

KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS

JOLANTA DONĖLIENĖ

FUNKCINIŲ $x\text{CaO}\cdot y(\text{Al}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2)\cdot z\text{H}_2\text{O}$
JUNGINIŲ HIDROTERMINĖ SINTEZĖ, JŲ
SAVYBĖS IR TAIKYMAS

Daktaro disertacija
Technologijos mokslai, Chemijos inžinerija (05T)

2018, Kaunas

Disertacija rengta 2010–2017 metais Kauno technologijos universiteto Cheminės technologijos fakulteto Silikatų technologijos katedroje. Mokslinius tyrimus rėmė Lietuvos mokslo taryba.

Mokslinis vadovas:

Doc. dr. Anatolijus EISINAS (2014–2017 m., Kauno technologijos universitetas, technologijos mokslai, chemijos inžinerija (05T));

Prof. dr. Danutė VAIČIUKYNIENĖ (2010–2014 m., Kauno technologijos universitetas, technologijos mokslai, chemijos inžinerija (05T)).

Mokslinis konsultantas:

Prof. dr. Danutė VAIČIUKYNIENĖ (2014–2017 m., Kauno technologijos universitetas, technologijos mokslai, chemijos inžinerija, 05T).

Interneto svetainės, kurioje skelbiama disertacija, adresas:

<http://ktu.edu>

Redagavo:

Aurelija Tamulionienė (leidykla „Technologija“)

© Donėlienė Jolanta, 2018

ISBN 978-609-02-1444-2

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

TURINYS

ĮVADAS	6
1. LITERATŪROS APŽVALGA.....	9
1.1. Junginių, susidarančių $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ sistemoje, klasifikacija	9
1.2. $x\text{CaO}\cdot y(\text{Al}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2)\cdot z\text{H}_2\text{O}$ junginių sintezė $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ sistemoje.....	17
1.3. Portlandcemenčio hidratacija ir priedų įtaka jai.....	20
1.3.1. Portlandcemenčio hidratacijos ypatumai.....	21
1.3.2. Aliuminio komponentą turinčių priedų įtaka cemento hidratacijai	23
1.4. Aliuminio komponentą turinčių priedų įtaka CaO adsorbento savybėms ...	26
2. NAUDOTOS MEDŽIAGOS IR TYRIMŲ METODIKA	31
2.1. Naudotos medžiagos	31
2.2. Tyrimų metodika	32
3. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS	40
3.1. Junginių susidarymas ir stabilumas $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ sistemoje hidroterminės sintezės $200\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje metu.....	40
3.1.1. Izoterminio išlaikymo trukmės įtaka junginių susidarymui	40
3.1.2. $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ susidarymo ir stabilumo spontaniškumo įvertinimas ...	60
3.2. Izoterminio išlaikymo trukmės įtaka kalcio hidroaluminatų susidarymui $130\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje, $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ sistemoje	63
3.3. Sintetinio kalcio hidroalumosilikatinio priedo įtaka cemento hidratacijai. 70	
3.3.1. Cemento bandinių šilumos išsiskyrimo kinetika.....	70
3.3.2. 10 % sintetinių kalcio hidroalumosilikatinių priedų įtaka cemento bandinių pradinei hidratacijai.....	74
3.4. Sintetinio majenito priedo įtaka gamtinio CaO chemosorbento savybėms. 81	
3.5. Sintetinio kalcio hidroalumosilikatinio priedo gamybos ir pritaikymo sudėtinio cemento bei CO_2 chemosorbento gamybai technologinės rekomendacijos.....	89
IŠVADOS.....	92
LITERATŪROS SĄRAŠAS.....	93
MOKSLINIŲ PUBLIKACIJŲ DISERTACIJOS TEMA SĄRAŠAS	105
PADĖKA.....	107
PRIEDAI	108
1 priedas.....	108
2 priedas.....	110
3 priedas.....	111

SANTRUMPOS IR SIMBOLIAI

KHA – kalcio hidroaluminatai
KHS – kalcio hidrosilikatai
KHS-A – kalcio hidrosilikatai su įsiterpusiais Al^{3+} jonais
KHAS – kalcio hidroalumosilikatai
PTFE – karščiui atsparus polifluorvinilinis plastikas
C/S – CaO ir SiO_2 molinis santykis
A/S – Al_2O_3 ir SiO_2 molinis santykis
RSDA – rentgeno spinduliuotės difrakcinė analizė
FT-IR – infraraudonojo spektro molekulinė absorbcinė spektrinė analizė
VTA – vienalaikė terminė analizė
DSK – diferencinė skenuojamoji kalorimetrija
TGA – termogravimetrinė analizė
DTG – diferencinė termogravimetrija
SEM – skenuojamoji elektroninė mikroskopija
 M_n – masės nuostoliai
 $T_{vid.}$ – terminio virsmo vidurio temperatūra
 $T_{pab.}$ – terminio virsmo pabaigos temperatūra
 $S_{pav.}$ – išorinis paviršiaus plotas, apskaičiuotas pagal dalelių granulimetrinę sudėtį
 S_{BET} – savitojo paviršiaus plotas (įvertinantis ir daleles sudarančių atvirų porų vidinį paviršiaus plotą), apskaičiuotas pagal adsorbuoto N_2 kiekį, taikant Brunauerio, Emmeto ir Tellerio (BET) metodą
C – C-S-H(I)
 C_g – C-S-H(I) gelis
K – kalcitas
H – C_3AH_6
Tr – truskotitas
Z – Z-fazė
 G_g – girolito gelis
G – girolitas
T – 1,13 nm tobermoritas
M – majenitas
O – kalcio oksidas
V – volastonitas
 P_v – pseudovolastonitas
N – gelenitas
B – bemitas
P – kalcio hidroksidas
I – braunmileritas
Y – gipsas
E – etringitas
S – C_3S
U – C_2S

CEM– portlandcementis
AKŠ – aukštakrosnių šlakas
MK – metakaolinas

IVADAS

Temos aktualumas

Pastaraisiais metais plačiai domimasi funkciniais $x\text{CaO}\cdot y(\text{Al}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2)\cdot z\text{H}_2\text{O}$ junginiais, kurie vis labiau pritaikomi tiek rišamųjų medžiagų gamybos, tiek adsorbcijos procesuose. Gamtiniai kalcio hidroaliumosilikatai (pavyzdžiui, metakaolinitas, kaolinas, bentonitas ir kiti) naudojami daugelyje procesų, tačiau platesnį jų pritaikomumą riboja jų fizikinės cheminės savybės, kurios kinta ganėtinai siaurame intervale, papildomai juos apdorojant, t. y. smulkinant (kinta granulimetrinė sudėtis ir dalelių dydis, bet ne vidinis paviršiaus plotas), degant (didėja jų aktyvumas, bet dėl flusuojančių priemaišų prasideda sukepinimas) ir t. t. Kiti svarbūs veiksniai, ribojantys gamtinių junginių naudojimą, yra kintanti kristalų gardelės struktūra ir į ją įsiterpę papildomi jonai. Dėl šių priežasčių specialiai pagaminti sintetiniai junginiai yra kur kas efektyvesni, nes sintezės metu galima valdyti tikslines produktų savybes. Vienas iš tokių sintezės būdų yra hidroterminis pradinių mišinių apdorojimas sočiųjų vandens garų aplinkoje.

Hidroterminė sintezė yra paprastas, didelio našumo, lengvai kontroliuojamas procesas, kurio metu sočiųjų vandens garų aplinkoje reaguoja įprastinėmis sąlygomis netirpūs junginiai. Keičiant hidroterminio proceso parametrus: temperatūrą, slėgį ir apdorojimo trukmę, galima kontroliuoti ne tik susidarančių produktų sudėtį, bet ir jų fizines savybes. Minėtų parametrų ir susidarančių junginių pastovumas sintezės metu bei galimybė juos keisti nulemia platų gautų junginių panaudojimą įvairiose pramonės srityse.

Viena iš jų yra cemento gamybos pramonė. Siekiant sumažinti cemento gamybos metu išmetamų pagrindinių šiltnamio efektą sukeliančių anglies dioksido dujų kiekį, dalis klinkerio yra keičiama įvairiais priedais ir / arba gamybos atliekomis, tokiu būdu sumažėja klinkerio gamybos sąnaudos. Šiai priedų grupei yra priskiriami ir $\text{CaO}\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ sistemoje susidarantys junginiai, kurie lyginant su gamtiniais yra žymiai pranašesni, nes priklausomai nuo sintetinio junginio sudėties bei savybių, keičiant dalį klinkerio galima valdyti ir keisti cemento hidratacijos mechanizmą: pradinių cemento junginių tirpumą bei jų hidratacijos laipsnį, pagrindinių hidratacijos etapų trukmę ir kita. Dėl šios priežasties, norint įvertinti sintetinio kalcio hidroaliumosilikatinio priedo įtaką cemento hidratacijai, pirmiausia būtina nustatyti palankiausias $x\text{CaO}\cdot y(\text{Al}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2)\cdot z\text{H}_2\text{O}$ junginių susidarymo hidroterminės sintezės sąlygas.

Kita $x\text{CaO}\cdot y(\text{Al}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2)\cdot z\text{H}_2\text{O}$ junginių panaudojimo sritis – CaO stabilizuojantis priedas CO_2 adsorbcijai. Pramoninių procesų metu išsiskiriančių CO_2 dujų emisijos į aplinką mažinimui plačiai naudojama CO_2 adsorbcija iš kalcio oksido pagamintais kietais adsorbentais, kurie yra tinkami naudoti cikliniuose kalcinavimo / karbonizavimo procesuose. Dėl aukštos temperatūros poveikio po kelių kalcinavimo / karbonizavimo ciklų adsorbento efektyvumas gerokai sumažėja. Šiai problemai spręsti gali būti panaudoti inertiniai stabilizatoriai aliuminio oksido pagrindu, kurie suformuoja patvarų kietą karkasą (matricą), kuris padidina ciklų

skaičių ir stabdo adsorbento sukepimą. Iš daugelio naudojamų stabilizatorių efektyviausiais yra majenitas, kuris gali būti gaminamas įvairiais būdais: kietafazinio sukepimo, savaiminio degimo, zolių-gelių, purškiamosios pirolizės, oksalatų prekursorių metodais. Tačiau minėtoms gamybos technologijoms reikalingos arba aukštos temperatūros, arba papildomas produkto gryninimas, nes dėl tirpių pradinių žaliavų ir specifinės skystosios terpės, tokių kaip nitratai ir įvairūs organiniai tirpikliai, dažniausiai susidaro pašaliniai junginiai.

Taigi, galima daryti pagrįstą prielaidą, kad majenitas gali būti gautas hidroterminėse sąlygose susintetinant tarpinius $x\text{CaO}\cdot y(\text{Al}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2)\cdot z\text{H}_2\text{O}$ junginius ir juos termiškai apdorojant. Šio gamybos būdo metu nesusidarytų kenksmingų pašalinių junginių, todėl būtų eliminuota produkto gryninimo stadija. Manoma, kad tokiu būdu pagamintas majenitas vėliau gali būti sėkmingai panaudotas kaip CaO stabilizuojantis priedas.

Darbo tikslas ir uždaviniai

Darbo tikslas – nustatyti hidroterminės sintezės sąlygų įtaką funkcinių $x\text{CaO}\cdot y(\text{Al}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2)\cdot z\text{H}_2\text{O}$ junginių susidarymui ir savybėms bei pasiūlyti racionalias taikymo sritis.

Siekiant užsibrėžto tikslo reikėjo išspręsti šiuos uždavinius:

1. Ištirti Al_2O_3 priedo kiekio ir hidroterminės aplinkos parametrų įtaką junginių susidarymui ir stabilumui $\text{CaO}\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ sistemoje.
2. Termodinaminiais skaičiavimais parinkti palankiausias $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ hidroterminės sintezės sąlygas ir jas patvirtinti eksperimentiškai.
3. Nustatyti sintetinio kalcio hidroaliumosilikatinio priedo įtaką cemento hidratacijos procesui ir produktų mineralinei sudėčiai.
4. Pritaikyti sintetinį kalcio hidroaliumosilikatinį priedą gamtinio CaO chemosorbento stabilizavimui cikliniame CO_2 dujų adsorbcijos / desorbcijos procese.

Mokslinis naujumas

Pirmą kartą nustatyta, kad hidrotermiškai apdorojant CaO, SiO_2 ir Al_2O_3 suspensijas, įprastiniai sintezės produktai – hidrogranatai – gali nesusidaryti, o vyrauti vien tik kalcio hidroaliuminatai bei kalcio hidrosilikatai. Ištirta, kad sintetinis kalcio hidroaliumosilikatinis priedas keičia cemento bandinių hidrataciją ir spartina kietėjimo procesą: sutrumpina indukcinį periodą, skatina C_3S hidrataciją ir didina bendrą išsiskyrusios šilumos kiekį. Nustatyta, kad majenitą galima gauti $350\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje išdegant hidroterminėse sąlygose susintetintą kalcio hidroaluminatą.

Praktinė vertė

Nustatyta, kad sintetinis majenito priedas stabilizuoja gamtinį CaO chemosorbentą cikliniame CO_2 dujų adsorbcijos / desorbcijos procese ir pasiūlyta minėto priedo gavimo ir CO_2 dujų chemosorbento gamybos technologinė schema.

Darbo aprobavimas ir publikavimas

Disertacijos tema paskelbtos 3 mokslinės publikacijos leidiniuose su citavimo indeksu įtrauktuose į Clarivate Analytics WoS duomenų bazę: Romanian Journal of Materials, Advances in Materials Science and Engineering bei Journal of Thermal Analysis and Calorimetry.

Disertacijoje atliktų tyrimų rezultatai paskelbti šešiuose pranešimuose dalyvaujant šešiose tarptautinėse konferencijose: „Chemistry and Chemical Technology“ (2015, Lietuva); „3rd Central and Eastern European conference on Thermal Analysis and Calorimetry“, CEEC-TAC3, (2015, Slovėnija); „Chemistry and Chemical Technology“ (2016, Lietuva); „BaltSilica“ (2016, Lietuva), „XV Russian and International Conference on Thermal Analysis and Calorimetry“ (2016, Rusija); „Chemistry and Chemical Technology“ (2017, Lietuva).

Darbo apimtis

Disertaciją sudaro įvadas, literatūros analizė, metodinė dalis, tyrimų rezultatai ir jų aptarimas, išvados, 165 literatūros šaltinių sąrašas, 3 publikacijų disertacijos tema ir 6 pranešimų mokslinių konferencijų medžiagoje sąrašas bei 3 priedai. Pagrindinė medžiaga išdėstyta 114 puslapių, įskaitant 2 schemas, 19 lentelių ir 61 paveikslą.

Ginamieji disertacijos teiginiai

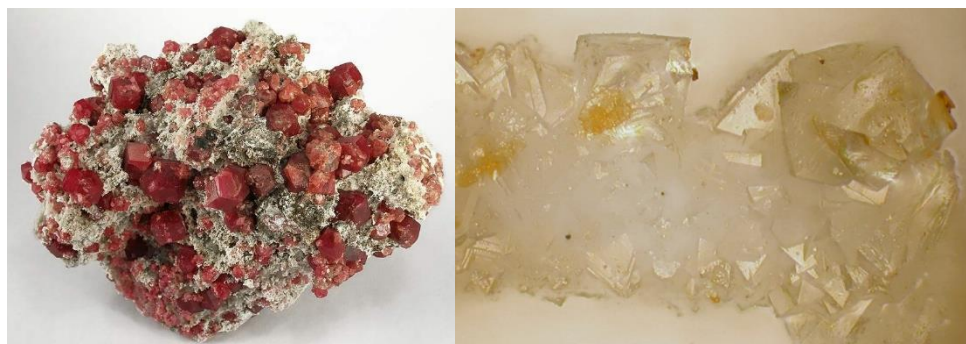
1. CaO-SiO₂-Al₂O₃-H₂O sistemoje susidarančių junginių mineralinė sudėtis ir jų stabilumas priklauso ne tik nuo Al₂O₃ priedo kiekio, bet ir nuo hidroterminio apdorojimo temperatūros ir trukmės.
2. Sintetiniai produktai, gauti iš mišinių, kurių sudėtyje yra 10,5 arba 15,4 % Al₂O₃ priedo, keičia cemento bandinių hidratacijos procesą: skatina kalcio hidrosilikatų susidarymą, ankstyvąją C₃S hidrataciją, gipso sureagavimą ir padidina bendrą išsiskyrusios šilumos kiekį.
3. Ciklinio CO₂ dujų adsorbcijos / desorbcijos proceso metu sintetinis majenito priedas stabilizuoja gamtinio CaO adsorbento struktūrą.

1. LITERATŪROS APŽVALGA

1.1. Junginių, susidarančių $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ sistemoje, klasifikacija

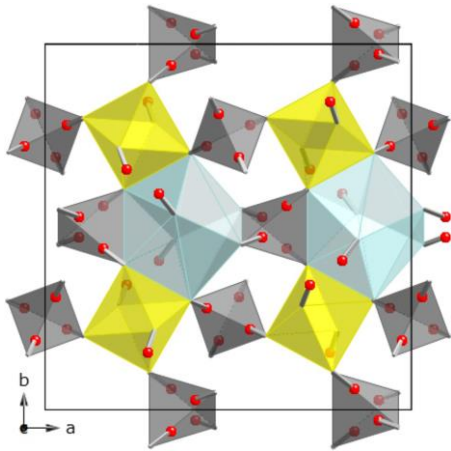
$\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O-H}_2\text{O}$ sistemoje priklausomai nuo hidroterminės sintezės sąlygų bei komponentų prigimties gali susidaryti trijų skirtingų tipų junginių klasės, o jų bendra formulė išreiškiama juos sudarančių komponentų tarpusavio santykiu: $x\text{CaO}\cdot y(\text{Al}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2)\cdot z\text{H}_2\text{O}$ (čia: x, y, z – molių skaičius). Šioje sistemoje vyksta daug lygiagrečių ir nuoseklių reakcijų, kurioms galioja kinetiniai dėsniniai, lemiantys tetraedrinių ir / arba oktaedrinių aliuminio ir / arba silicio jonų susidarymą bei hidroalumosilikatinių jonų sudėtį priklausomai nuo sistemos sudėties bei sintezės parametrų. Hidroterminėmis sąlygomis minėtoje sistemoje gali susidaryti kalcio hidroaluminatai (KHA), kalcio hidroalumosilikatai (KHAS) bei kalcio hidrosilikatai su įsiterpusiais aliuminio jonais (KHS-A). Mišinyje, esant nedideliame Al_2O_3 kiekiui, jis įsiterpia į kalcio hidrosilikatus, dažniausiai į tobermorito $\text{Ca}_{10}[\text{Si}_{12}\text{O}_{31}](\text{OH})_6\cdot\text{H}_2\text{O}$ ir C-S-H junginių struktūrą, tačiau gali įsiterpti ir į kitus šios grupės, tokių kaip 0,9 nm klinotobermorito, pektolito, bustamito, hilebrandito, fošagito ir dženito [1] junginių struktūras, kurie klasifikuojami kaip kalcio hidrosilikatai su įsiterpusiais aliuminio jonais. Tuo tarpu didėjant Al_2O_3 kiekiui susidaro kalcio hidroaluminatai ir / arba kalcio hidroalumosilikatai: pagrindiniai minėtų grupių junginiai yra $\text{Ca}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]_2$ ir $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_x(\text{OH})_{12-x}$ (arba $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_{3-x}(\text{OH})_{4x}$), kur $x = 0 - 3$, kurie priklauso hidrogranditų grupei, o ši savo ruožtu priklauso granatų grupės junginiams.

Granatai yra viena iš didžiausių salinių silikatų grupių [2, 3]. Pavadinimas kildinamas iš lotyniško žodžio *granatus* (grūdėtas), dėl kai kurių šios grupės mineralų spalvos ir formos panašumo į granato vaisiaus sėklas. Šie mineralai pasižymi didele spalvų įvairove, t. y. nuo bespalvių iki juodų, išskyrus mėlynus atspalvius, kurie nebūdingi gamtiniams mineralams [3, 4]. 1 paveiksle pateikiami gamtinių granatų grupės junginių pavyzdžiai [5]. Silikatiniai granatai yra vieni svarbiausių junginių žemės plutoje, viršutinėje mantijoje bei pereinamojoje zonoje. Dažniausiai jie aptinkami magminėse ir metamorfinėse uolienose, paplūdimių smėlyje bei kai kuriose nuosėdinėse uolienose [6, 7].



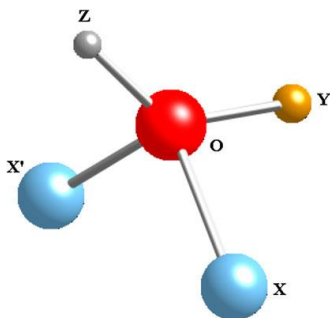
1 pav. Gamtinės kilmės granatų grupės mineralai [5]

Gamtinės kilmės granatų sudėtis yra itin įvairi, kadangi dėl struktūros ypatumų gali būti sudaryta iš įvairių atomų, t. y. vienus katijonus gali pakeisti kiti. Granatų grupės junginiai apibūdinami bendra formule: ${}^{(8)}X_3{}^{(6)}Y_2{}^{(4)}Z_3{}^{(4)}O_{12}$, čia X – dodekaedrinė sritis, kurią sudaro Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} arba Fe^{2+} katijonai, Y sritį, kurios koordinacinis skaičius 6, gali sudaryti Al^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} , Fe^{3+} , Ti^{4+} arba Zr^{4+} katijonai, o tetraedrinę Z sritį (koordinacinis skaičius 4) sudaro Si^{4+} , Fe^{3+} katijonai arba (O_4H_4) grupės [4, 6, 8]. Granatų kristalinė gardelė yra kubinė, arba pseudokubinė, bei priskiriama $Ia\bar{3}d$ erdvinei grupei, o dažniausiai pasireiškiančios kristalografinės formos yra dodekaedras, trapezoedras arba abu šie tipai [3, 4, 7]. Kristalinę gardelę sudaro kintamas ZO_4 tetraedrų ir YO_6 oktaedrų skaičius, o X katijonai užpildo susidarančias ertmes, suformuodami XO_8 dodekaedrus, kuriuose aštuoni O atomai išsidėsto iškraipyto kubo kampuose (2 pav.) [3, 4, 6].



2 pav. Granatų kristalinę gardelę sudarančių ZO_4 tetraedrų (pilkas), YO_6 oktaedrų (geltonas) ir XO_8 dodekaedrų išsidėstymo principinė schema. Raudonai pažymėtose srityse išsidėsto su O atomais susijungę H atomai daugiausia nukreipti į tetraedrų vidų [6]

Kiekvienas deguonies atomas yra koordinuotas su dviem X, vienu Y ir vienu Z katijonu tetraedrinėje konfigūracijoje (3 pav.), o vidutinis $\langle D-O \rangle$ atstumas = $\{(Z-O) + (Y-O) + (X-O) + (X'-O)\}/4$ pasižymi tiesine priklausomybe nuo granatų kristalinės gardelės a parametro (kintančio maždaug nuo 1,144 iki 1,257 nm) [9]. Hidrogranatuose H atomai jungiasi su O atomais, kad sudarytų OH grupes (3 pav.).



3 pav. Tetraedrinė deguonies atomo koordinacija granatų struktūroje. X, X', Y ir Z katijonų vieta yra nekintama. $X'-X$, $X-Y$, $X-Z$ ir $Y-Z$ atstumai tiesiškai priklauso nuo kubiniame vienete susidarančio kampo tarp atomų: $X-Y = Y-Z = 0,27951 \cdot a$; $X'-X = X-Z = 0,30619 \cdot a$; ir $X'-Z = \frac{1}{4} \cdot a$ [9]

Granatai pagal idealizuotą cheminę sudėtį skirstomi į dvi pagrindines grupes [10, 11]:

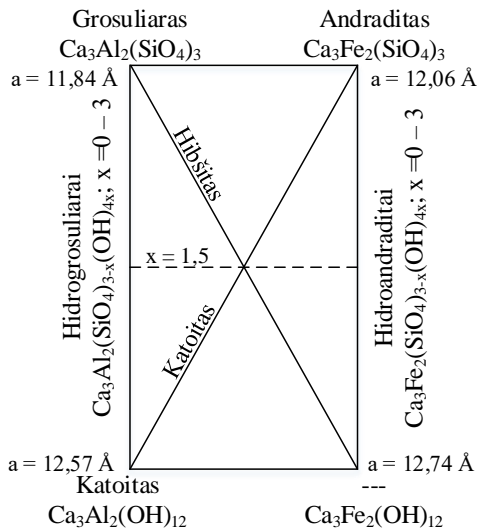
- piralspito (angl. *pyralspite*, granatai, kuriuose antrasis elementas yra aliuminis (Al)). Šiai grupei priskiriami trys pagrindiniai mineralai: piropas $Mg_3Al_2(SiO_4)_3$ (angl. *pyrope*, raudonas), almandinas $(Fe^{2+})_3Al_2(SiO_4)_3$ (angl. *almandine*, violetiniai raudonas) ir spesartinas $(Mn^{2+})_3Al_2(SiO_4)_3$ (angl. *spessartine*, rudai raudonas);
- ugrandito (angl. *ugrandite*, granatai, kuriuose kalcis (Ca) yra pirmasis elementas): uvarovitas $Ca_3Cr_2(SiO_4)_3$ (angl. *uvarovite*, žalias), grosuliaras $Ca_3Al_2(SiO_4)_3$ (angl. *grossular*, žalias, geltonai žalias, bespalvis) ir andraditas $Ca_3(Fe^{3+})_2(SiO_4)_3$ (angl. *andradite*, žalias).

