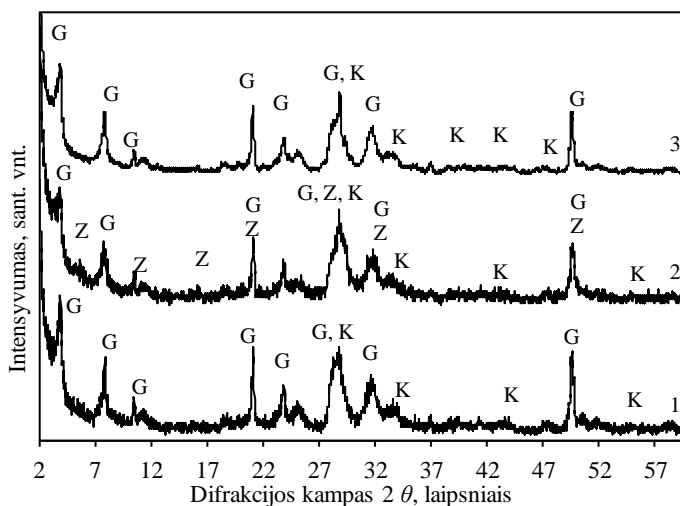
3.57 pav. Sintezės produktų SEM nuotrauka (a) ir EDS analizės kreivė (b), kai naudotas CdO priedas, o izoterminio išlaikymo 200 °C temperatūroje trukmė 24 h. EDS spektro 1 elementinė sudėtis, %: O – 61,78; Si – 23,52; Ca – 13,30; Cd – 1,40

Po 48 h izoterminio išlaikymo grynuose CaO ir $SiO_2 \cdot nH_2O$ mišiniuose bei su CdO priedu vyrauja girolitas (žr. 3.58 pav., 1 ir 2 kr.). $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ priedas sutrumpina Z-fazės egzistavimo trukmę ir spartina šio junginio persikristalizavimą į girolitą, kuris po 48 h sintezės yra vienintelis susidaręs kalcio hidrosilikatas (žr. 3.58 pav., 3 kr.).



3.58 pav. Sintezės produktų RSDA kreivės, kai izoterminio išlaikymo 200 °C temperatūroje trukmė 48 h. 1 – gryni mišiniai, 2 – su CdO priedu, 3 – su $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ priedu. Čia: Z – Z-fazė, P – portlanditas, K – kalcitas, G – girolitas

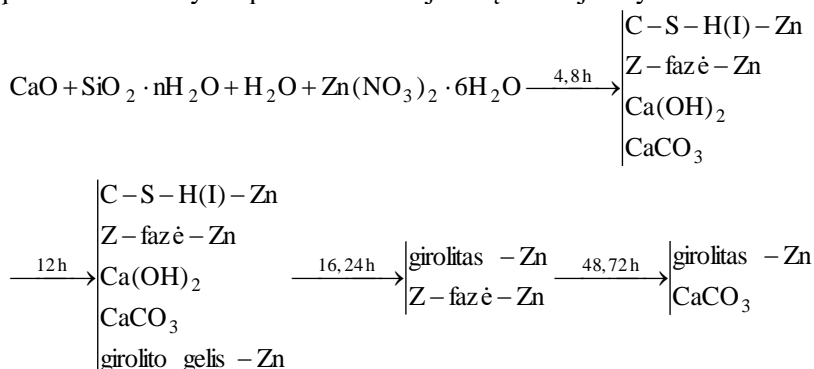
Reikia paminėti, kad mišiniuose su CdO priedu Z-fazė išlieka stabili ilgesnį laiką nei grynoje sistemoje, nes po 72 h sintezės identifikuota šiam junginiui būdinga mažo intensyvumo smailė su atstumu tarp atominių plokštumų $d = 1,563 \text{ nm}$ (žr. 3.59 pav., 1 ir 2 kr.).



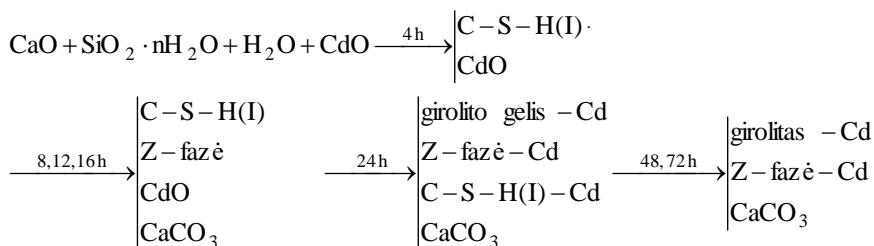
3.59 pav. Sintezės produktų RSDA kreivės, kai izoterminio išlaikymo 200 °C temperatūroje trukmė 72 h. 1 – gryni mišiniai, 2 – su CdO priedu, 3 – su $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ priedu. Čia: Z – Z-fazė, P – portlanditas, K – kalcitas, G – girolitas

Taigi, Z-fazės sintezės trukmė sutrumpėja ~2 kartus, kai į pradinis mišinius įmaišoma tirpaus cinko jonų turinčio priedo. $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ priedas 200 °C

temperatūros sočiųjų vandens garų aplinkoje apdorojant CaO ir amorfinio SiO₂ mišinį pakeičia susidarymo procesus ir naujadarų reakcijos vyksta šia tvarka:



Apdorojant CaO-SiO₂·nH₂O-CdO-H₂O mišinį 200 °C temperatūros sočiųjų vandens garų aplinkoje, junginių susidarymas vyksta šia tvarka:



Apibendrinant gautus rezultatus galima teigti, kad sintezės pradžioje tirpiųjų pereinamųjų metalų jonų (Zn²⁺) reakcinėje terpėje priedai keičia kalcio hidrosilikatų susidarymo CaO-SiO₂·nH₂O-H₂O mišiniuose mechanizmą. Mišiniuose su CdO priedu susidarančių junginių mechanizmas yra toks pat kaip grynujų mišinių, tačiau Z-fazė išlieka stabili ilgesnį trukmę.

3.5.2 Zn²⁺ jonų turinčių junginių utilizavimas statinėmis sąlygomis

3.5.2.1 Tobermorito ir ksonotlito sintezė tankiuose bandiniuose

Žinoma, kad gaminant skirtingos paskirties AAB gaminius susidaro tobermoritas ar jo mišinys su ksonotlitu. Minėti junginiai vyrauja ir atliekose, kurios susidaro gamybos metu dėl dviejų priežasčių: dėl gamybos technologijos (ant kiekvieno kietinimo vagonėlio lieka 3,3 % atliekų nuo viso pagaminto produkcijos kiekio) ir gamybos broko (standartiškai gamyboje jo susidaro apie 1,5 %). Susidariusios atliekos yra kaupiamos sąvartnyuose, o galėtų būti panaudotos kitose, aukštos pridėtinės vertės gamybose, pvz., agresyvių atliekų valymo nuo sunkiųjų ir radioaktyviųjų metalų jonų.

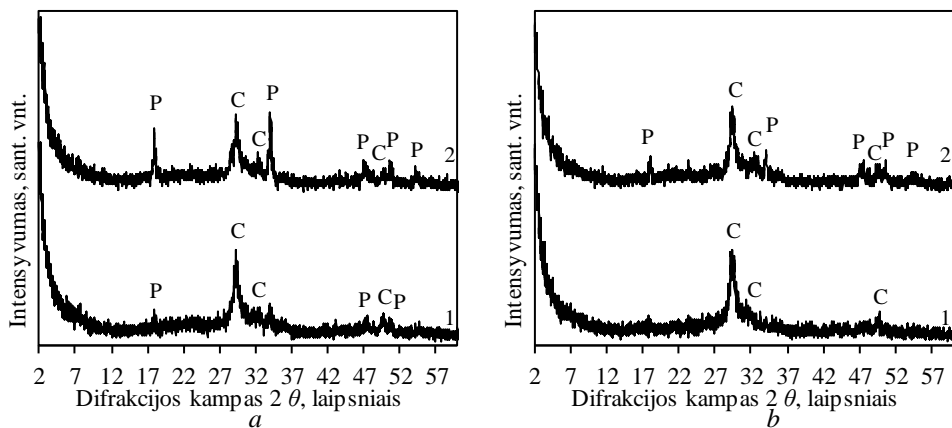
1983 m. buvo nustatyta, kad kalcio hidrosilikatams yra būdingos sorbcinės savybės (148, 149), kurios vėliau buvo nuosekliai iširtos. Tačiau reikia paminėti, KHS daugiausia sintetinti vandeninėse suspensijose ir tirti iš jų gauti milteliai. Juos

naudoti pramoniniuose procesuose galima tik pridėjus rišančiųjų priedų ir sugranuliuavus. Tačiau nustatyta, kad papildomos medžiagos sumažina KHS savitąjį paviršiaus plotą ir porėtumą, o tai turi neigiamos įtakos jų sorbcinėms savybėms.

Šių problemų galima būtų išvengti sintetinant ne tik reikiamos mineralinės sudėties, bet ir tinkamos granulometrijos produktus. Tačiau kalcio hidrosilikatų sintezės ypatumai tankiuose, presuotuose bandiniuose ir tokiomis sąlygomis gautų produktų sorbcinės savybės mokslinėje literatūroje nėra tirtos. Dėl šių priežasčių iš reagentų CaO ir SiO·nH₂O buvo paruošti stecheometriniai 1,13 nm tobermorito (molinis santykis C/S = 0,83) ir ksonotlito (molinis santykis C/S = 1,0) mišiniai, iš kurių 20 MPa slėgiu supresuoti 30 mm skersmens bei 15 mm aukščio bandiniai ir juose ištirta kalcio hidrosilikatų susidarymo seka 200 °C temperatūros sočiųjų vandens garų aplinkoje.

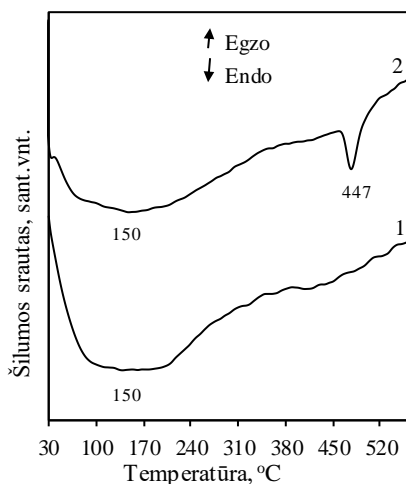
Nustatyta, kad supresuotuose bandiniuose per pirmąsias 4 hidroterminės sintezės valandas mišiniuose, kurių sudėtis išreikšta moliniu santykiu C/S = 0,83, susidaro pusiau amorfinis, neturintis aiškios kristalų struktūros kalcio hidrosilikatas C-S-H(I), kuriam būdingi atstumai tarp atominių plokštumų *d* yra 0,306; 0,280; 0,184 nm ir lieka nesureagavusio portlandito (*d* – 0,494; 0,192; 0,179 nm) (žr. 3.60 pav., *a*, 1 kr.). Bandiniuose, kurių C/S = 1,0 identifiukuoti tie patys junginiai, tačiau nesureagavusio portlandito lieka gerokai daugiau, nes jam būdingų bazinių atspindžių intensyvumas yra didelis (žr. 3.60 pav., *a*, 2 kr.).

Pailginus izoterminio apdoravimo trukmę iki 8 h, žymesnių pokyčių nepastebėta. Bandinyje, kurio C/S = 0,83 baigia sureaguoti portlanditas, o bandinyje, kurio C/S = 1,0 jo kiekis gerokai sumažėja (žr. 3.60 pav., *b*, 1 ir 2 kr.).



3.60 pav. Sintezės produktų RSDA kreivės, kai izoterminio išlaikymo 200 °C temperatūroje trukmė, h: *a* – 4; *b* – 8; o mišinio C/S molinis santykis: 1 – 0,83; 2 – 1,0. Čia: P – portlanditas, C – C-S-H(I)

DSK analizės duomenys patvirtino RSDA rezultatus, t. y. po 8 h sintezės bandiniuose su C/S = 1,0 lieka nesureagavusio portlandito, kuris skyla 477 °C temperatūroje (žr. 3.61 pav., 2 kr.).

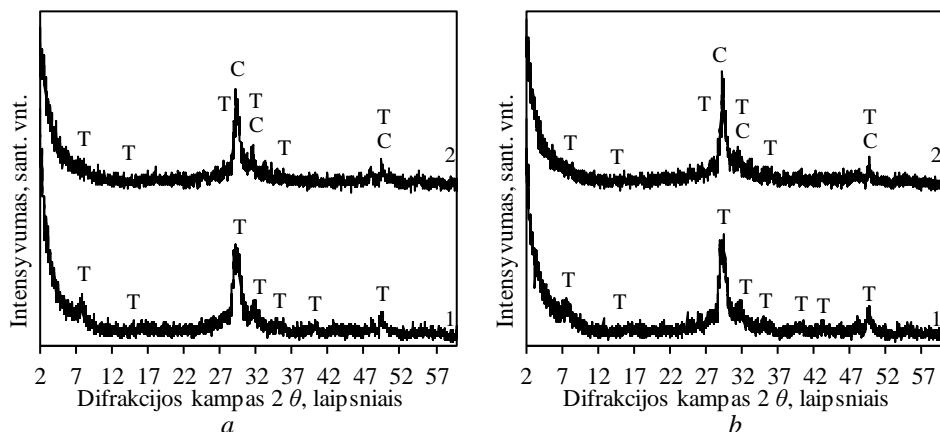


3.61 pav. Sintezės produktų DSK kreivės, kai izoterminio išlaikymo 200 °C temperatūroje trukmė yra 8 h, o C/S santykis: 1 – 0,83; 2 – 1,0

Bandinyje, kurio C/S molinis santykis lygus 0,83, DSK kreivėje galima matyti tik vandens pašalinimą plačiame temperatūrų intervale (žr. 3.61. pav., 1 kr.).

Po 16 h sintezės bandiniuose, kurių C/S = 0,83, prasideda C-S-H(I) persikristalinimas į 1,13 nm tobermoritą, ką parodo difrakcinės smailės, kurių atstumai tarp atominių plokštumų d – 1,13, 0,282 ir 0,184 nm (žr. 3.62 pav., a, 1 kr.). Bandinyje, kurio C/S = 1,0 baigia sureaguoti portlanditas ir prasideda 1,13 nm tobermorito užuomazgų susidarymas (žr. 3.62 pav., a, 2 kr.).

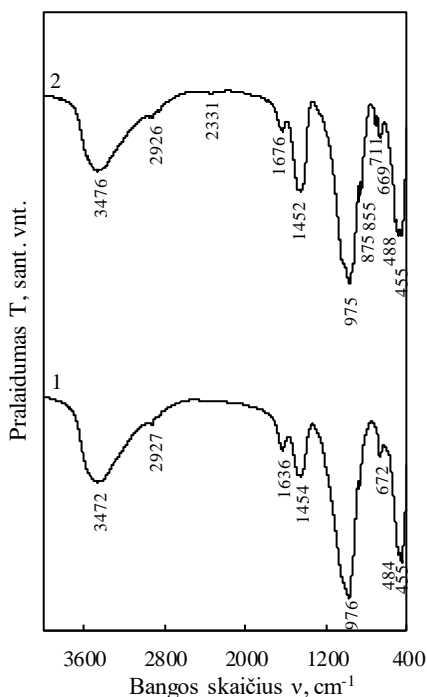
Pratęsus izoterminio išlaikymo trukmę iki 24 valandų, rentgenogramose žymių pokyčių neidentifikuota (žr. 3.62 pav., b, 1 ir 2 kr.).



3.62 pav. Sintezės produktų RSDA kreivės, kai izoterminio išlaikymo 200 °C temperatūroje trukmė, h: a – 16; b – 24; o mišinio C/S molinis santykis: 1 – 0,83; 2 – 1,0. Čia: T – tobermoritas, C – C-S-H(I)

Rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės rezultatus patvirtina FT-IR spindulių spektroskopijos duomenys (žr. 3.63 pav., a ir b). Iš jų matyti, kad $\delta(\text{O-SiO-})$ virpesių srityje yra 1,13 nm tobermoritui būdinga intensyvi absorbcijos juosta,

kurios maksimumas 455 cm^{-1} srityje. Simetrinių deformacinių $\delta(\text{Si-O-Si})$ virpesių srityje taip pat nustatytos $1,13\text{ nm}$ tobermoritui būdingos mažo intensyvumo juostos $642, 670$ ir 725 cm^{-1} . Valentinių OH grupių simetrinių virpesių srityje ($\nu(\text{OH}^-)$), $2900 \dots 3700\text{ cm}^{-1}$) $1,13\text{ nm}$ tobermorito spektre matoma plati juosta 3484 cm^{-1} srityje. Tai reiškia, kad OH grupių padėtys šio junginio struktūroje yra ne taip gerai išdėstytos palyginti su kitais kalcio hidrosilikatais. Tai patvirtina maždaug 1640 cm^{-1} srityje vykstantys deformaciniai H-O-H virpesiai H_2O molekulėje. Taip pat nustatyti ir $\nu(\text{C-O}_3^{2-})$ virpesiai $1400\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ dažnių srityje (žr. 3.63 pav., *a* ir *b*).

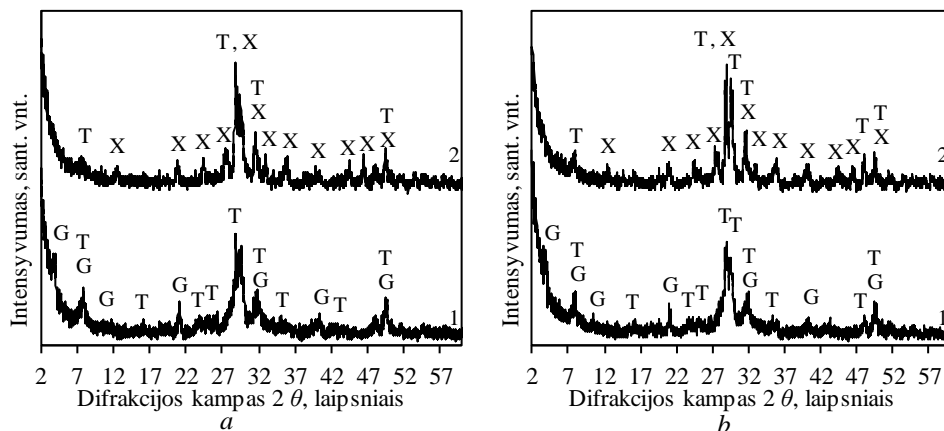


3.63 pav. Sintezės produktų FT-IR spektrų kreivės, kai izoterminio išlaikymo 200 °C temperatūroje trukmės, h: *a* – 16 ($C/S=0,83$); *b* – 24 ($C/S=1,0$)

Kristaliniai kalcio hidrosilikatai susidaro per 48 izoterminio išlaikymo valandas. Bandinyje, kurio $C/S = 0,83$, vyraujantis junginys yra $1,13\text{ nm}$ tobermoritas, taip pat yra ir šiek tiek giroilito, kuriam būdingi atstumai tarp atominių plokštumų $d - 2,2; 1,11; 0,316; 0,310; 0,184\text{ nm}$ (žr. 3.64 pav., *a*, *1 kr.*). Bandinyje, kurio $C/S = 1,0$, kartu su $1,13\text{ nm}$ tobermoritu jau susidaro ir termodinamiškai stabiliausias vienbaxis kalcio hidrosilikatas – ksonotlitas ($d - 0,698; 0,424; 0,308; 0,282\text{ nm}$) (žr. 3.64 pav., *a*, *2 kr.*).

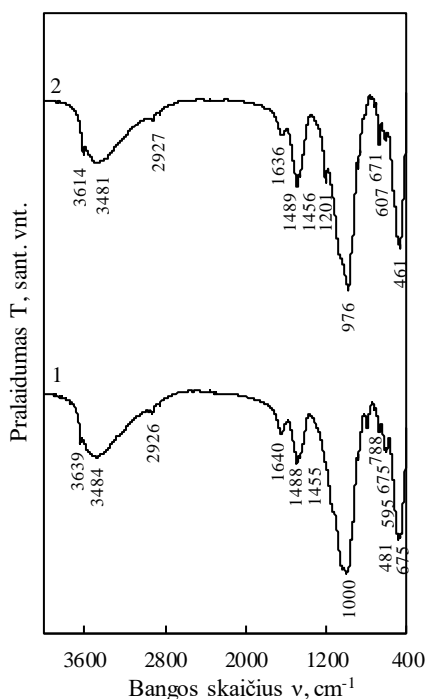
Sintezės trukmę pailginus iki 72 h, kaip ir tikėtasi, nauji junginiai jau nesidaro, o vyrauja tie, kurių stecheometrija atitinka pradinių mišinių molinius santykius – prie $C/S = 0,83$ – $1,13\text{ nm}$ tobermoritas, o prie $C/S = 1,0$ – ksonotlitas. Taip pat reikia paminėti, kad šių junginių difrakcinių smailių intensyvumas yra didesnis nei bandiniuose po 48 h sintezės (žr. 3.64 pav., *b*, *1* ir *2 kr.*).

Nustatyta, kad ilgiant hidroterminio apdorojimo trukmę, skirtingai nei vandeninėse suspensijose, 1,13 nm tobermoritas pereina ne į termodinamiškai stabiliausią vienbazį kalcio hidrosilikatą – ksonotlitą, o į filosilikatų grupės junginį – girolitą: pastarasis kartu su 1,13 nm tobermoritu identifikuotas po 48–72 h izoterminio išlaikymo 200 °C temperatūroje.



3.64 pav. Sintezės produktų RSDA kreivės, kai izoterminio išlaikymo 200 °C temperatūroje trukmė, h: *a* – 48; *b* – 72; o mišinio C/S molinis santykis: 1 – 0,83; 2 – 1,0. Čia: T – tobermoritas, X – ksonotlitas, G – girolitas

FT-IR analizės rezultatai patvirtino rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės duomenis, kai izoterminio išlaikymo trukmė yra 48 h. Analizuojant 1,13 nm tobermorito IR spektrą (žr. 3.65 pav., *a*, 1 kr.), nustatyta, kad asimetrinių silikatinių tetraedrų virpesių srityje yra šiam junginiui būdingas absorbcijos juostos „petys“ prie 1100 cm⁻¹. 400–500 cm⁻¹ srities dažniai būdingi [SiO₄]⁴⁻ tetraedro vidinėms deformacijoms. Pagrindiniai šios srities virpesiai yra ~461 ir ~475 cm⁻¹. Deformacinių virpesių srityje (Si-O-Si) spektras rodo girolitui būdingą intensyvu dubletą ~595 ir ~607 cm⁻¹. Girolitas turi du maksimumus esant 675 ir 788 cm⁻¹ dažniams. Virpesiai žemųjų dažnių srityje, OH valentiniai virpesiai 2800–3300 cm⁻¹ srityje atsiranda dėl molekulinio vandens, kurio protonai dalyvauja stipresnėse vandenilinėse jungtyse. Juostų plotis OH srityje rodo, kad kristalohidratinis vanduo yra labai silpnai sujungtas. Taigi, OH grupės simetrinių virpesių srityje pastebėta siaura juosta, esanti 3639 cm⁻¹ ir plati juosta 3484 cm⁻¹ dažnių srityje. Ši maža smailė ~3639 cm⁻¹ įrodo, kad struktūroje egzistuoja gerai išskirtos OH pozicijos, sujungtos tik su Ca atomais ir neveikiamos vandenilio tiltelių jungčių. Plati juosta prie 3484 cm⁻¹ reiškia, kad tarpsluoksniuose molekulinis vanduo sudaro vandenilio tiltelių jungtis. Juosta 1640 cm⁻¹ srityje priklauso δ(H₂O) virpesiams ir patvirtina šią prielaidą.



3.65 pav. Sintezės produktų FT-IR spektrų kreivės, kai izoterminio išlaikymo 200 °C temperatūroje trukmė yra 48 h, o C/S santykis: 1 kreivė – 0,83; 2 kreivė – 1,0

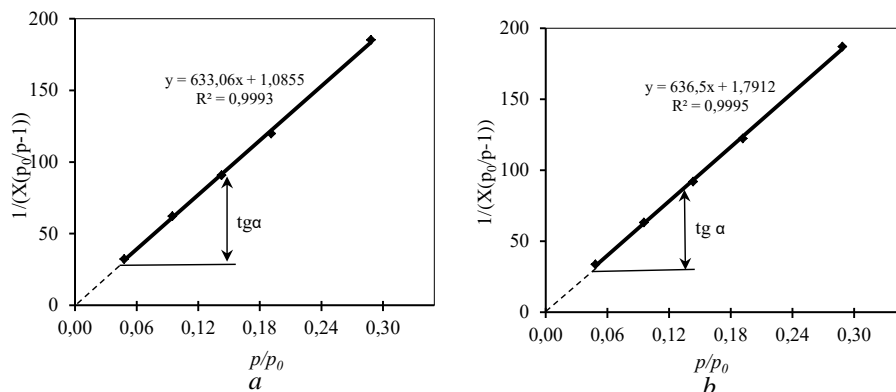
Ksonotlito IR spektrograma (žr. 3.65 pav., a, 2 kr.) turi juostą, kurios maksimumas yra ~3614 cm⁻¹ srityje. Ši siaura juosta gaunama dėl aiškios OH pozicijos kristalų gardelės struktūroje ir vandenilinių jungčių trūkumo. Jei yra viena ryški juosta, tai leidžia vienareikšmiškai teigti, jog šis junginys susidarė sintezės metu. Šie duomenys atitinka atomų išsidėstymą ksonotlito kristalų gardelėje: visos OH grupės turi po tris gretimus Ca atomus, dėl kurių poliarizuojamojo poveikio OH virpesių dažniai (3614 cm⁻¹) palyginti su Ca(OH)₂, truputį sumažėja. Taip pat nustatyti ν(C – O₃²⁻) virpesiai 1400–1500 cm⁻¹ dažnių srityje.

Taigi, tankiuose bandiniuose galima susintetinti tobermoritą ir ksonotlitą, tačiau apie panaudojimo chemisorbcijos procesuose galimybę bus galima spręsti tik ištyrus jų savitąjį paviršių bei tekstūrą.

3.5.2.2 Tobermorito ir ksonotlito savitasis paviršius ir porų struktūra

Savitojo paviršiaus plotas ir porų struktūra ištirti produktų, kuriuose vyraujantis junginys yra tobermoritas (C/S = 0,83) ir ksonotlitas (C/S = 1,0), susintetintų per 48 valandas 200 °C temperatūroje. Tobermorito ir ksonotlito savitojo paviršiaus matavimų rezultatai (žr. 3.11 lentelė, 1 priedas, P1.1 lentelė ir 2 priedas, P2.2 lentelė) rodo, kad esant santykiniams slėgiams $0,05 \leq p/p_0 \leq 0,30$, BET koordinatėse $(1/(X((p_0/p)-1)))-(p/p_0)$ gaunamos tiesės, kurių reikšmingumo koeficientas R² tobermoritui yra lygus 0,9993 (žr. 3.66 pav., a), o ksonotlitui – 0,9995 (žr. 3.66 pav., b). Tai leidžia teigti, kad tobermorito ir ksonotlito porų paviršiuje susidaro stabilus

adsorbuoto N₂ monomolekulinis sluoksnis, todėl S_{BET} (savitojo paviršiaus ploto) skaičiavimai yra patikimi.



3.66 pav. Tobermorito (a) ir ksonotlito (b) N₂ adsorbcijos 77 K temperatūroje izoterma BET koordinatėse, kai $0,05 \leq p/p_0 \leq 0,30$

Empirinė konstanta C_{BET} savo absoliučiąja reikšme tobermorito bandymui lygi 584,20, o ksonotlitui – 356,35. Patikimiausi S_{BET} matavimų duomenys gaunami, kai C_{BET} vertė yra tarp 50 ir 250. Mažesnė konstantos vertė reiškia, kad adsorbantas kondensuojasi porose ir apskaičiuotos S_{BET} būtų didesnis už realų. Priešingu atveju, kai konstanta didesnė už 250, reiškia, kad tarp adsorbento paviršiaus ir adsorbato vyksta cheminė reakcija, nesusidaranti adsorbuoto N₂ monosluoksniui. Taigi, gautosios C_{BET} vertės patvirtina, kad tiek tobermorito, tiek ksonotlito struktūroje yra gelio intarpų.

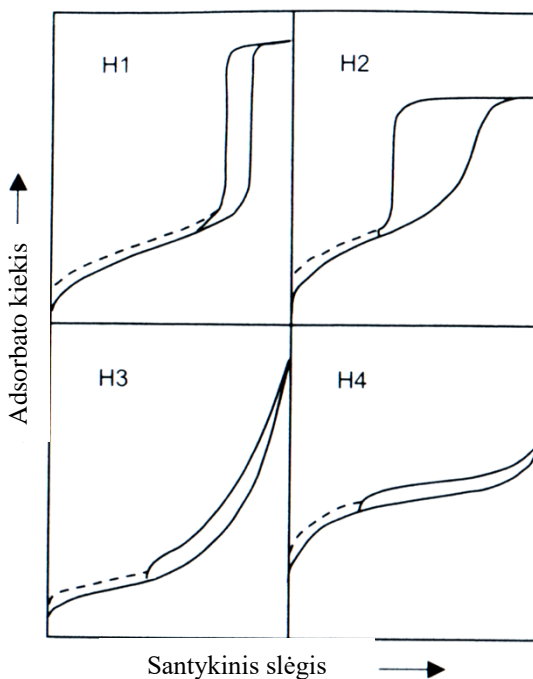
3.11 lentelė. Produktų, kuriuose vyraujantis junginys yra tobermoritas (C/S = 0,83) ir ksonotlitas (C/S = 1,0), savitojo paviršiaus ploto (S_{BET}) skaičiavimų rodikliai

Bandinio pavadinimas	Bandinio masė m, g	BET tiesės lygties konstantos		Įkrovos monosluoksniio talpa X _m =1/(S+1), g	Savitasis paviršius S _{BET} , m ² /g	Konstanta C _{BET} =1/(I·X _m)	Reikšmingumo koeficientas R ²
		Tiesės polinkio kampas S=tg α	Ordinačių ašyje atkertamos atkarpos ilgis I				
1	2	3	4	5	6	7	8
C/S = 0,83	0,0722	633,06	1,0855	0,0016	76,71	584,20	0,9993
C/S = 1,0	0,0853	636,5	1,7912	0,0016	64,5	356,35	0,9995

Produktų, kuriuose vyraujantis junginys yra tobermoritas (C/S = 0,83) ir ksonotlitas (C/S = 1,0), porų formos, tūrio ir pasiskirstymo pagal jų spindulius įvertinimui buvo atlikti N₂ adsorbcijos ir desorbcijos matavimai. Iš pradžių bandiniai 77 K temperatūroje buvo prisotinti grynojo N₂ vykstant jo kapiliarinei kondensacijai porose. Vėliau, palaipsniui mažinant santykį p/p₀, buvo pasiekta keletas pusiausvyrų būsenų, kuomet dalis bandinio porų lieka pripildytos skysto N₂, o kita

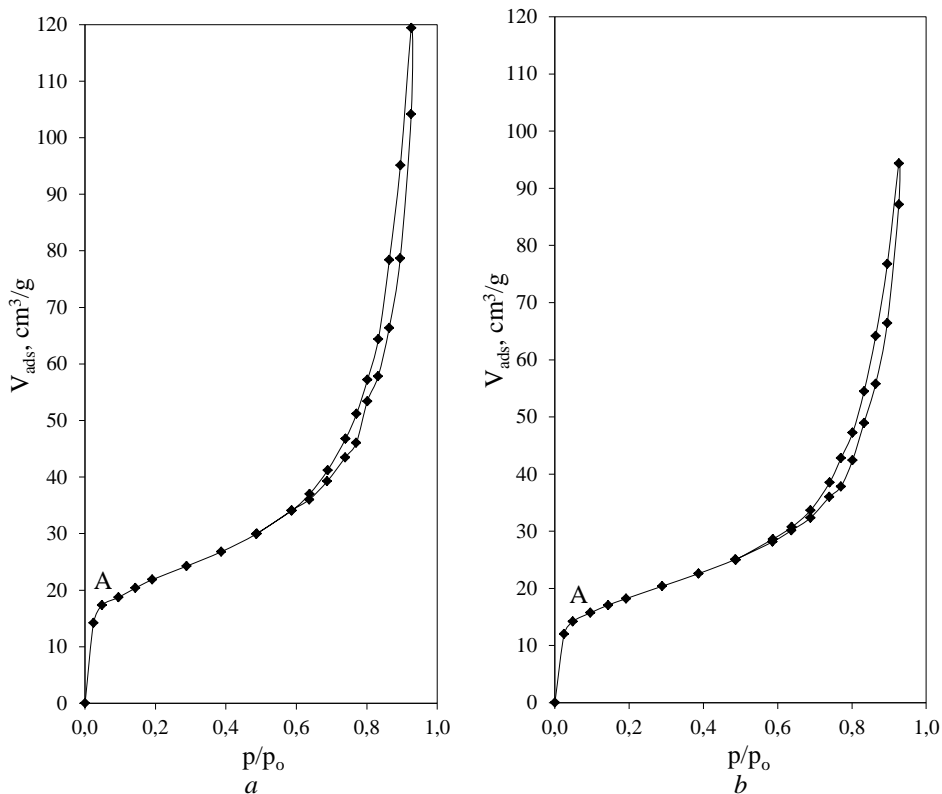
dalis porų lieka atviros. Nustačius porose likusį N_2 tūrį, buvo gauta N_2 desorbcijos izotermė 77 K temperatūroje. N_2 adsorbcijos izotermė buvo gauta palaiptai didinant santykį p/p_0 (žr. 3.68 pav., a ir b).