Granatų supergrupei iš viso priskiriama virš trisdešimties mineralų. Be jau minėtų piralspito ir ugrandito grupių junginių granatams taip pat priskiriami [11, 12]:

- mineralai, kurių sudėtyje yra hidroksi grupė, o X srityje išsidėsto Ca: hidrogranatai: hibšitas $Ca_3Al_2(SiO)_{3-x}(OH)_{4x}$ ($x = 0,2 - 1,5$) (angl. *hibschite*) ir katoitas $Ca_3Al_2(SiO)_{3-x}(OH)_{4x}$ ($x = 1,5 - 3$) (angl. *katoite*);
- šorlomito – kimzejito grupė, kuriai priskiriami šorlomitas $Ca_3(Ti, Fe^{3+}, Al)_2[(Si, Fe^{3+}, Fe^{2+})O_4]_3O_{12}$ (angl. *schorlomite*), kimzejitas $Ca_3(Zr, Ti)_2(Si, Al, Fe^{3+})_3O_{12}$ (angl. *kimzeyite*), morimotoitas $Ca_3(Ti, Fe^{2+}, Fe^{3+})_2(Si, Fe^{3+})_3O_{12}$ (angl. *morimotoite*);
- tetragoniniai hidrogranatai: henritermieritas $Ca_3(Mn^{3+}, Al^{3+})_2(SiO_4)_2(OH)_4$ (angl. *henritermierite*), holtštamitas $Ca_3(Al, Mn^{3+})_2(SiO_4)_2(OH)_4$ (angl. *holtstamite*);
- mineralai, kurių X srityje yra Ca: goldmanitas $Ca_3(V^{3+}, Al, Fe^{3+})_2(SiO_4)_3$ (angl. *goldmanite*);
- mineralai, X srityje turintys Mg arba Mn: knoringitas $Mg_3Cr_2(SiO_4)_3$ (angl. *knorringite*), mažoritas $Mg_3(Fe^{2+}, Al, Si)(SiO_4)_3$ (angl. *majorite*), kalderitas $(Mn^{2+}, Ca)_3(Fe^{3+}, Al)_2(SiO_4)_3$ (angl. *calderite*); jamatoitas $(Mn^{2+}, Ca)_3(V^{3+}, Al^{3+})_2(SiO_4)_3$ (angl. *yamatoite*);
- bitikleitai: bitikleitas $Ca_3(Sb^{5+}, Sn^{4+})Al_3O_{12}$ (angl. *bitikleite*), usturitas $Ca_3(Sb^{5+}, Zr)Fe^{3+}_3O_{12}$ (angl. *usturite*), dzuluitas $Ca_3(Sb^{5+}, Sn^{4+})Fe^{3+}_3O_{12}$ (angl. *dzhuluite*), elbrusitas $Ca_3(U^{6+}_{0,5}Zr_{1,5})Fe^{3+}_3O_{12}$ (angl. *elbrusite*);
- berzeliitai (vanadatai ir arsenatai): šeferitas $(Ca_2Na)Mg_2V^{5+}_3O_{12}$ (angl. *schäferite*), palenzonaitas $(Ca_2Na)Mn^{2+}_2V^{5+}_3O_{12}$, berzeliitas $(Ca_2Na)Mg_2As^{5+}_3O_{12}$ (angl. *berzeliite*), manganberzeliitas $(Ca_2Na)Mn^{2+}_2As^{5+}_3O_{12}$ (angl. *manganberzeliite*);
- kiti mineralai: jafsoanitas $Ca_3Te^{6+}_2Zn_3O_{12}$ (angl. *yafsoanite*); vadalitas $Ca_6Al_5Si_2O_{16}Cl_3$ (angl. *wadalite*), menzeritas-(Y) $(Y_2Ca)Mg_2Si_3O_{12}$ (angl. *menzerite-(Y)*), eringaitas $Ca_3Sc_2Si_3O_{12}$, momoiitas $Mn^{2+}_3V^{3+}_2Si_3O_{12}$ (angl. *momoiite*), irinarasitas $Ca_3Sn^{4+}_2(SiAl_2)O_{12}$ (angl. *irinarassite*), toturitas $Ca_3Sn^{4+}_2(SiFe^{3+}_2)O_{12}$ (angl. *toturite*), kerimasitas $Ca_3Zr_2(SiFe^{3+}_2)O_{12}$ (angl. *kerimasite*), kriolitionitas $Na_3Al_2Li_3F_{12}$ (angl. *cryolithionite*).

Kai kurie iš minėtų mineralų gali būti priskiriami granatoidų grupei: tai mineralai pasižymintys granatams būdinga atomine struktūra, tačiau juose silicio atomas yra pakeistas ne metaliniu atomu (pavyzdžiui, į berzeliito sudėtį įeina arsenas, kriolitionitas yra fluoridas). Granatų skirstymas yra sudėtingas, kadangi gamtoje susidarančių granatų sudėtis dėl izomorfizmo yra labai įvairi [13].

Hidrogranditai priklauso hidratuotai izomorfinei grupei tarp gamtinės kilmės grosuliaro ir andradito [3]. Įvairių hidrogrosuliarų, kurie išsidėsto tarp grosuliaro ($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$) ir katoito ($\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$), susidarymas grindžiamas per hidroksigrupių įsiterpimą į kristalinės gardelės struktūrą: $4(\text{OH})^-$ grupės gali pakeisti vieną $(\text{SiO}_4)^{4-}$ grupę [2, 3, 6, 14]. Šie mineralai pasižymi didžiausiu (OH) kiekiu bei kintamu $(\text{SiO}_4)/(\text{OH})$ santykiu. E. Passaglia ir R. Rinaldi [15] pasiūlytas hidrogranditų grupės mineralų skirstymo principinė schema, kurioje pateikiami šios grupės mineralų kraštinių narių pavadinimai bei jų kristalinių gardelių a parametrai (4 pav.).

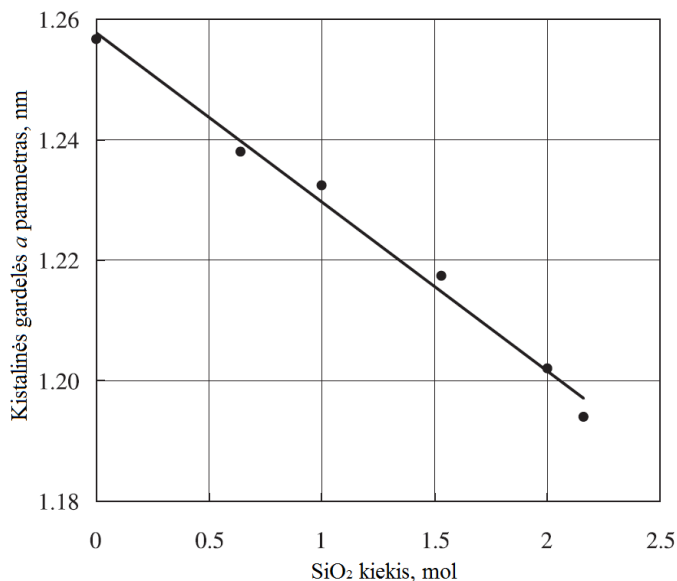


4 pav. E. Passaglia ir R. Rinaldi pasiūlyta hidrogranditų grupės mineralų nomenklatura [3]

Pagal pateiktą skirstymą hidrogrosuliarai ($\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_x(\text{OH})_{12-x}$ arba $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_{3-x}(\text{OH})_{4x}$ ($x = 0 - 3$)) apima visą eilę junginių tarp grosuliaro $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$, ir katoito $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$ [3, 6], todėl analizuojant $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-nH}_2\text{O-H}_2\text{O}$ sistemoje susidarančius produktus, kurių sudėtį lemia daugelis veiksnių [16-19], išskirtini trys pagrindiniai hidrogrosuliarų tipai. Jų skirstymas paremtas kintančiu SiO_2 molių skaičiumi junginyje: nuo 0 iki 3 [2, 6, 16–20]:

- grosuliaras, SiO_2 molių skaičius nuo 1,5 iki 3 ($x = 0 - 0,2$);
- hibšitas (hidrogrosuliaras), kai SiO_2 molių skaičius nuo 0,2 iki 1,5 ($0,2 < x < 1,5$);
- katoitas, kai SiO_2 molių skaičius 0, o ($1,5 < x < 3$).

Remdamiesi šiuo skirstymu, R. Šiaučiūnas ir A. Baltušnikas [16] nustatė hidrogranatų gardelės a parametro priklausomybę nuo SiO_2 kiekio (5 pav.). Jie teigė, kad kai gardelės parametras $a = 1,256$ nm, SiO_2 nėra įsiterpęs į hidrogrosuliaro kristalinę gardelę, ir šiuo atveju $x = 3$ [16]. Hidrogrosuliarų kristalinės gardelės a parametras mažėja, didėjant SiO_2 molių kiekiui junginyje. Šių autorių pasiūlyta metodika vėliau rėmėsi ir kiti mokslininkai: K. Matsui ir kiti [19], A. C. Jupe [21] bei K. Kyritsis [22] su bendraautoriais.



5 pav. Hidrogrosuliarų $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_{3-x}(\text{OH})_{4x}$ ($x = 0 - 3$) kristalinės gardelės a parametro priklausomybė nuo SiO_2 kiekio [16]. Čia x žymi kiek SiO_2 yra pakeičiama OH^- grupėmis

K. Matsui ir kiti [19] iš RSDA analizės 100–190 °C temperatūros intervale (12 val.) gautų duomenų apskaičiavo gauto produkto (trikomponentė $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ sistema su 2,5 ir 5 % Al_2O_3 priedo) sudėtyje esančio hidrogranatų ($\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_{3-x}(\text{OH})_{4x}$; $x = 1,5 - 3,0$) x vertę. Mokslininkai nustatė, kad esant 190 °C temperatūrai pagal duomenų bazės pateikiamą sudėtį (PDF: 24-0217, 38-0368, 45-1447, 42-0570, 39-0368), hidrogranatų x vertė atitinkamai yra 2,08, kai molinis santykis $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2) = 0,088$, bei 2,17 ir 2,09, o molinis santykis $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2)$ atitinkamai 0,037 ir 0,088, kai naudotas kitos rūšies kvarcas.

A. C. Jupe su bendraautoriais [21] teigė, kad RSDA analizės iki 180 °C metu visuose badiniuose identifikuotas SiO_2 pakeistas hidrogranatas (hidrogrosuliaras), kurio kubinės kristalinės gardelės a parametras, remiantis R. Šiaučiūno ir A. Baltušniko [16] pateikiama metodika, buvo artimas 1,227 nm, o sudėtis artima C_3ASH_4 .

K. Kyritsis su mokslininkais [22] Ritveldo analizės metodu nustatė $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-nH}_2\text{O-H}_2\text{O}$ sistemoje hidroterminėmis sąlygomis (200–350 °C; 120 val.) susidariusių hidrogranatų ($\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_{3-y}(\text{OH})_{4y}$) struktūrą, t. y. apskaičiavo y

vertę. Gautų rezultatų patikimumui įvertinti mokslininkai rėmėsi R. Šiaučiuo ir A. Baltušniko [16] gautais hidrogranatų kristalo gardelės a parametro priklausomybės nuo SiO_2 kiekio rezultatais. Gauti rezultatai sutapo, sudėtis priklauso nuo SiO_2 kiekio, o y vertė kito intervale nuo 0,8 iki 2,2.

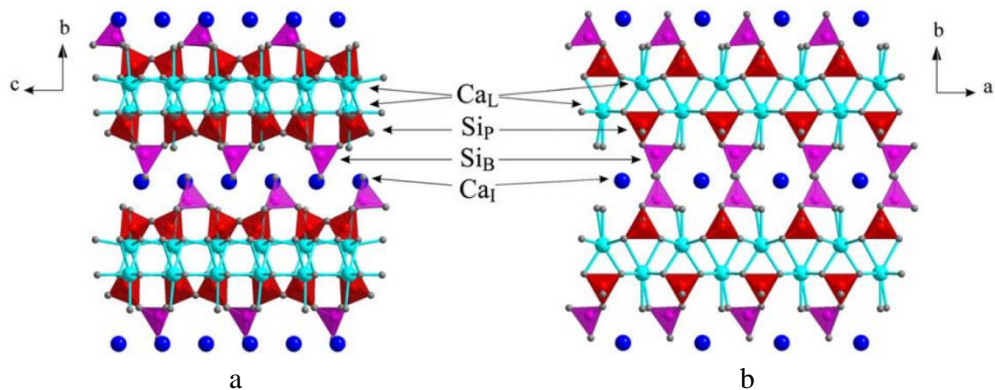
Kartu su hidrogranatais hidroterminio apdorojimo metu $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O-H}_2\text{O}$ sistemoje į susidariusių kalcio hidrosilikatų (pavyzdžiui, C-S-H(I), 1,13 nm tobermorito) struktūrą gali įsiterpti Al^{3+} jonai.

Kalcio hidrosilikatai – tai pagrindiniai junginiai, susidarantys išamųjų medžiagų gamybos bei eksploatavimo metu. Didžioji dalis KHS yra randami gamtoje, tačiau gali būti susintetinti ir laboratorijoje. Aliuminio jonų terpmasis į KHS bei jų struktūros sudarymo modeliai dažnai grindžiami ir aiškinami remiantis dviem kalcio hidrosilikatų tipais, kurie tarpusavyje besiskiria moliniu C/S santykiu: tai C-S-H(I) ir C-S-H(II), kurių moliniai santykiai atitinkamai yra $C/S < 1$ ir $C/S > 1$. C-S-H(I) priskiriamas tobermorito struktūros modeliui, o C-S-H(II) – dženito [23]. Pagrindinė priežastis, dėl ko naudojami šie pusiau kristalinių KHS struktūros modeliai yra ta, kad Al^{3+} jonų terpmasis į KHS struktūrą dažniausiai vyksta ankstyvojoje hidroterminės sintezės stadijoje, o minėti junginiai susidaro pirmiausia, t. y. pusiau kristaliniai KHS yra tarpiniai junginiai, kurie palapsniui persikristalizuoja į didesnio kristališkumo junginius.

Esant aukštesnėms temperatūroms (iki 200 °C), $C/S > 1$ ir dalyvaujant reakingam kvarciniam smėliui mažesnio kristališkumo C-S-H persikristalizuoja į didesnio kristališkumo fazes (pavyzdžiui, C_2SH gelį ($\text{Ca}_2(\text{HSiO}_4)\text{OH}$), hilebranditą ($\text{Ca}_2\text{SiO}_3(\text{OH})_2$) arba C_3SH ($\text{Ca}_6\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_6$) [24]. Pažymėtina, kad mažo kristališkumo C-S-H gelis, kurio C/S santykis yra mažesnis už 1, esant aukštesnei nei 120 °C temperatūrai ir ilgėjant apdorojimo trukmei, palapsniui pradeda persikristalizuoti į tobermoritą. Toliau, didėjant hidroterminio apdorojimo trukmei ir temperatūrai nuo 165 iki 350 °C, pradeda formuotis ksonotlitas [24], tačiau, naudojant aliuminio priedą, pastarasis turi neigiamos įtakos ksonotlito susidarymui [25].

Egzistuoja keli kalcio hidrosilikatų struktūros modeliai, pagal kuriuos KHS struktūra gali būti apibūdinama kaip nekristalinio kalcio oksido sluoksnis, įsiterpęs tarp trumpų ir diskrečių silikato grandinių. Šie struktūros modeliai panašiasi į natūraliai susiformavusių tobermorito ir dženito, kurių molinis C/S santykis atitinkamai yra lygus 0,83 ir 1,5 [26–30]. C-S-H fazė ($C/S < 1$) turi sluoksninę struktūrą, kuri panaši į kristalinio tobermorito sluoksninę struktūrą su tikėtinomis sandaros formulėmis. Todėl C-S-H struktūros vaizdavimui, į kurią gali terptis Al^{3+} jonai, naudojama mineralo tobermorito struktūros modelis [31]. Šioje sluoksnioje struktūroje kalcio oksido (Ca_L) sluoksnis yra suspaustas tarp begalinių silikato grandinių, kurių mažiausias kartotinis vienetas yra sudarytas iš trijų tetraedrų: vienas (jungiamasis, angl. *bridging*) tetraedras (Si_B) jungiasi su priešinga kryptimi orientuotais suporuotais (angl. *pairing*) tetraedrais (Si_P). Poroje esantys tetraedrai dalijasi dviem deguonies atomais su CaO sluoksniu, o trečiasis tetraedras tik vienu. Erdvė susidaranti tarp silikato grandinių vadinama tarp sluoksniu (angl. *interlayer*), kuris yra užpildytas vandens molekulėmis ir papildomais Ca^{2+} jonais (Ca_I) [23, 31].

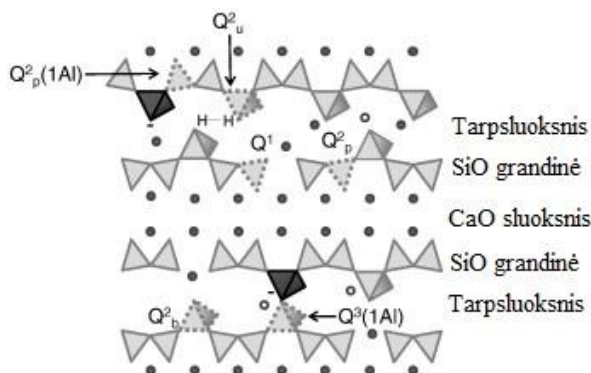
Principinė tobermorito struktūros, atitinkančios C-S-H struktūrą, schema pateikta 6 paveiksle [23].



6 pav. Dvi tobermorito struktūra projekcijos: a – išilgai a ašies; b – išilgai c ašies. Žymuo Ca_L rodo kalcio jonų vietas sluoksnyje (t. y. Ca1, Ca2, Ca3 ir Ca4 kristalografinės sritys; šviesiai mėlynos sferos, kurių koordinacinis skaičius 7), Ca_I žymi tarp sluoksnyje esančių kalcio jonų sritis (t. y. Ca5 ir Ca6 kristalografinės sritys, mėlynos sferos), Si_P – suporuoti silicio tetraedrai (t. y. Si1, Si2, Si4 ir Si6 kristalografinės sritys, raudoni tetraedrai), o Si_B rodo besijungiančius silicio tetraedrus iš skirtingų sluoksnių (t. y. Si3 ir Si5 kristalografinės sritys, rožiniai tetraedrai) [23]

G. L. Kalousek [32] pirmasis atrado, kad tobermorito struktūroje esančius silicio jonus gali pakeisti Al^{3+} jonai, ir nustatė, kad toks pakeitimas vyksta tik besijungiančiuose tetraedruose. Autoriaus nuomone, Al^{3+} jonų įsiterpimas į tobermorito kristalo gardelę vyksta dėl izomorfinių mainų, kai $(Al^{3+} + H^+)$ gali pakeisti Si^{4+} .

S. Komarneni ir kiti [33] susintetino tobermoritą su įsiterpusiais Al^{3+} jonais ir nustatė, kad aliuminio jonai pasižymi tetraedrine koordinacija. Tirti keturi skirtingi bandiniai; ^{29}Si MAS NMR analizės metu ištirta, kad gryno tobermorito ir tobermorito su įsiterpusiais Al^{3+} jonais bandiniuose nustatyti du rezonansiniai maksimumai (85,7 ir 95,7 ppm), priklausantys grandinės vidinėms grupėms (Q^2) ir šakojimosi sritims (Q^3). Be to, tobermorito su įsiterpusiais Al^{3+} jonais bandiniuose nustatyti ir dar du rezonansiniai maksimumai 84,6 ir 91,5 ppm, kurie buvo priskirti atitinkamai Q^2 (0Al) ir Q^3 (1Al), tai rodo, kad Al^{3+} įsiterpė vietoje silicio jonų atsišakojusiose grandinės srityse. Likusiuose dviejuose bandiniuose nustatyti keturi skirtingi rezonansai 82,0, 85,2, 92,0 ir 96,0, kurie priskiriami atitinkamai Q^2 (1Al), Q^2 (0Al), Q^3 (1Al) ir Q^3 (0Al). Tai rodo, kad Al^{3+} jonai terpėsi ir grandinės vidinėse grupėse, tiek atsišakojusiose srityse. Pažymėtina, kad panašius rezultatus, patvirtinančius, kad Al^{3+} terpiasi Q^2 (grandinės) [34–37], tiek Q^3 (atsišakojimų) srityse [35, 37]. Q^3 srityje esančio aliuminio principinė schema pateikta 7 paveiksle [37].



7 pav. Idealizuota KHS-A (KHAS) struktūra. Pilka sfera – kalcio jonai; tuščia sfera – vandens arba šarmų jonai tarpfluoksnyje; šviesiai pilki tetraedrai – SiO₄–; tamsiai pilki tetraedrai – AlO₄; „–“ – neigiamas krūvis, kompensuojamas protonu, kalciumu ar kitais katijonais. Qⁿ (mAl) – n žymi Si kaimynų skaičių, o m – aliuminio kaimynų skaičių, b – besijungiančio tetraedro padėtis, p – poroje esančio tetraedro padėtis [37]

Į KHS struktūrą besiterpiančias Al gali turėti kelis koordinacijos skaičius – 4, 5 arba 6 (atitinkamai Al(IV), Al(V) ir Al(VI)). Kai molinis C/S santykis yra didesnis (> 1), santykinis į KHS struktūrą įsiterpusio šešiagubai koordinuoto Al(IV) kiekis mažėja, o didėja oktaedriškai koordinuoto Al(VI) kiekis [35–37]. Kai kurių mokslininkų teigimu, Al(VI) gali būti priskiriamas amorfiniam aliuminio hidroksidui arba kalcio hidroaluminatui, kurie padengia KHS paviršių [38]. Nepriklausomai nuo C-S-H C/S santykio be Al(IV) ir Al(VI), maždaug 10 % aliuminio, susieto su C-S-H, sudaro pentakoordinuotas Al(V) [37]. G. K. Sun ir kt. [35] pasiūlė, kad Al(V) ir Al(VI) galėtų kompensuoti neigiamą krūvį, susidariusį silikatiniam sluoksnyje Al(+III), jonais pakeičiant Si(+IV). Tačiau Al(V) ir Al(VI) kiekis koreliuoja su Al(IV) kiekiu silikatinuose sluoksniuose [36]. G. Renaudin ir kt. teigimu, molinis C/S santykis gali padidėti pašalinus dalį sluoksnius jungiančių tetraedrų (sumažinus Si kiekį) bei pakeičiant tarpfluoksnyje esančiais kalcio jonais [23].

Dar nėra vieningos nuomonės apie atskirų kalcio hidroaluminatų bei kalcio hidroaliumosilikatų susidarymo sąlygas, sudėtį, savybes ir struktūrą. Šie klausimai labai svarbūs, nes nuo šių junginių mineralinės sudėties priklauso jų panaudojimo galimybės.

Hidrogranatų grupės junginių hidroterminė sintezė CaO-SiO₂-Al₂O₃-H₂O sistemoje yra paprastas, didelio našumo, lengvai kontroliuojamas procesas [39], kurio metu sočiųjų vandens garų aplinkoje (aukšta temperatūra ir slėgis) pradeda reaguoti ir junginiai, kurie įprastinėmis sąlygomis yra netirpūs. Dėl šios priežasties jie turi lemiamą įtaką kristalizacijai. Visi šie procesai priklauso tiek nuo pradinio mišinio sudėties, tiek ir nuo hidroterminės aplinkos parametrų [40]. Keičiant hidroterminio apdorojimo parametrus, tokius kaip temperatūra, slėgis ir apdorojimo trukmė [41–46], galima kontroliuoti ne tik susidarančių produktų sudėtį, bet ir jų fizines savybes (tokias kaip kristališkumas, savitasis paviršiaus plotas, porų forma ir dalelių dydis) [39, 40, 47–50]. Minėtų parametrų pastovumas ir galimybė juos keisti,

lemia platų gautų junginių panaudojimą kitose pramonės srityse. Todėl neatsitiktinai procesai ir susidarantys junginiai, vykstantys $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ sistemoje hidroterminėmis sąlygomis, domina daugelį mokslininkų.

1.2. $x\text{CaO}\cdot y(\text{Al}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2)\cdot z\text{H}_2\text{O}$ junginių sintezė $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ sistemoje

G. L. Kalousek [32] tyrė junginių susidarymą $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ sistemoje hidroterminio apdorojimo ($175\text{ }^\circ\text{C}$) metu, kai molinis santykis $\text{C/S} = 0,8$, o Al_2O_3 kiekis kito nuo 0,2 iki 20,7 % ($\text{CaO}/(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2) = 1,0$). Jis nustatė, kad tobermoritas susidaro, kai Al_2O_3 kiekis sudaro 4–5 %, o didėjant Al_2O_3 kiekiui susidaro ir hidrogranatas $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Analogiškomis sąlygomis izotermiškai ($170\text{ }^\circ\text{C}$) apdorojus pradinis mišinys, kurie skyrėsi tik C/S santykiu (1,0), nustatyta, kad susidaro du hidrogranatai: C_3ASH_4 ir $\text{C}_3\text{AS}_2\text{H}_2$ (plazolitas). Gauti rezultatai patvirtina, kad CaO kiekis pradiniam mišinyje lemia susidarančių junginių, t. y. hidrogranatų sudėtį.

Vieni iš plačiausiai aliuminio oksido priedo įtaką susidarančių produktų sudėčiai hidroterminės sintezės metu tyrinėjusių mokslininkų buvo D. S. Klimesch ir A. Ray. Mokslininkai tyrė metakaolino (MK) įtaką cemento – kvarco tešlai hidroterminio apdorojimo metu [51]. Pradiniai mišiniai buvo paruošti naudojant portlandcementį (61,5 %) ir maltą kvarcą (38,5 %), kad molinis C/S santykis būtų 0,83 ir atitiktų tobermoritui ($\text{C}_5\text{S}_6\text{H}_5$) būdingą molinį santykį, o priedo kiekis sudarė 6, 12, 18,25, 24 ir 30,5 %. Vienu atveju juo buvo pakeičiama dalis kvarco, kitu – dalis cemento. Bandiniai hidrotermiškai apdoroti $180\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje 8 val. Nustatyta, kad dalį kvarco keičiant MK, DTA kreivėse identifikuotas endoterminė smailė $\sim 360\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje, kuri rodo hidrogranato C_3ASH_4 dehidraciją, o jos plotas didėjo didėjant MK kiekiui mišinyje. Šios endoterminio efekto plotas buvo vienodas, kai MK kiekis sudarė 24 ir 30,5 %. Kai MK buvo pakeičiama dalis portlandcemenčio, DTA kreivėje taip pat identifikuota plati endoterminė smailė $\sim 360\text{ }^\circ\text{C}$, kurios plotas didėjo iki 18,25 % MK, o didėjant priedo kiekiui toliau, jos plotas mažėjo. Pažymėtina, kad esant didžiausiam MK kiekiui, hidrogranatai neidentifikuoti. Šiuos rezultatus patvirtino ir atlikta RSDA analizė [51].

Toliau tirdami hidrogranatų susidarymą D. S. Klimesch ir A. Ray [52] tyrė jų susidarymą CaO , metakaolino (MK) ir malto kvarco mišiniuose ($\text{CaO}/(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2) = 0,8$, o Al_2O_3 kiekis mišinyje sudarė 1,5, 6,4 ir 11,5 %) esant skirtingai hidroterminio apdorojimo $180\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje trukmei (0–24 val.). Nustatyta, kad hidrogranatai visomis tirtomis sąlygomis susidaro pirmiausia, netgi anksčiau nei 1,1 nm tobermoritas. Be to, susidariusio hidrogranato kiekis didėja, didėjant Al_2O_3 kiekiui pradiniam mišinyje. Mokslininkai nustatė, kad hidrogranatų kiekis nežymiai didėjo tik iki 2 izoterminio apdorojimo valandų, o tolimesnis apdorojimo trukmės ilgėjimas turi neigiamos įtakos, nes susidarę hidrogranatai skyla. Iš DTA ir RSDA duomenų mokslininkai nustatė, kad po 4 ir 23 val. hidrogranatai neidentifikuoti bandiniuose, kuriuose Al_2O_3 kiekis atitinkamai sudarė 1,5 ir 6,4 %, tuo tarpu kai Al_2O_3 kiekis buvo 11,5 % hidrogranatai mišinyje

identifikuoti ir net po 24 val. Taip pat ištirta, kad tobermorito kiekio didėjimas yra atvirkščiai proporcingas hidrogranato kiekiui, nes, ilgiant izoterminio išlaikymo trukmę, hidrogranatų skilimo metu susidarantys Al^{3+} jonai terpiasi į tobermorito struktūrą.

D. S. Klimesch ir A. Ray [18] tai pat nustatė, kad kvarco dalelių dydis lemia $CaO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ sistemoje ($(CaO/(Al_2O_3+SiO_2)) = 0,80$ ir $Al_2O_3/(SiO_2+Al_2O_3) = 0,13$) nemaišomoje suspensijoje hidrotermiškai apdorojant ($180\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje) susidarančių produktų sudėtį. Mokslininkai nustatė, kad jau po 1 val. hidroterminio apdorojimo naudojant stambesnę (dalelių dydis iki $115\text{ }\mu\text{m}$) kvarcą, susidarė didesnių dalelių ir didesnis kiekis hidrogranatų, lyginant su bandiniais, kuriuose SiO_2 dalelių dydis siekia iki $40\text{ }\mu\text{m}$. SiO_2 dalelių dydis ir tirpumas lemia susidariusių hidrogranatų stabilumą: naudojant smulkesnę (dalelių dydis iki $40\text{ }\mu\text{m}$) SiO_2 hidrogranatai išlieka stabilūs iki 4 hidroterminio apdorojimo valandų, o naudojant stambesnę – iki 8 val. Visais tirtais atvejais hidrogranatų skilimo pradžia sutapo su $1,13\text{ nm}$ tobermorito su įsiterpusiais Al^{3+} jonais susidarymu. Hidrogranatas ir $1,13\text{ nm}$ tobermoritas su įsiterpusiais Al^{3+} jonais buvo identifikuoti po 23 val. hidroterminio apdorojimo, kai SiO_2 dalelių dydis iki $120\text{ }\mu\text{m}$ [18].

Šie mokslininkai tyrė sintezės produktus, susidariusius izoterminio apdorojimo (1, 2, 4, 9, ir 23 val.; $180\text{ }^\circ\text{C}$) metu nemaišomoje metakaolino, CaO ir kvarco suspensijoje ($CaO/(SiO_2+Al_2O_3) = 0,8$; $Al_2O_3/(SiO_2+Al_2O_3) = 0,03 - 0,38$). Buvo nustatyta, kad ilgėjant hidroterminio apdorojimo trukmei, esant $Al_2O_3/(SiO_2+Al_2O_3)$ santykiui $\leq 0,13$, hidrogranato kiekis mažėja ir jau po 23 val. visiškai sureaguoja. Tuo tarpu $1,1\text{ nm}$ tobermorito kiekis didėjo tuo pačiu metu. Esant $Al_2O_3/(SiO_2+Al_2O_3) > 0,13$, po 4 – 23 val. izoterminio apdorojimo hidrogranatas identifikuotas kartu su $1,1\text{ nm}$ tobermoritu. D. S. Klimesch ir A. Ray teigė, kad mišinyje esant aliuminio priedams hidrogranato susidarymas atlieka svarbesnį vaidmenį, lyginant su anksčiau minėtu $1,1\text{ nm}$ tobermorito susidarymu. Be to, didėjant MK kiekiui, reakcijų metu tiesiogiai reaguoja didesnis kiekis CaO ir SiO_2 ir susidaro daugiau C-S-H [53].

Vėlesniuose savo darbuose D. S. Klimesch ir A. Ray su bendraautoriais tyrė metakaolino [54], smulkintų statybinių atliekų bei nugriautų pastatų liekanų [55], degto molio [56], molio [57] įtaką portlandcemenčio hidratacijos metu susidarančių junginių sudėčiai.

N. Meller ir kiti [42] pateikė hidroterminėmis sąlygomis $200\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje CaO –kvarcas– Al_2O_3 – H_2O sistemoje susidarančių junginių diagramą. Mokslininkai nustatė susidarančių junginių seką tiriamoje sistemoje. Gauti rezultatai parodė, kad minėtomis sąlygomis egzistuoja 8 junginiai: girolitas $Ca_8Si_{12}O_{30}(OH)_4 \cdot 7H_2O$; hilebranditas $Ca_2SiO_3(OH)_2$; džafaitas $Ca_6Si_2O_7(OH)_6$; portlanditas $Ca(OH)_2$; kvarcas; $1,1\text{ nm}$ tobermoritas $Ca_5Si_6O_{16}(OH)_2 \cdot 4H_2O$; ksonotlitas $Ca_6Si_6O_{17}(OH)_2$; hibšitas $(Ca_3Al_2Si_2O_8(OH)_4)$ ir $Ca_3Al_2(SiO_4)(OH)_8$, kurių kiekis priklauso nuo pradinių komponentų procentinės sudėties. Buvo nustatyta, kad esant C/S – $0,83$ susidaro tik tobermorito ir ksonotlito mišinys, tuo tarpu tobermorito ir girolito mišinys nesudaro visomis tirtomis sąlygomis, nors tobermoritas C/S santykis yra tarpinis tarp girolito ir ksonotlito. Taip pat nustatyta, kad tobermoritas gali

persikristalizuoti į girolitą ir ksonotlitą, šis procesas vyksta pagal šią reakciją: 4 tobermoritas → girolitas + 2 ksonotlitas + 9H₂O.

Tęsdama tyrimus N. Meller kartu su bedraautoriais [43, 44] sudarė CaO–kvarcas–Al₂O₃–H₂O sistemoje susidarančių junginių diagramas, atitinkamai 200–250 °C ir 200–350 °C temperatūrų intervaluose. Mokslininkai nustatė, kad aliuminio kiekis padidina 1,1 nm tobermorito stabilumą, bet tuo pačiu metu sumažina girolito kiekį sintezės produkte.

C. A. Rios ir C. D. Williams [46] nustatė, kad po 24 izoterminio apdoravimo 175 °C temperatūroje valandų iš mišinių, kurie paruošti naudojant kaolinitą ir metakaolinitą, o pradinių mišinių moliniai santykiai Al₂O₃/(SiO₂+Al₂O₃) = 0,10 – 0,13 ir (CaO/(Al₂O₃+SiO₂)) = 1,00 – 7,00, susidaro kalcio hidroaliumosilikatai, 1,13 nm tobermoritas su įsiterpusiais Al³⁺ jonais bei kalcio hidrosilikatai [46]. Mokslininkai teigia, kad sintezės pradžioje susidaręs metastabilus kalcio hidroaliuminatas C₄AH₁₃, ilgėjant sintezės trukmei, persikristalizuoja į hidrogranatus [46].

K. Baltakys ir R. Šiaučiūnas [58] tyrė aliuminio oksido priedo įtaką sistemoje CaO–SiO₂·nH₂O–H₂O, kurios molinis santykis CaO/(SiO₂+Al₂O₃) = 0,66 bei Al₂O₃/(SiO₂+Al₂O₃) = 0,025 nuo hidroterminės aplinkos parametrų. Pasak autorių, esant žemai temperatūrai (150 °C), Al₂O₃ priedas stabdo Z-fazės susidarymą, tačiau skatina 1,13 nm tobermorito su įsiterpusiais Al³⁺ jonais susidarymą ir jį stabilizuoja. KHS (girolitas ir Z-fazė) pradeda susidaryti 175 °C temperatūroje. Tačiau Z-fazė egzistuoja trumpai, tik iki 24 valandų, o girolito kristalai auga lėtai, nes pagrindinė šio junginio smailė (*d* – 2,2 nm) identifikuojama tik po 72 hidroterminio išlaikymo valandų. Esant aukštesnei izoterminio išlaikymo temperatūrai (200 °C), Al₂O₃ priedas skatina girolito formavimąsi ilgėjant izoterminio išlaikymo trukmei nuo 32 iki 24 val. Tačiau visomis tirtomis sąlygomis identifikuojamas ir 1,13 nm tobermoritas su įsiterpusiais Al³⁺ jonais.

Tęsdami tyrimus šie autoriai [59] ištyrė kitos SiO₂ atmainos – kvarco – įtaką susidarančių junginių sekai. Didėjant aliuminio oksido priedo kiekiui sistemoje, ilgėja α-C₂S hidrato egzistavimo trukmė ir mažėja Ca(OH)₂ reagavimo greitis su kitais mišinio komponentais ir naujadarais, tačiau aliuminio oksido priedas skatina kalcio hidroaliumosilikatų ir 1,13 nm tobermorito su įsiterpusiais Al³⁺ jonais susidarymą, kai hidroterminio sintezės temperatūra – 150 °C. Didėjant izoterminio išlaikymo temperatūrai (175 °C–200 °C temperatūroje) Al³⁺ jonai stabdo ksonotlito kristalizavimąsi bei stabilizuoja 1,13 nm tobermoritą su įsiterpusiais Al³⁺ jonais.

H. Maeda ir kiti [14] nustatė, kad hidrogrosuliarų cheminė sudėtis gali būti kontroliuojama hidroterminės sintezės metu. Pradinį mišinį, kurio sudėtis atitiko molinį santykį Ca:Al:Si = 3:2:1, izotermiškai apdoravus 150 °C temperatūroje 6 val., gauti grosuliaras (Ca₃Al₂Si₃O₁₂), hibšitas (Ca₃Al₂(SiO₄)_{1.53}(OH)_{5.88}) ir katoitas (Ca₃Al₂(O₄H₄)₃).

A. Ray su kitais mokslininkais [60] tyrė kalcio hidroaliumosilikatų susidarymą CaO–Al₂O₃–SiO₂–H₂O sistemoje, kai pradinių mišinių moliniai santykiai buvo CaO/(SiO₂+Al₂O₃) = 0,8 ir Al₂O₃/(SiO₂+Al₂O₃) = 0,13, o hidroterminio apdoravimo 180 °C trukmė 23 val. Mokslininkai nustatė, kad pradinių mišinių molinis santykis nelemia hidrogranatų susidarymo.

K. Kyritsis su bendraautoriais [25] ištyrė kalcio aliuminio granatų grupės junginių, kurių bendra formulė – $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_{3-x}(\text{OH})_{4x}$, susidarymą hidroterminėmis sąlygomis (200–350 °C; 120 val.). Mokslininkai atrado, kad Al_2O_3 priedas teigiamai veikia pusiau kristalinio C-S-H(I) persikristalizavimą į 1,1 nm tobermoritą, tačiau turi neigiamos įtakos ksonotlito susidarymui. Be to, kartu su minėtais junginiais sintezės metu išsikristalizuoja ir girolitas $\text{Ca}_8\text{Si}_{12}\text{O}_{30}(\text{OH})_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, hilebranditas $\text{Ca}_2\text{SiO}_3(\text{OH})_2$, džafeitas $\text{Ca}_6\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_6$, portlanditas $\text{Ca}(\text{OH})_2$, kvarcas (SiO_2), $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)(\text{OH})_8$ ir hibšitas $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8(\text{OH})_4$, kurie priskiriami hidrogrosuliarų grupei.

W. A. Hunnicutt [30] nustatė, kad $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ sistemoje hidroterminio apdorojimo 105 °C temperatūroje metu, kai trukmė kito nuo 2 iki 12 val., susidaro kalcio hidroaliumosilikatai. Pradinių medžiagų moliniai santykiai C/S ir A/S buvo lygūs atitinkamai 0,66 ir 0,12 iki 0,83 ir 0,6. Mokslininkas ištyrė, kad hidroterminio apdorojimo metu padidėja susidariusio produktų – kalcio hidroaliumosilikatų – kiekis. Be to, šiomis sąlygomis gautą produktą sudaro daugiausia kalcio hidroaliumosilikatų grupės junginiai, kurie pasižymi didžiausiu kristališkumu.

X. Guo su mokslininkais [31] nustatė, kad hidroterminės sintezės metu (180 °C, 5 val.) Al^{3+} jonams terpiantis į KHS struktūrą susidaro 1,13 nm tobermoritas su įsiterpusiais Al^{3+} jonais, molinis santykis $\text{CaO}/(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3) = 0,97$. Aliuminio priedas didina vidutinį grandinės ilgį, Al daugiausia įsiterpia Q2 ir Q3 srityse, o susidariusios dalelės yra didesnės nei 1,13 nm tobermorito be aliuminio.

1.3. Portlandcemenčio hidratacija ir priedų įtaka jai

Cemento pramonė yra viena labiausiai energetikai imlių pramonės šakų (apie 12–15 % viso pasaulyje pagaminamo energijos kiekio) ir yra atsakinga už daugiau nei 5 % antropogeninių šiltnamio efektą sukeliančių dujų emisijos [61]. Pasaulyje per metus 1 žmogui pagaminama ~3 m³ betono [62]. Siekdama sumažinti išmetamų CO₂ dujų kiekį, cemento pramonė intensyviai investuoja į technologijų tobulinimą. Todėl šiuolaikinio cemento gamyboje naudojami įvairūs mineraliniai ir / arba gamybos atliekų priedai: moliai, šlakai, pelenai, aliuminio gamybos atliekos ir kt. Kiekvieno šio priedo įtaka portlandcemenčio hidratacijai gali kisti priklausomai nuo priedo cheminės sudėties, technologinio gavimo ir / arba gamybos proceso režimo bei kitų veiksnių.

Priedų įtaka ankstyvajai portlandcemenčio hidratacijai ir jos metu vykstantys procesai yra daugelio mokslininkų tyrimo objektas, tačiau šiuo metu nėra vieningos nuomonės dėl minėtų procesų hidratacijos mechanizmo [63]. To priežastis – įvairių priedų įtaka specifiniams hidratacijos mechanizmams, kurie kontroliuoja hidratacijos greitį ir susidarančių produktų sudėtį [64, 65]. Kalcitas, kvarcas, aukštakrosnių šlakas, natūralūs pucolaniniai priedai, lakieji pelenai spartina ankstyvąją portlandcemenčio ir atskirų jo komponentų hidrataciją: iš pradžių veikdami kaip inertiniai priedai, o vėliau – dėl cheminių reakcijų, kurios priklauso

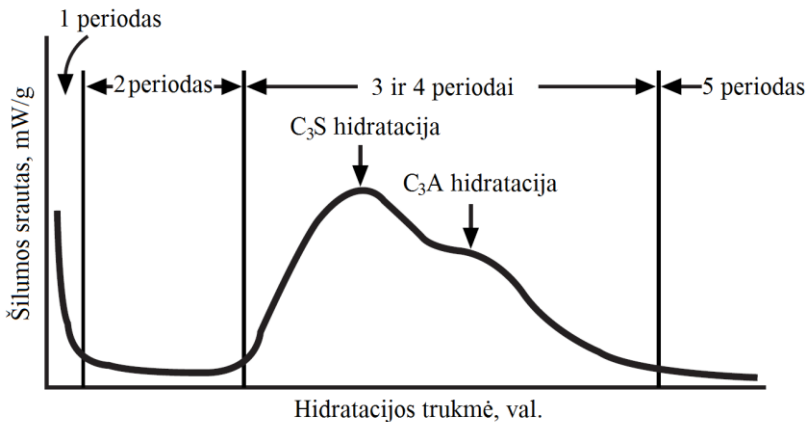
nuo naudojamo priedo tipo ir sudėties. Be to, įtakos turi ir priedo paviršiaus plotas, ant kurio gali susidaryti kristalizacijos centrai ir augti hidratatai [66, 67].

Didžioji dauguma šių priedų savo sudėtyje turi didelį aliuminio arba jo junginių kiekį, todėl didėja aliuminio ir / arba jo junginių kiekis cemente. Keičiant dalį klinkerio priedu, sumažėja klinkerio gamybos sąnaudos (tuo pačiu į aplinką atpalaiduojamas mažesnis kiekis CO₂), be to, keičiasi ir cemento hidratacijos procesas [68–71].

1.3.1. Portlandcemenčio hidratacijos ypatumai

Portlandcementis – tai hidraulinė rišamoji medžiaga, gaunama smulkiai sumalus portlandcemenčio klinkerį su gipso priedu. Portlandcemenčio klinkerį sudaro keturi mineralai: C₃S, C₂S, C₃A ir C₄AF, kurių procentinė sudėtis kinta priklausomai nuo gamybos proceso bei naudojamų pradinių žaliavų: 37–60 % C₃S; 15–37 % C₂S; 6–15 % C₃A; 10–18 % C₄AF [72]. Portlandcemenčio hidratacijos ir kietėjimo metu mineralų hidratacijos procesai dengia vieni kitus, kadangi skirtingo dydžio cemento dalelės hidratuojasi skirtingu greičiu, o susidarę hidratatai gali sąveikauti vieni su kitais, dėl ko pasikeičia galutinė hidratų sudėtis [73]. Portlandcemenčio hidratacijos (pradinių portlandcemenčio junginių ir vandens reakcijų) metu vyksta seka įvairių egzoterminių reakcijų. Pagrindinės portlandcemenčio hidratacijos reakcijos yra detalai išnagrinėtos daugelio mokslininkų [74–76].

Nehidratuoto klinkerio sudėtyje esantys bevandeniai kalcio silikatai (C₃S ir C₂S) sudaro didžiausią jo dalį. Todėl pagrindiniai susidarantys hidratacijos produktai yra pusiau amorfinės struktūros kalcio hidrosilikatai (C-S-H), kurių bazingumas, t. y. C/S santykis, hidratacijos metu kinta. Hidratacijos produktus be kalcio hidrosilikatų sudaro ir kristalinės struktūros portlanditas, kalcio sulfohidroaliuminatas ir etringitas. Portlandcemenčio hidratacijos metu vykstančias egzotermines reakcijas galima pavaizduoti kaip proceso metu išsiskyrusios šilumos funkcijos priklausomybę nuo hidratacijos trukmės. Mikrokolorimetrinės analizės kreivėse stebimas hidratacijos metu išsiskyrusios šilumos srautas (mW/g). Portlandcemenčio (CEM) hidratacijos metu šilumos srauto kreivėje galima išskirti penkis periodus: pradinį, indukcinį, pagreitinėjimo, sulėtėjimo ir lėtąjį (8 pav.) [77]; kurių kiekvienas tiesiogiai susijęs su pradinių ir / arba tarpinių junginių hidratacijos procesais [73, 78]:



8 pav. Portlandcemenčio hidratacijos šilumos srauto priklausomybė nuo trukmės: 1 – pradinis hidratacijos periodas (angl. *dissolution period*); 2 – indukcinis periodas (angl. *induction period*); 3 – pagreitėjimo periodas (angl. *acceleration period*); 4 – sulėtėjimo periodas (angl. *deceleration period*); 5 – lėtas periodas (angl. *slow reaction period*) [77]

- Cemento pradinės hidratacijos periodo metu dėl paviršinės cemento dalelių hidrolizės tirpalas prisotina Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , OH^- , SiO_4^{4-} , SO_4^{2-} ir kt. jonų. Iš persotinto tirpalo pradeda kristalizuotis portlanditas ir dėl SO_4^{2-} jonų sąveikos su C_3A ir C_4AF vyksta etringito adatinių kristalų plėvelės susidarymas, kuris lėtina C_3A koaguliacinės struktūros formavimąsi. Apie C_3S daleles susidaro apie 1–5 % kalcio silikato gelio. Šiuo periodu vykusios reakcijos sustoja dėl cemento grūdėlius padengusio apsauginio hidratacijos produktų sluoksnio, o šilumos srautas smarkiai sumažėja.
- Indukcinio arba dar kitaip vadinamo ramybės periodo, kuris tęsiasi keletą valandų (1–4 val.), metu labai sulėtėja hidratacijos reakcijos. Šis reiškinys yra tiesiogiai susijęs su apsauginio hidratų sluoksnio, kuris visiškai apgaubia ir apsunkina galimybę hidratuotis gilesniems pradinėms junginiams sluoksniams, susidarymu. Šio periodo metu išsiskiria nedidelis šilumos srautas. Nepaisant to, ant cemento dalelių paviršiaus esantis kalcio silikato gelio sluoksnis didėja, ir indukcinio periodo pabaigoje dėl susidarančių fazių bei fizikinių parametru prasideda šios sluoksnio destrukcija.
- Pagreitėjimo periodu vyksta cemento tešlos rišimasis, pradeda formuotis cemento akmens matrica. Periodo pradžioje yra visiškai suardomas apsauginis hidratų sluoksnis, todėl vyksta C-S-H užuomazgų, portlandito kristalizacijos procesai. Tuo pačiu vyksta dalinis etringito persikristalizavimas bei tolimesnė C_3A ir C_4AF hidratacija, o dėl etringito susidarymo skystoje terpėje sumažėja Ca^{2+} ir SO_4^{2-} jonų koncentracija.
- Sulėtėjimo periodo metu pasibaigia pradinis aktyvusis portlandcemenčio rišimasis – susiformuoja cemento akmens matrica: portlandito, etringito ir kalcio hidrosilikatų kristalai, augdami nuo cemento grūdėlių paviršiaus porų link, susipina ir tai lemia cemento akmens stiprumo didėjimą ir savo ruožtu

poringumo mažėjimą. Kai sunaudojami visi SO_4^{2-} jonai, etringitas persikristalيزuoja į monosulfohidroaluminatą, $\text{C}_3\text{AC}\hat{\text{S}}\text{H}_{12}$ (AFm) bei dėl C_4AF hidratacijos kristalيزuojasi $\text{C}_4(\text{AF})\text{H}_{13}$. Šios stadijos metu hidratacijos procesą ap sunkinta vandens difuzija link nehidratuotų cemento dalelių, dėl to tolimesnė C_3S hidratacija labai sulėtėja.

- Lėtajame periode cemento hidratacijos reakcijos yra priklausomos nuo vandens difuzijos proceso, jo kiekio porose bei poro dydžio. Šio periodo metu jau yra susidarę pagrindiniai hidratacijos produktai (kalcio hidrosilikatai, AFm, $\text{C}_4(\text{AF})\text{H}_{13}$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$), tačiau dalis šių produktų susidarė ant nehidratuotų cemento grūdelių bei yra juos apgaubę, todėl dalinė šių junginių hidratacija vyksta labai lėtai. Šio periodo metu vyksta tolimesnis kalcio hidrosilikatų persikristalizavimo procesai, kurių metu didėja portlandito kiekis, bei mažėja CSH bazingumas. Taip pat vyksta ir lėčiausiai behidratuojančio cemento mineralo – C_2S – hidratacija.

Pusiau kristaliniai kalcio hidrosilikatai labiausiai veikia cemento akmens stiprumo didėjimą, o jų kiekis sudaro 60–65 % [79]. Daugelis veiksnių, tokių kaip vandens ir kietų medžiagų santykis, medžiagų smulkumas, mineralinė sudėtis, priedai, turi lemiamą įtaką tiek atskiriems cemento hidratacijos periodams, tarpinių bei galutinių hidratacijos produktų sudėčiai, tiek ir bendram hidratacijos metu išsiskyrusios šilumos kiekiui.