Pagal IUPAC klasifikaciją, išskiriami keturi histerezės kilpų tipai (žr. 3.67 pav.): H1 tipo histerezė būdinga porėtoms medžiagoms, kuriose vyraujančios poros yra cilindrinės formos, joms būdingos siauros izotermos, be to adsorbcijos ir desorbcijos atšakos sutampa esant $p/p_0 \approx 0,70$. H2 tipo histerezė būdinga medžiagoms, kuriose vyrauja netvarkingos (skirtingo dydžio ir formos) poros, jos dažnai vadinamos „butelio kaklelio formos“ poromis. H3 tipui būdingos poros susidaro tarp lygiagrečių kristalinių plokštumų esant adsorbcijos ir desorbcijos atšakų susikirtimui mažų santykinų slėgių $p/p_0 \approx 0,30$ srityje. H4 tipo histerezė charakteringa mikroporėms medžiagoms, kuriose vyrauja mažos ir siaurų plyšių formos poros.



3.67 pav. IUPAC histerezės kilpų klasifikacija

Remiantis IUPAC klasifikacija gautos produktų, kuriuose vyraujantis junginys yra tobermoritas ($C/S = 0,83$) ir ksonotlitas ($C/S = 1,0$), bandinių izotermos (žr. 3.68 pav.) gali būti priskirtos H1 tipo histerezėi, kuriose vyraujančios poros yra cilindrinės formos, joms būdinga siaura izoterma, be to, adsorbcijos ir desorbcijos atšakos sutampa esant $p/p_0 > 0,50$.



3.68 pav. 200 °C temperatūroje per 48 h susintintų tobermorito (a) ir ksonotlito (b) N₂ adsorbcijos ir desorbcijos izotermės esant 77 K temperatūrai

Įprasta, kad prieš paskaičiuojant suminį porų tūrį, dydį ir jų pasiskirstymą pagal spindulius, būtina nustatyti vyraujančių porų modelį. Hidroterminės sintezės metu produktuose susidaro įvairaus skersmens ir skirtingos formos dalelės, todėl tiriamoje polidispersėje sistemoje buvo nustatyta tik dominuojančių porų forma. Tinkamiausias porų modelis yra tas, kurio eksperimentiškai išmatuoto savitojo paviršiaus S_{BET} reikšmė yra artimiausia apskaičiuotai ΣA vertei.

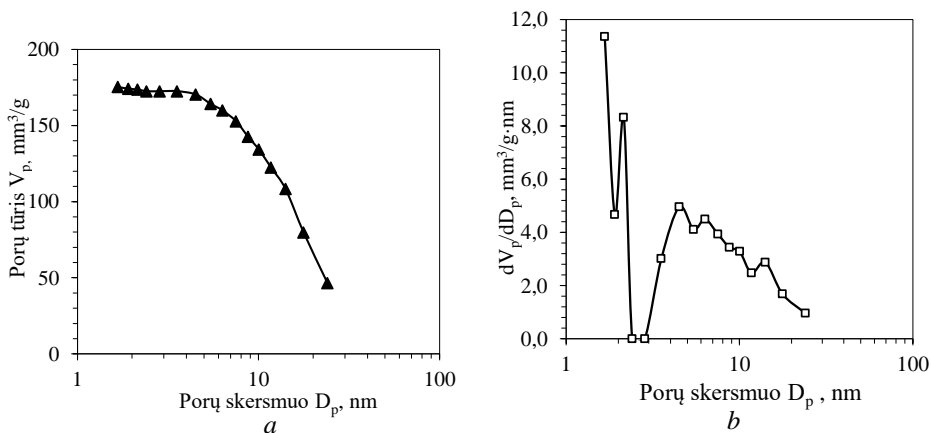
Norint patikrinti, kuris porų modelis geriau aprašo produktų, kuriuose vyraujantis junginys yra tobermoritas ($C/S = 0,83$) ir ksonotlitas ($C/S = 1,0$), tekstūrą, skaičiavimai buvo atlikti naudojant du modelius: cilindrinų porų ir porų tarp lygiagrečių plokštumų. Taikant šiuos modelius apskaičiuojami suminis porų tūris ir porų pasiskirstymas pagal spindulius naudojant koreliuotą Kelvino lygtį ir C. Orr'o bei J.M. Dalla Valle'o skaičiavimų metodiką.

Pradiniai skaičiavimai yra analogiški ir tinka abiem modeliams, t. y. naudojant išmatuotą adsorbuoto azoto tūrio kiekį esant skirtingiems santykiniams slėgiams iš Kelvino ir Halsey'o lygčių apskaičiuojamas porų Kelvino spindulys ir adsorbuoto N₂ sluoksnio storis. Gautosios vertės naudojamos tolimesniuose skaičiavimuose naudojant skirtingus porų modelius (žr. 3 priedas).

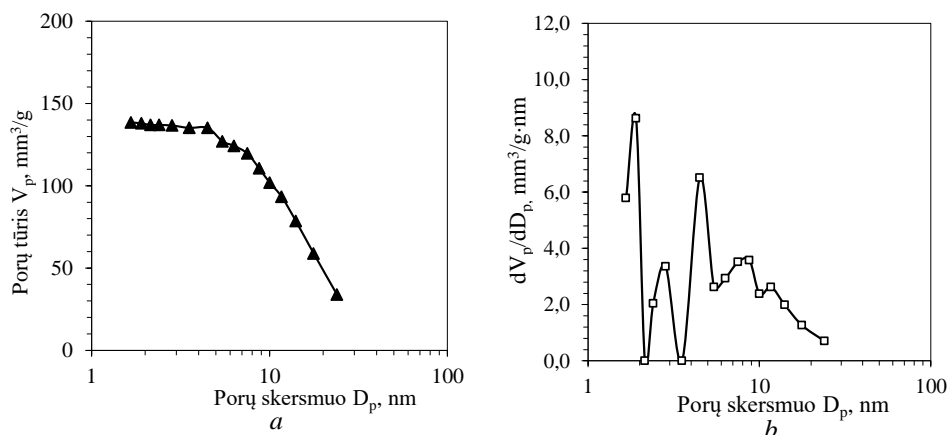
Suminis savitasis paviršius ΣA apskaičiuojamas sumuojant teorinį porų sienelių paviršiaus plotą A, kai santykinis slėgis mažėja. Skaičiavimai baigiami taikant bet

kurį iš minėtų modelių, kai suminio savitojo paviršiaus ir azoto sluoksnio storio skirtumo sandauga ($\Delta t \cdot \Sigma A$) tampa didesnė nei išgarinto skysto adsorbato tūrio pokyčio (ΔV_L) reikšmė, kas rodo, kad desorbuojamos dujos ne skysčio sienelių garų kilmės, bet paprasčiausiai desorbuotos dujos (žr. 3 priedas).

Tyrimų rezultatai parodė, kad produktams, kuriuose vyraujantis junginys yra tobermoritas ($C/S = 0,83$) ir ksonotlitas ($C/S = 1,0$), yra būdingas histerezės reiškinys: adsorbcijos ir desorbcijos izotermės nesutampa, desorbcijos izotermė yra kairiau nei adsorbcijos izotermė. Tai būdinga mezoporiams kietiems kūnams, kai porų skersmenys svyruoja tarp 1,5 ir 50,0 nm. Gautos histerezės izotermės yra siauros, abi izotermės sutampa mažų N_2 parcialinių slėgių srityje (kai $p/p_0 < 0,65$). Remiantis De-Buro porų formos klasifikacija, tokia histerezės izotermė yra būdinga cilindrinės formos poroms. Kita vertus, histerezės izotermės pobūdis leidžia nuspėti porų formą tik apytiksliai. Šią prielaidą įprasta patikrinti lyginant išmatuotąjį S_{BET} su savitojo paviršiaus plotu, apskaičiuotu pagal histerezės izotermę. Duomenys rodo, kad tobermorito savitasis paviršiaus plotas S_{BET} ir apskaičiuotasis S_A skiriasi nedaug (tobermorito: $S_{BET} = 76,71 \text{ m}^2/\text{g}$ ir $\Sigma A = 103,02 \text{ m}^2/\text{g}$; ksonotlito: $S_{BET} = 64,50 \text{ m}^2/\text{g}$ ir $\Sigma A = 86,26 \text{ m}^2/\text{g}$). Tobermorito suminis porų tūris $\Sigma V_p = 0,1847 \text{ cm}^3/\text{g}$ (žr. 3.71 pav., a), o ksonotlito – $\Sigma V_p = 0,1459 \text{ cm}^3/\text{g}$ (žr. 3.69 pav., a).



3.69 pav. 200 °C temperatūroje per 48 h susintetinto tobermorito suminis porų tūris (a) ir porų diferencialinis pasiskirstymas pagal spindulius (b)



3.70 pav. 200 °C temperatūroje per 48 h susintetinto ksonotlito suminis porų tūris (a) ir porų diferencialinis pasiskirstymas pagal spindulius (b)

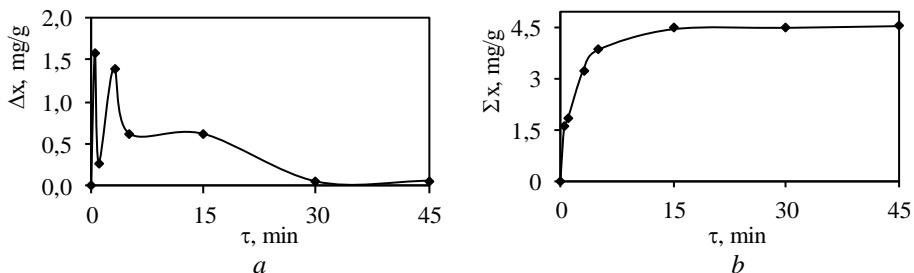
Porų pasiskirstymo pagal spindulius kreivėse negalima išskirti vyraujančio porų spindulio, o tai rodo, kad tobermoritui ir ksonotlitui būdingas įvairiaporis paviršius. Tobermorite vyraujantys porų spinduliai yra: 1,67–2,40 ir 2,84–24,02 nm (žr. 3.69 pav., b). Ksonotlite vyraujantys porų spinduliai yra: 1,67–2,15; 2,15–3,54 ir 3,54–23,96 nm (žr. 3.70 pav., b).

Apibendrinus gautus rezultatus ir juos palyginus su literatūroje paskelbtais duomenimis (148, 149) galima teigti, kad presuotuose bandiniuose susintetintų produktų, kuriuose vyraujantis junginys yra tobermoritas ($C/S = 0,83$) ir ksonotlitas ($C/S = 1,0$), savitasis paviršiaus plotas yra mažesnis nei tų pačių junginių, gautų maišomose vandeninėse suspensijose. Iš kitos pusės, jis yra didesnis nei sluoksniuotų dvigubųjų hidroksidų.

Susintetinti presuotuose bandiniuose abu junginiai tenkina chemosorbentams keliamus reikalavimus (pasirūpinti dideliu savituoju paviršiaus plotu, porų tūriu ir kitais parametrais) ir gali būti panaudoti kaip adsorbentai. Norint įvertinti jų tinkamumą šie junginiai buvo panaudoti Zn^{2+} jonų adsorbicijai statinėmis laboratorinėmis sąlygomis, kai cinko jonų koncentracija 0,25 g/l, o junginiai susintetinti po 16 ir 48 h.

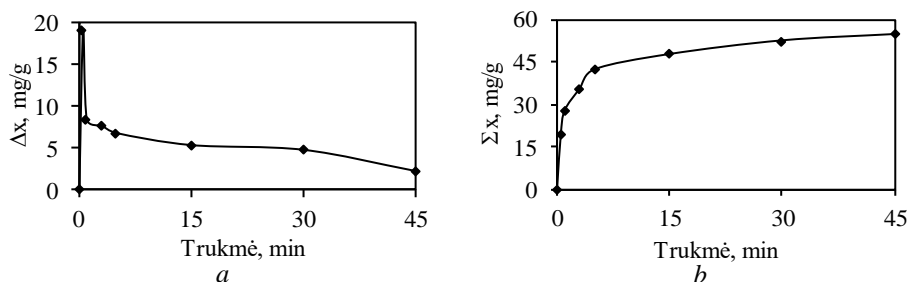
3.5.2.3 Zn^{2+} jonų adsorbicija tobermoritu ir ksonotlitu

Nustatyta, kad 1,13 nm tobermoritas (2–5 nm frakcija), kuris gautas po 16 h izoterminio išlaikymo 200 °C temperatūroje, pasižymi adsorbicinėmis savybėmis Zn^{2+} jonams. Kai pradinė šių jonų koncentracija $Zn(NO_3)_2$ tirpale yra lygi 0,25 g/dm³, po 0,5 min adsorbicijos proceso įsiterpęs cinko jonų kiekis į adsorbento struktūrą yra ~1,6 mg Zn^{2+} /g (žr. 3.71 pav., a). Pailginus proceso trukmę iki 1 min, įsiterpusių Zn^{2+} jonų kiekis padidėja iki 1,9 mg Zn^{2+} /g, o po 3 min adsorbicijos proceso – iki 3,3 mg Zn^{2+} /g. Ilginant sąveikos trukmę, Zn^{2+} jonų koncentracija tirpale tolygiai mažėja, proceso pusiausvyrą pasiekama jau po 15 min, kai įsiterpęs į 1,13 nm tobermoritą Zn^{2+} jonų kiekis yra lygus 4,6 mg Zn^{2+} /g, t. y. 18,4 % pradinės cinko jonų koncentracijos (žr. 3.71 pav., b).



3.71 pav. Zn^{2+} jonų adsorbcijos 1,13 nm tobermoritu (16 h, 200 °C) diferencialinė (a) ir integralinė (b) kinetinės kreivės, kai pradinė Zn^{2+} jonų koncentracija yra 0,25 g/dm³

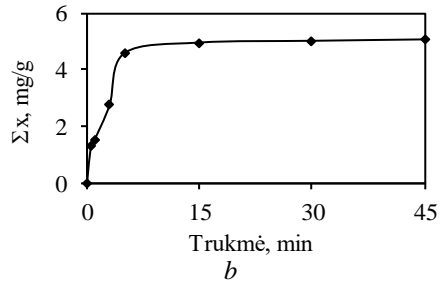
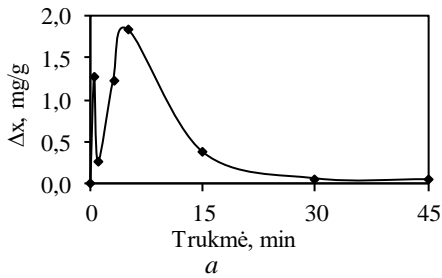
Nustatyta, kad vykstant adsorbcijos procesams tirpale kaupiasi kalcio jonai. Iš gautų rezultatų matyti, kad didžioji dalis Ca^{2+} jonų į tirpalą pereina sorbcijos pradžioje per 3 minutes (35,36 mg Ca^{2+} /g) (žr. 3.72 pav., a). Tęsiant procesą kalcio jonų koncentracija tirpale didėja, o proceso pusiausvyra pasiekama per 45 min nuo adsorbcijos proceso pradžios (žr. 3.72 pav., b).



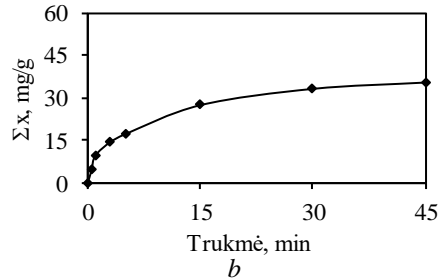
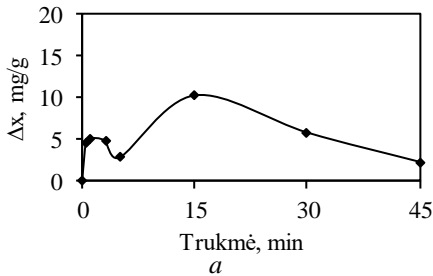
3.72 pav. Ca^{2+} jonų koncentracijos cinko nitrato tirpale diferencialinė (a) ir integralinė (b) kinetinė kreivė adsorbentu naudojant 1,13 nm tobermoritą (16 h, 200 °C)

Nustatyta, kad izoterminio išlaikymo trukmė turi nežymią įtaką 1,13 nm tobermorito adsorbcinėms savybėms Zn^{2+} jonams. 1,13 nm tobermorito, kuris susintetintas per 16 h ar 48 h 200 °C temperatūroje, Zn^{2+} jonų adsorbcijos proceso diferencialinės ir integralinės kinetinių kreivių pobūdis yra labai panašus (žr. 3.71 pav., 3.73 pav.). Be to, maksimalus, į 1,13 nm tobermorito (48 h, 200 °C) struktūrą įsiterpęs, Zn^{2+} jonų kiekis ~5,0 mg Zn^{2+} /g (žr. 3.75 pav., b) yra labai panašus, kaip ir pirmuoju tirtu atveju (žr. 3.71 pav., b).