1.3.2. Aliuminio komponentą turinčių priedų įtaka cemento hidratacijai

Medžiagos, savo sudėtyje turinčios didelį kiekį aliuminio ir / arba silicio oksidų bei pasižyminčios geru pucolaniniu aktyvumu, yra naudojamos kaip aktyvieji mineraliniai priedai cementui arba betonui gaminti [80]. Aktyvieji mineraliniai priedai skirstomi pagal savo prigimtį į gamtinius (opoka, trepeliai, vulkaniniai pelenai ir kt.) ir dirbtinius (lakieji pelenai, maltas granuliuotas aukštakrosnių šlakas, silicio dioksidas, degtas molis ir kt.), kurie dažniausiai sumaišomi su klinkeriu gaminant cementą arba yra naudojami jais pakeičiant dalį užpildo gaminant betoną [81–90]. Aktyvių mineralinių priedų naudojimas yra palankus pramonei, nes mažina betono savikainą, energijos sąnaudas, mažina poveikį aplinkai, pasižymi dideliu ilgalaikiu gaminių stiprumu, pagerina jų patvarumą [91–93]. Daugumos minėtų aktyvių mineralinių priedų panaudojimą cemento ir / ar betono gamyboje riboja tai, kad juos reikia papildomai apdoroti (sumalti, fracionuoti pagal dydį, kai kuriais atvejais ir termiškai aktyvuoti). Terminis aktyvavimas taikomas priedams, kurie pasižymi per mažu pucolaniniu aktyvumu, bei siekiant pakeisti jų chemines ir fizikines savybes [81, 89, 90, 94]. Mokslininkai dėl jų didelio kiekio dažniausiai tyrinėja gamtinių arba pramonėje susidarančių gamybos atliekų įtaką cemento hidratacijos procesui.

J. Han su bendraautorais [95] ištyrė reagentinio natrio aluminato priedo kiekio (2, 4, 6 ir 8 %) įtaką cemento hidratacijai. Nustatyta, kad priedas skatina cemento tešlos rišimosi pradžią ir pabaigą. Cemento tešlos be priedų rišimosi pradžia ir pabaiga atitinkamai yra ~235 ir 260 min, o didėjant priedo kiekiui trukmė

mažėja: kai priedo kiekis yra 2 %, rišimosi pradžios ir pabaigos trukmės atitinkamai sutrumpėja iki ~4 min ir ~8,5 min, kai priedo kiekis yra ≥ 4 %, rišimosi pradžia nustatyta po ~2 min, o pabaiga – po ~7 min. Pažymėtina, kad priedai skatina pradinę reakciją, t. y. didėjant priedo kiekiui, maksimali šilumos srauto vertė pasiekama greičiau. Mokslininkai ištyrė, kad optimaliausias priedo kiekis yra 4 %. RSDA ir SEM analizių metu nustatyta, kad po 24 val. hidratacijos cemento bandiniuose be priedo vyrauja etringitas (AFt), o bandinyje su 4 % priedo identifikuotos AFm būdingos plokštelės. Lyginant abiejų bandinių RSDA kreives nustatyta, kad bandinyje su priedu didžiausias kiekis gipso sureagoja per pirmas 3 hidratacijos valandas, nes RSDA kreivėje nustatyti mažo intensyvumo gipsui būdingi difrakciniai maksimumai, o bandinyje be priedų toks difrakcinių smailių intensyvumo mažėjimas stebimas po ~12,5 val. hidratacijos. Be to, po 24 hidratacijos valandų bandinio be priedų RSDA kreivėje identifikuotos didesnio intensyvumo portlanditui būdingos difrakcinės smailės lyginant su 4 % priedo turinčiu bandiniu. Dažniausiai cemento bandiniuose porų skersmuo yra 10–100 nm dydžio ir susidaro vadinamosios kapiliarinės poros, o jų kiekis bei dydis priklauso nuo hidratacijos laipsnio. Nustatyta, kad priedas lemia cemento porėtumą: kelis kartus padidėja mažų kapiliarų porų, kurių dydis kinta nuo 5 iki 30 nm, tūris, ir sumažėja didesnių nei 30 nm porų tūris. Tai įrodo, kad natrio aliuminato priedas skatina ankstyvąją (≤ 24 val.) cemento hidrataciją [95].

M. Bohač ir kiti [69] nustatė, kad pradinė hidratacija trinariame portlandcemenčio (CEM) – aukštakrosnių šlako (AKŠ) – metakaolino (MK) (50 % – {0 – 50 %} – {0 – 50 %}) mišinio sistemoje daugiausia veikia CEM ir MK. Ištirta, kad priedai skatina pradinę reakciją, didėjant MK kiekiui pradiname mišinyje pasiekama didžiausia šilumos srauto vertė. Priedai, pasižymintys mažu pucolaniniu aktyvumu, mažina hidratacijos metu išsiskyrusios šilumos srauto vertę dėl cemento kiekio sumažėjimo ir praskiedimo. Kai AKŠ priedas sudaro 50 %, pradinė reakcija yra stabdoma bei išsiskyrusios šilumos kiekis, lyginant su CEM bandiniu, yra apie 2,5 karto mažesnis. Didėjant MK kiekiui bei jame esančio aktyvaus Al_2O_3 kiekiui, didėja išsiskyrusios šilumos srauto vertė: kai MK kiekis sudaro 50 %, išsiskyrusio šilumos srauto vertė yra tokia pati, kaip ir CEM bandinio, tačiau maksimumas pasiekiamas greičiau (per 3 min.). Didėjant MK kiekiui bandiniuose taip pat yra spartinamos antroji ir trečioji egzoterminės reakcijos. Dėl didesnio MK pucolaniškumo per 48 hidratacijos valandas vyksta spartesnis AFt, papildomų KHS, KHAS ir KHA formavimasis. Autoriai teigia, kad CEM hidratacijos metu susidariusio portlandito kiekis mažėja dėl to, kad jis sunaudojamas pucolaninėse MK arba AKŠ reakcijose bei dėl vykstančio karbonizacijos proceso. Be to, MK pasižymi didesniu pucolaniniu aktyvumu lyginant su AKŠ, kadangi mažėjant AKŠ kiekiui (nuo 50 iki 0 %) ir didėjant MK kiekiui bandiniuose (nuo 0 iki 50 %), portlandito kiekis sumažėja apie 2,5 karto. Per 48 hidratacijos valandas išsiskyręs bendras šilumos kiekis didžiausias yra CEM bandinyje (127 J/g), bandinyje su 50 % MK – 86 J/g, o bandinyje su 50 % AKŠ bendras šilumos kiekis yra mažiausias ir sudaro 76 J/g.

M. Boháč su bendraautoriais [71] tyrė temperatūros (30, 40, 50 ir 60 °C) įtaką metakaolino ir portlandcemenčio mišinio, kuriame metakaolino kiekis sudarė 50 %, hidratacijai. Mokslininkai nustatė, kad, didėjant temperatūrai, spartėja antroji (C_3S tirpimo) ir trečioji (kalcio aluminato (C_3A) hidratacijos ir etringito susidarymo) egzoterminės reakcijos bei didėja šių reakcijų metu išsiskyrusio šilumos srauto vertės. Hidratacijos produktuose (po 48 val.) identifikuoti klinkerio mineralų likučiai, ilitas, nedidelis kiekis kvarco ir rutilo iš metakaolino, kalцитas ir hidratacijos produktai: $Ca(OH)_2$, C-S-H. Tačiau pagrindinis skirtumas pastebimas nagrinėjant kristalinių hidroaluminatų fazes. Ramano mikroskopijos metu nustatyta, kad minėtoje sistemoje po 48 val. hidratacijos priklausomai nuo temperatūros susidaro skirtingi hidratuoti aluminatų junginiai. Esant 30 °C temperatūrai, identifikuoti AFt ir hemikarbonato hidroaluminatas ($C_4A\bar{C}_{0,5}H_{11,5}$), o kai temperatūra buvo 60 °C – AFm. Hemikarbonatas struktūriškai yra labai panašus į AFm, tačiau ir nedidelis CO_2 kiekis stabdo AFm virsmą į hemikarbonatus. Be to, dėl sulfatų poveikio hemikarbonato, susidariusio esant žemesnei temperatūrai, virsmo į AFt metu vyksta mažesni tūrio pokyčiai lyginant su AFm, kuris susidaro 60 °C temperatūroje, virsmu į AFt.

S. Ditttrich, J. Neubauer ir F. Goetz-Neunhoeffler [70] nustatė lakiųjų pelenų, kuriuose yra didelis kiekis (apie 50 %) SiO_2 ir ~30 % Al_2O_3 bei vyrauja skirtingo dydžio (2,1 μm ir 19,2 μm) dalelės, įtaką ankstyvajai (pirmos 44 val.) cemento hidratacijai. Nustatyta, kad po 44 val. hidratacijos bendras išsiskyrusios šilumos kiekis yra didesnis bandiniuose su priedais (334 J/g ir 378 J/g), lyginant su cemento bandiniu be priedų (317 J/g). Didesnis šilumos kiekis išsiskyrė bandinyje, kuriame naudotas mažesnių dalelių priedas. Be to, mažesnės dalelės lėmė hidratacijos reakcijų lėtėjimą. Mokslininkai padarė prielaidą, kad smulkesnis lakiųjų pelenų priedas savo paviršiuje adsorbuoja Ca^{2+} jonus, todėl C_3S tirpimo reakcija smarkiai sulėtėja, o praskiedimas nelemia alito tirpinimo ir C-S-H formavimosi. Naudotas lakiųjų pelenų priedas lemia C_3A hidratacijos ir etringito formavimosi reakciją. Be to, paties priedo cheminė sudėtis turi įtakos pastarajai reakcijai. Priede esantis SO_3 lėtina C_3A hidratacijos reakciją bei tiesiogiai susijęs su didesnio etringito kiekio susidarymu.

K. Vance ir kiti [68] tyrė metakaolino (5 ir 10 %), lakiųjų pelenų (5 ir 10 %) ir skirtingo smulkumo (0,7, 3 ir 15 μm) kalkių (10 ir 20 %) įtaką ankstyvajai cemento hidratacijai. Nustatyta, kad po 48 hidratacijos valandų iš cemento su lakiųjų pelenų priedu bandinių išsiskyręs šilumos kiekis panašus į CEM bandinio (atitinkamai 233 ir 236 J/g). Tai patvirtina, kad ankstyvosios hidratacijos metu lakieji pelenai išlieka inertiški ir dar nereaguoja. Lyginant su CEM bandiniu, iš CEM bandinių su metakaolino priedu išsiskyrusios šilumos srautas yra didesnis bei didėja, didėjant priedo kiekiui. Be to, yra skatinamos tiek antroji, tiek ir trečioji egzoterminės reakcijos: didžiausios išsiskyrusios šilumos srauto vertės pasiekiamos greičiau, t. y. antrosios egzoterminės reakcijos maksimumas (0,0048 W/g) pasiekiamas per 6,4 val., kai tuo tarpu CEM bandinyje tik po 7,5 hidratacijos valandų (0,0044 W/g). Nustatyta, kad efektyviausiai šios trukmės sutrumpinamos, kai bandinius sudaro 80 % CEM, 10 % kalkių ir 10 % metakaolino, kalkes sudaro 0,7 μm dalelės: antrosios egzoterminės reakcijos didžiausia šilumoms srauto vertė (0,0057 W/g) pasiekama po 4,9 hidratacijos valandų, o antrosios – per 6,7 val. (0,0057 W/g). Tuo

tarpu kai naudotas tik metakaolino priedas (10 %), trečiosios egzoterminės reakcijos maksimali vertė siekia tik 0,0047 W/g ir pasiekama per 8,2 val.

Lyginant su įprastu portlandcemenčiu, cementas su sintetiniais aktyviais priedais pasižymi dideliu ankstyvuju stiprumu, terminiu ir cheminiu stabilumu bei geru patvarumu [81], tačiau literatūroje paskelbti tik fragmentiški duomenys apie sintetinių priedų įtaką cemento hidratacijai [96–98]. Norint įvertinti sintetinio priedo įtaką cemento hidratacijos procesui, pirmiausia būtina nustatyti optimalias hidroterminės sintezės sąlygas bei ištirti susidarantių junginių stabilumą, nes priklausomai nuo sintetinio junginio sudėties bei savybių, kinta cemento hidratacijos mechanizmas.

1.4. Aliuminio komponentą turinčių priedų įtaka CaO adsorbento savybėms

Pagrindinės dėl žmonių veiklos išsiskiriančios šiltnamio efektą sukeliančios dujos yra anglies dioksidas (CO₂). Šios dujos sudaro apie 75 % visos šiltnamio efektą sukeliančių dujų emisijos [99], o jų kiekis 2015 m. siekė net 32,1 mlrd. tonų [100, 101]. Pritaikant naujausias anglies dioksido surinkimo, saugojimo ir panaudojimo technologijas, didžioji dauguma šių dujų, kurios susidaro įvairių pramoninių procesų (plačiausiai: vienas kaip pagrindinis degimo produktas) metu gali nepatekti į aplinką. Tačiau sėkmingam CO₂ saugojimui, pirmiausia jis turi būti atskiriamas nuo išlakų ir tik po to tūrio sumažinimui suslegiamas ir perkeliamas tolesniam saugojimui. Todėl šiuo metu sprendžiamas pagrindinis uždavinys yra kaip galima sėkmingai atskirti / išskirti CO₂ dujas iš įvairių išlakų, o tam dažniausiai naudojami įvairūs adsorbentai. Tokiu būdu iškastinį kurą deginančių elektrinių ir pramonės įmonių išmetamą CO₂ kiekį būtų galima sumažinti 80–90 proc. [102, 103]. Taip atskirtas ir sukoncentruotas CO₂ gali būti sėkmingai saugomas, pagrindiniai šių dujų saugojimo būdai yra tokie [99, 103, 104]:

- druskingose požeminėse ertmėse;
- išekspluatuotose naftos ir dujų telkiniuose;
- po vandeniu esančiuose geologiniuose sluokniuose (CO₂ „sandėliuojant“ giliau nei 800 m po žeme, t. y. jį suslegiant, kad susidarytų superkritinės sąlygos), vandenynų gelmėse;
- kietų anglies klodų – karbonatų – forma.

Taip pat surinktos CO₂ dujos gali būti sėkmingai panaudojamos įvairių cheminių reagentų ir medžiagų (pvz., CH₄, metanolio, skruzdžių rūgštis, poliolių poliuretaniui ir karbonatų) bei kuro (pvz., metano arba žibalo) sintezei. CO₂ surinkimui / sugavimui naudojami įvairūs tirpalai aminų pagrindu, joniniai skysčiai ir kieti adsorbentai (aminai, šarminių žemių metalų ir šarminių metalų karbonatai) [103, 105–109]. Pagrindinis CO₂ saugojimo ir utilizavimo technologijos trūkumas yra toks, kad tik nedidelis CO₂ kiekis gali būti surenkamas ar saugomas, lyginant su kasmet į aplinką išmetamu CO₂ kiekiu. Be to, kai kurios technologijos, tokios kaip CO₂ saugojimas vandenynuose ir mineralų karbonizavimas, dar nėra gerai ištirtos [103].

Esant neaukštomis dujų temperatūroms (iki 80 °C) CO₂ surinkimui / sugavimui plačiai naudojami aminų pagrindu gaminami tirpalai, kurie yra labai efektyvūs.

Tačiau, esant aukštesnėms temperatūroms (kuri būdinga, daugeliui degimo produktų), iš visų CO₂ surinkimo technologijų perspektyviausia yra CO₂ adsorbicija kietais adsorbentais, nes jų darbinė temperatūra net iki 600 °C. Norint pritaikyti šį metodą labai svarbu nustatyti CO₂ selektyvius adsorbentus bei išsamiai teoriniais ir eksperimentiniais analizės metodais iširti jų fizikines ir chemines savybes. Kitas svarbus aspektas yra praktinis pritaikomumas: adsorbentų eksploatacinės savybės, eksploataavimo trukmė, sąnaudos ir reikalinga įranga. Atsižvelgiant į kietųjų adsorbentų regeneravimo galimybę, adsorbentai kalcio pagrindu gali būti naudojami cikliniuose procesuose, kurie remiasi šia reakcija: $\text{CaO} + \text{CO}_2 \leftrightarrow \text{CaCO}_3$ [110, 111]. Kaip CaO adsorbentai gali būti naudojami ne tik papildomai termiškai apdoroti gamtiniai mineralai (klintys, kalkės, dolomitas, kriauklės ir kt.), tačiau ir daugelis tarpinių junginių, kurie susidaro gamybos metu kaip tikslinis produktas arba kaip technogeninė žaliava, t. y. kalcio hidroksidas, kalcio acetato hidratas, kalcio L-laktato hidratas, kalcio formiatas, kalcio citrato tetrahidratas, karbido šlakas, ir kalcio D-gliukonato monohidratas [112–114]. Pagrindinis pagamintų grynų CaO adsorbentų trūkumas yra jų reaktyvumo mažėjimas: po kelių kalcinavimo / karbonizavimo ciklų adsorbentas sukepa ir į užblokuotas CaO poras negali patekti CO₂ [115–117]. Vienas iš galimų šios problemos sprendimo būdų yra grynų CaO adsorbentų modifikavimas inertinėmis medžiagomis suformuojant patvarų kietą karkasą (matricą), kuris padidina ciklų skaičių ir stabdo adsorbento sukepimą. CaO adsorbentų struktūros stabilizavimui gali būti naudojamos įvairios inertinės medžiagos, pavyzdžiui, nano matmenų įvairios SiO₂ atmainos [114], Si⁴⁺, Co²⁺, Cr³⁺, Ce⁴⁺ [118], Zr⁴⁺ [118, 119], Ti⁴⁺ [118, 120], Y³⁺ [121], La³⁺ [122], Mg²⁺ [123] jonų turintys junginiai bei stabilizatoriai aliuminio pagrindu [124–133]. Pastarieji naudojami plačiausiai dėl labai gero efektyvumo. Priklausomai nuo Al ir Ca žaliavos tipo, sintezės metodo, gali susidaryti įvairūs bevandeniai kalcio aluminatai, tačiau plačiausiai naudojami yra Ca₁₂Al₁₄O₃₃ (majenitas, kuris žymimas 12CaO·7Al₂O₃ arba C₁₂A₇), Ca₉Al₆O₁₈ ir Ca₃Al₂O₆. Iš literatūros duomenų yra žinoma, kad iš išvardintų junginių efektyviausiais yra majenitas, kuris stabilizuoja CaO adsorbentą, prailgina jo eksploataavimo trukmę bei ciklų skaičių [129, 133, 134].

Gamtinio majenito (Ca₁₂Al₁₄O₃₃) struktūra panaši į hidrogrusuliarų (katoito – grosuliario). Tačiau dėl riboto jo paplitimo ir didelio jonų, įsiterpusių į šio junginio struktūrą, kiekio, majenitas dažniausiai yra sintetinamas. Sintetinis majenitas taip pat naudojamas kaip priedas puslaidininkiuose, keramikoje ir katalizės procesuose [135]. Pagrindinės priežastys, lemiančios jo pritaikomumą, yra geras deguonies mobilumas, joninis laidumas, katalizinės savybės bei didelis atsparumas sieros ir anglies junginiams [136]. Majenitas gali būti gaunamas įvairiais būdais, pavyzdžiui, kietafazių reakcijų metu 1000–1400 °C temperatūroje [137, 138]. Reikėtų išskirti, kad šiuo metodu, be tikslinės majenito sintezės, minėtas junginys susidaro gaminant aluminatinius cementus, tačiau jo kiekis yra nedidelis – ir sudaro vos kelis procentus [135, 136].

Majenitas taip pat gali būti susintetintas savaiminio degimo [136] bei zolių-gelių [139] metodais, purškiamosios pirolizės metu [140], oksalatų prekursorių metodu [141]. Kitas CaO stabilizatorių aliuminio pagrindu gavimo metodas yra

tarpinių junginių hidroterminė sintezė bei papildomas jų terminis apdorojimas [48, 142, 143].

Visų šių išvardintų sintezės metodų esmė yra ta pati ir susideda iš šių pagrindinių etapų: pirmojo etapo metu yra gaunamas tarpinis produktas, kurio Ca ir Al santykis yra kaip majenito. Tačiau tarpinių junginių sudėtyje yra papildomų, t. y. dažniausiai tirpiklio / skystosios fazės, grupių fragmentų, kurie tiesiogiai priklauso tiek nuo pasirinkto sintezės būdo, tiek ir nuo pradinių žaliavų ir dažniausiai yra sujungti cheminiais ryšiais su tarpiniu junginiu. Antrojo etapo metu gauti tarpiniai junginiai yra gryninami. Gryninimo metodai taip pat yra tiesiogiai susiję tiek su sintezės tipu, tiek ir su naudojamomis žaliavomis. Pavyzdžiui, naudojant zolių – gelių metodą, o kaip pradines žaliavas – nitratus, atliekamas praplovimas bei terminis apdorojimas (kurių metu likę nitratai visiškai suskyla), tuo tarpu po hidroterminio oksidų apdorojimo atliekamas tik terminis apdorojimas.

Todėl įvertinus gamybos stadijų skaičių ir galimybę naudoti pradinis komponentus, kurie kambario temperatūroje yra netirpūs (kalcio bei aliuminio oksidus arba jų hidroksidus) efektyviausia vykdyti dvipakopę majenito sintezę, kuri susideda iš hidroterminio ir terminio apdorojimo. Tačiau šio būdo pritaikomumas yra ganėtinai mažai nagrinėtas kitų autorių. Vieni iš jų yra C. Li. su bendraautoriais [48], kurie tyrė hidroterminės sintezės (5 val., 150 °C) $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-Al}(\text{OH})_3\text{-H}_2\text{O}$ sistemoje, kai $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ir $\text{Al}(\text{OH})_3$ molinis santykis 1 : 1, susidariusius produktus, po 8 val. džiovinimo 120 °C temperatūroje ir 4 val. išdegtus 200, 400, 600, 800 ir 1000 °C temperatūroje. Mokslininkai nustatė, kad sintezės produktus ir degimo 200 °C temperatūroje produktus sudarė $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$ ir $\text{Al}(\text{OH})_3$. Sintezės produktus išdegtus 400 °C temperatūroje identifikuotos tik majenitui būdingos difrakcinės smailės. Pažymėtina, kad didėjant degimo temperatūrai, difrakcinių maksimumų intensyvumas didėja. Ištirta, kad po degimo 600 °C temperatūroje susidariusio majenito savitasis paviršiaus plotas yra didžiausias ir siekia ~70 m²/g, o porų tūris – 0,11 cm³/g.

K. Karim ir kiti [143] majenitą gavo dvikomponentėje sistemoje ($\text{Ca}(\text{OH})_2\text{:Al}(\text{OH})_3 = 12\text{:}14$) hidroterminio apdorojimo metu (150 °C, 5 ir 10 val.) susidariusį $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$ 5 val. išdegtus 250–800 °C temperatūroje. Nustatyta, kad po 5 izoterminio apdorojimo valandų sintezės produktus sudarė $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$ ir $\text{Al}(\text{OH})_3$, o po terminio apdorojimo ~300 °C temperatūroje papildomai susidarė C_3A ir $\text{AlO}(\text{OH})$. Šiomis sąlygomis majenitas susidaro tik po degimo 350 °C temperatūroje. Hidroterminio apdorojimo trukmę pailginus iki 10 val. sintezės produktus iš karto (be papildomo terminio apdorojimo) sudarė $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$, C_3A ir $\text{AlO}(\text{OH})$. Pažymėtina, kad esant 10 val. izoterminio apdorojimo trukmei, susidarę tarpiniai produktai sudaro palankias sąlygas gauti majenitą žemesnėje temperatūroje, t. y. ~300 °C. BET analizės metu nustatyta, kad išdegtuose sintezės (150 °C, 5 val.) produktuose susidariusio majenito nano kristalitų dydis buvo 7 ± 2 nm, porų dydis sudarė 12–20 nm, o savitasis paviršiaus plotas kito 19–24 m²/g intervale.

Y. P. Chang su bendraautoriais [142] susintetino specialius dvigubos struktūros kalcio aluminato nanokompozitus, kuriuos sudarė mezoporės kalcio turinčios Al_2O_3 nanostruktūros su polikristalinėmis $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ nanoadatėlėmis. Šie

nanokompozitai susintetinti iš alkoholinio tirpalo, kuris paruoštas iš kalcio nitrato ir mezoporio aliuminio oksido (molinis Ca:Al santykis 1:1 ir 2:1), kuris po mikrobangų – hidroterminio apdorojimo (80 °C, 1 val., 1600 W) – papildomai 3 val. degamas 600 °C temperatūroje. Mokslininkai nustatė, kad grynas majenitas susidarė iš pradinio mišinio, kurio molinis santykis Ca:Al = 1:1. Gautos nanoadatėlės, kurių skersmuo ir ilgis sudarė atitinkamai 50–100 nm ir 200–400 nm, augo vienmačių mezoporijų kanalų viduje ir išorėje [142].

Taigi, sėkmingai susintetinus majenitą ar kitą CaO stabilizuojantį priedą reikia jį sumaišyti su CaO ir taip paruošti adsorbentą, kuris bus tinkamas naudoti.

Dažniausiai adsorbentai CaO pagrindu gaunami juos maišant su priedais įvairiais santykiais, tačiau tai galima atlikti (naudojant CaO perteklių) ir sintezės metu parenkant reikiamą CaO ir majenito masės santykį [129, 133, 134].

Z. Li kartu su bendraautoriais [134] tyrė susintetinto CaO/Ca₁₂Al₁₄O₃₃ adsorbento, kurio masės santykis 35:65 % arba 75:25 %, adsorbcines savybes CO₂ atžvilgiu. Adsorbentas buvo gautas išdžiovinus ir 3 val. 500 °C temperatūroje išdegus CaO arba CaCO₃, Al(NO₃)₃·9H₂O, 2-propanolio ir vandens mišinį. Siekiant sudaryti sferines daleles prieš tai gautos dalelės sumaišytos su vandeniu, išdžiovinotos ir išdegtos 900 °C temperatūroje (1,5 val.). Mokslininkai nustatė, kad gautas CaO/Ca₁₂Al₁₄O₃₃ adsorbentas pasižymi didele konversija ir gali būti naudojamas didelį adsorbcijos / desorbcijos ciklų skaičių.

Z. Zhou ir kiti [129] nustatė, kad drėgnojo maišymo būdu gautų CaO pagrindu sudarytų adsorbentų sudėtis skiriasi priklausomai nuo naudotų kalcio (kalcio formiatas (Ca(CHO₂)₂), kalcio acetato monohidrato (Ca(C₂H₃O₂)₂·H₂O), kalcio propionato (Ca(C₃H₅O₂)₂), kalcio citrato tetrahidrato (Ca₃(C₆H₅O₇)₂·4H₂O), kalcio laktato pentahidrato (Ca(C₃H₅O₃)₂·5H₂O), kalcio glukonato monohidrato (Ca(C₆H₁₁O₇)₂·H₂O)) ir aliuminio (aliuminio nitrato nonahidratas (Al(NO₃)₃·9H₂O), aliuminio chlorido heksahidrato (AlCl₃·6H₂O), bazinio aliuminio acetato dihidrato (Al(OH)(C₂H₃O₂)₂·2H₂O)) prekursorių. Suformuoti adsorbentai susideda iš CaO ir inertinės medžiagos, kuri priklausomai nuo Al prekursoriaus gali būti Al₂O₃, Ca₁₂Al₁₄O₃₃ arba Ca₉Al₆O₁₈, o CaO kiekis mišinyje sudarė 80 %. Karbonizavimas ir kalcinavimas (28 ciklai) buvo atliekami atitinkamai 650 ir 800 °C temperatūroje. Visi naudoti adsorbentai pasižymėjo geresnėmis CO₂ adsorbcinėmis savybėmis, lyginant su CaO adsorbentu be priedų. Inertiniai priedai didina CaO adsorbento stabilumą bei gali efektyviai sumažinti CaO sukepimą.

Y. Li kartu su bendraautoriais [133] ištyrė sintetinio CaO/Ca₃Al₂O₆ adsorbento adsorbcinę gebą ciklinio CO₂ adsorbcijos/desorbcijos proceso metu. Mokslininkai nustatė, kad optimali karbonizacijos proceso temperatūra yra 650–700 °C, kai adsorbentą sudarančių junginių masės santykis buvo 74:26, o karbonizacijos metu CO₂ sudarė 15 %. Iširta, kad po 1 ciklo jo adsorbcinė geba šiame temperatūros intervale sudaro 0,53 g/g, po 8 ciklų adsorbcijos geba sumažėja iki 0,51 g/g, o po 50 adsorbcijos / desorbcijos ciklų sudarė atitinkamai maždaug 0,43 g/g. Tuo tarpu gryno CaO adsorbento adsorbcinė geba tomis pačiomis sąlygomis sumažėjo nuo 0,57 iki 0,07 g/g.

Apibendrinant literatūros analizę, galima teigti, kad hidroterminė $x\text{CaO}\cdot y(\text{Al}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2)\cdot z\text{H}_2\text{O}$ junginių sintezė $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ sistemoje yra sudėtingas procesas. Žinoma, kad junginių susidarymą šioje sistemoje lemia izoterminio apdorojimo trukmė, temperatūra ir pradinio mišinio sudėtis. Tikėtina, kad Al_2O_3 priedo kiekis pradiname mišinyje gali lemti ne tik $x\text{CaO}\cdot y(\text{Al}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2)\cdot z\text{H}_2\text{O}$ ir kitų junginių susidarymo eigą, jų kiekį, bet ir gautų produktų terminį stabilumą.

Literatūros šaltiniuose teigiama, kad aktyvių mineralinių priedų naudojimas yra palankus cemento pramonei: cementas su sintetiniais aktyviais mineraliniais priedais pasižymi dideliu ankstyvuju stiprumu, terminiu ir cheminiu stabilumu bei geru patvarumu. Tačiau literatūros šaltiniuose pasigendama išsamesnės informacijos apie sintetinius aktyvius mineralinius priedus, kuriems galima priskirti ir $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ sistemoje susidarantiems junginiams. Todėl norint įvertinti tokių priedų tinkamumą, reikia įvertinti sintetinio priedo sudėtis bei kiekio įtaką portlandcemenčio hidratacijai ir jos metu susidarantiems junginių mineralinei sudėčiai.

Dėl susidaranti didelio CO_2 , kuris yra pagrindinės šiltnamio efektą sukeliančios dujos, kiekio, jo pagavimas yra aktuali aplinkosaugos ir ekologijos problema. CaO yra efektyvus CO_2 dujų adsorbentas, kuris gali būti regeneruojamas, t. y. naudojamas keletą adsorbcijos / desorbcijos ciklų. Tačiau dėl aukštos proceso temperatūros jis greitai sukepa ir praranda savo aktyvumą. Literatūroje paskelbti tyrimų rezultatai leidžia teigti, kad CaO sukepimo problema gali būti sprendžiama naudojant inertinius struktūros stabilizatorius, tokius kaip kalcio aluminatai, kurie ilgina CaO gyvavimo trukmę. Tai sudaro prielaidas, kad hidroterminio apdorojimo metu susidarantis kalcio hidroaluminatas, jį išdegus, galėtų būti panaudotas CaO adsorbentų struktūros stabilizavimui.

2. NAUDOTOS MEDŽIAGOS IR TYRIMŲ METODIKA

2.1. Naudotos medžiagos

Amorfinis $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (*Reaktiv*, Rusija) 3 min. maltas vibraciniame diskiniame *Pulverisette 9* malūne 950 aps./min greičiu ir persijotas per sietą, kurio akučių dydis 80 μm . $S_{\text{pav.}} = 1047 \text{ m}^2/\text{kg}$; vyraujančių dalelių dydis 3–40 μm , kaitmenys – 7,0 %.

Amorfinis $\text{Al}(\text{OH})_3$ (*Sigma Aldrich*, Vokietija) 4 val. degtas 475 °C temperatūroje. Al_2O_3 vyraujančių dalelių dydis 9–46 μm , $S_{\text{pav.}} = 513 \text{ m}^2/\text{kg}$.

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ (*Stanchem*, Lenkija; grynumas – 99,00 %). 0,5 min maltas vibraciniame diskiniame *Pulverisette 9* malūne 650 aps./min greičiu, persijotas per sietą, kurio akučių dydis 80 μm bei papildomai 2 val. degtas 500 °C temperatūroje. CaO vyraujančių dalelių dydis 0,9–23 μm , $S_{\text{pav.}} = 961 \text{ m}^2/\text{kg}$. Po degimo aktyvaus CaO kiekis – 99 %.

Portlandcementis, AB „Akmenės cementas“ (Lietuva) gamykloje degtas klinkeris ($S_{\text{pav.}} = 450 \text{ m}^2/\text{kg}$), kuris laboratoriniame malūne buvo sumaltas kartu su gipso priedu (4,5 %). Klinkerio sudėtis pateikta 1 lentelėje.

Kalcitinės kalkės (UAB „Naujasis kalcitas“, Lietuva), vibraciniame diskiniame *Pulverisette 9* malūne (0,5 min., 650 aps./min greičiu) sumaltos ir persijotos per sietą (akučių skersmuo 80 μm), $S_{\text{pav.}} = 683,7 \text{ m}^2/\text{kg}$. Gamintojo nurodoma sudėtis ir savybės pateiktos 2 lentelėje.

CO_2 dujos, grynumas – 99,99 %; (UAB „AGA“, Lietuva).

N_2 dujos, grynumas – 99,99 %; (UAB „AGA“, Lietuva).

Kiti gryni cheminiai reagentai: 1N druskos rūgštis, acetonas, natrio šarmas.

1 lentelė. Klinkerio cheminė bei mineralinė sudėtis.

Oksidai	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	SO_3^{2-}	Kaitmenys	Netirpios dalelės
Kiekis, %	19,72	5,41	4,21	62,76	3,41	0,16	1,08	2,08	0,93	0,24
Mineralai	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$		$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$			$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$		$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$		
Kiekis, %	63,16		8,89			7,21		12,81		

2 lentelė. Kalcitinių kalkių cheminė sudėtis ir pagrindinės savybės.

Parametras	Vertė
Aktyvaus CaO + MgO kiekis, %	84,4
Bendras CaO + MgO kiekis, %	90,30
Laisvosios kalkės CaO , %	81,6
MgO , %	2,72
CO_2 , %	2,61
SO_3 , %	0,48
Kaitmenys, %	3,11
Gesinimosi trukmė, min	3,5
Gesinimosi temperatūra, °C	87
Tankumas, %	45,6

2.2. Tyrimų metodika

Pradinių mišinių paruošimas ir hidroterminės sintezės sąlygos

Pradinių mišinių sudėtis pateikta 3 lentelėje:

3 lentelė. Pradinių mišinių sudėtis

Molinis santykis $\frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3}$	0,55			
Molinis santykis $\frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3}$	0,025	0,05	0,1	0,15
Al ₂ O ₃ kiekis pradiniame mišinyje, %	2,7	5,3	10,5	15,4

Ruošiant mišinius, pasverti reikiami komponentų kiekiai buvo supilti į sandarų plastmasinį indą ir į jį įdėti 4 porcelianiniai malimo kūnai (homogenizavimo kokybei užtikrinti). Mišinys homogenizuotas 30 min (40 aps./min greičiu) *Turbula Type T2F (Glen Mills Inc., JAV)* įrenginiu.

Homogenizuotas pradinis mišinys užpiltas distiliuotu vandeniu, kad suspensijose vandens ir kietųjų medžiagų santykis vandens ir kietų medžiagų santykis būtų lygus 10, ir intensyviai maišomas 3 min. Sintezė vykdyta suspensijos nemaišant 25 ml talpos PTFE induose, sudėtuose į autoklavą *Parr instruments* (Vokietija), kai sočiųjų vandens garų temperatūra yra lygi 130 ir 200 °C, o izoterminio išlaikymo trukmė – 4, 8, 24, 48 ir 72 val., reikiama temperatūra buvo pasiekta per 2 val. Sintezės produktai praplauti acetonu, kad mažiau karbonizuotųsi, išdžiovinti 50 °C temperatūroje 24 val. ir persijoti per sieta, kurio akučių dydis 80 μm. **Aktyvus CaO kiekis** [144]

Aktyvus CaO yra nustatomas titruojant tiriamojo bandinio ir vandens suspensiją 1N HCl tirpalu. Analitinėmis svarstyklėmis pasveriami 1 g medžiagos, kuri suberiama į 250 cm³ talpos kūginę kolbutę, užpilama 150 cm³ distiliuoto vandens ir įmetami 5 stikliniai karoliukai. Kolbutė su suspensija kaitinama 5 minutes, tačiau neužverdama. Suspensiją ataušinus iki kambario temperatūros, vidinės kolbutės sienelės nuplaunamos nedideliu kiekiu distiliuoto vandens. Į suspensiją įlašinus 2–3 lašus fenolftaleino tirpalo ir, nuolat maišant, titruojama 1 N HCl tirpalu tol, kol dings rausva spalva. Tirpalas yra nutitruotas, kai praėjus 5 minutėms po titravimo jis neparausta.

Aktyvus CaO kiekis X tiriamajame bandinyje apskaičiuojamas taip:

$$X = \frac{N \cdot V \cdot 28,4 \cdot 100}{G \cdot 1000} \% \quad (2.1)$$

Čia: *N* – HCl molinė ekvivalentų koncentracija; *V* – titravimui sunaudotas HCl kiekis, cm³; 28,4 – CaO ekvivalentas, g; *G* – tiriamojo bandinio masė, g.

Kaitmenų nustatymas

Analitinėmis svarstyklėmis buvo pasvertas 1 g tiriamosios medžiagos, kuris subertas į iškaitintą tigrį ir 30 min. kaitintas 1000 ± 5 °C temperatūroje iki pastovios masės. Atvėsintas tigris buvo pasvertas ir apskaičiuoti kaitmenys pagal formulę:

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

Čia: *m* – pradinė bandinio masė, g; *m*₁ – bandinio masė po kaitinimo, g; *K* – bandinio kaitmenys.

Dalelių dydis ir jų pasiskirstymas

Pradinių medžiagų dalelių dydis ir granulometrija nustatyta lazeriniu granulometru *CILAS 1090 LD* (*CILAS*, Prancūzija) 0,05–500 μm intervale. Dispersinė fazė – suspaustas oras (2500 mbar), kietų dalelių pasiskirstymas oro sraute 12–15 %, o matavimo trukmė 15 s.

Savitajo paviršiaus ploto nustatymas

Savitasis paviršiaus plotas buvo nustatytas dviem būdais:

1. Apskaičiuotas pagal lazeriniu granulometru *CILAS 1090 LD* (*CILAS*, Prancūzija) nustatytą dalelių granulimetrinę sudėtį 0,05–500 μm intervale.
2. Apskaičiuotas Brunauerio, Emmeto ir Tellerio (BET) metodu¹. Matavimai atlikti prietaisu *Autosorb iQ* (*Quantachrome Instruments*, JAV), panaudojant N₂ dujų adsorbcijos izotermą 77 K temperatūroje. Savitasis paviršius apskaičiuotas pagal BET lygtį, naudojant N₂ adsorbcijos izotermos duomenis 0,05 < p/p₀ < 0,35 intervale:

$$\frac{1}{X\left(\frac{p_0}{p}-1\right)} = \frac{C-1}{X_m C} \cdot \frac{p}{p_0} + \frac{1}{X_m C} \quad (2.3)$$

Čia: X – N₂ adsorbuota masė, esant santykiniam slėgiui p/p₀, g; X_m – N₂ adsorbuota masė vienmolekuliame sluoksnyje, g; C – BET konstanta, priklausanti nuo N₂ adsorbcijos aktyvacijos energijos vienmolekuliame sluoksnyje.

Koordinatėse $\frac{1}{X\left(\frac{p_0}{p}-1\right)} - \frac{p}{p_0}$ BET lygtis pasižymi tiesine priklausomybe. Jos pokrypio kampas abscisių ašiai lygus $S = \operatorname{tg} \alpha = \frac{C-1}{X_m C}$, o ordinačių ašyje atkertamos atkarpos ilgis: $I = \frac{1}{X_m C}$. Iš duotų santykių nustatomos X_m ir C skaitmeninės vertės: $X_m = \frac{1}{S+1}$ ir $C = \frac{1}{I \cdot X_m}$. Kai santykinio slėgio (p/p₀) reikšmės patenka į intervalą 0,05 < p/p₀ < 0,35, tuomet yra pagal BET lygtį gaunama tiesė. Pagal 2.4 lygtį apskaičiuojamas bendras bandinio savitasis paviršius S_t:

$$S_t = \frac{X_m \cdot N \cdot A_{ad}}{M_{ad}} \quad (2.4)$$

Čia: N – Avogadro skaičius (6,023·10²³); A_{ad} – adsorbato molekulės skerspjūvio plotas, m² (azotui A_{ad} = 16,2·10⁻²⁰ m²); M_{ad} – adsorbato molekulinė masė, g.

Tiriamos medžiagos savitasis paviršius apskaičiuojamas pagal lygtį:

$$S_{BET} = \frac{S_t}{m} \quad (2.5)$$

Čia: m – bandinio masė, g.

Piltinio tankio nustatymas

Bandinių piltinis tankis nustatytas automatinio tankio matuokliu *Ultrapyč 1200e*. (*Quantachrome instruments*, JAV). Analizei naudotos helio dujos. Dujų piknometro kalibravimas atliktas naudojant mažą (7,0699 cm³) sferą. Analitinėmis svarstyklėmis 0,0001 g tikslumu pasverta tiriamoji medžiaga suberiama į 10 cm³

¹ Matavimai atlikti Lietuvos energetikos institute.

tūrio bandinio ceļ, kuri ģleidžiama ģ palyginamajā ceļ, esančią dujų piknometro viduje. Pasverto bandinio tūris turi sudaryti bent 1/3 viso ceļs tūrio, bet ne daugiau kaip 1/2. Bandinio tankis ir tūris pateikiami kaip trijų matavimų aritmetinis vidurkis. Tankio matavimų nuokrypis yra lygus $\pm 0,003\%$.

Rentgeno spinduliuotės difrakcinė analizė

Rentgeno spinduliuotės difrakcinė analizė (RSDA) atlikta difraktometru *D8 Advance (Bruker AXS, Vokietija)*. Naudota CuK_α 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 = 1 s.

Terminio stabilumo tyrimai

Medžiagų terminio stabilumo tyrimai atlikti dviem būdais:

1. Aukštatemperatūroje kameroje *MTC-hightemp (Bruker AXS, Vokietija)*, kai temperatūros kėlimo greitis $100^\circ\text{C}/\text{min}$, o pusiausvirosios temperatūros nusistovėjimo trukmė – 2 min, $25\text{--}1050^\circ\text{C}$ temperatūroje atliekant RSDA analizę (matavimo žingsnis $0,02\ 2\theta$, intensyvumo matavimo trukmė – 0,6 s/žingsniui).
2. Krosnyje *Nabertherm Model L5/11 (Nabertherm GmbH, Vokietija)*, bandinius 1 val. degant $350, 750, 820, 850, 880, 900$ ir 945°C temperatūroje ($\pm 1^\circ\text{C}$), temperatūros kėlimo greitis – $8^\circ\text{C}/\text{min}$.

Skenuojamoji elektroninė mikroskopinė analizė (SEM)

Skenuojamoji elektroninė mikroskopija² (SEM) atlikta naudojant prietaisą *ZEISS EVO-50 (Carl Zeiss Microscopy GmbH, Vokietija)*. SEM parametrai: didinimas (Mag) – 9000 ar 22000 kartų, greitinanti įtampa (ETH) – 20 kV, darbinis atstumas tarp bandinio ir paskutinės elektrooptinės linzės briaunos (WD) – 4,5 mm, detektorius – SE. Buvo dirbama aukšto vakuumo (HV) režime.

Infraraudonojo spektro molekulinė absorbcinė spektrinė analizė (FT-IR)

IR spektrinė analizė atlikta spektrometru *Perkin Elmer FT-IR System (Perkin Elmer, JAV)*. Pasvertas 1 mg tiriamosios medžiagos sumaišytas su 200 mg KBr, iš gauto mišinio vakuuminiu presu suformuota tabletė. Analizė atlikta pagrindiniame infraraudonojo spektro diapazone, $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$. Matavimo tikslumas $\pm 0,01\text{ cm}^{-1}$.

Vienalaikė terminė analizė

Vienalaikė terminė analizė (VTA) atlikta *Linseis instrument STA PT1000 (Linseis Messgeraete GmbH, Vokietija)* terminiu analizatoriumi, naudojant S tipo termoporą. Temperatūros kėlimo greitis – $15^\circ\text{C}/\text{min}$, temperatūros intervalas – $30\text{--}950^\circ\text{C}$, etalonas – tuščias Pt tiglio, atmosfera krosnyje – oras.

Diferencinė skenuojamoji kalorimetrija

Diferencinė skenuojamoji kalorimetrija (DSK) atlikta *Netzsch DSC 214 Polyma (NETZSCH-Gerätebau GmbH, Vokietija)* analizatoriumi. DSK parametrai: temperatūros didinimo greitis – $10^\circ\text{C}/\text{min}$, temperatūros intervalas – $30\text{--}600^\circ\text{C}$, naudoti keraminiai bandinių laikikliai, etalonas – tuščias Al tiglio, atmosfera krosnyje – oras.

² Tyrimai atlikti Vilniaus Gedimino technikos universiteto Statybinių medžiagų instituto Kompozitinių medžiagų laboratorijoje.

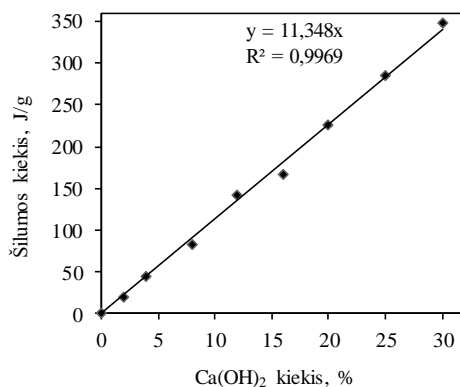
Kiekybinė diferencinė skenuojamoji kalorimetrinė analizė

Portlandito KDSK atlikti bandiniai buvo paruošti iš Ca(OH)_2 ir SiO_2 mišinio, kuriuose Ca(OH)_2 kiekis sudarė 0–30 %. Gradavimo grafikui sudaryti atlikta DSK analizė, ir apskaičiuota endoterminio virsmo ($\sim 410^\circ\text{C}$) proceso šiluma (J/g) (4 lentelė).

4 lentelė. Terminio virsmo ($\sim 410^\circ\text{C}$) proceso šilumos priklausomybė nuo portlandito kiekio

Ca(OH)_2 , %	$T_{\text{vid.}}$, $^\circ\text{C}$	$T_{\text{pab.}}$, $^\circ\text{C}$	Proceso šiluma, J/g
2	406,9	421,8	20,45
4	403,6	419,6	44,27
8	407,3	435,8	83,28
12	406,7	423,2	142,0
16	408	425,1	167,0
20	409,2	426,3	225,5
25	411,1	428,9	285,8
30	416,4	432	347,4

Iš gautų rezultatų sudarytas gradavimo grafikas hidratacijos metu cemento bandiniuose susidariusio Ca(OH)_2 kiekiui apskaičiuoti (9 pav.).



9 pav. Gradavimo grafikas cemento bandiniuose susidariusio portlandito kiekiui apskaičiuoti pagal DSK duomenis, kai Ca(OH)_2 kiekis mišinyje kinta nuo 2 iki 30 %

Savitosios šiluminės talpos C_p nustatymas safyro metodu

Siekiant įvertinti sintetinių priedų įtaką cemento hidratacijos metu išsiskiriančios šilumos kiekiui buvo nustatyta jų savitoji šiluminė talpa C_p . Analizė atlikta diferenciniu skenuojančiuoju kalorimetru *Netsch DSC214 Polyma*. Skaičiavimai atlikti safyro metodu [145]. Temperatūros kėlimo greitis $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Tyrimui naudoti Al tigliai ir N_2 dujos (srautas $20\text{ ml}/\text{min}$).

Tirtų bandinių savitosios specifinės šilumos vertės pateiktos 5 lentelėje.

5 lentelė. Sintezės produktų savitoji šiluminė talpa C_p , apskaičiuota esant 25 °C temperatūrai

Sintezės produktai (130 °C, 8 val.), kai Al ₂ O ₃ , %	C_p , J/(g·K)
5,3	1,179
10,5	1,137
15,4	0,926

Mikrokalorimetrinė analizė

Cemento bandinių hidratacijos metu išsiskyres šilumos srautas (W/g) ir bendras išsiskyrusios šilumos kiekis (J/g) išmatuotas *Tam Air III (TA Instruments, JAV)* mikrokalorimetru. Eksperimentams naudotos 20 ml talpos stiklinės ampulės, kurias pripildžius ~3 g sausų medžiagų, buvo patalpintos į mikrokalorimetą. Nustovėjęs pastoviai 25 ± 0,1 °C temperatūrai, į ampulę supiltas ~1,5 g distiliuoto vandens. Susidariusi suspensija ~20 s maišyta 2–3 aps./s dažniu. Šilumos srauto išsiskyrimo matavimas vykdytas 72 val., o matavimų paklaida yra mažesnė nei 0,03 W/g.

Cemento hidratacijos metu susidaranciu junginiu nustatymas

Norint nustatyti sintetinio priedo įtaką cemento hidratacijos metu susidarantiems junginiams, laboratorinėmis sąlygomis buvo pakartoti mikrokalorimetrinės analizės metu vykdyti hidratacijos tyrimai: cemento bandiniai laikyti termostatuojamame adsorberyje (Grant SUB 14) 25 °C temperatūroje 1,8; 3; 5,5; 9,5; 13; 16,5 ir 24 val. (trukmės parinktos atsižvelgus į ankstyvosios hidratacijos periodų pradžią, maksimumą ir pabaigą). Hidratacija sustabdyta mišinius užpylus acetonu ir susmulkinus, po to gauti bandiniai 24 val. džiovinti 50 ± 5 °C temperatūroje, susmulkinti ir persijoti per sieta, kurio akučių skersmuo 80 μm.