Ištirta, kad izoterminio išlaikymo trukmė turi didelę įtaką Ca^{2+} jonų perėjimui į skystąją terpę. Atpalaiduotas į skystąją terpę Ca^{2+} jonų kiekis po 45 min adsorbcijos proceso yra ~1,5 karto mažesnis iš produkto, sintetinto po 48 h (35,4 mg Ca^{2+} /g), (žr. 3.74 pav., b) nei iš produkto sintetinto po 16 h (53,2 mg Ca^{2+} /g) (žr. 3.72 pav., b). Taigi, ilginant sintezės trukmę, didėja sistemos tvarkumas, susidaro didesnio kristališkumo junginiai, kuriuose ryšiai tarp atomų ir jonų yra stipresni nei pusiau amorfiniame C-S-H(I).

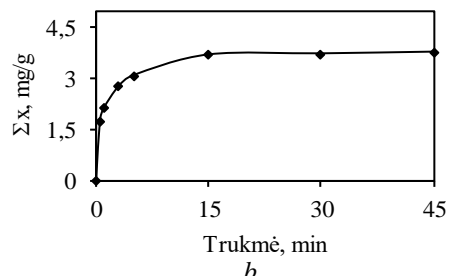
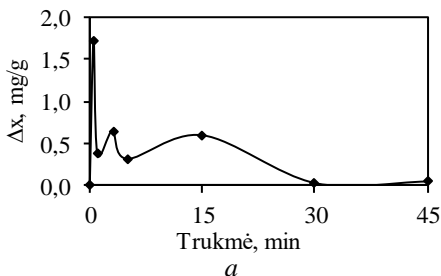


3.73 pav. Zn^{2+} jonų adsorbcijos 1,13 nm tobermoritu (48 h, 200 °C) diferencialinė (a) ir integralinė (b) kinetinės kreivės, kai pradinė Zn^{2+} jonų koncentracija yra 0,25 g/dm³



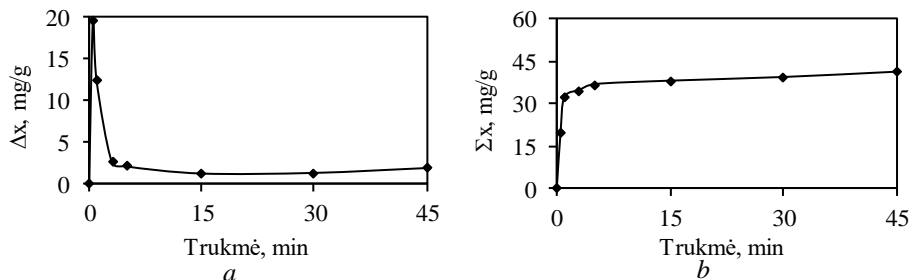
3.74 pav. Ca^{2+} jonų koncentracijos cinko nitrato tirpale diferencialinė (a) ir integralinė (b) kinetinė kreivė, adsorbentu naudojant 1,13 nm tobermoritą (48 h, 200 °C)

Ištirta, kad Zn^{2+} jonų terpmasis į ksonotlito kristalų struktūrą, kuris buvo gautas po 16 h ir 48 h izoterminio išlaikymo 200 °C temperatūroje, intensyviai vyksta adsorbcijos pradžioje. Kai pradinė šių jonų koncentracija tirpale yra lygi 0,25 g/dm³, po 0,5 min adsorbcijos proceso įsiterpęs cinko jonų kiekis į adsorbento, kuris susintetintas per 16 h struktūrą, yra lygus apie 1,7 mg Zn^{2+} /g (žr. 3.75 pav., a). Ilginant sąveikos trukmę iki 3 min, įsiterpusių cinko jonų koncentracija padidėja iki 2,8 mg Zn^{2+} /g. Toliau tęsiant adsorbcijos procesą, cinko jonų koncentracija tirpale pradeda tolygiai mažėti. Pusiausvyra tirpale nusistovi po 15 min, o įsiterpęs į ksonotlitą Zn^{2+} jonų kiekis pasibaigus procesui lygus 3,8 mg Zn^{2+} /g (žr. 3.75 pav., b).



3.75 pav. Zn^{2+} jonų adsorbcijos ksonotlitu (16 h, 200 °C) diferencialinė (a) ir integralinė (b) kinetinės kreivės, kai pradinė Zn^{2+} jonų koncentracija yra 0,25 g/dm³

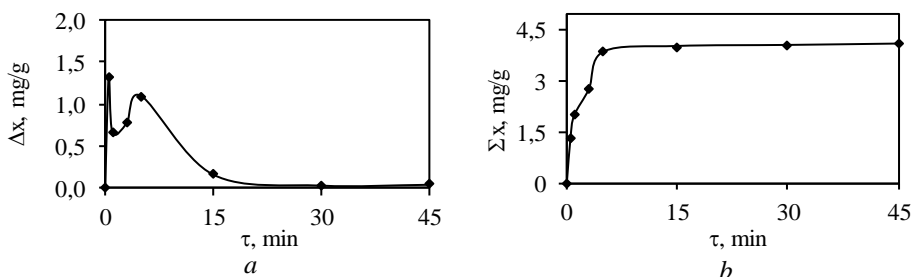
Iš gautų rezultatų matyti, kad didžioji dalis Ca^{2+} jonų į tirpalą pereina sorbcijos pradžioje per 3 minutes (34,58 mg Ca^{2+}/g) (žr. 3.76 pav., b). Tęsiant procesą kalcio jonų koncentracija tirpale didėja, o proceso pusiausvyra pasiekama po 5 min nuo adsorbcijos proceso pradžios (žr. 3.78 pav.). Po 45 min adsorbcijos proceso Ca^{2+} jonų kiekis tirpale lygus 41,02 mg Ca^{2+}/g (žr. 3.76 pav., b).



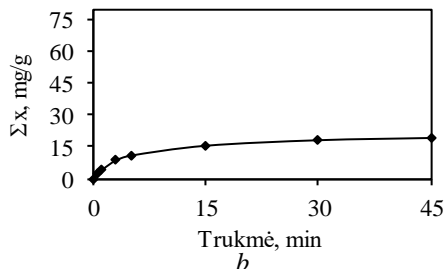
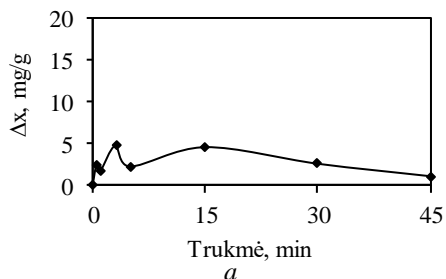
3.76 pav. Ca^{2+} jonų koncentracijos cinko nitrato tirpale diferencinė (a) ir integralinė (b) kinetinė kreivė, adsorbentu naudojant ksonotlitą (16 h, 200 °C)

Į adsorbento, susintetinto per 48 h 200 °C temperatūroje, struktūrą įsiterpęs cinko jonų kiekis, po 0,5 min adsorbcijos proceso yra lygus 1,4 mg Zn^{2+}/g (žr. 3.77 pav., a), panašiai kaip ir per trumpesnę izoterminio išlaikymo trukmę gauto adsorbento (žr. 3.77 pav., a). Adsorbcijos proceso pusiausvyra tirpale nusistovi tris kartus greičiau nei ankstesniu atveju (v 3.77 pav., b), t. y. jau po 5 min, o įsiterpęs į ksonotlitą Zn^{2+} jonų kiekis po 45 min adsorbcijos proceso lygus 4,1 mg Zn^{2+}/g (žr. 3.77 pav., b).

Iš gautų rezultatų matyti, kad didžioji dalis Ca^{2+} jonų į tirpalą atpalaiduojami per 5 min nuo sorbcijos pradžios (10,90 mg Ca^{2+}/g) (žr. 3.78 pav., b). Tęsiant procesą kalcio jonų koncentracija tirpale didėja, o proceso pusiausvyra pasiekama po 15 min nuo adsorbcijos proceso pradžios (žr. 3.80 pav.). Iš ksonotlito, gauto per 48 h 200 °C temperatūroje, atpalaiduotų Ca^{2+} jonų kiekis tirpale yra du kartus mažesnis (žr. 3.78 pav., b) nei gauto po 16 h (žr. 3.76 pav., b).



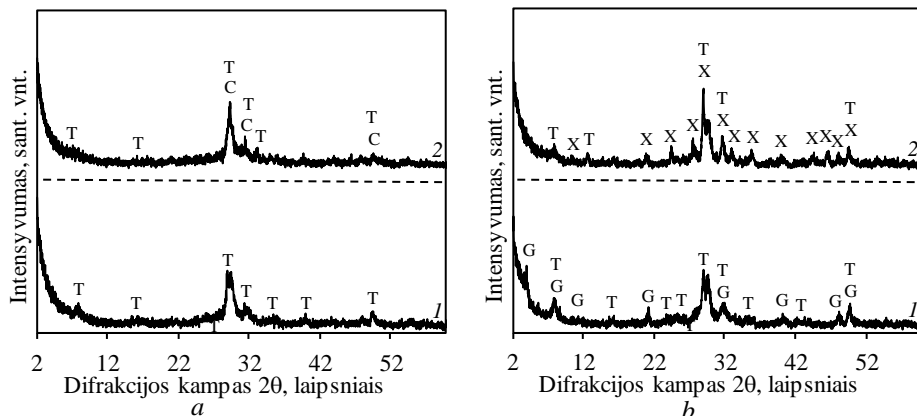
3.77 pav. Zn^{2+} jonų adsorbcijos ksonotlitu (48 h, 200 °C) diferencialinė (a) ir integralinė (b) kinetinės kreivės, kai pradinė Zn^{2+} jonų koncentracija yra 0,25 g/dm³



3.78 pav. Ca^{2+} jonų koncentracijos cinko nitrato tirpale diferencinė (a) ir integralinė (b) kinetinė kreivė, adsorbentu naudojant ksonotlitą (48 h, 200 °C)

Norint nustatyti Zn^{2+} jonų įtaką tobermorito ir ksonotlito struktūrai, adsorbentai iširti RSDA. Nustatyta, kad po jonų mainų proceso $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ tirpale, adsorbentų struktūros išlieka stabilios, t. y. rentgenogramose vyrauja tik sintetiniams junginiams būdingos smailės ir neatsiranda papildomų naujų junginių difrakcinių atspindžių (žr. 3.79 pav., a ir b).

Taigi, galima teigti, jog 1,13 nm tobermorito, susintetinto per 48 h 200 °C temperatūroje, jonų mainų geba cinko jonams $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ tirpale ($c_{\text{Zn}^{2+}} - 0,25 \text{ g/dm}^3$), kai sorbcijos temperatūra – 25 °C, o trukmė – 45 min, yra tik 0,4 mg Zn^{2+}/g didesnė už 16 izoterminės sintezės valandų produkto pusiausvyrą sorbcinę gebą. Ksonotlito jonų mainų geba cinko jonams $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ tirpale skiriasi nežymiai lyginant su 1,13 nm tobermoritu.



3.79 pav. Adsorbentų RSDA kreivės po 45 min adsorbcijos 25 °C temperatūroje, kai izoterminio išlaikymo 200 °C temperatūroje trukmė, h: a – 16, b – 48, o C/S molinis santykis: 1 – 0,83; 2 – 1,0. Čia: T – tobermoritas, G – girolitas, C – C-S-H(I), X – ksonotlitas

Apibendrinant tyrimų rezultatus galima teigti, kad junginių, turinčių pereinamųjų metalų jonų panaudojimą ar utilizavimą chemisorbciniu būdu, gali būti vykdomas tik hidroterminiu apdorojimu, nes susintetintų supresuotuose bandiniuose KHS adsorbcinė geba cinko jonams statinėmis sąlygomis 25 °C temperatūroje yra palyginti maža – 5,0 mg Zn^{2+}/g (sorbuoja tik 20 %).

3.6 Rekomenduojama principinė technologinė beatliekė autoklavinio akytojo betono gamybos schema

Autoklavinio akytojo betono gamybos metu susidarančias atliekas rekomenduojama susmulkinti ir gražinti atgal į AAB gamybą.

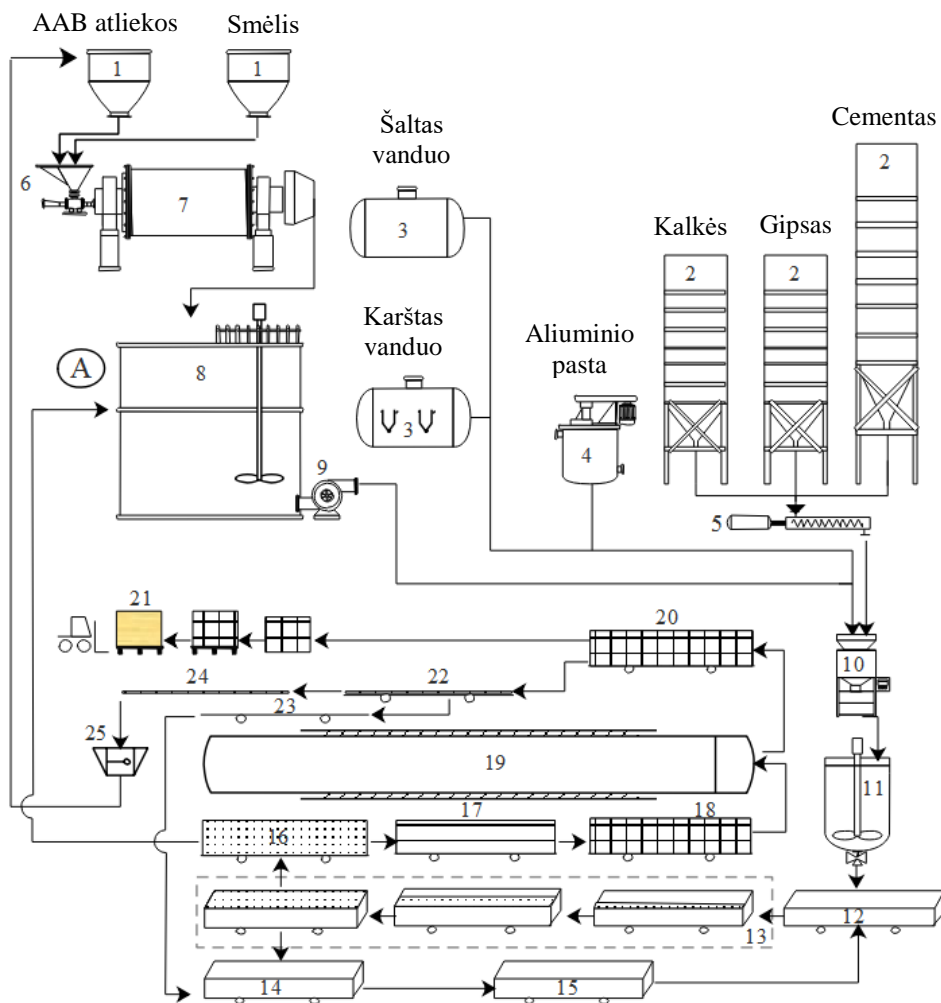
Smėlis atvežamas savivartėmis mašinomis ir supilamas į požeminius smėlio priėmimo bunkerius (1). Maltos kalcitinės kalkės (CL 90), gipsas ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ir cementas (CEM II/A-LL, 42,5 R (MA)(A)) markės atvežami autocisternose ir išpučiami suslėgtu oru į kalkių, gipso ir cemento silosus (2). Aliuminio pastos (markės: 5-6380/80 ir 5-6327/80), santykiu 1:1 supilamos į aliuminio suspensijos paruošimo talpą (4) ir sumaišomos su vandeniu esant aliuminio ir vandens santykiui 1:20. Smėlis iš bunkerių (1) vibrotiektuvais paduodamas ant juostinio transporterio, nuo kurio byra į kaušinių elevatorių, o iš jo – į smėlio maitinimo bunkerį. Iš bunkerio smėlis juostinėmis svarstyklėmis ir vibrotiektuvu (6) paduodamas į rutulinį malūną (7). Sumaltas smėlio šlamas, kurio savitasis paviršiaus plotas $150 \text{ m}^2/\text{kg}$, siurbliu transportuojamas į šlamo baseinus (8). Iš jų, šlamas, kurio tankis – 1603 kg/m^3 , siurbliu (9) paduodamas į dozavimo bokštą, į šlamo svarstyklės (50,0 %) (10). Šlamo atliekos (tankis – 1393 kg/m^3) laikomos atliekų baseine, iš kurio siurbliu paduodamos į dozavimo bokštą, į šlamo svarstyklės (18,7 %) (10). Kalkės (12,8 %), cementas (16,2 %) ir gipsas (2,3 %) iš atsargų silosų (2) sraigtiniais tiektuvais (5) transportuojami į kiekvienai žaliavai skirtas svarstyklės (10). Techninis šaltas vanduo paduodamas į šalto vandens talpą (3), techninis karštas vanduo paduodamas į karšto vandens talpą (3) (Vandens ir kietų medžiagų santykis – 0,675). Vanduo dozuojamas į šlamo svarstyklės. Paruošta aliuminio suspensija paduodama į aliuminio suspensijos svarstyklės (0,11 %) (10). Žaliavos iš svarstyklių paduodamos į maišylę (11), kurioje sumaišomos ir supilamos į formas (formavimo mišinio temperatūra $\sim 38 \text{ }^\circ\text{C}$) (12). Forma su formavimo mišiniu, skersoveže transportuojama į brandinimo patalpą (13), kurioje masyvas išlaikomas 160 min.