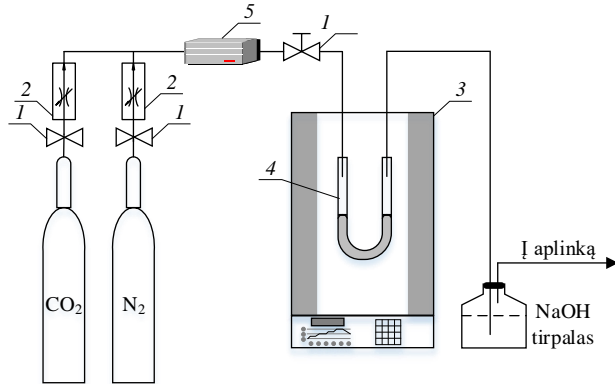
Chemosorbentų paruošimas

CaO ir CaO su sintetiniu majenito priedu chemosorbentų paruošimas susideda iš šių etapų: išdegtos kalkės ir išdegtų kalkių su sintetiniu kalcio hidroalumosilikatiniu priedu ($CaO/(SiO_2+Al_2O_3) = 0,55$, $Al_2O_3/(SiO_2+Al_2O_3) = 0,15$; 130°C, 8 val.) mišinys, kurio masės santykis buvo 75:25, įdėjus po tris malimo kūnus 45 min. homogenizuoti homogenizavimo įrenginiu *Turbula Type T2F* (40 aps./min greičiu). Homogenizuoti mišiniai užpilti distiliuotu vandeniu, kad suspensijos vandens ir kietų medžiagų santykis atitiktų 3:1, ir 1 min. malti 600 aps./min greičiu vibraciniame diskiniame malūne *Pulverisette 9 (Fritsch GmbH, Vokietija)*. Po malimo suspensijos nufiltruotos, išdžiovintos (50 ± 5 °C) ir 1 val. degtos 750 °C temperatūroje, kai temperatūros kėlimo greitis 0,26 °C/min. Gauti adsorbentai papildomai persijoti per sieta, kurio akučių skersmuo 80 μm.

CO₂ dujų adsorbcijos tyrimas

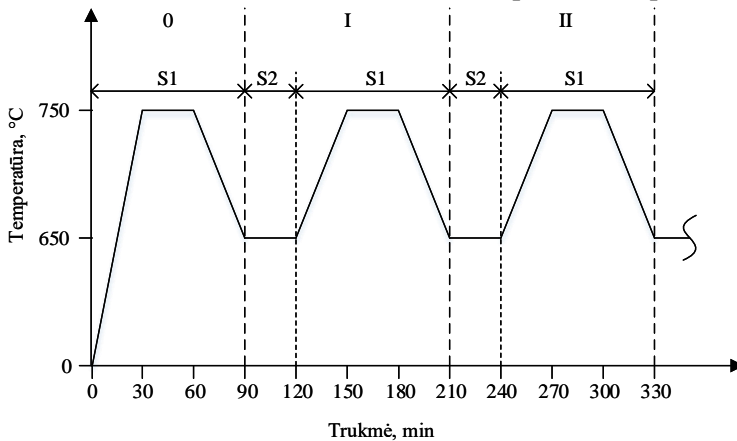
CO₂ adsorbcijos testas vykdytas krosnyje *Nabertherm Model L5/11 3* atmosferiniame slėgyje numatytą adsorbcijos/desorbcijos ciklą skaičių. U formos vamzdelis 4 buvo užpildytas 500 mg adsorbento, prie jo sandariai prijungtas vamzdelis N₂ arba CO₂ dujų tiekimui ir patalpintas į krosnį 3. Atidarius vožtuvus 1 ir automatinio dujų srauto reguliatoriumi 5 atidarant ir dujų srauto reguliatorius 2

pradedamas dujų, kurių pastovus bendras srautas 60 ml/min, tiekimas pro U formos vamzdelį 4 (10 pav.).



10 pav. Adsorbcijos / desorbcijos tyrimų standinė aparatura: 1 – vožtuvai; 2 – dujų srauto reguliatoriai; 3 – reaktoriaus krosnis; 4 – U formos vamzdelis; 5 – automatinis dujų srauto reguliatorius

Karbonizacijos / kalcinavimo proceso metu adsorbentas buvo kaitinamas iki 650 °C temperatūros 100 % N₂ atmosferoje (temperatūros kėlimo greitis 10 °C/min). Pasiekus šią temperatūrą ir jai nusistovėjus N₂ dujos buvo pakeistos 100 % CO₂ dujomis ir 30 min. buvo vykdoma CO₂ dujų adsorbcija (karbonizavimas). Po to CO₂ dujos vėl pakeistos 100 % N₂ dujomis, o temperatūra krosnyje keliami 10 °C/min greičiu iki 750 °C temperatūros ir išlaikoma 30 min., kad iki galo įvyktų dekarbonizacija. Prieš pradėdant kitą karbonizavimo / kalcinavimo ciklą temperatūra sumažinta iki 650 °C išlaikant pastovų (10 °C/min) temperatūros kitimo greitį. Principinė karbonizavimo / kalcinavimo ciklo schema pateikta 11 paveiksle.



11 pav. Karbonizacijos / kalcinavimo proceso principinė schema. Dujų srautai: S1 – 100 % N₂ (60 ml/min), S2 – 100 % CO₂ (60 ml/min)

Termodinaminiai skaičiavimai

Termodinaminiams skaičiavimams buvo naudota reakcijos standartinio Gibso potencialo (Gibso energijos) reikšmė $\Delta_r G_T^0$ reikiamose temperatūrose ir absoliučiuųjų entropijų metodus.

Pagal (2.7) lygtį buvo apskaičiuotas Gibso energijos pokytis reakcijų metu:

$$\Delta_r G_T^0 = \Delta_r H_T^0 - T \cdot \Delta_r S_T^0; \quad (2.7)$$

Čia: $\Delta_r H_T^0$ – reakcijos šiluma T temperatūroje; $\Delta_r S_T^0$ – entropės pokytis reakcijos metu T temperatūroje.

(2.7) lygties nariai apskaičiuoti integruojant Kirchofo (2.8) ir entropės (2.9) priklausomybės nuo temperatūros lygtis:

$$\int_{\Delta_r H_{298}^0}^{\Delta_r H_T^0} d\Delta_r H_T^0 = \int_{298}^T \Delta_r c_p dT; \quad (2.8)$$

$$\int_{\Delta_r S_{298}^0}^{\Delta_r S_T^0} d\Delta_r S_T^0 = \int_{298}^T \frac{\Delta_r c_p}{T} dT; \quad (2.9)$$

Remiantis Heso dėsnio (2.10) apskaičiuota reakcijos šiluma $\Delta_r H_{298}^0$, o šilumos talpos pokytis ($\Delta_r c_p$) reakcijų metu apskaičiuotas pagal (2.11) lygtį:

$$\Delta_r H_{298}^0 = \left(\sum \Delta H_{298}^{0,f} \cdot n_i \right)_{prod.} - \left(\sum \Delta H_{298}^{0,f} \cdot n_i \right)_{reag.m.}; \quad (2.10)$$

$$\Delta_r c_p = \left(\sum c_p \cdot n_i \right)_{prod.} - \left(\sum c_p \cdot n_i \right)_{reag.m.}; \quad (2.11)$$

Čia: $\Delta H_{298}^{0,f}$ – medžiagų susidarymo iš sudėtinių dalių šiluma esant 298 K temperatūrai; n_i – reaguojančių medžiagų ir produktų stochiometriniai koeficientai.

Priimama, kad temperatūra mažai lemia Δc_p , t. y. $\Delta_r c_p \approx const$, todėl (2.8) ir (2.9) lygčių integruotos formos tampa (atitinkamai (2.12) ir (2.13) lygtimis):

$$\Delta_r H_T^0 = \Delta_r H_{298}^0 + \Delta_r c_p (T - 298). \quad (2.12)$$

$$\Delta_r S_T^0 = \Delta_r S_{298}^0 + \Delta_r c_p \cdot \ln \frac{T}{298}. \quad (2.13)$$

Reakcijos entropės pokytis ($\Delta_r S_{298}^0$) apskaičiuojamas pagal (2.14) lygtį:

$$\Delta_r S_{298}^0 = \left(\sum S_{298}^0 \cdot n_i \right)_{prod.} - \left(\sum S_{298}^0 \cdot n_i \right)_{reag.m.}; \quad (2.14)$$

Čia: S_{298}^0 – reaguojančių medžiagų ir susidariusių produktų entropijų vertės 298 K temperatūroje.

6 lentelėje nurodytos termodinaminių parametų skaičiavimams naudotos reaguojančių medžiagų ir produktų susidarymo iš elementų entalpijos ($\Delta H_{298}^{0,f}$), entropijos (S_{298}^0), Gipso energijos ($\Delta G_{298}^{0,f}$) ir vidutinės molinės šilumos talpos (c_p) vertės.

6 lentelė. Termodinaminių parametų vertės esant 298 K (1 atm) [146–149]

Medžiaga	$\Delta H_{298}^{0,f}$, kJ/mol	S_{298}^0 , J/mol·K	$\Delta G_{298}^{0,f}$, kJ/mol	Δc_p , J/mol·K
H ₂ O _(g)	-241,8	188,7	-228,6	33,2
SiO ₂	-903,0	41,0	-915,2	44,4
CaO	-635,1	38,1	-603,5	43,1
Ca(OH) ₂	-985,1	83,4	-897,5	87,4
γ-Al ₂ O ₃	-1662,0	51,0	-1568,3	118,3
Al(OH) ₃	-987,8	48,4	-913,2	–
AlO(OH)	-1276,1	82,8	-1142,23	131,2
C ₃ AH ₆	-5537,3	422,0	-5008,2	446,0
C ₃ A	-3560,6	205,4	-3382,4	209,3
C ₁₂ A ₇	-19414,4	1044,7	-18451,4	1084,5
CAH ₁₀	-5288,2	610,0	-4623,0	151,3
C ₂ AH _{7,5}	-5277,6	450,0	-4695,5	535,9
C ₂ AH ₈	-5433,0	440,0	-4812,8	558,4

C ₄ AH ₁₃	-8302,0	700,0	-7326,56	930,3
C ₄ AH ₁₉	-10018,0	1120,0	-8749,9	1382,0

Matematinis duomenų apdorojimas [150]

Sintezės produktuose susidarančio volastonito kiekio pokytis degimo proceso metu vertintas pagal pagrindinės smailės ($d = 0,2981$ nm) ploto pokytį. Siekiant nustatyti patikimumo intervalą matavimai kartoti 5 kartus, o gauti duomenys apdoroti matematiškai (2 priedas).

Duomenų patikimumo intervalo nustatymui pagal (2.15) lygtį įtraukiant visas gautas reikšmes apskaičiuojama vidutinė gauto smailės ploto reikšmė – χ_{vid} :

$$\chi_{vid} = \frac{\chi_1 + \chi_2 + \dots + \chi_n}{n} = \frac{\sum_{i=1}^n \chi_i}{n}; \quad (2.15)$$

Čia: n – pagrindinės volastonito smailės ploto matavimų skaičius.

Toliau pagal (2.16) lygtį buvo apskaičiuota vidutinė kvadratinė atsikartojimo dispersija s_a^2 :

$$s_a^2 = \frac{(\chi_1 - \chi_{vid})^2 + \dots + (\chi_n - \chi_{vid})^2}{n-1} = \frac{\sum_{i=1}^n (\chi_i - \chi_{vid})^2}{n-1}. \quad (2.16)$$

Turint χ_{vid} ir s_a^2 reikšmes buvo apskaičiuota Kochreno kriterijaus reikšmė G_{ap} :

$$G_{ap} = \frac{\chi_k - \chi_{vid}}{\sqrt{s_a^2}}. \quad (2.17)$$

Pagal χ_i matavimų skaičių n , užsiduotą tikimybę $\gamma = 0,05$ parenkama Kochreno kriterijaus G_L reikšmė, kuri nagrinėjamu atveju lygi 1,87. Kadangi $G_L > G_{ap}$, matavimuose didelių klaidų nėra, todėl turint atranką $\chi[n]$, pagal (2.18) lygtį galima apskaičiuoti atsitiktinę paklaidą ω_a :

$$\omega_a = \frac{\sqrt{s_a^2}}{\chi_{vid}} \cdot 100, \%. \quad (2.18)$$

Pagal (2.19) lygtį apskaičiuotas smailės ploto nustatymo tikslumas ε_α :

$$\varepsilon_\alpha = \frac{\sqrt{s_a^2}}{n} \cdot t_\beta; \quad (2.19)$$

Čia: t_β – Stjudento kriterijus, parinktas iš žinyne pateikiamų lentelių, pagal pasirinktą bendrąją visumą β ir laisvės laipsnių skaičių $k = n - 1$.

β reikšmė pasirinkta 0,95. Pagal (2.20) ir (2.21) lygtis buvo apskaičiuotos patikimo intervalo žemutinė ir viršutinė ribos:

$$\chi_z = \chi_{vid} - \varepsilon_\alpha. \quad (2.20)$$

$$\chi_v = \chi_{vid} + \varepsilon_\alpha. \quad (2.21)$$

Apskaičiavus patikimo intervalo žemutinę ir viršutinę ribas tikrąją smailės ploto vertę M , kuri yra nustatytame intervale, galima užrašyti taip (2.22) lygtis):

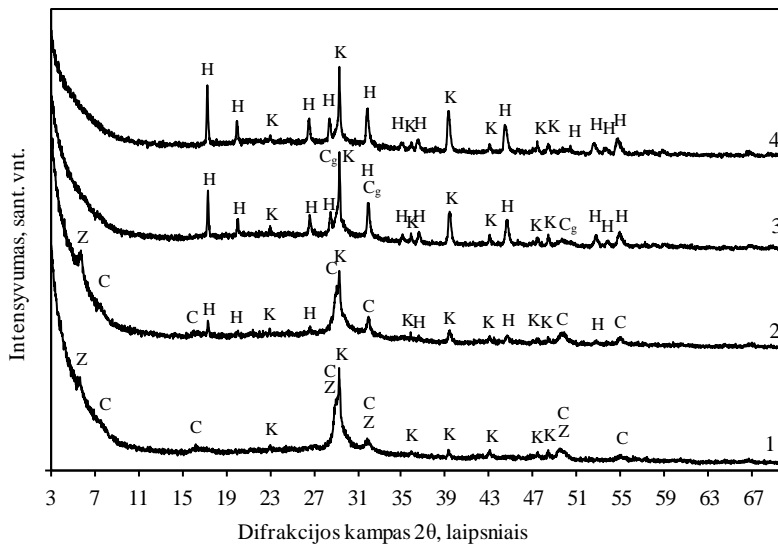
$$\chi_{vid} - \varepsilon_\alpha \leq M \leq \chi_{vid} + \varepsilon_\alpha. \quad (2.22)$$

3. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

3.1. Junginių susidarymas ir stabilumas CaO-SiO₂-Al₂O₃-H₂O sistemoje hidroterminės sintezės 200 °C temperatūroje metu

3.1.1. Izoterminio išlaikymo trukmės įtaka junginių susidarymui

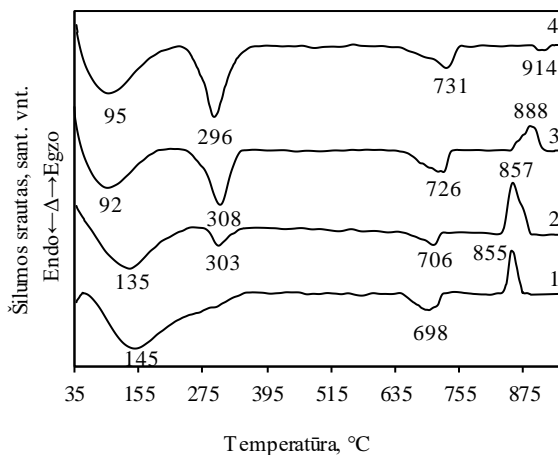
Ištirta, kad CaO-Al₂O₃-SiO₂·nH₂O-H₂O mišiniuose su mažiausiu Al₂O₃ priedo kiekiu (2,7 %) po 4 val. izoterminio išlaikymo 200 °C temperatūroje susidaro pusiau amorfinis, neturintis aiškios kristalų struktūros kalcio hidrosilikatas – C-S-H(I), kuriam būdingi RSDA tarpplotūminiai atstumai *d* yra: 1,25, 0,530, 0,307; 0,280; 0,183 nm (PDF Nr. 34-0002) ir Z-fazės užuomazgos (Ca₉Si₁₆O₄₀(OH)₂·(14+x)H₂O, PDF Nr. 15-0130, *d* – 1,557; 0,835; 0,507; 0,305; 0,182 nm) (12 pav., 1 kr.). Priedo kiekį padidinus iki 5,3 %, kreivėje identifikuoti difrakciniai maksimumai būdingi ne tik C-S-H(I) bei Z-fazei, bet ir kalcio hidroaluminatui – 3CaO·Al₂O₃·6H₂O (PDF Nr. 77-0240, *d* – 0,513; 0,444; 0,314; 0,229; 0,204 nm), kuris toliau žymimas C₃AH₆ (12 pav., 2 kr.). Šiam junginiui būdingų difrakcinių maksimumų intensyvumas didėja, didėjant Al₂O₃ priedo kiekiui pradiniame mišinyje. Be to, didesnis nei 5,3 % Al₂O₃ priedo kiekis stabdo Z-fazės susidarymą, nes rentgenogramose neidentifikuoti jai būdingi difrakciniai maksimumai (12 pav., 3 – 4 kr.). Tuo tarpu bandinyje su 10,5 % Al₂O₃ priedu susidaro mažesnio kristalų tvarumo C-S-H(I) atmaina – C-S-H(I) gelis, kuriam būdingi difrakciniai maksimumai *d* – 0,304; 0,279; 0,182 nm (PDF Nr. 33-0306) (12 pav.).



12 pav. Sintezės produktų, gautų iš mišinių, kurių molinis santykis CaO/(SiO₂+Al₂O₃) = 0,55, RSDA kreivės po 4 val. izoterminio apdorojimo 200 °C temperatūroje, kai Al₂O₃ priedo kiekis, %: 1 – 2,7, 2 – 5,3, 3 – 10,5, 4 – 15,4. Žymenys: H – C₃AH₆, C – C-S-H(I), C_g – C-S-H(I) gelis, Z – Z-fazė, K – CaCO₃

Pažymėtina, kad visų aptartų sintezių produktuose identifikuotas kalcitas (CaCO_3 , PDF Nr. 72-1214, $d - 0,3035; 0,2284; 0,2094; 0,1912; 0,1875$ nm), susidaręs dėl sąveikos su aplinkos ore esančiu CO_2 .

Gautus RSDA analizės rezultatus patvirtino DSK analizės duomenys. Sintezės produktų DSK kreivėse 30–220 °C temperatūrų intervale stebimo endoterminio efekto, būdingo adsorbcinio ir tarpfluoksninio vandens pasišalinimui iš sintezės produktų, proceso šiluma mažėja nuo ~203 iki ~58 J/g (13 pav., 7 lentelė). Šiuos rezultatus patvirtina TGA analizės duomenys: didėjant Al_2O_3 priedo kiekiui, sintezės produktų masės nuostoliai 30–220 °C temperatūros intervale nuosekliai mažėja nuo 7,19 iki 4,45 % (7 lentelė). Be to, didėjant Al_2O_3 priedo kiekiui DSK kreivėse stebimas endoterminio virsmo vidutinės temperatūros poslinkis į žemesnių temperatūrų sritį nuo ~145 iki ~95 °C (13 pav.). Tačiau lyginant tarpusavyje DSK ir TGA rezultatus pastebėta, kad endoterminio virsmo šiluma didėjant Al_2O_3 priedo kiekiui bandiniuose, sumažėja net ~5 kartus, tuo tarpu masės nuostoliai – tik ~1,5 karto. Šis faktas patvirtina, kad didėjant Al_2O_3 priedo kiekiui bandinyje, mažėja struktūrinio vandens, kuris sujungia KHS tarpfluoksnius. C_3AH_6 dehidracijai būdingo endoterminio efekto, esančio 245–350 °C temperatūros intervale, proceso metu išsiskiriantis šilumos kiekis didėja nuo ~25 iki 170 J/g, didėjant Al_2O_3 priedo kiekiui (13 pav., 2 – 4 kr., 7 lentelė). Be to, C_3AH_6 masės nuostoliai minėtame intervale taip pat didėja nuo ~1,80 iki ~6,22 % (7 lentelė).



13 pav. Sintezės produktų, gautų iš mišinių, kurių molinis santykis $\text{CaO}/(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3) = 0,55$, DSK analizės kreivės po 4 val. izoterminio apdorojimo 200 °C temperatūroje, kai Al_2O_3 priedo kiekis, %: 1 – 2,7, 2 – 5,3, 3 – 10,5, 4 – 15,4

Visose DSK kreivėse taip pat yra stebimas endoterminis efektas, būdingas CaCO_3 skilimui, kuris, didėjant Al_2O_3 priedo kiekiui, pasislenka į aukštesnių temperatūrų sritį (nuo ~698 iki ~731 °C) (13 pav.). Pažymėtina, kad pastarojo terminio virsmo poslinkis nepriklauso nuo susidariusio CaCO_3 kiekio bandiniuose. Didėjant Al_2O_3 priedo kiekiui bandinyje iki 5,3 %, masės nuostoliai 640–780 °C

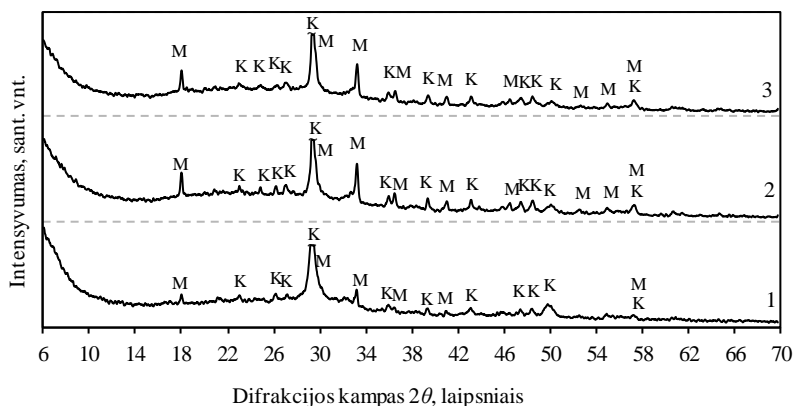
temperatūros intervale mažėja nuo 1,25 % (perskaičiuavus į CaCO_3 kiekį – 2,84 %) iki 1,13 % (perskaičiuavus į CaCO_3 kiekį – 2,57 %) (7 lentelė). Tuo tarpu esant didesniems Al_2O_3 priedo kiekiams masės nuostoliai, būdingi šiam efektui, didėja iki 2,53 % (perskaičiuavus į CaCO_3 kiekį – 5,75 %) (7 lentelė).

Pastebėta, kad KHS persikristalizavimo į volastonitą proceso metu susidarantis egzotermis efektas, didėjant Al_2O_3 priedo kiekiui iki 10,5 %, išplatėja ir pasislenka į aukštesnių temperatūrų pusę nuo 855 iki 888 °C (13 pav., 1 – 3 kr.). Tuo tarpu sintezės produkto, gauto iš pradinio mišinio su didžiausiu Al_2O_3 priedo kiekiu, DSK kreivėje (13 pav., 4 kr.) ~914 °C temperatūroje matomas nežymus endotermis efektas.

7 lentelė. Sintezės produktų ($\text{CaO}/(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3) = 0,55$, 4 val. 200 °C) terminių virsmų savybės

Al_2O_3 kiekis, %	2,7	5,3	10,5	15,4	2,7	5,3	10,5	15,4
Temperatūrų intervalas, °C	Proceso šiluma, J/g				M_n , %			
30 – 220	203,89	126,61	68,81	58,52	7,19	5,80	4,60	4,45
245 – 350	-	25,38	112,96	159,53	-	1,80	5,01	6,64
640 – 780	33,93	19,45	50,00	49,25	1,25	1,13	2,53	1,35
830 – 890	35,60	64,18	36,85	5,47	0,05	0,28	0,28	0,11

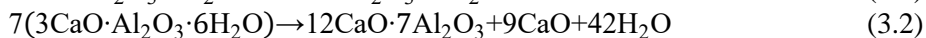
Norint detaliau ištirti C_3AH_6 pokyčius, kurie stebimi VTA analizės kreivėse 245–350 °C temperatūroje, gauti sintezės produktai buvo išdegti 1 val. 350 °C temperatūroje. Nustatyta, kad degimo produktuose su 5,3 % Al_2O_3 priedo RSDA kreivėje stebimi majenitui ($\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$, PDF Nr. 48-1882, $d - 0,4910$; 0,3003; 0,2690; 0,2454; 0,1610 nm) bei kalcio karbonatui būdingi difrakciniai maksimumai (14 pav., 1 kr.).



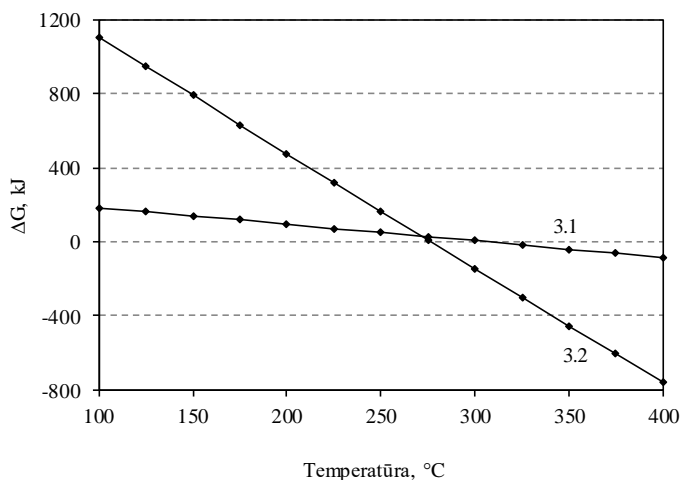
14 pav. 1 val. 350 °C temperatūroje degtų sintezės produktų, gautų iš mišinių, kurių molinis santykis $\text{CaO}/(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3) = 0,55$, po 4 val. izotermio apdorojimo 200 °C temperatūroje, RSDA kreivės, kai Al_2O_3 priedo kiekis, %: 1 – 5,3, 2 – 10,5, 3 – 15,4. Žymenys: M – $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$, K – CaCO_3

Pažymėtina, kad šio junginio molinis CaO ir Al₂O₃ santykis yra tik 1,74, tuo tarpu C₃A būdingų smalių identifikuoti nepavyko. Didėjant Al₂O₃ priedo kiekiui iki 10,5 %, kreivėje stebimi didesnio intensyvumo majenito difrakciniai maksimumai, kurių intensyvumas išlieka toks pat ir su didžiausiu priedo kiekiu (14 pav., 2 – 3 kr.). Šie rezultatai leidžia teigti, kad 245–350 °C temperatūroje vyksta ne tik C₃AH₆ dehidratacija, bet ir jo skilimas.