Iš brandinimo patalpos forma su masyvu, kurio temperatūra – $83,7 \text{ }^\circ\text{C}$, o plastiškasis stipris – $2,00 \cdot 10^{-3} \text{ MPa}$ transportuojama prie pakėlimo kranas, kuris pakelia formą, pasuka ją 90° kampu, pastato masyvą ant pjojimo vagonėlio. Kranas palieka masyvą ant kietinimo platformos, o formą perneša toliau ir ją sujungia su kita švaria kietinimo platforma (14). Paruošta forma važiuoja per tepimo stotį. Sutepta forma (15) paduodama į dozavimo bokštą, kuriame užpilamas naujas masyvas.

Masyvas (16) pjaustymo linijoje vežamas pro šoninio pjaustymo mašiną, kurioje apipjaustomi masyvo šonai, po to pro įlaidų ir išėmų pjaustymo mašiną, kurioje išpjaunamos įlaidos ir šonai. Toliau jis važiuoja pro horizontalaus pjaustymo mašiną, kurioje masyvas supjaustomas horizontaliai (17). Paskui masyvas paduodamas į vertikalų pjaustymo mašiną, kurioje supjaustomas vertikaliai (18) ir su paėmimo kišenėlių pjaustymo mašina išfrezuojamos kišenėlės. Vertikalų pjaustymo mašinoje nuo masyvo nuimamas kaupas ir masyvas transportuojamas perkėlimo kranas link. Supjaustytą masyvą kranas deda ant kietinimo vagonėlių. Ant

vieno kietinimo vagonėlio dedamos trys kietinimo platformos su masyvais. Užpildytas kietinimo vagonėlis transportuojamas į laikino sandėliavimo patalpą. Šioje patalpoje sukaupiami 5 kietinimo vagonėliai, kuriuos stūmikai sustumia į autoklavus (19). Autoklavuose masyvų izoterminio išlaikymo trukmė 8 h esant 180 °C temperatūrai. Baigus kietinimo ciklą, ištraukiami kietinimo vagonėliai, perkėlimo kranas nuima po vieną masyvą (20) ir deda jį ant pakavimo linijos ritininio transporterio. Masyvas transportuojamas į blokų atskyrimo įrenginį. Atskyrimo mašina atskiria blokelius. Atskirti blokeliai ritininiu transporteriu transportuojami prie kranu. Kranas nuima blokelius nuo dugno ir deda ant rūšiavimo platformos. Kietinimo platforma (23), ritininiu transporteriu transportuojamas į valymo stotį, kurioje nuo jo nuvalomos atliekos (24) ir pašalinamos į lauką juostiniu transporteriu. Tuščia ir nuvalyta kietinimo platforma, ritininiu transporteriu transportuojama prie kranu, kuris suformuoja naują formą ir paduoda ją į dozavimo bokštą. Padėklų automatas paduoda padėklus ant grandininio transporterio. Kranu blokeliai uždedami ant padėklų ir grandininio transporteriu transportuojami prie termosusitraukiančios plėvelės aptraukimo įrengimo. Padėklai (21) aptraukiami termosusitraukiančia plėvele ir transportuojami į produkcijos nuėmimo patalpą, kurioje autokrautuvu nuimami nuo grandininio transporterio ir vežami į sandėliavimo aikštelę.

Atliekos juostiniu transporteriu transportuojamos į žiauninį trupintuvą (25), o iš jo į AAB atliekų sandėliavimo bunkerį (1), iš kurio susmulkintos atliekos paduodamos į rutulinį malūną ir kartu su smėliu yra sumalamos (toliau naudojama kaip pradinė žaliava).



3.80 pav. Principinė technologinė beatliekės autoklavinio akytojo betono gamybos schema:
 1 – priėmimo bunkeris, 2 – žaliavų silosas, 3 – vandens rezervuaras, 4 – aliuminio suspensijos rezervuaras / maišyklė, 5 – sraigtinis tiektuvas, 6 – vibrotiektuvas 7 – rutulinis malūnas, 8 – šlamo rezervuaras, 9 – siurblys, 10– svorinis dozatorius, 11 – maišyklė, 12 – metalinė forma, 13 – brandinimo kamera, 14 – su nauja kietinimo platforma sujungta forma, 15 – alyva sutepta forma, 16 – masyvas, 17 – horizontaliai supjautas masyvas, 18 –horizontaliai ir vertikalčiai supjautas masyvas, 19 – autoklavas, 20 – sukietintas masyvas, 21– supakuota produkcija, 22 – kietinimo platforma su AAB atlieka, 23 – kietinimo platforma, 24 – sukietinta AAB atlieka, 25 – žiauninis trupintuvas. A – pjovimo atliekos

IŠVADOS

1. Ištirta, kad padidinus hidroterminio apdorojimo temperatūrą nuo 180 iki 200 °C, didžioji dalis pusiau kristalinio C-S-H(I) pereina į 1,13 nm tobermoritą, todėl akytojo silikatinio akmens terminė susitrauktis sumažėja apie du kartus ir jų darbinė temperatūra padidėja nuo 450 °C iki 600–650 °C.
2. Nustatyta, kad autoklavinio akytojo betono formavimo mišinyje cemento kiekį galima sumažinti nuo 21,1 iki 16,2 %, tokiu būdu sumažinant formavimo mišinyje atsirandančius įtrūkimus ir taip padidinant gaminių gniuždomąjį stiprį 6,7 %.
3. Nustatyta, kad hidrotermiškai apdorojant AAB bandinius 8 h 180 °C temperatūroje, susidarę produktai – 1.13 nm tobermoritas ir C-S-H(I) – pasižymi didžiausiu gniuždomuoju stipriu. Tuo metu, didinat kietinimo temperatūrą ir trukmę, susidaro mažesnis minėtų junginių kiekis bei susidaro naujas junginys – girolitas, kuriam nebūdingos rišamosios savybės, todėl gaunamos mažesnės gniuždomojo stiprio vertės.
4. Ištirta, kad sintezės pradžioje tirpiųjų ir netirpiųjų pereinamųjų metalų jonų reakcinėje terpėje priedai keičia kalcio hidrosilikatų susidarymo $\text{CaO-SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O-H}_2\text{O}$ mišiniuose mechanizmą. Todėl mažabazių kalcio hidrosilikatų sintezės trukmė sutrumpėja ~ 2 kartus, kai į pradinius mišinius įmaišoma tirpaus cinko jonų turinčio priedo. Tuo metu, hidroterminėmis sąlygomis netirpus reakcinėje terpėje kadmio oksidas tik per 24 h tampa nestabilus ir iki galo įsiterpia į sintezės produktų (girolito gelio ir Z-fazės) struktūrą.
5. Rekomenduotina formavimo mišinio sudėtis pramoninei autoklavinio akytojo betono gamybai yra tokia: cementas – 16,2 %, kalkės – 12,8 %, gipsas – 2,3 %, maltas smėlis – 50,0 %, aliuminio pasta – 0,11 %, šlamo atliekos – 18,7 %, $V/K = 0,675$. Gautas ekonominis efektas yra 1,7 EUR/m³.

LITERATŪROS SĄRAŠAS

1. LST EN 771-4:2011+A1:2015. Mūro gaminių techniniai reikalavimai. 4 dalis. Autoklavinio akytojo betono mūro gaminiai. Vilnius: Lietuvos standartizacijos departamentas, 2011.
2. LEKŪNAITĖ, Lina. *Kalcio hidrosilikatų susidarymą intensyvinančių priedų poveikis autoklavinio akytojo betono formavimo mišinių ir produktų savybėms*. Daktaro disertacija. Vilnius: Technika, 2013.
3. LAUKAITIS, Antanas; SINICA, Marijonas. *Beautoklavis akytasis betonas ir kompozitiniai jo gaminiai*. Monografija. Vilnius: Technika, 2006. ISBN 9986059771.
4. Leškevičienė V., Žvironaitė J. *Silikatinių medžiagų kokybės kontrolė*. Mokomoji knyga. Vilnius. 2008.
5. LST 1469:2000 Autoklavinis akytasis betonas. Bendrieji techniniai reikalavimai ir atitikties įvertinimas. Vilnius: Lietuvos standartizacijos departamentas. 13 p.
6. NARAYANAN, N. and RAMAMURTHY, K. Structure and properties of aerated concrete: A review. *Cement and Concrete Composites*. 2000, 22(5), 321–329. ISSN: 0958-9465.
7. AIDAN, A., SHAREEFDEEN, Z., BOGDANOV, B., MARKOVSKA, I., RUSEV, D., HRISTOV, Y., GEORGIEV, D. Preparation and properties of porous aerated concrete. *Chemical technologies. Biotechnologies and Food technologies*. 2009, 48(9), 24–28. ISSN:1097-4660.
8. QU, X., ZHAO, X. Previous and present investigations on the components, microstructure and main properties of autoclaved aerated concrete – A review. *Construction and Building Materials*. 2017, 135, 505–516. ISSN: 0950-0618.
9. Gurskis V. *Statybinės medžiagos*. Mokomoji knyga. Kaunas, 2008.
10. Makalauskas M. *Gelžbetoninių gaminių technologijos*. Vilnius, 1990. P 286.
11. Kazragis A. *Statybinių medžiagų žaliavos Lietuvoje*. Vilnius, 1994. P 125.
12. Internetinė prieiga. Aliuminio pasta, charakteristikos. Žiūrėta: 2017-04-05. <http://www.benda-lutz.com/en/products/aluminium/pastes/aac>.
13. OLIVEIRA, F. J. S., SANTANA, D. S., COSTA, S. S. B., OLIVEIRA, L. D., LIDUINO, V. S., SERVULO, E. F. C. Generation, characterization and reuse of solid wastes from a biodiesel production plant. *Waste Management*. 2017, 61, 87–95. ISSN: 0956-053X.
14. WANG, Z., YAO, Z., ZHOU, J., ZHANG, Y. Reuse of waste cotton cloth for the extraction of cellulose nanocrystals. *Carbohydrate Polymers*. 2017, 157, 945–952. ISSN: 0144-8617.

15. KASHYAP, S. and DATTA, D. Reusing industrial lime sludge waste as a filler in polymeric composites. *Materials Today: Proceedings*. 2017, 4(2), 2946–2955.
16. XIANG, R., LI, Y., HUANG, K. and LI, S. Preparation of aggregates based on waste foundry sand: Reuse of calcined clay. *Applied Clay Science*. 2017, 143, 101–106. ISSN: 0169-1317.
17. DA'NA, E. Adsorption of heavy metals on functionalized-mesoporous silica: A review. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2017, 247, 145–157. ISSN: 1387-1811.
18. LIANG, Z., SHI, W., ZHAO, Z., SUN, T. and CUI, F. The retained templates as “helpers” for the spherical meso-silica in adsorption of heavy metals and impacts of solution chemistry. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2017, 496, 382–390. ISSN: 0021-9797.
19. MU'AZU, N. D., ESSA, M. H. and LUKMAN, S. Scale-up of hybrid electrokinetic-adsorption technique for removal of heavy metals from contaminated saline-sodic clay soil. *Journal of King Saud University - Engineering Sciences*. 2016. DOI 10.1016/j.jksues.2016.12.002. ISSN: 1018-3639.
20. WANG, J., ZHAO, Y., ZHANG, P., YANG, L., XU, H. and XI, G. Adsorption characteristics of a novel ceramsite for heavy metals removal from stormwater runoff. *Chinese Journal of Chemical Engineering*. 2017. [Accessed 4 May 2017]. DOI 10.1016/j.cjche.2017.04.011. ISSN: 1004-9541.
21. ZANIN, E., SCAPINELLO, J., DE OLIVEIRA, M., RAMBO, C. L., FRANSCESCON, F., FREITAS, L., DE MELLO, J. M. M., FIORI, M. A., OLIVEIRA, J.V. and DAL MAGRO, J. Adsorption of heavy metals from wastewater graphic industry using clinoptilolite zeolite as adsorbent. *Process Safety and Environmental Protection*. 2017, 105, 194–200. ISSN: 0957-5820.
22. XIYILI, H., ÇETINTAŞ, S. and BINGÖL, D. Removal of some heavy metals onto mechanically activated fly ash: Modeling approach for optimization, isotherms, kinetics and thermodynamics. *Process Safety and Environmental Protection*. 2017, 109, 288–300. ISSN: 0957-5820.
23. CARLINI, R., ALFIERI, I., ZANICCHI, G., SOGGIA, F., GOMBIA, E. and LORENZI, A. Synthesis and Characterization of Iron-Rich Glass Ceramic Materials: A Model for Steel Industry Waste Reuse. *Journal of Materials Science & Technology*. 2016, 32(11), 1105–1110. ISSN: 1005-0302.
24. HOSSAIN, M. U., POON, C. S., LO, I. M.C. and CHENG, J. C.P. Comparative LCA on using waste materials in the cement industry: A Hong Kong case study. *Resources, Conservation and Recycling*. 2017, 120, 199–208. ISSN: 0921-3449.

25. SENA DA FONSECA, B., GALHANO, C. and SEIXAS, D. Technical feasibility of reusing coal combustion by-products from a thermoelectric power plant in the manufacture of fired clay bricks. *Applied Clay Science*. 2015, 104, 189–195. ISSN: 0169-1317.
26. TAHA, Y., BENZAAZOUA, M., HAKKOU, R. and MANSORI, M. Coal mine wastes recycling for coal recovery and eco-friendly bricks production. *Minerals Engineering*. 2017, 107, 123–138. ISSN: 0892-6875.
27. KAZMI, S. M.S., ABBAS, S., SALEEM, M. A., MUNIR, M. J. and KHITAB, A. Manufacturing of sustainable clay bricks: Utilization of waste sugarcane bagasse and rice husk ashes. *Construction and Building Materials*. 2016, 120, 29–41. ISSN: 0950-0618.
28. KLINGNER, R. 1 – Autoclaved aerated concrete. In : *Developments in the Formulation and Reinforcement of Concrete*. 2008, 1–43. ISBN 9781845692636.
29. SPOONER, D.C. Autoclaved Aerated Concrete: Moisture and Properties. *Materials & Design*. October 1983, 4(5), 900. ISSN: 0264-1275.
30. WÄGNER, F., SCHOBER, G. and MÖRTEL, H. Measurement of the gas permeability of autoclaved aerated concrete in conjunction with its physical properties. *Cement and Concrete Research*. 1995. 25(8), 1621–1626. ISSN: 0008-8846.
31. WU, L., PENG, X., YANG, J. and BAI, G. Influence of some technology parameters on the structures of autoclaved lime-sand concrete. *Cement and Concrete Research*. 1996, 26(7), 1109–1120. ISSN: 0008-8846.
32. MERLET J. D. Cellular Autoclaved Concrete. *CSTB Magazine*. 1984, 23, 2.
33. SHRIVASTAVA O. P. Lightweight Aerated or Cellular Concrete-a Review. *Indian Concrete Journal*. 1977, 18. ISSN: 0019-4565.
34. BENNET R. P., FURGEAUD R. and PALJAK I. Le Béton Cellulaire Autoclave: Propriétés et Utilisations. *Annales de l'Institut Technique du Bâtiment et des Travaux Public*. 1979, 376, 75.
35. KRITOV V. A., SKATYNSKY V. I., CHIKOTA E. I. and UDACHKIN I. B. Building Enclosing Structures Made of Energy Saving Autoclaved Concrete. *Proceedings*. 1983, 145.
36. Internetinė prieiga. Autoklavinio akytojo betono gamybos procesas. Žiūrėta: 2017-03-15.
http://www.alpinaindustriale.it/KnoS_Catalog/0/0000000311/0023/AAC%20-0-THE%20PRODUCT%20AND%20OUR%20TECHNOLOGY%20OF%20PROCESS%20.pdf .
37. Internetinė prieiga. Autoklavinio akytojo betono gamybos procesas. Žiūrėta: 2017-03-15. <http://www.cbrienvic.nic.in/cellular.htm> .

38. Internetinė prieiga. Autoklavinio akytojo betono gamybos procesas. Žiūrėta: 2017-03-15. <http://globalmodularconcepts.com/How%20AAC%20is%20made.htm>. .
39. Kaminskas R. *Rišamųjų medžiagų statybiniai gaminiai*. Mokomoji knyga. Kaunas, 2011.
40. Internetinė prieiga. Autoklavinio akytojo betono gamybos procesas. Žiūrėta: 2017-03-15. <http://www.aerblock.com/history.html>. .
41. Internetinė prieiga. Autoklavinio akytojo betono gamybos procesas. Žiūrėta: 2017-03-15. http://www.mheinternational.com/aac_autoclaved_aerated_concrete_production_manufacturing_process.php. .
42. BOESTEN E. *Influence of alternative raw materials on autoclaved aerated concrete*. Eindhoven University of Technology. Netherlands. 2012.
43. DUNN R. H. Precast low density concrete units. Lightweight concrete. Publication SP29. American concrete institute. Detroit. 1971.
44. DOMINGO E. R. An introduction to autoclaved aerated concrete including design requirements using strength design. Master of science. Kansas. 2008.
45. KURAMA H., I.B. Topç, C. Karakurt. Properties of the autoclaved aerated concrete produced from coal bottom ash. journal of materials processing technology. Turkey. 2009, 209, 767–773.
46. БОЖЕНОВ П.И. Технология автаклавных материалов. Ленинград. Стройиздат.1978. p. 368.
47. Verein Deutscher Zementwerke e.V., Zementtaschenbuch, 50. Ausgabe, 2002, Verlag Bau + Technik GmbH, Düsseldorf 2002.
48. WEBER H, HULLMANN H. Porenbeton Handbuch; 5. Auflage, Bundesverband Porenbeton, Wiesbaden; 2002.
49. Internetinė prieiga. Autoklavinio akytojo betono sudėtis. Žiūrėta: 2017-03-15. <http://www.understanding-cement.com/autoclaved-aerated-concrete.html>.
50. YAZICI H. The effect of curing conditions on compressive strength of ultra high strength concrete with high volume mineral admixtures. Building Environment. 2007, 42, 2083–9. ISSN: 0360-1323.
51. ISU N, ISHIDA H, MITSUDA T. Influence of quartz particle size on the chemical and mechanical properties of autoclaved aerated concrete-tobermorite formation. Cement and concrete research 1995, 25, 243 –251. ISSN: 0008-8846.
52. TADA S, NAKANO S. Microstructural approach to properties of moist cellular concrete. In: Wittmann FH, editor. Proceedings Autoclaved Aerated Concrete, Moisture and Properties. Amsterdam: Elsevier. 1983, 71–89.

53. EISINAS, A. Girolito sandaros ypatybės ir panaudojimas. Doktoro disertacija. Kaunas: Kauno technologijos universitetas, 2013.
54. TAYLOR H.F.W. Cement Chemistry. San Diego: Academic Press. 1997.
55. BALANDIS, A., JASIUKEVIČIUS, V., MARTYNAITIS, M., STRAZDAS, K.. The Fundamentals of Silicate Technology. Vilnius, Lithuania: The Institute of Scientific and Encyclopaedic Press. 1995.
56. BALTAKYS, K., PRICHOCKIENĖ, E. Influence of CaO Reactivity on the Formation of Low-Base Calcium Silicate Hydrates. Materials Science-Poland. 2010, 28(1), 295–304. ISSN: 2083-134X.
57. THURN, F., BURMESTER, K., POCHERT, J., WOLFF, S. Rubber Compositions Containing Silica and an Organosilane. Patent US3873489 A, 1975.
58. GUAN, W., ZHAO, X. Fluoride Recovery Using Porous Calcium Silicate Hydrates via Spontaneous Ca²⁺ and OH⁻ Release. In: Separation and Purification Technology. 2016, 165, 71–77. ISSN: 1383-5866.
59. OKANO, K., UEMOTO, M., KAGAMI, J., MIURA, K., AKETO, T., TODA, M., HONDA, K., OHTAKE, H. Novel Technique for Phosphorus Recovery from Aqueous Solutions Using Amorphous Calcium Silicate Hydrates (A-CSHs). Water research. 2013, 47(7), 2251. ISSN: 0043-1354.
60. KOSSIK, J. Plasmid DNA Purification Possibilities Using the Disposable Rotary Drum Filter. BioProcess International, 2004, 72–73. ISSN: 1542-6319.
61. WILLIAMS, P.T. Universities of Leeds, Sheffield and York Pyrolysis of Waste Tyres: A Review. Waste Management. 2013, 33, 137–144. ISSN: 0956-053X.
62. WINTERS, M.A., RICHTER, J.D., SAGAR, S.L., LEE, A.L., LANDER, R.J. Plasmid DNA Purification by Selective Calcium Silicate Adsorption of Closely Related Impurities. Biotechnology Progress. 2003, 19(2), 440–447. ISSN: 1520-6033.
63. RICHARDSON I. G. The calcium silicate hydrates. Cement and Concrete Research. 2008, 38(2), 137-158. ISSN 0008-8846.
64. ROY D. M.; HARKER R. I. Phase equilibria in the system CaO-SiO₂-H₂O. Fourth International Symposium on the Chemistry of Cement, 1960, Washington, USA. p. 196-201.
65. TAYLOR, H. F. W. Cement Chemistry. London. 1964, 1. ISBN 0126839026.
66. KRAUS W.; NOLZE G. POWDER CELL - a program for the representation and manipulation of crystal structures and calculation of the resulting X-ray powder patterns. Journal of Applied Crystallography. 1996, 29(2), 301-303. ISSN 0021-8898.

67. YANAGISAWA, K., FENG, Q., YAMASAKI, N. Hydrothermal Synthesis of Xonotlite Whiskers by Ion Diffusion. In: Journal of Materials Science Letters. 1997, 16(11), 889–891. ISSN: 1573-4811.
68. BALTAKYS, K., PRICHOCKIENĖ, E. Influence of CaO Reactivity on the Formation of Low-Base Calcium Silicate Hydrates. In: Materials Science-Poland. 2010, 28(1), 295–304. ISSN: 2083-134X.
69. MERLINO, S.; BONACCORSI, E; ARMBRUSTER, T. The Real Structure of Tobermorite 11 Angstrom: Normal and Anomalous Forms, OD Character and Polytypic Modifications. In: European Journal of Mineralogy. 2001, 13(3), 577–590. ISSN 0935-1221.
70. ABO-EL-ENEIN, S.A., KISHAR, E.A., MOSTAFA, N.Y. FTIR Study and Cation Exchange Capacity of Fe³⁺- and Mg²⁺-Substituted Calcium Silicate Hydrates. In: Journal of Alloys and Compounds. 2009, 473(1–2), 538–542. ISSN: 0925-8388.
71. MAESHIMA, T., NOMA, H., SAKIYAMA, M., MITSUDA, T. Natural 1.1 and 1.4 nm Tobermorites from Fuka, Okayama, Japan: Chemical Analysis, Cell Dimensions, ²⁹Si NMR and Thermal Behavior. Cement and Concrete Research. 2003, 33(10), 1515–1523. ISSN: 0008-8846.
72. SHAW S., HENDERSON C. M. B., CLARK S. M. In-situ synchrotron study of the kinetics, thermodynamics, and reaction mechanisms of the hydrothermal crystallization of gyrolite, Ca₁₆Si₂₄O₆₀(OH)₈·14H₂O. American Mineralogist. 2002, 87(4), 533. ISSN: 0003-004x.
73. Internetinė priedė: http://www.realgems.org/list_of_gemstones/xonotlite.html.
74. Internetinė priedė: <https://www.mindat.org/gm/3985>.
75. Internetinė priedė: <https://www.mindat.org/min-1785.html>.
76. Internetinė priedė: <https://www.dakotamatrix.com/products/11675/kilchoanite>.
77. ILJINA, A., BALTAKYS, K., EISINAS, A.. The Influence of Hydrothermal Treatment Duration on Gyrolite Synthesis // In: Revista Romana de materiale = Romanian Journal of Materials. Bucharest: Serban Solacolu Foundation. 2015, 45(3), 240–243. ISSN 1583-3186.
78. BALTAKYS K., SIAUCIUNAS R. The influence of γ -Al₂O₃ and Na₂O on the formation of calcium silicate hydrates in the CaO-quartz-H₂O system. Materials Science. 2007, 25(3), 185-198. ISSN 1068-820X.
79. SIAUCIUNAS, R., BALTAKYS K. Formation of gyrolite during hydrothermal synthesis in the mixtures of CaO and amorphous SiO₂ or quartz. Cement and Concrete Research. 2004, 34(11), 2029-2036. ISSN 0008-8846.

80. ZADAVIČIŪTĖ, S., BALTAKYS, K., EISINAS, A. Adsorption Kinetic Parameters of Fe^{3+} and Ni^{2+} Ions by Gyrolite. In: *Materials Science (Medžiagotyra)*. 2015, 21(1), 117–122. ISSN: 1392-1320.
81. BANKAUSKAITĖ, A., EISINAS, A., BALTAKYS, K., ZADAVIČIŪTĖ, S. A Study on the Intercalation of Heavy Metal Ions in a Wastewater by Synthetic Layered Inorganic Adsorbents. In: *Desalination and Water Treatment*. 2014, 3994, 1–11. ISSN: 1944-3994.
82. ILJINA, A., BALTAKYS, K., EISINAS, A. Gyrolite Adsorption of Zn^{2+} Ions in Acidic and Alkaline Solutions. In: *Materials Science (Medžiagotyra)*. 2015, 21(1). ISSN: 1392-1320.
83. ILJINA, A., BALTAKYS, K., EISINAS, A. The Effect of Gyrolite Structure Properties on Zn^{2+} Ion Adsorption. In: *Desalination and Water Treatment*. 2016, 57(4), 1756–1765. ISSN: 1944-3994.
84. SIAUCIUNAS, R., IVANAUSKAS, R. Elimination of Heavy Metals from Water by Modified Tobermorite. In: *Environmental Research, Engineering and Management*. 2002, 3(3), 61–66. ISSN: 1392-1649.
85. KASPERAVIČIŪTĖ, V., BALTAKYS, K., SIAUČIŪNAS, R. The Sorption Properties of Gyrolite for Copper Ions. In: *Ceramics-Silikáty*. 2008, 52(2), 95–101. ISSN: 1804-5847.
86. SIAUČIŪNAS, R., JANICKIS, V., PALUBINSKAITĖ, D., IVANAUSKAS, R. The Sorption Properties of Tobermorite Modified with Na^+ and Al^{3+} Ions. In: *Ceramics-Silikáty*. 2004, 48(2), 76–82. ISSN: 1804-5847.
87. BANKAUSKAITĖ, A., BALTAKYS, K. The Sorption of Copper Ions by Gyrolite in Alkaline Solution. In: *Materials Science-Poland*. 2009, 27(3), 899–908. ISSN: 2083-134X.
88. GARBEV, K., BLACK, L., BEUCHLE, G., STEMMERMANN, P. Inorganic Polymers in Cement Based Materials. *Wasser- und Geotechnologie*. 2002, 1(2), 19–30. ISSN: 1610-3645.
89. PALOU, M., ŽIVICA, M., IFKA, T., BOHAČ, M., ZMRZLY, M. Effect of Hydrothermal Curing on Early Hydration of G-oil Well Cement. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2014, 116, 597–603. ISSN: 1588-2926. ISSN: 1388-6150.
90. BALTAKYS, K., DAMBRAUSKAS, T., SIAUČIŪNAS, R., EISINAS, A. Formation of $\alpha\text{-C}_2\text{S}$ Hydrate in the Mixtures with $\text{CaO/SiO}_2 = 1.75$ by Hydrothermal Treatment at 200 °C. *Romanian Journal of Materials*. 2014, 44(1), 109–115. ISSN: 2457-502X.
91. GARBEV, K., GASHAROVA, B., BEUCHLE, G., KREISZ, S., STEMMERMANN, P. First Observation of $\alpha\text{-Ca}_2[\text{SiO}_3(\text{OH})](\text{OH})\text{-Ca}_6[\text{Si}_2\text{O}_7][\text{SiO}_4](\text{OH})_2$ Phase Transformation upon Thermal Treatment in

Air. Journal Of The American Ceramic Society. 2008, 91, 263. ISSN: 1551-2916.

92. HENMI, C., KUSACHI, I., KAWAHARA, A., HENMI, K. Fukalite, a new calcium carbonate silicate hydrate mineral. *Mineralogical Journal*, 1977, 8(7), 374 - 381. ISSN: 1881-4174.

93. LAGER, G. A., DOWNS, R. T., ORIGLIERI, M. and GAROUTTE, R. High-pressure single-crystal X-ray diffraction study of katoite hydrogarnet: Evidence for a phase transition from $Ia3d \rightarrow I43d$ symmetry at 5 GPa. *American Mineralogist*. 2002, 87(5–6), 642–647. ISSN: 0003-004x.

94. OKORONKWO M. U., GLASSERF, P. Strätlingite: compatibility with sulfate and carbonate cement phases. *Materials and Structures*. 2016, 49(9), 3569–3577. ISSN: 1359-5997.

95. HONG, S.-Y. and GLASSER, F.P. Alkali binding in cement pastes: Part I. The C-S-H phase. *Cement and Concrete Research*. 1999, 29(12), 1893–1903. ISSN: 0008-8846.

96. RICHARDSON, I.G. The nature of C-S-H in hardened cements. *Cement and Concrete Research*. 1999, 29(8), 1131–1147. ISSN: 0008-8846.

97. MITSUDA T., KOBAYAKAWA S., TORAYA H., 8th Int. Congress on the Chemistry of Cement, Rio de Janeiro, 1986, 160.

98. BALTAKYS, K. and JAUBERTHIE, R. Formation and stability of C-S-H(I) of various degrees of crystallinity in the $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{CaO-Hi-Sil-H}_2\text{O}$ system. *Materials Science-Poland*. 2009, 27(4), 1077–1089. ISSN: 2083-1331.

99. SIAUCIUNAS, R. and BALTAKYS, K. Formation of gyrolite during hydrothermal synthesis in the mixtures of CaO and amorphous SiO_2 or quartz. *Cement and Concrete Research*. 2004, 34(11), 2029–2036. ISSN: 0008-8846.

100. SHAW S., CLARK S. M., HENDERSON C. M. B. Hydrothermal formation of the calcium silicate hydrates, tobermorite ($\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) and xonotlite ($\text{Ca}_6\text{Si}_6\text{O}_{17}(\text{OH})_2$): An insitu synchrotron study. *Chemical Geology*. 2000, 167, 120–140. ISSN: 0009-2541.

101. CHEN, M., LU, L., WANG, S., ZHAO, P., ZHANG, W. and ZHANG, S. Investigation on the formation of tobermorite in calcium silicate board and its influence factors under autoclaved curing. *Construction and Building Materials*. 2017, 143, 280–288. ISSN: 0950-0618.

102. HEDDLE M. F. *Mineralogical Magazine*. 1880, 4, 119–123. ISSN: 1471-8022.

103. KURDOWSKY, W. *Cement and Concrete Chemistry*. Springer Science+Business Media. 2014. ISBN 978-94-007-7944-0.

104. OH, J. E., CLARK, S. M., WENK, H.-R. and MONTEIRO, P. J.M. Experimental determination of bulk modulus of 14\AA tobermorite using high

pressure synchrotron X-ray diffraction. *Cement and Concrete Research*. 2012, 42(2), 397–403. ISSN: 0008-8846.

105. GUO, X., MENG, F. and SHI, H. Microstructure and characterization of hydrothermal synthesis of Al-substituted tobermorite. *Construction and Building Materials*. 2017, 133, 253–260. ISSN: 0950-0618.

106. COLEMAN, N. J., LI, Q. and RAZA, A. Synthesis, structure and performance of calcium silicate ion exchangers from recycled container glass. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*. 2014, 50(1), 5–16. ISSN: 2084-4735.

107. KIKUMA, J., TSUNASHIMA, M., ISHIKAWA, T., MATSUNO, S., OGAWA, A., MATSUI, K. and SATO, M. Effects of quartz particle size and water-to-solid ratio on hydrothermal synthesis of tobermorite studied by in-situ time-resolved X-ray diffraction. *Journal of Solid State Chemistry*. 2011, 184(8), 2066–2074. ISSN: 0022-4596.

108. DING, J., TANG, Z., MA, S., WANG, Y., ZHENG, S., ZHANG, Y., SHEN, S., XIE, Z. A novel process for synthesis of tobermorite fiber from high-alumina fly ash. *Cement and Concrete Composites*. 2016, 65, 11–18. ISSN: 0958-9465.