Siekiant patvirtinti gautus eksperimentinius duomenis, buvo atlikti hipotetinių C₃AH₆ skilimo ir / arba dehidratacijos reakcijų (3.1 ir 3.2) termodinaminių parametrų skaičiavimai (100–400 °C temperatūros intervale).



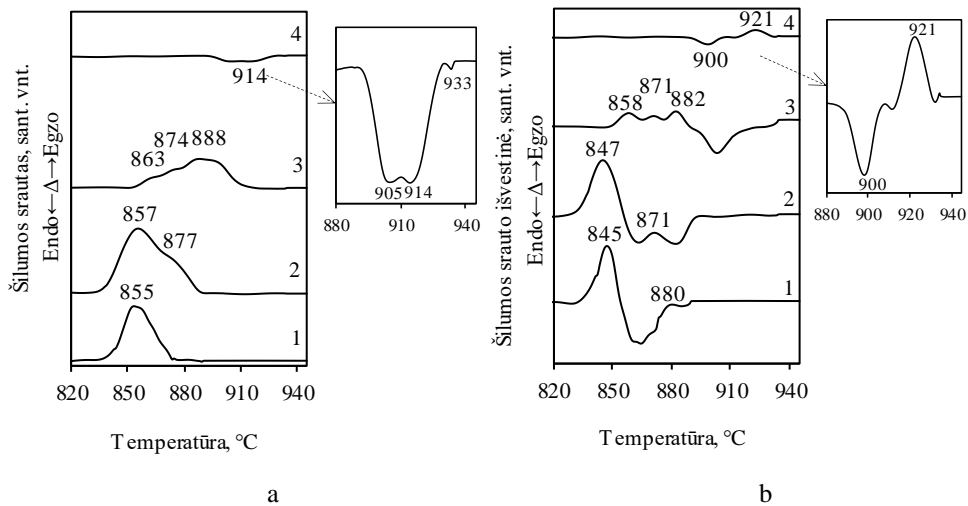
Skaičiavimų rezultatai parodė, kad 275–400 °C temperatūros intervale turėtų vykti 3.2 reakcija, kurios metu susidaro majenitas, nes pastarosios reakcijos laisvosios Gibso energijos pokyčio vertė yra ženkliai mažesnė nei pirmosios reakcijos (15 pav., 3 priedas). Šie teoriniai skaičiavimai patvirtina eksperimentiškai gautus rezultatus.



15 pav. Hipotetinių C₃AH₆ skilimo ir / arba dehidratacijos 3.1 ir 3.2 reakcijų Gibso energijos pokyčio priklausomybė nuo temperatūros

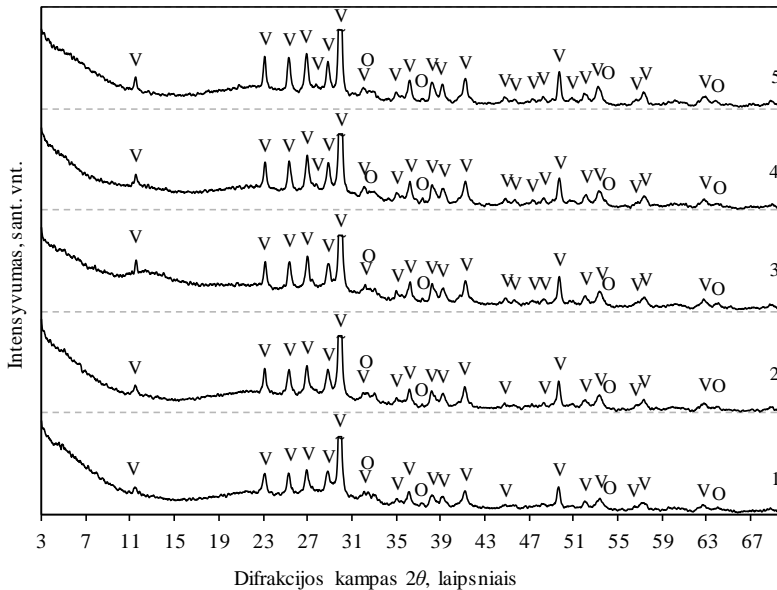
Interpretuojant VTA metu vykstančius procesus, bandinių su Al₂O₃ priedu DSK kreivėse 820–930 °C temperatūrų intervale stebimi terminių virsmų efektai yra išplaukę ir nesimetriški (16 pav., a). To priežastis gali būti tiek ir paties Al₂O₃ priedo įsiterpimas į KHS struktūrą [151], tiek ir keli vienas paskui kitą vykstantys (persidengiantys) terminiai virsmai. Nes aukštesnėje nei 300 °C temperatūroje susidaręs majenitas yra termiškai stabilus net iki 1200 °C [152]. Norint nustatyti egzoterminių efektų išplatėjimo bei nesimetriškumo priežastį, buvo atlikta DDSK

analizė. Esant nedideliam Al_2O_3 priedo kiekiui (2,7–5,3 %) DDSK kreivėse stebimi dubletai, kurių maksimalios vertės atitinkamai yra $\sim 846^\circ\text{C}$ ir $\sim 875^\circ\text{C}$ temperatūrose (3.5 pav., b, 1 – 2 kr.). Tikėtina, kad pirmasis maksimumas yra būdingas mažesnio kristališkumo laipsnio junginio, t. y. C-S-H(I) [153-155], o antrasis didesnio – Z-fazės – persikristalizavimams į volastonitą (16 pav., b, 1 – 2 kr.). Kai priedo kiekis sudaro 10,5 %, DDSK kreivėje matomas nedidelio intensyvumo tripletas, kurio maksimalios vertės 858°C , 871°C ir 882°C (16 pav., b, 3 kr.). Šio efekto, priešingai nei ankščiau aptartųjų, didžiausias šilumos išvestinės pokytis stebimas proceso pabaigoje. Tuo tarpu bandinyje su didžiausiu Al_2O_3 priedo kiekiu, stebimi du mažo intensyvumo skirtingo pobūdžio vienas paskui kitą vykstantys terminiai virsmai: endoterminis ($\sim 900^\circ\text{C}$) bei egzoterminis ($\sim 921^\circ\text{C}$) (16 pav., b).



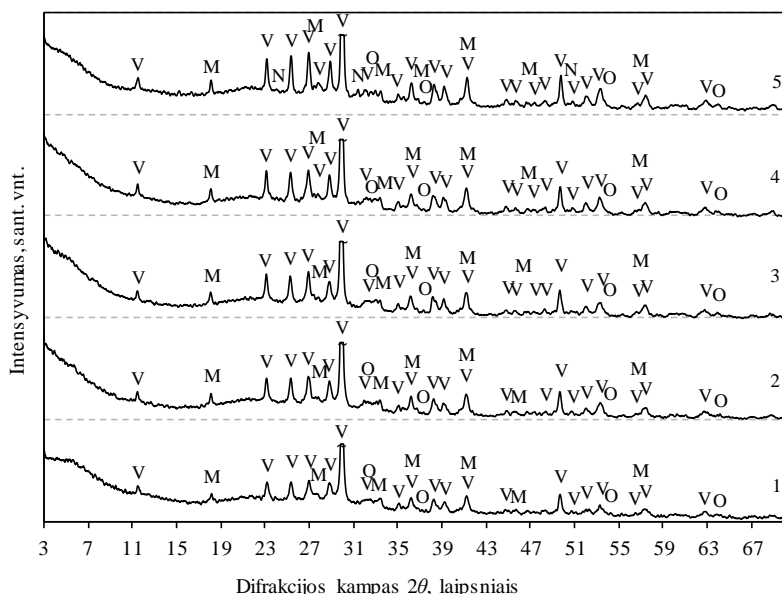
16 pav. Sintezės produktų, gautų iš mišinių, kurių molinis santykis $\text{CaO}/(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3) = 0,55$, po 4 val. izoterminio apdoravimo 200°C temperatūroje, DSK analizės kreivės (a) ir jų išvestinės (b), kai Al_2O_3 priedo kiekis, %: 1 – 2,7, 2 – 5,3, 3 – 10,5, 4 – 15,4

Siekiant nustatyti terminių virsmų, kurie stebimi DSK ir DDSK kreivėse $820\text{--}945^\circ\text{C}$ temperatūrų intervale, prigimtį bei jų metu susidarancius junginius, sintezės produktai 1 val. degti $820\text{--}945^\circ\text{C}$ temperatūrose ir apibūdinti instrumentinės analizės metodais. Nustatyta, kad degimo produktuose su mažiausiu Al_2O_3 priedo kiekiu vyrauja volastonitas (CaSiO_3 , PDF Nr. 76-0186, $d - 0,3843; 0,3519; 0,3323; 0,3089; 0,2981; 0,1830$ nm) (17 pav.). Be to, visais tirtais atvejais matomi mažo intensyvumo CaO (PDF Nr. 43-1001, $d - 0,2777; 0,2405; 0,1701$ nm) būdingi difrakciniai maksimumai (17 pav.) [145].



17 pav. 1 val. esant skirtingai degimo temperatūrai (1 – 820 °C, 2 – 850 °C, 3 – 880 °C, 4 – 900 °C, 5 – 945 °C) degtų sintezės produktų ($\text{CaO}/(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3) = 0,55$, kai Al_2O_3 priedo kiekis 2,7 % (4 val., 200 °C)) RSDA kreivės. Žymenys: V – volastonitas, O – CaO

Tuo tarpu degtuose bandiniuose su didesniu (5,3 %) Al_2O_3 priedo kiekiu RSDA analizės kreivėse vis dar vyrauja volastonitas, tačiau stebimi ir vidutinio intensyvumo majenitui ($\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$, PDF Nr. 78-0910, $d - 0,4891; 0,2995; 0,2679; 0,2446; 0,2187; 0,1601$ nm) būdingi difrakciniai maksimumai (18 pav.). Pažymėtina, kad didėjant degimo temperatūrai, majenito difrakcinių smailių intensyvumas didėja. Nustatyta, kad 945 °C temperatūroje pradeda formuotis kalcio aliumosilikatas – gelenitas ($\text{Ca}_2(\text{Al}(\text{AlSi})\text{O}_7$, PDF Nr. 75-1677, $d - 0,3701; 0,3058; 0,2841; 0,2428; 0,1752; 0,1747$ nm) (18 pav., 5 kr.).



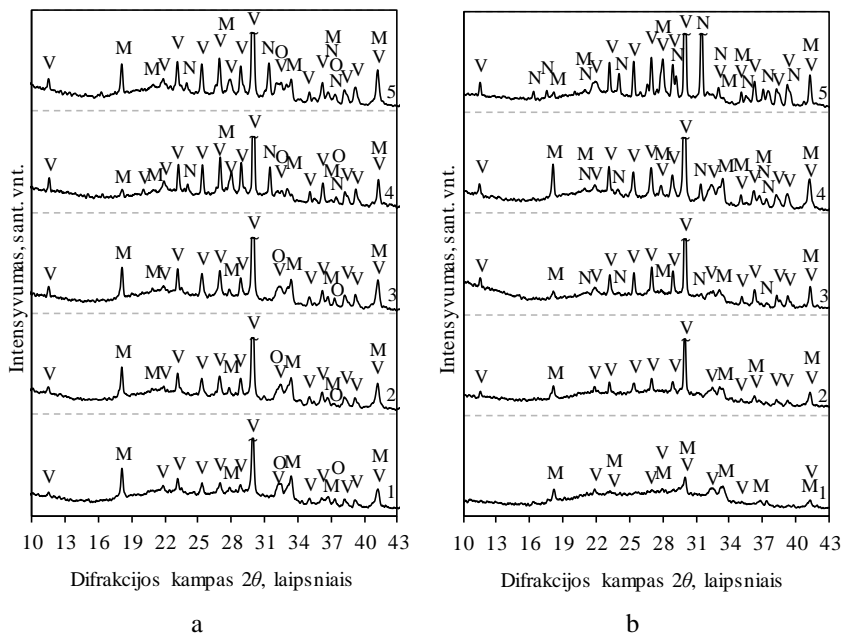
18 pav. 1 val. esant skirtingai degimo temperatūrai (1 – 820 °C, 2 – 850 °C, 3 – 880 °C, 4 – 900 °C, 5 – 945 °C) degtų sintezės produktų $(\text{CaO}/(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3) = 0,55$, kai Al_2O_3 priedo kiekis 5,3 % (4 val., 200 °C)) RSDA kreivės. Žymenys: V – volastonitas, O – CaO, M – $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$, N – gelenitas

Netikėti rezultatai gauti analizuojant degimo produktus su 10,5 % ir 15,4 % Al_2O_3 priedo ir lyginant juos tarpusavyje, kurie išdegti 820 °C ir didesnėje temperatūroje. Majenitui būdingi difrakciniai maksimumai yra ~3 kartus mažesnio intensyvumo bandinyje su didžiausiu Al_2O_3 priedo kiekiu (19 pav., b) esant 820–880 °C degimo temperatūrai. Tuo tarpu produktuose su 10,5 % Al_2O_3 priedo kiekiu minėtame temperatūros intervale majenitui būdingų difrakcinių smailių intensyvumas nekinta (19 pav., a), o esant 900 °C temperatūrai – jis sumažėja net 5 kartus. Tuo tarpu bandinyje su didžiausiu Al_2O_3 priedo kiekiu maksimalios majenitui būdingų difrakcinių smailių vertės stebimos bandinyje, kuris buvo degtas 900 °C temperatūroje (19 pav., b). Tikėtina, kad difrakcinių maksimumų intensyvumo kitimui įtakos turi jo gardelės parametru pokyčiai, kadangi majenitui būdingų difrakcinių maksimumų intensyvumas bandiniuose po degimo 880 °C (kai Al_2O_3 priedo kiekis – 10,5 %) ir po 900 °C (kai Al_2O_3 priedo kiekis – 15,4 %) išlieka panašus, kaip ir bandiniuose, kurie išdegti 350 °C temperatūroje (14 pav.). Šiuos rezultatus bei iškeltą prielaidą patvirtina J. M. Rivas-Mercury ir kitų mokslininkų [151] atlikti tyrimai, kurių metu buvo nustatyta, kad majenitui būdingų difrakcinių smailių intensyvumas kinta didėjant temperatūrai, nes keičiasi jo gardelės a parametro vertė.

Nustatyta, kad 900 ir 945 °C temperatūroje degtuose sintezės produktuose, kuriuose yra 10,5 % Al_2O_3 priedo, taip pat susidaro kalcio aliumosilikatas –

gelenitas. Kai Al_2O_3 priedo yra 15,4 %, gelenitas susidaro žemesnėje (880 °C) temperatūroje. Pažymėtina, kad gelenitui būdingos difrakcinės smailės intensyvėja ne tik didėjant degimo temperatūrai, bet ir Al_2O_3 priedo kiekiui pradiniame bandinyje (19 pav., b). Galima manyti, kad majenito difrakcinių maksimumų intensyvumo kitimas tiesiogiai nesusijęs gelenito susidarymu, nes didėjant degimo temperatūrai iki 945 °C RSDA kreivėse identifikuoti intensyvesni difrakciniai maksimumai būdingi tiek gelenitui, tiek ir majenitui.

Ištirta, kad didėjant Al_2O_3 priedo kiekiui, volastonito susidarymas pasislenka į aukštesnių temperatūrų sritį. Tačiau šis kalcio silikatas yra identifikuojamas visomis tirtomis degimo sąlygomis.



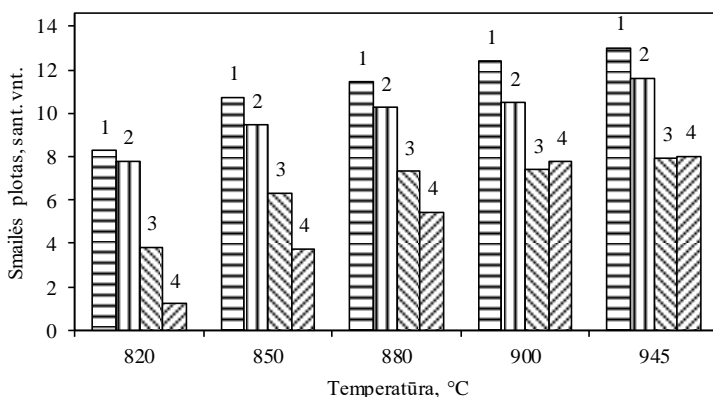
19 pav. 1 val. esant skirtingai degimo temperatūrai (1 – 820 °C, 2 – 850 °C, 3 – 880 °C, 4 – 900 °C, 5 – 945 °C) degtų sintezės produktų ($\text{CaO}/(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3) = 0,55$, kai Al_2O_3 priedo kiekis 10,5 % (a) ir 15,4 % (b) (4 val., 200 °C)) RSDA kreivės. Žymenys: V – volastonitas, O – CaO, M – $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$, N – gelenitas

Norint įvertinti volastonito pokytį degimo proceso metu buvo apskaičiuotas pagrindinės smailės ploto pokytis ($d = 0,2981$ nm). Kiekvienas matavimas atliktas 5 kartus ir duomenys buvo apdoroti matematiškai, siekiant nustatyti patikimumo intervalą (8 lentelė, 2 priedas). Nustatyta, kad jų duomenys nuo vidurkio nukrypsta ne daugiau kaip ± 1 % (20 pav.).

8 lentelė. Volastonito pagrindinės smailės ploto priklausomybė nuo degimo temperatūros, esant skirtingam Al₂O₃ priedo kiekiui

Degimo temperatūra, °C	Smailės ploto vidutinė reikšmė, sant. vnt.	Al ₂ O ₃ priedo kiekis				
		2,7 %	5,3 %	10,5 %	15,4 %	
820		8,2588	7,7864	3,8390	1,2200	
850		10,7256	9,4474	6,3392	3,7634	
880		11,4277	10,2644	7,3130	5,4612	
900		12,4130	10,4856	7,3746	7,7664	
945		13,0202	11,6238	7,9348	8,0288	
820	Patikimumo intervalo viršutinė (χ_z) ir viršutinė (χ_v) ribos	χ_z	$\chi_z=8,2588-0,0021$	$\chi_z=7,7864-0,0023$	$\chi_z=3,8390-0,0113$	$\chi_z=1,2200-0,0033$
850			$\chi_z=10,7256-0,0036$	$\chi_z=9,4474-0,0083$	$\chi_z=6,3392-0,0022$	$\chi_z=3,7634-0,0022$
880			$\chi_z=11,4277-0,0027$	$\chi_z=10,2644-0,0052$	$\chi_z=7,3130-0,0028$	$\chi_z=5,4612-0,0019$
900			$\chi_z=12,4130-0,0042$	$\chi_z=10,4856-0,0002$	$\chi_z=7,3746-0,0030$	$\chi_z=7,7664-0,0151$
945			$\chi_z=13,0202-0,0168$	$\chi_z=11,6238-0,0107$	$\chi_z=7,9348-0,0174$	$\chi_z=8,0288-0,0057$
820	χ_v	χ_v	$\chi_v=8,2588+0,0021$	$\chi_v=7,7864+0,0023$	$\chi_v=3,8390+0,0113$	$\chi_v=1,2200+0,0033$
850			$\chi_v=10,7256+0,0036$	$\chi_v=9,4474+0,0083$	$\chi_v=6,3392+0,0022$	$\chi_v=3,7634+0,0022$
880			$\chi_v=11,4277+0,0027$	$\chi_v=10,2644+0,0052$	$\chi_v=7,3130+0,0028$	$\chi_v=5,4612+0,0019$
900			$\chi_v=12,4130+0,0042$	$\chi_v=10,4856+0,0002$	$\chi_v=7,3746+0,0030$	$\chi_v=7,7664+0,0151$
945			$\chi_v=13,0202+0,0168$	$\chi_v=11,6238+0,0107$	$\chi_v=7,9348+0,0174$	$\chi_v=8,0288+0,0057$

Esant mažiausiam Al₂O₃ priedo kiekiui ir didėjant degimo temperatūrai volastonito pagrindinės smailės plotas nuosekliai didėja iki 13 sant. vnt. Kai Al₂O₃ priedo kiekis sudaro 5,3 %, stebima analogiška pagrindinės smailės ploto priklausomybė nuo degimo temperatūros, tačiau visos gautos vertės yra neženkliai mažesnės. Tuo tarpu degtuose sintezės produktuose su 10,5 % Al₂O₃ priedo 820–880 °C temperatūrų intervale volastonito smailės plotas padidėja net 2 kartus ir toliau didėjant degimo temperatūrai, plotas didėja nežymiai. Esant didžiausiam Al₂O₃ priedo kiekiui, volastonito pagrindinės smailės plotas proporcingai didėja degimo temperatūrai didėjant nuo 820 iki 900 °C ir toliau kinta nežymiai. Pažymėtina, kad kai Al₂O₃ priedo kiekis sintezės produktuose sudaro 10,5–15,4 % po degimo 900 – 945 °C temperatūroje susidaręs volastonito smailės plotas yra panašus, tačiau lyginant su bandiniais, turinčiais mažiau Al₂O₃ priedo (2,7 – 5,3 %), šis kiekis yra ~1,6 karto mažesnis (8 lentelė, 20 pav.).



20 pav. Sintezės produktų ($\text{CaO}/(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3) = 0,55$, 4 val., 200 °C) degimo 820–945 °C temperatūroje 1 val. metu susidariusio volastonito pagrindinės smalės ($d - 0,2981$ nm) ploto pokytis, kai Al_2O_3 priedo kiekis, %: 1 – 2,7, 2 – 5,3, 3 – 10,5, 4 – 15,4

Taigi, didėjant Al_2O_3 priedo kiekiui kinta ne tik sintezės produktų sudėtis, bet ir jų terminių virsmų seka bei jų metu susidarančių produktų sudėtis.

RSDA ir VTA analizės rezultatus patvirtino FT-IR spektroskopinės analizės rezultatai (21 pav.). Iš gautų duomenų matyti, kad Al_2O_3 priedas turi įtakos ne tik sugerties juostų pločiui, bet ir intensyvumui. Struktūriniai pokyčiai akivaizdžiai stebimi Si-O-Si valentinių virpesių 786 cm^{-1} dažnių srityje. Didėjant Al_2O_3 priedo kiekiui bandiniuose, minėta absorbcijos juosta, kuri priskiriama O-T-O grupės (T = Al, Si) virpesiams, intensyvėja ir pasilenka į ilgesnių bangų pusę (iki 800 cm^{-1}). Tai patvirtina prielaidą, kad dalis Al_2O_3 priedo terpiasi į kalcio hidrosilikatų struktūrą. Be to, bandiniuose su didžiausiu priedo kiekiu stebima absorbcijos juosta 533 cm^{-1} dažnių srityje, kuri būdinga Al-O-Si simetriniams virpesiams.

Didėjant Al_2O_3 priedo kiekiui iki 5,3 %, stebimas absorbcijos juostos ties 970 cm^{-1} susiaurėjimas ir intensyvumo sumažėjimas, kuris būdingas valentiniams O-Si- ryšio virpesiams. Tuo tarpu bandinyje su 10,5 % Al_2O_3 priedo šios juostos intensyvumas ir plotis didėja. Tikėtina, kad minėtos juostos pokytis tiesiogiai susijęs su bandinyje esančių kalcio hidrosilikatų kristališkumu, t. y. didėjant tvarkingesnei struktūrai KHS – Z-fazei, šios juostos intensyvumas ir plotas mažėja.