109. JING, Z., JIN, F., HASHIDA, T., YAMASAKI, N., EMILE, H. I. Influence of additions of coal fly ash and quartz on hydrothermal solidification of blast furnace slag. *Cement and Concrete Research*. 200, 38(7), 976-982. ISSN: 0008-8846.

110. MITSUDA T., TAYLOR H. F. W. *Mineralogical Magazine*. 1978, 42, 229–235. ISSN: 1471-8022.

111. KOMARNENI, S., KOMARNENI, J. S., NEWALKAR, B., STOUT, S. Microwave-hydrothermal synthesis of Al-substitute tobermorite from zeolites. *Materials Research Bulletin*. 2002, 37, 1025-1032. ISSN: 0025-5408.

112. MATEKONIS G., ŠIAUČIŪNAS R., VAIČIUKYNIENĖ D. Hydrothermal Synthesis and Characterization of Na⁺ and [Al³⁺+ Na⁺]-substituted Tobermorite in CaO-SiO₂·nH₂O-H₂O System. *Materials science*. 2010, 16, 242-248. ISSN: 0921-5093.

113. GUANGREN, Q., GUANGLIANG, X., HEYU, L., AIMEI L. Mg-xonotlite and its coexisting phases. *Cement and Concrete Research*. 1997, 27, 31115-320. ISSN: 0008-8846.

114. ŠIAUČIŪNAS, R., SASNAUSKAS, K., BALANDIS, A. Žemo baziškumo kalcio hidrosilikatų sintezės procesų dalyvaujant aliuminio jonų turintiems priedams, tyrimai. *Cheminė Technologija*. 1999, 11, 31 -38.

115. KRZHEMINSKIJ, S. A. Hydrothermal treatment of silicate materials. *Stroyizdat. Moscow. Russia*. 1974.

116. CAO, J., LIU, F., LIN, Q. and ZHANG, Y. Hydrothermal synthesis of xonotlite from carbide slag. *Progress in Natural Science*. 2008, 18(9), 1147–1153. ISSN: 1002-0071.
117. KONUKLU, Y. and ERSOY, O. Fabrication and characterization of form-stable phase change material/xonotlite microcomposites. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2017, 168, 130–135. ISSN: 0927-0248.
118. LIU, F., WANG, X. and CAO, J. Effect of Ultrasonic Process on Carbide Slag Activity and Synthesized Xonotlite. *Physics Procedia*. 2012, 25, 56–62.
119. LI X. K., CHANG J. Synthesis of wollastonite single crystal nanowires by a novel hydrothermal route. *Chemistry Letters*. 2004, 33, 1458-1459. ISSN: 1001-8417.
120. NOCUM - WCZELIK W. Effect of some inorganic admixtures on the formation and properties of calcium silicate hydrates produced in hydrothermal conditions. *Cement and Concrete Research*. 1997, 27(1), 83-92. ISSN 0008-8846/1978.
121. MOSTAFA, N. Y., SHALTOUT, A. A., OMAR, H., ABO-EL-ENEIN, S. A. Hydrothermal synthesis and characterization of aluminium and sulfate substituted 1,1nm tobermorites. *Journal of Alloys and Compounds*. 2009, 467, 332-337. ISSN: 0925-8388.
122. YANAGISAWA, K., FENG, Q., YAMASAKI, N. Hydrothermal synthesis of xonotlite whiskers by ion diffusion. *Journal of Materials Science Letters*. 1997, 16, 889-891. ISSN: 0261-8028.
123. LST EN 1273:2009. Silikatinių ir autoklavinio akytojo betono gaminių smėlis. Techniniai reikalavimai ir bandymų metodai. Vilnius: Lietuvos standartizacijos departamentas, 2009.
124. LST EN 197–1:2011 Cementas. 1 dalis. Įprastinių cementų sudėtis, techniniai reikalavimai ir atitikties kriterijai. Vilnius: Lietuvos standartizacijos departamentas, 2011.
125. LST EN 459–2:2010 Statybinės kalkės. 2 dalis. Bandymo metodai. Vilnius: Lietuvos standartizacijos departamentas, 2010.
126. LST EN 771–13:2003. Mūro gaminių bandymo metodai. 13 dalis. Mūro gaminių (išskyrus gamtinio akmens) neto ir tariamojo (bruto) sausojo tankio nustatymas. Vilnius: Lietuvos standartizacijos departamentas, 2003.
127. LST EN 772–10:2002. Mūro gaminių bandymo metodai. 10 dalis. Silikatinių ir autoklavinio akytojo betono mūro gaminių drėgnio nustatymas. Vilnius: Lietuvos standartizacijos departamentas, 2002.
128. LST EN 771–1:2011. Mūro gaminių bandymo metodai. 1 dalis. Gniuždymo stiprio nustatymas. Vilnius: Lietuvos standartizacijos departamentas, 2011.

129. ŽVIRONAITĖ, J., RAMANAUSKAS, S., BUCKUTĖ, J. Statybinių medžiagų tyrimų technologinių kompetencijų tobulinimo programos mokymo medžiaga, 2012.
130. LAUKAITIS, A. Aktyjų betonų formavimo mišinių ir gaminių savybės. Monografija, Vilnius: Technika, 2000.
131. AGAR-OZBEK, A. S., WEERHEIJM, J., SCHLANGEN, E. and VAN BREUGEL, K. Investigating porous concrete with improved strength: Testing at different scales. *Construction and Building Materials*. 2013, 41, 480–490.
132. HANEČKA, K., KORONTHÁLYOVÁ, O. and MATIA MŠOVSKÝ, P. The carbonation of autoclaved aerated concrete. *Cement and Concrete Research*. April 1997, 27(4), 589–599.
133. GURSKIS, V. Statybinės medžiagos. Mokomoji knyga. Kaunas: Ardiva, 2008.
134. MATSUSHITA, F., Y. AONO, S. S. Carbonation degree of autoclaved aerated concrete. *Cement and Concrete Research*. 2000, 30, 1741–1745.
135. MAEDA, H., ABE, K., ISHIDA E. H. Hydrothermal synthesis of aluminum substituted tobermorite by using various crystal phases of alumina. *Journal of the Ceramic Society of Japan*. 2011, 119(5), 375–377.
136. BELL, N. S., VENIGALLA S. G., GILL, M. P., ADAIR J. H. Morphological forms of tobermorite in hydrothermally treated calcium silicate hydrate gel. *Journal of American Ceramic Society*. 1996, 79(8), 2175–2178.
137. BERGMANS, J., NIELSEN, P., BROOS, K., SNELLINGS, R., QUAGHEBEUR, M. Recycling of autoclaved aerated concrete in screed and stabilized sand. Conference paper. The Fifth International Conference on Construction Materials (CONMAT), Whistler, BC, Canada, 2015.
138. FENYVESI, O., JANKUS, B. Opportunities in recycling AAC waste as aggregate for lightweight concrete. *Journal of Silicate Based and Composite Materials*. 2015, 67(2), 66 - 70.
139. KAR, A., RAY, I., UNNIKRIISHNAN, A., DAVALOS, F. J. Microanalysis and optimisation-based estimation of C-S-H contents of cementitious systems containing fly ash and silica fume. *Cement and Concrete Composites*. 2012, 34(3), 419-429.
140. RIAHI, S., NAZARI, A. Physical, mechanical and thermal properties of concrete in different curing media containing ZnO₂ nanoparticles. *Energy and Buildings*. 2011, 43(8), 1977-1984.
141. STRAUBE, B., LANGER, P., STUMM, A. Durability of Autoclaved Aerated Concrete. 11DBMC International Conference on Durability of Building Materials and Components ISTANBUL, Turkey 11-14 May 2008.

142. MATSUI, K., KIKUMA, J., TSUNASHIMA, M., ISHIKAWA, T., OGAWA A., SATO, M. In situ time-resolved X-ray diffraction of tobermorite formation in autoclaved aerated concrete: Influence of silica source reactivity and Al addition. *Cement and Concrete Research*. 2011, 41(5), 510-519.
143. LAND 20–2005. Nuotekų dumblo naudojimo tręšimui bei rekultivavimui reikalavimai. Valstybės žinios. 2005. Nr. 142-F5135.
144. SHAW, S., CLARK, S. M. and HENDERSON, C. M B. Hydrothermal formation of the calcium silicate hydrates, tobermorite ($\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) and xonotlite ($\text{Ca}_6\text{Si}_6\text{O}_{17}(\text{OH})_2$): An in situ synchrotron study. *Chemical Geology*. 2000. Vol. 167, p. 129–140.
145. KINGSBURY, A. W. G. *Mineralogical Magazine*. 1961, 32, 255.
146. ILJINA, A., BALTAKYS, K. and EISINAS, A. The influence of hydrothermal treatment duration on gyrolite synthesis. *Romanian Journal of Materials*. 2015, 45(3), 240–243.
147. HOUSTON, J. R., MAXWELL, R. S., CARROLL, S. A. Transformation of meta-stable calcium silicate hydrates to tobermorite: reaction kinetics and molecular structure from XRD and NMR spectroscopy. *Geochemical Transactions*. 2009, 10, 1.
148. BALTAKYS, K., EISINAS, A., DIZHBITE, T., JASINA, L., SIAUCIUNAS, R., and KITRYS, S. The influence of hydrothermal synthesis conditions on gyrolite texture and specific surface area. *Materials and Structures*. 2011, 44, 1687–1701.
149. WANG, Q., GAO, Y., ZHANG, Z., DUAN, L., UMAR, A., O'HARE, D. Synthesis and Characterization of High Surface Area Flower-Like Ca-Containing Layered Double Hydroxides $\text{Mg}_3 - x\text{Ca}_x \text{Al}_1 - \text{NO}_3$. *Science of Advanced Materials*. 2013, 5(4), 411-420.

MOKSLINIŲ PUBLIKACIJŲ DISERTACIJOS TEMA SĄRAŠAS

STRAIPSNIAI

Mokslinės informacijos instituto (ISI) duomenų bazėse referuojamuose leidiniuose

1. Baltakys, Marius; Šiaučiūnas, Raimundas; Jaubertie, Raoul; Baltakys, Kęstutis. The influence of Zn containing components on the synthesis of Z-phase // *Science of Sintering*. Belgrade: International Institute for the Science of Sintering. ISSN 0350-820X. 2013, vol. 45, no. 1, p. 49–60. [ISI Web of Science)].
2. Baltakys, Kęstutis; Eisinas, Anatolijus; Baltakys, Marius; Šiaučiūnas, Raimundas. The incorporation of insoluble heavy metal oxide in the structure of Z-phase during hydrothermal treatment // *Advances in Applied Ceramics*. ISSN 1743-6753. 2014, vol. 113, no. 8, p. 466–471. [ISI Web of Science)].
3. Iljina, Aliona; Baltakys, Kęstutis; Baltakys, Marius; Šiaučiūnas, Raimundas. Neutralization and removal of compounds containing fluoride ions from waste silica gel // *Romanian Journal of Materials*. ISSN 1583-3186. vol. 44, no. 3, p. 265–271. [ISI Web of Science)].
4. Baltakys, Marius; Šiaučiūnas, Raimundas; Eisinas, Anatolijus. Influence of hardening conditions of autoclaved aerated concrete on tobermorite formation // *Romanian Journal of Materials*. ISSN 1583-3186. [ISI Web of Science)]. (Iteiktas spaudai).

Kitų tarptautinių duomenų bazių leidiniuose

1. Baltakys, Kęstutis; Eisinas, Anatolijus; Šiaučiūnas, Raimundas; Baltakys, Marius. Immobilization of zinc ions by modern silicate adsorbent - Z-phase // *33rd Cement and Concrete Science Conference 2013*, 2-3 September, 2013, Portsmouth, UK. Portsmouth: University of Portsmouth, 2013, ISBN 9781861376428. p. 195-200.

Pranešimų mokslinėse konferencijose medžiaga

1. Baltakys, Marius; Šiaučiūnas, Raimundas. The dependence of autoclaved aerated concrete properties on its mixture composition // *Proceedings of the BaltSilica 2014*, Poznan, Poland, 1-3 June, 2014 / Editors: A. Wawrzynczak, I. Nowak. Poznan: faculty of Chemistry, Adam Mickiewicz University, 2014, ISBN 9788362783014. p. P-6.
2. Šiaučiūnas, Raimundas; Baltakys, Marius; Bizimavičiūtė, Laura. The peculiarities of tobermorite and xonotlite formation in the dense samples // *Proceedings of the BaltSilica 2014*, Poznan, Poland, 1-3 June, 2014 / Editors: A. Wawrzynczak, I. Nowak. Poznan: faculty of Chemistry, Adam Mickiewicz University, 2014, ISBN 9788362783014. p. P-4.

3. Šiaučiūnas, Raimundas; Baltakys, Marius; Eisinas, Anatolijus. Dependence of thermal behaviour of aerated autoclaved concrete on its mineral composition // ESTAC11: the 11th European symposium on thermal analysis and calorimetry, August 17-21, 2014, Espoo, Finland. [S.l.]: Jyvässkylä by Grano Ltd, 2014. p. 54.
4. Baltakys, Marius; Šiaučiūnas, Raimundas. The influence of structure and mineral composition on properties of autoclaved aerated concrete // Chemistry and chemical technology: international conference of Lithuanian Society of Chemistry: Lithuanian Academy of Science, Vilnius, Lithuania, April 28-29, 2016: book of abstracts / Fizinių ir technologijos mokslų centras, Vilniaus universitetas, Lietuvos mokslų akademija, Kauno technologijos universitetas. [S.l.: s.n, 2016], ISBN 9786099551135. p. 253.
5. Baltakys, Marius; Šiaučiūnas, Raimundas. AAC adsorption properties for zinc ions // BaltSilica 2016: book of abstracts of the 7th Baltic conference on silicate materials, 26-27 May 2016, Kaunas, Lithuania / Kaunas University of Technology, Riga Technical University, Adam Mickiewicz University in Poznan. Kaunas: Kauno technologijos universitetas. ISSN 2243-6057. 2016, p. 84.

PADĖKA

Ypatingus padėkos žodžius tariau darbo vadovui **prof. dr. Raimundui Šiaučiūnui** už suteiktas žinias, vertingus patarimus, pasitikėjimą, kantrybę ir visokeriopą pagalbą atliekant tyrimus ir ruošiant disertaciją.

UAB „Matuizų dujų silikatas“ generaliniam direktoriui Kęstučiui Lapurkai dėkoju už pasitikėjimą ir leidimą atlikti bandymus pramoninėje gamykloje.

UAB „Matuizų plytinė“ gamybos direktoriui Andriui Valioniui norėčiau padėkoti už suteiktas žinias ir patarimus apie pramoninę autoklavinio akytojo betono gamybą. Dėkoju visiems UAB „Matuizų plytinė“ darbuotojams už supratingumą ir visapusišką pagalbą.

Nuoširdžiai dėkoju Silikatų technologijos katedros draugiškiausiam kolektyvui už vertingus patarimus, pasiūlymus, karštas diskusijas bei palaikymą.

Šiltus padėkos žodžius tariau **savo artimiesiems bei draugams** už jų meilę, kantrybę, paramą, tikėjimą mano darbo sėkme ir didelį palaikymą.

PRIEDAI

1 priedas

P. 1.1. lentelė. Tobermorito S_{BET} skaičiavimų duomenys pagal N_2 adsorbiciją esant 77K temperatūrai

Bandinio pavadinimas	Bandinio masė m, g	Atmosferinis slėgis p_0 , mmHg	N_2 dalinis slėgis p_0 , mmHg	N_2 santykinis slėgis p/p_0	p_0/p	$(p_0/p)^{-1}$	Adsorbuotas N_2 tūris, V_{ads}		Adsorbuoto N_2 masė X_{ads} , g	$X_{\text{ads}}((p_0/p)^{-1})$	$1/(X_{\text{ads}}((p_0/p)^{-1}))$
							cm^3/g	cm^3			
Tobermoritas	0,0722	753	769,8	0,0479	20,89	19,893	17,336	1,2516	0,0016	0,0311	32,13
			770,1	0,0950	10,53	9,526	18,728	1,3522	0,0017	0,0161	62,11
			770,0	0,1429	7,00	5,999	20,370	1,4707	0,0018	0,0110	90,67
			770,0	0,1911	5,23	4,232	21,857	1,5781	0,0020	0,0083	119,78
			769,7	0,2884	3,47	2,467	24,248	1,7507	0,0022	0,0054	185,19

2 priedas

P. 2.1. lentelė. Ksonotlito S_{BET} skaičiavimų duomenys pagal N_2 adsorbciją esant 77K temperatūrai

Bandinio pavadinimas	Bandinio masė m, g	Atmosferinis slėgis p_0 , mmHg	N_2 dalinis slėgis p_0 , mmHg	N_2 santykinis slėgis p/p_0	p_0/p	$(p_0/p) - 1$	Adsorbuotas N_2 tūris, V_{ads}		Adsorbuoto N_2 masė X_{ads} , g	$X_{\text{ads}}((p_0/p) - 1)$	$1/(X_{\text{ads}}((p_0/p) - 1))$
							cm^3/g	cm^3			
Ksonotlitas	0,0853	753	771,6	0,0485	20,64	19,638	14,218	1,2128	0,0015	0,02977	33,59
			771,9	0,0956	10,46	9,463	15,713	1,3403	0,0017	0,01585	63,08
			771,9	0,1434	6,97	5,972	17,074	1,4564	0,0018	0,01087	91,97
			771,9	0,1918	5,21	4,213	18,205	1,5529	0,0019	0,00818	122,29
			771,6	0,2888	3,46	2,462	20,375	1,7380	0,0022	0,00535	186,93

3 priedas



TVIRTINU
UAB „Matuizų dujų silikatas“
Generalinis direktorius


Kęstutis Lapurka


GAMYBINIO IŠBANDYMO AKTAS Nr.1

Autoklavinio akytojo betono formavimo mišinio sudėties optimizavimas

Matuizos, 2013 m. lapkričio 20 d.

UAB „Matuizų dujų silikatas“ ir Kauno technologijos universiteto Silikatų technologijos katedros darbuotojai 2013 m. balandžio-spalio mėnesiais autoklavinio akytojo betono (AAB) gamybos linijoje pagal GmbH Masa-Henke gamybos technologiją (gamyklos identifikacinis numeris KM-06262622) atliko gamybinius bandymus. Jų tikslas – sumažinti produkcijos savikainą, nebloginant jos kokybės. Uždaviniai: sumažinti rišamosios medžiagos kiekį formavimo mišinyje ir nustatyti optimalią jo sudėtį, iširti formavimo mišinio ir gaminių savybes.

Pagamintos 5-ios AAB bandomosios partijos po 5,4 m³, formavimo mišinyje CEM II/A-LL, 42,5 R (MA)(A) markės portlandcemenčio kiekį keičiant nuo 13,68 iki 23,56 %, o malto smėlio šlamo kiekį, atitinkamai – nuo 52,34 iki 42,57 % (1 lentelė). Kitų mišinių komponentų kiekis buvo pastovus: kalkių – 12,83 %, gipso – 2,30 %, atliekų šlamo – 18,56 %. Kiekvieno bandymo metu maišymo įrenginyje (tūris 5,0 m³, gamintojas GmbH Masa-Henke) paruoštas mišinys, iš kurio 6220 mm×1580 mm×700 mm formoje suformuoti pusgaminių masyvai. Jų kietinimo ciklas autoklave (tūris 214,6 m³, gamintojas GmbH Scholz): sočių vandens garų temperatūros pakėlimas iki 185 °C – 2,5 val., išlaikymas izoterminėje 185 °C temperatūroje – 9 val., slėgio sumažinimas iki atmosferinio – 1,5 val.

Formavimo mišinyje padidinus portlandcemenčio priedo kiekį nuo 13,68 % iki 23,56 %, suformuotų masyvų plastiškasis stipris padidėja daugiau nei du kartus (nuo 1,93 iki 4,00 MPa), temperatūra pakyla nuo 82,9 °C iki 88,1 °C, iškilimo aukštis lieka pastovus (1 lentelė). Tačiau, esant 13,68 % portlandcemenčio priedo kiekiui masyvas neišlaiko savo struktūros ir po gausaus vandenilio dujų išsiveržimo jo paviršius ir ypatingai kraštai palei metalinę formą pasidaro nelygūs, ko pasekoje pažeidžiama apatinė blokelių dalis (o atskirais atvejais – ir vidurinė).

1 lentelė. Masyvų temperatūros ir plastiškojo stiprio priklausomybė nuo formavimo mišinio sudėties

Bandinio žymuo	G1	G2	G3	G4	G5
Portlandcemenčio kiekis, %	13,68	16,20	18,62	21,07	23,56
Smėlio šlamo kiekis, %	52,34	49,95	47,34	44,88	42,57
Brandinimo trukmė, min	160	160	160	160	160
Temperatūra, °C	82,9	83,1	84,6	86,4	88,1
Plastiškasis stipris, MPa	1,93	2,00	2,76	3,59	4,00

Gaminių stipris gniuždant jau yra pakankamas (3,25 MPa) ir viršija standarto LST EN 771-4:2011 minimalius reikalavimus, kai portlandcemenčio priedo kiekis formavimo mišinyje yra minimalus (13,68 %) (2 lentelė). Deja, šiuo atveju gaunamas per mažas masyvo plastiškasis stipris (1,93 MPa), o tai labai lėtina gamybos proceso spartą. Padidinus portlandcemenčio priedo kiekį mišinyje iki 16,20 %, gaminių stipris gniuždant pasiekia

3,27 MPa vertę. Tolesnis šio priedo kiekio didinimas neigiamai įtakoja gaminių kokybę, nes iki 2,90 MPa sumažėja jų stipris gniuždant. Kai portlandcemenčio priedo kiekis yra 21,07 % ir 23,56 %, gaminių šonuose susidaro įtrūkimai, nes brandinimo metu masyvas per greitai įgyja didelį plastiškąjį stiprį, kai dar skiriasi vandenilio dujos. Išsiveržti iš sutvirtėjusios masės joms sunku, todėl masyvo vidinėje dalyje padidėja H₂ dujų slėgis, kuris iššaukia įtrūkimų susidarymą maždaug 5 cm nuo masyvo viršaus. Be to, dėl padidinto portlandcemenčio kiekio išauga akytojo autoklavinio betono savikaina.

Pažymėtina, kad didinant portlandcemenčio priedo kiekį formavimo mišinyje, gaminių mineralinė sudėtis kinta nežymiai – šiek tiek daugiau susidaro C-S-H(I) ir 1,13 nm tobermorito, kurie pasižymi rišančiomis savybėmis ir palaipsniui mažėja nesureagavusio kvarco kiekis.

2 lentelė. Bandinių gniuždomojo stiprio, masės, drėgnio ir tankio priklausomybė nuo portlandcemenčio priedo kiekio

Bandinio žymuo	G1	G2	G3	G4	G5
Portlandcemenčio kiekis, %	13,68	16,20	18,62	21,07	23,56
Gniuždomasis stipris, MPa	3,25	3,27	2,97	3,05	2,90
Išpjautų bandinių masė, g	678,08	675,20	660,88	668,80	648,38
Išdžiovintų bandinių masė, g	513,55	511,25	494,80	508,53	486,18
Drėgnis, %	32,03	32,07	33,57	31,52	33,36
Tankis, kg/m ³	481	477	472	473	470

Remiantis atliktais gamybiniais bandymais, rekomenduojama ši autoklavinio akytojo betono formavimo mišinio sudėtis: portlandcementis – 16,2 %, kalkės – 12,83 %, gipsas – 2,30 %, smėlio šlamas – 50,0 %, aliuminio pasta 0,11 %, šlamo atliekos – 18,56 %, V/K = 0,675. Naudojant šią sudėtį, nereikia koreguoti technologinio proceso parametru, gaminiuose nesudaro jokie defektai, jų stipris gniuždant yra didžiausias (3,27 MPa) ir ~ 2,2. karto viršija standarto LST EN 771-4:2011 minimalius reikalavimus.

UAB „Matuizų dujų silikatas“, įvertinusi teigiamus gamybinių bandymų rezultatus, autoklavinio akytojo betono gaminius pradėjo gaminti iš rekomenduojamos formavimo mišinio sudėties. Portlandcemenčio priedo kiekio sumažinimas nuo 21,0 % iki 16,2 % leis per metus sutaupyti ~ 200 t portlandcemenčio.

UAB „Matuizų dujų silikatas“
Gamybos direktorius

Andrius Vailionis



Kauno technologijos universitetas,
Silikatų technologijos katedra

Profesorius

Raimundas Šiaučiūnas

Doktorantas

Marius Baltakys

UAB „Matuizų dujų silikatas“
Matuizos, Varėnos raj.

Tel./faks. 8 310 40836

Tel.: 8 310 40641

8 310 40671

Įmonės kodas 125762333 PVM mokesčio

kodas LT 257623314

A. s. LT77 7044 0600 0156 5844

AB SEB „Vilniaus bankas“

4 priedas



PORITAS

Kauno technologijos universitetui

2014 08 22

Nr.1

FORMAVIMO MIŠINIO SUDĖTIES OPTIMIZAVIMO IR ĮDIEGIMO PAŽYMA

UAB „Matuizų dujų silikatas“ kartu su Kauno technologijos universiteto Silikatų technologijos katedros darbuotojais ir doktorantu Mariumi Baltakiu, autoklavinio akytojo betono gamybos linijoje pagal GmbH Masa-Henke gamybos technologiją (gamyklos identifikacinis numeris KM-06262622) optimizavo formavimo mišinio sudėtį.

2013 m. lapkričio 20 d. buvo pasirašytas gamybinio išbandymo aktas Nr. 1, o 2014 m. UAB „Matuizų dujų silikatas“ įdiegė į gamybą rekomenduotą formavimo mišinio sudėtį, pagal kurią nuo balandžio iki liepos mėnesio buvo pagaminta 22998,200 m³ autoklavinio akytojo betono produkcijos ir sutaupyta 545,03 t portlandcemenčio (1 lentelė).

1. lentelė. Pagaminta produkcija ir sutaupytas portlandcemenčio kiekis 2014 m. 4 – 6 mėn. laikotarpyje

Mėnesis	Pagaminta produkcijos, m ³	Sutaupytas portlandcemenčio kiekis, t	Preliminariai sutaupyta suma, Lt
Balandis	6656,344	65,00	17290
Gegužis	7149,072	206,89	55033
Birželis	9192,816	273,14	72655
Viso:	22998,200	545,03	144978

UAB „Matuizų dujų silikatas“
Generalinis direktorius



Andrius Vailionis

UAB „Matuizų dujų silikatas“
Matuizos, Varenos raj.

Tel./faks. 8 310 40836
Tel.: 8 310 40641
8 310 40671

Įmonės kodas 125762333 PVM mokėtojo
kodas LT 257623314

A. s. LT77 7044 0600 0156 5844
AB SEB „Vilniaus bankas“

5 priedas



TVIRTINU
UAB „Matuizų dujų silikatas“
Generalinis direktorius

Girėnas Skliutas

GAMYBINIO IŠBANDYMO AKTAS Nr.2

Autoklavinio akytojo betono gaminių hidroterminio apdorojimo sąlygų optimizavimas

Matuizos, 2015 m. rugsėjo 8 d.

UAB „Matuizų dujų silikatas“ ir Kauno technologijos universiteto Silikatų technologijos katedros darbuotojai 2015 m. rugsėjo mėnesį autoklavinio akytojo betono (AAB) gamybos linijoje pagal GmbH Masa-Henke gamybos technologiją (gamyklos identifikacinis numeris KM-0626222) atliko gamybinius-laboratorinius bandymus. Jų tikslas – pramoninėje gamybos linijoje suformuotus bandinius hidroterminiškai apdoroti laboratoriniame autoklave ir nustatyti optimalią autoklavinio apdorojimo režimą. Uždaviniai: 1) sumažinti gaminių savikainą, sutrumpinant kietinimo trukmę arba sumažinant temperatūrą, nepabloginant jų kokybės; 2) ištirti gaminių savybes pailginus autoklavinio apdorojimo trukmę ir padidinus temperatūrą.

Akytojo betono bandiniai suformuoti naudojant šią formavimo mišinio sudėtį: portlandcementis – 16,20; kalkės – 12,80 %; gipsas – 2,30 %; malto smėlio šlamas – 50,00 %; šlamo atliekos – 18,70 %; aliuminio pasta – 0,11 %, V/K santykis 0,675.

Formavimo mišinys 160 min. išlaikytas brandinimo patalpoje, kol masyvas pasiekė 400 psi plastiškąjį stiprį, kad iš masyvo būtų galima išpjauti bandinius autoklavinio apdorojimo eksperimentams.

Iš suformuoto masyvo išpjauti 100 x 100 x 100 mm kubai buvo kietinti laboratoriniame 20 l talpos autoklave, esant skirtingai sočių vandens garų temperatūrai (170 – 200 °C) ir išlaikymo trukmei (4 – 16 h) (1 lentelė).

1 lentelė. Bandinių gniuždomojo stiprio priklausomybė nuo autoklavinio apdorojimo trukmės ir temperatūros

Kietinimo temperatūra, °C	170	180	180	180	180	180	200	200	200
Kietinimo trukmė, h	8	4	6	8	12	16	8	12	16
Gniuždomasis stipris, MPa	2,58	2,91	3,23	3,97	3,83	3,74	2,84	2,78	2,47

Visomis kietinimo sąlygomis bandinių tankis kito labai mažame intervale: 470 – 480 kg/m³.

Didžiausias gniuždomasis stipris gautas bandinius kietinant 180 °C temperatūroje 8 h – 3,97 MPa.

Šioje temperatūroje ilginant arba trūpinant išlaikymo trukmę bandinių stipris mažėja (1 lentelė).

Sumažinus autoklavinio apdorojimo temperatūrą iki 170 °C ir joje bandinius išlaikius 8 h, gniuždomasis stipris sumažėjo 35 %, t. y. iki 2,58 MPa. Padidinus sočių vandens garų temperatūrą iki 200 °C ir bandinius hidrotermiškai apdorojant 8 h, gniuždomasis stipris sumažėja -28 % (iki 2,84 MPa), o apdorojant 12 ir 16 h – iki 2,78 ir 2,47 MPa. Tačiau bandinių, kurie kietinti 200 °C temperatūroje terminis susitraukimas yra 3,0 %, o bandinių kietintų 180 °C temperatūroje – 4,5 %. 200 °C temperatūroje apdoroti bandiniai gali būti naudojami kaip termoizoliaciniai dirbiniai aplinkoje iki 650 °C temperatūros.

Remiantis atliktais eksperimentais rekomenduojamas šis autoklavinio akytojo betono kietinimo ciklas: 2,5 h temperatūros kėlimas iki 180 °C, 8 h išlaikymas šioje temperatūroje ir 2,5 h temperatūros mažinimas, nes bandinių gniuždomasis stipris yra didžiausias. Norint gaminių naudojimo temperatūrą padidinti iki 650 °C, juos rekomenduojama kietinti 200 °C temperatūroje.

Kauno technologijos universitetas,
Silikatų technologijos katedra

Profesorius  Raimundas Šiaučiūnas

Docentas  Anatolijus Eisinis

Doktorantas  Marius Baltakys

UAB „Matuizų dujų silikatas“
Matuizos, Varnės raj.

Tel./faks. 8 310 40836
Tel.: 8 310 40641
8 310 40671

Įmonės kodas 125762333 PVM mokėtojo
kodas LT 257623314
A.s. LT77 7044 0600 0156 5844
AB SEB „Vilniaus bankas“

6 priedas



Kauno technologijos universitetui

2015 11 23

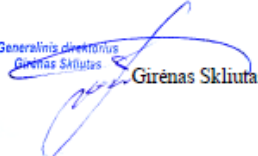
Nr.2

HIDROTERMINIO APDOROJIMO SĄLYGŲ OPTIMIZAVIMO IR ĮDIEGIMO PAŽYMA

UAB „Matuizų dujų silikatas“ kartu su Kauno technologijos universiteto Silikatų technologijos katedros darbuotojais ir doktorantu Mariumi Baltakiu autoklavinio akytojo betono gamybos linijoje pagal GmbH Masa-Henke gamybos technologiją (gamyklos identifikacinis numeris KM-06262622) atliko bandymus ir optimizavo gaminių kietinimo hidroterminį apdorojimo ciklą.

2015 m. rugsejo 8 d. buvo pasirašytas gamybinio išbandymo aktas Nr.2, o 2015 m. UAB „Matuizų dujų silikatas“ įdiegė į gamybą rekomenduotą kietinimo ciklą, gaminius kietinant 180 °C temperatūroje 8 h. Vidutinis gaminių gniuždomasis stipris padėjo nuo 2,60 MPa iki 3,15 MPa, t. y. 17,5 %. Įmonė pradėjo deklaruoti didesnę gaminių gniuždomojo stiprio klasę, be to sumažėjo broko kiekis paketavimo ir transportavimo metu.

UAB „Matuizų dujų silikatas“
Generalinis direktorius

Generalinis direktorius
Girėnas Skliutas

Girėnas Skliutas

UAB „Matuizų dujų silikatas“
Matuizos, Varėnos raj.

Tel./faks. 8 310 40836
Tel.: 8 310 40641
8 310 40671

Įmonės kodas 125762333 PVM mokėtojo
kodas LT 257623314
A.s. LT77 7044 0600 0156 5844
AB SEB „Vilniaus bankas“