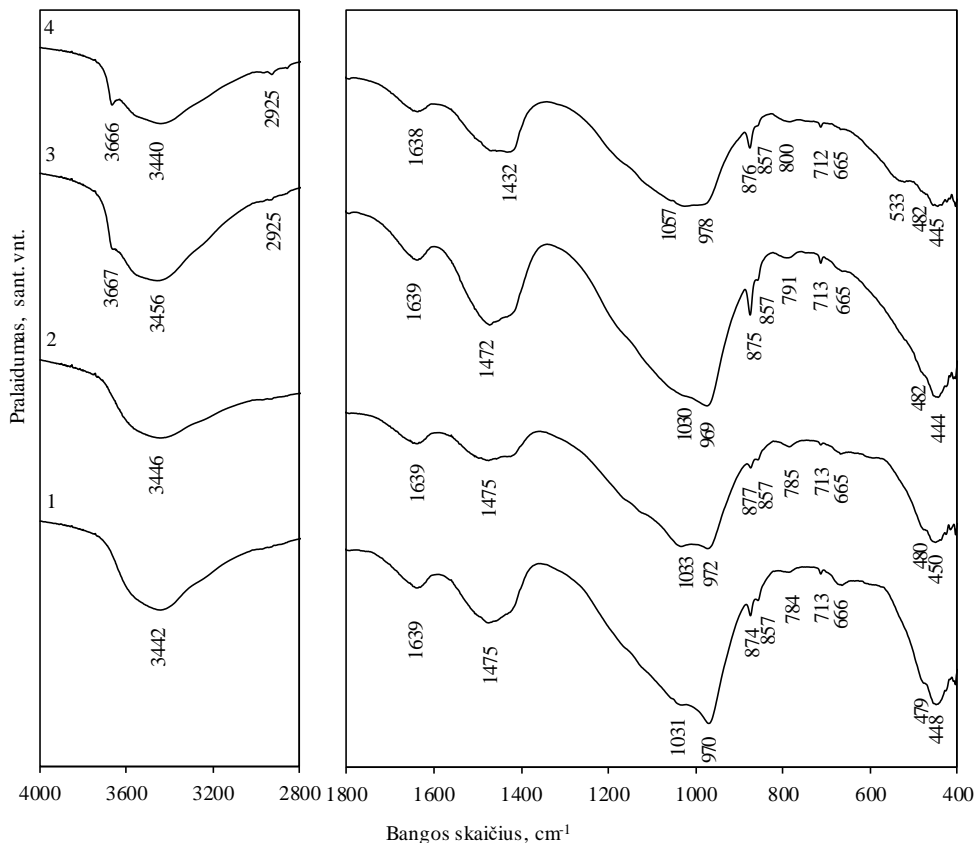
Priešinga tendencija stebima analizuojant absorbcijos juostą, būdingą valentiniams asimetriniams Si-O-Si ryšio virpesiams. Absorbcijos juosta 1066 cm^{-1} dažnių srityje, kuri yra būdinga grandininiam silikatinų tetraedrų išsidėstymui (Q2), esant nedideliame Al_2O_3 priedo kiekiui (iki 10,5 %), intensyvėja ir persilenka į žemesnių bangų pusę iki 1033 cm^{-1} , kuri yra būdinga sluoksninių silikatinų tetraedrų išsidėstymui (Q3)).

Taip pat stebima sugėrimo juosta $\sim 665\text{ cm}^{-1}$ bei dubletas $\sim 444 - 500\text{ cm}^{-1}$ dažnių srityje, būdingi $[\text{SiO}_4]^{4-}$ tetraedrų vidinių deformacijų virpesiams, kurių intensyvumas didėjant priedo kiekiui mažėja.

Visuose bandiniuose esanti plati sugėrimo juosta 3600–3200 cm^{-1} srityje rodo valentinius virpesius, kuriuos sukelia OH grupės ir H_2O molekulės. Didėjant aliuminio priedo kiekiui (10,5 ir 15,4 %) stebima intensyvėjanti sugėrimo juosta ties 3666 cm^{-1} , kuri būdinga OH grupių, sujungtų su Ca^{2+} jonais, virpesiams.

Vidutinio intensyvumo sugėties juosta ties 2925 cm^{-1} ir 1639 cm^{-1} būdinga vandens molekulių vidiniams deformaciniams $\delta(\text{H}_2\text{O})$ virpesiams (H-O-H virpesiai).

Visuose bandiniuose 1453–1470 cm^{-1} dažnių srityje matoma vidutinio intensyvumo, o $\sim 856 \text{ cm}^{-1}$ mažo intensyvumo sugėties juostos, būdingos valentiniams (CO_3^{2-}) grupės virpesiams [85, 145, 156].



21 pav. Sintezės produktų ($\text{CaO}/(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3) = 0,55, 4 \text{ val. } 200 \text{ }^\circ\text{C}$) FT-IR analizės kreivės, kai Al_2O_3 priedo kiekis, %: 1 – 2,7, 2 – 5,3, 3 – 10,5, 4 – 15,4

Norint įvertinti, kiek Al_2O_3 priedo dalyvauja C_3AH_6 susidaryme ir kiek jo gali įsiterpti į KHS struktūrą, buvo atlikti matematiniai skaičiavimai, kurių metu remtasi labiausiai tikėtina hipotetine C_3AH_6 skilimo ir / arba dehidratacijos reakcija (3.2) (43 psl.) bei eksperimentiškai 245–350 $^\circ\text{C}$ temperatūros intervale nustatytais masės nuostoliais tos reakcijos vyksmo metu (7 lentelė).

Remiantis 3.2 reakcija (43 psl.), pagal kurią C_3AH_6 skilimo / dehidracijos metu atskyta visas jame esantis vanduo, pagal 3.1 lygtį buvo apskaičiuotas Al_2O_3 kiekis (%), kuris gali būti sunaudotas C_3AH_6 susidarymui:

$$w_{Al_2O_3} = \frac{m_{Al_2O_3} \cdot w_{H_2O}}{m_{H_2O}}; \quad (3.1)$$

Čia: w – junginio kiekis, %; m – junginio masė ($m = n \cdot M$, kur: n – molių skaičius, mol; M – molinė masė, g/mol), g.

Iš bendro Al_2O_3 kiekio pradiniam mišinyje atėmus C_3AH_6 susidarymui sunaudotą Al_2O_3 kiekį, randama, kiek jo galimai terpiasi į KHS. Be to, pagal masės nuostolius minėtame temperatūrų intervale buvo apskaičiuotas bendras mišinyje susidarancio C_3AH_6 kiekis (3.2 lygtis):

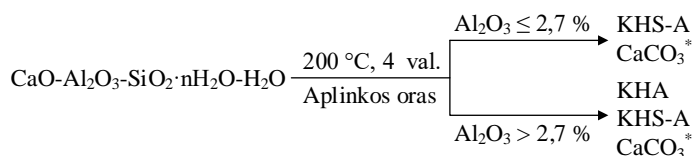
$$w_{C_3AH_6} = \frac{m_{C_3AH_6} \cdot w_{H_2O}}{m_{H_2O}}. \quad (3.2)$$

9 lentelė. CaO– Al_2O_3 – $SiO_2 \cdot nH_2O$ – H_2O sistemoje hidroterminio apdorojimo metu (200 °C, 4 val.) vykstančiose reakcijose sunaudojamo Al_2O_3 priedo kiekis

Al_2O_3 kiekis pradiniam mišinyje, %	2,7	5,3	10,5	15,4
Al_2O_3 sunaudotas C_3AH_6 sudarymui, w, %	-	1,70	4,73	6,27
Al_2O_3 įsiterpęs į KHS struktūrą, w, %	2,7	3,60	5,77	9,13
Susidariusio C_3AH_6 kiekis, w, %	-	6,30	17,54	23,24

Iš gautų rezultatų matyti, kad didesnė dalis Al_2O_3 priedo terpiasi į KHS struktūrą, o susidariusio C_3AH_6 kiekis didėjant Al_2O_3 priedo kiekiui pradiniam mišinyje padidėja ~3,7 karto.

Apibendrinant gautus rezultatus buvo pasiūlyta principinė CaO– Al_2O_3 – $SiO_2 \cdot nH_2O$ – H_2O sistemoje junginių susidarymo seka, nusakanti Al_2O_3 priedo kiekio įtaką sintezės produktų sudėčiai, kurią galima pavaizduoti taip (22 pav.):



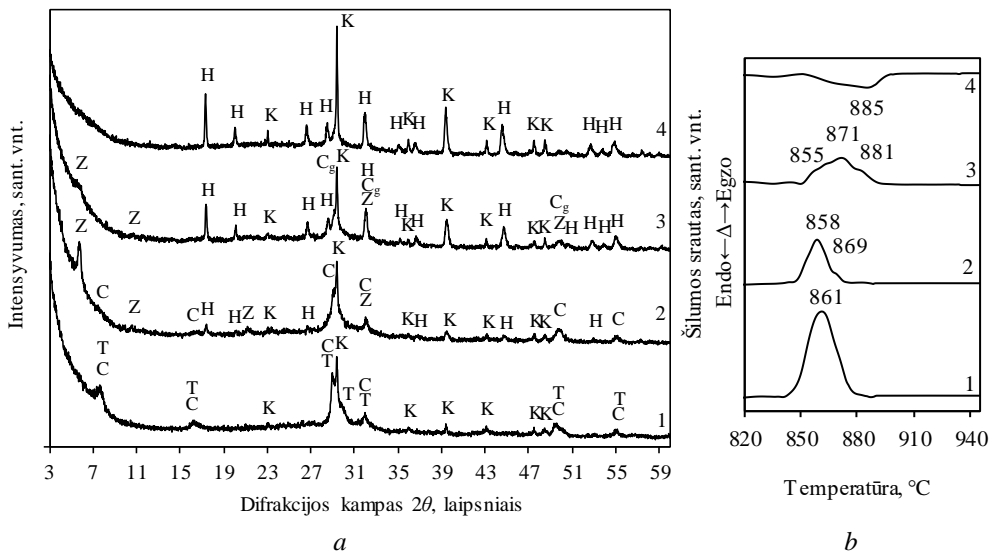
22 pav. CaO– Al_2O_3 – $SiO_2 \cdot nH_2O$ – H_2O mišinyje hidroterminio apdorojimo metu (200 °C, 4 val.) vykstančių reakcijų mechanizmo modelis, esant skirtingam Al_2O_3 priedo kiekiui.

Žymenys: KHS-A – kalcio hidrosilikatai su įsiterpusiais Al^{3+} jonais, KHA – kalcio hidroaliuminatai, $CaCO_3^*$ – kalcitas, susidaręs dėl CaO sąveikos su aplinkos ore esančiu CO_2

Kaip matyti iš schemos (22 pav.), esant mažiausiam šio priedo kiekiui pradiniam mišinyje, visas Al_2O_3 įsiterpia į KHS struktūrą (KHS-A), tuo tarpu mišiniuose su didesniu šio priedo kiekiu (5,3–15,4 %) Al_2O_3 dalyvauja dviejose skirtingose reakcijose: dalis reaguoja su kalcio komponentu susidarant KHA, o likęs kiekis terpiasi į KHS ir formuojasi KHS-A. Dėl neišvengiamos tiek pradinių

medžiagų, tiek ir sintezės produktų sąveikos su aplinkos ore esančiu CO₂, papildomai susidaro ir kalcio karbonatas.

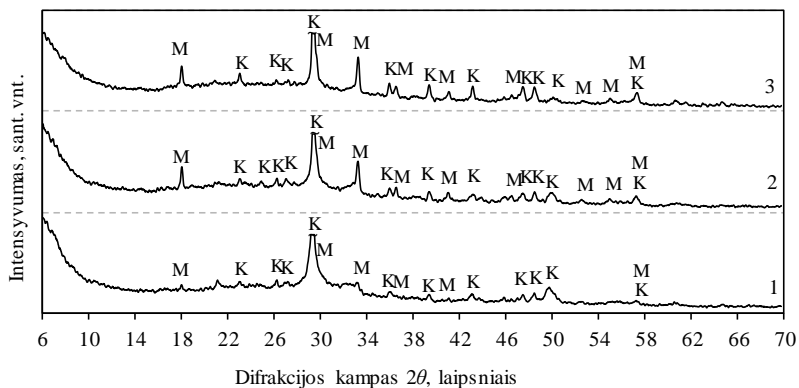
Norint įvertinti susidariusių sintezės produktų stabilumą, ilgėjant izoterminio išlaikymo trukmei, hidroterminės sintezės trukmė buvo prailginta iki 8 val. Nustatyta, kad ilginant hidroterminio apdorėjimo trukmę mišiniuose su mažiausiu Al₂O₃ priedo kiekiu susidaro 1,13 nm tobermoritas su įsiterpusiais Al³⁺ jonais (Ca₅Si₅Al(OH)O₁₇·5H₂O, PDF Nr. 19-0052, *d* – 1,18; 0,309; 0,2995; 0,2814; 0,1848 nm) (23 pav., 1 kr.). Šio proceso metu visiškai sureaguoja sintezės pradžioje susidariusi Z-fazė (neidentifikuojamas pagrindinis difrakcinis maksimumas, kurio tarpplotštinis atstumas *d* – 1,5 nm). Tačiau C-S-H(I) išlieka stabilus, nes DSK kreivėje ~861 °C temperatūroje stebimas egzoterminis efektas (23 pav. b, 1 kr.). Pažymėtina, kad esant didesniai Al₂O₃ priedo kiekiui (5,3–15,4 %), sintezės produktuose išlieka C₃AH₆, tačiau stebimas nežymus jam būdingų smalių intensyvumo mažėjimas (23 pav., a, 2 – 4 kr.). Be to, izoterminio išlaikymo trukmė turi teigiamos įtakos Z-fazės susidarymui: kai Al₂O₃ priedo kiekis sudaro 5,3 % bandinyje identifikuota didesnio kristališkumo Z-fazė (23 pav., a, 2 kr.). Tuo tarpu esant didesniai (10,5 %) Al₂O₃ priedo kiekiui jau identifikuoti Z-fazės pėdsakai (23 pav., a, 3 kr.).



23 pav. Sintežės produktų, gautų iš mišinių, kurių molinis santykis CaO/(SiO₂+Al₂O₃) = 0,55, po 8 val. izoterminio apdorėjimo 200 °C temperatūroje, RSDA (a) ir DSK (b) analizės kreivės, kai Al₂O₃ priedo kiekis %: 1 – 2,7, 2 – 5,3, 3 – 10,5, 4 – 15,4. Žymenys: H – C₃AH₆, T – 1,13 nm tobermoritas su įsiterpusiais Al³⁺ jonais, C – C-S-H(I), C_g – C-S-H(I) gelis, Z – Z-fazė, G_g – girolito gelis, K – CaCO₃

Norint įvertinti hidroterminės sintezės trukmės įtaką C₃AH₆ skilimui, gauti sintezės produktai buvo išdegti 1 val. 350 °C temperatūroje. Nustatyta, kad

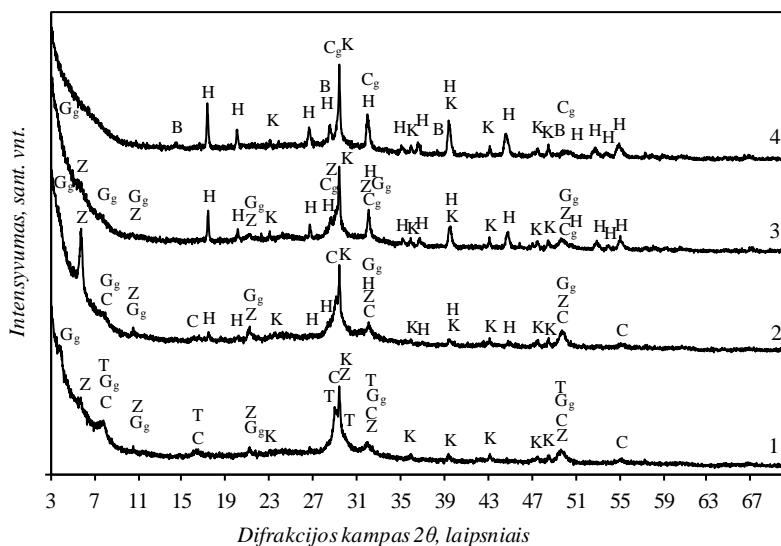
izoterminio išlaikymo trukmė turi įtakos ne tik C_3AH_6 , bet ir jo dehidracijos bei skilimo produkto, majenito, difrakcinių maksimumų intensyvumui (24 pav.).



24 pav. 1 val. 350 °C temperatūroje degtų sintezės produktų, gautų iš mišinių, kurių molinis santykis $CaO/(SiO_2+Al_2O_3) = 0,55$, po 8 val. izoterminio apdorojimo 200 °C temperatūroje, RSDA kreivės, kai Al_2O_3 priedo kiekis, %: 1 – 5,3, 2 – 10,5, 3 – 15,4. Žymenys: M – $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$, K – $CaCO_3$

Esant didesniai Al_2O_3 priedo kiekiui (5,3–15,4 %) po 8 val. izoterminio apdorojimo degimo (350 °C temperatūroje) produktuose, identifikuoti majenitui būdingi difrakciniai maksimumai, tačiau stebimas nežymus smailių intensyvumo mažėjimas (24 pav.), lyginant su degtais bandiniais po 4 val. izoterminio išlaikymo (14 pav.). Tai leidžia teigti, kad C_3AH_6 difrakcinių maksimumų intensyvumas yra proporcingas degimo metu susidaranti majenitui būdingų difrakcinių smailių intensyvumui.

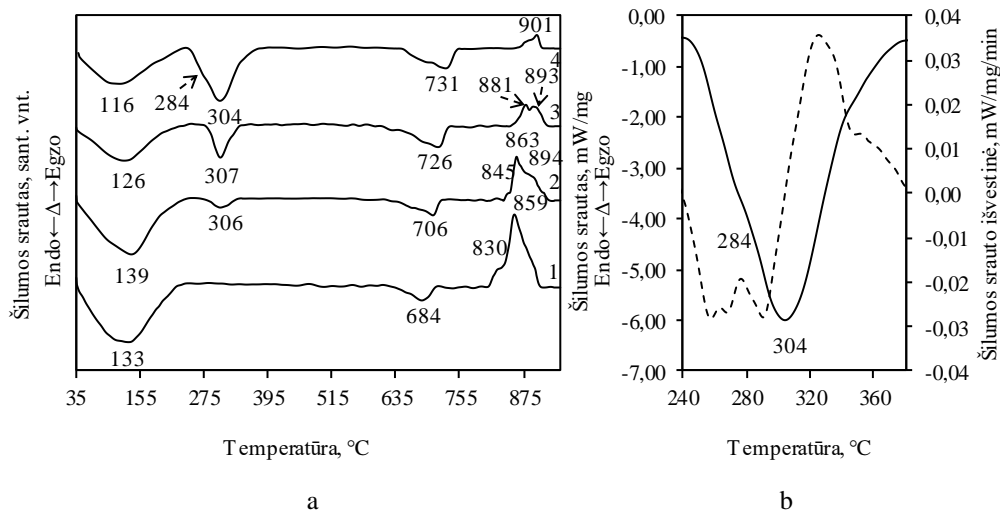
Iširta, kad hidroterminio apdorojimo trukmę pailginus iki 24 val., mišiniuose su mažiausiu Al_2O_3 priedo kiekiu 1,13 nm tobermoritas tampa nestabilus ir pradeda persikristalizuoti į Z-fazę ir girolito gelį ($Ca_4Si_6O_{15}(OH)_2 \cdot 3H_2O$, PDF Nr. 42-1452, $d - 2,2; 1,11; 0,3159; 0,3100; 0,1839$ nm) (25 pav., 1 kr.). Pažymėtina, kad, esant didesniems Al_2O_3 priedo kiekiams (5,3 – 15,4 %), C_3AH_6 būdingų smailių intensyvumas ir toliau mažėja (25 pav., 2 – 4 kr.), o bandinyje su 5,3 % Al_2O_3 – didėja sintezės pradžioje susidariusios Z-fazės kristališkumas. Be to, sintezės produktuose, kuriuose priedo kiekis kinta nuo 5,3 iki 10,5 %, jau identifikuojami mažo intensyvumo girolito geliui būdingi difrakciniai maksimumai. Tikėtina, kad, ilgėjant izoterminio apdorojimo trukmei, sintezės produktuose daugėja pusiau amorfinių kalcio hidrosilikatų, nes jau ir bandinyje su didžiausiu Al_2O_3 kiekiu identifikuotas C-S-H(I) gelis (25 pav., 4 kr.), o DSK analizės kreivėje stebimas egzoterminis efektas ~901 °C temperatūroje (26 pav., 4 kr.).



25 pav. Sintezės produktų, gautų iš mišinių, kurių molinis santykis $\text{CaO}/(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3) = 0,55$, po 24 val. izoterminio apdoravimo $200\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje, RSDA kreivės, kai Al_2O_3 priedo kiekis, %: 1 – 2,7, 2 – 5,3, 3 – 10,5, 4 – 15,4. Žymenys: H – C_3AH_6 , C – C-S-H(I), C_g – C-S-H(I) gelis, Z – Z-fazė, G – girolitas, G_g – girolito gelis, T – 1,13 nm tobermoritas su įsiterpusiais Al^{3+} jonais, K – CaCO_3 , B – bemitas

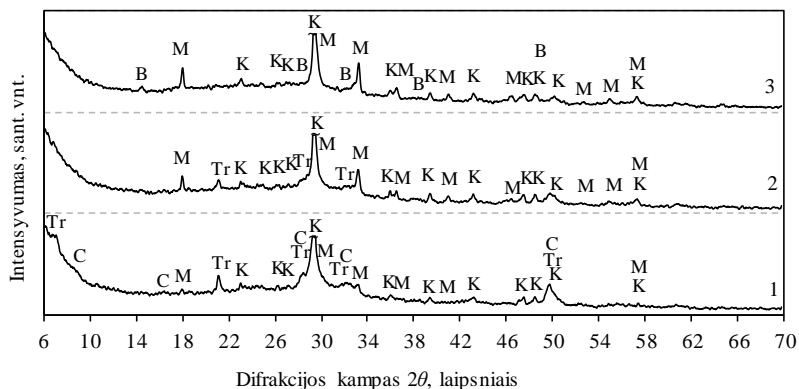
Taip pat esant didesniai (5,3–15,4 %) priedo kiekiui DSK kreivėje stebimas pirmo endoterminio efekto poslinkis į aukštesnių temperatūrų pusę (26 pav., 2 – 4 kr.). Šis faktas taip pat patvirtina iškeltą prielaidą, kad ilgėjant izoterminio apdoravimo trukmei, sintezės produktuose daugėja kalcio hidrosilikatų.

Be to, esant didžiausiam Al_2O_3 priedo kiekiui sintezės produktuose, identifikuoti mažo intensyvumo difrakciniai maksimumai, būdingi bemitui ($\text{AlO}(\text{OH})$, PDF Nr. 83-2384, d – 0,6107; 0,3161; 0,2345; 0,1860; 0,1847 nm) (25 pav., 4 kr.). Netikėti rezultatai stebimi DSK kreivėje $250\text{--}350\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūrų intervale analizuojant endoterminio efekto pobūdį: esant didžiausiam Al_2O_3 priedo kiekiui (4 kreivėje) efekto pradžioje stebimas petys ($\sim 284\text{ }^\circ\text{C}$), kuris patvirtina, kad šiame temperatūrų intervale vyksta keli vienas paskui sekantys (iš dalies persidengiantys) terminiai virsmai (26 pav., a, 4 kr. ir b), iš kurių vienas yra būdingas C_3AH_6 skilimui. Tačiau kito efekto temperatūra yra per maža bemitu dehidratacijai, kurio metu jis pereina į $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, nes priklausomai nuo bemitu struktūros šis virsmas stebimas $400\text{--}540\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūros intervale [157–159]. Tikėtina, kad kitas efektas priskirtinas KHAS grupės junginių dehidratacijai, kurių dėl nedidelio kiekio, su kitais junginiais besidengiančių difrakcinių maksimumų ir galimai pusiau amorfinės struktūros RSDA metu identifikuoti nepavyko [46]. Galima teigti, kad bemitu virsmas į $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ VTA metu neidentifikuotas, kadangi dėl nedidelio jo kiekio išsiskiria pernelyg mažas šilumos kiekis, be to, ir RSDA analizės metu identifikuoti tik bemitu pėdsakai.



26 pav. Sintezės produktų, gautų iš mišinių, kurių molinis santykis $\text{CaO}/(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3) = 0,55$, po 24 val. izoterminio apdorojimo 200 °C temperatūroje, DSK analizės kreivės (a). Kai Al_2O_3 priedo kiekis, %: 1 – 2,7, 2 – 5,3, 3 – 10,5, 4 – 15,4. Sintezės produktų su 15,4 % Al_2O_3 priedo šilumos srauto išvestinė (b)

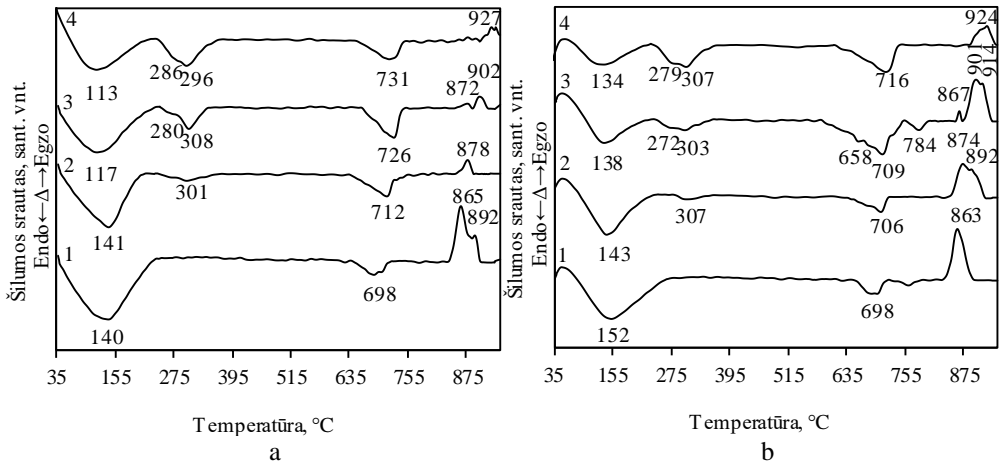
Norint įvertinti antrojo endoterminio proceso virsmo prigimtį bei tarpusavyje palyginti susidarantiems produktams esant didesniems (5,3–15,4 %) priedo kiekiams, sintezės produktai išdegti 1 val. 350 °C temperatūroje (27 pav.).



27 pav. 1 val. 350 °C temperatūroje degtų sintezės produktų, gautų iš mišinių, kurių molinis santykis $\text{CaO}/(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3) = 0,55$, po 24 val. izoterminio apdorojimo 200 °C temperatūroje, RSDA kreivės, kai Al_2O_3 priedo kiekis, %: 1 – 5,3, 2 – 10,5, 3 – 15,4. Žymenys: M – $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$, K – CaCO_3 , Tr – truskotitas, B – bemitas, C – C-S-H(I)

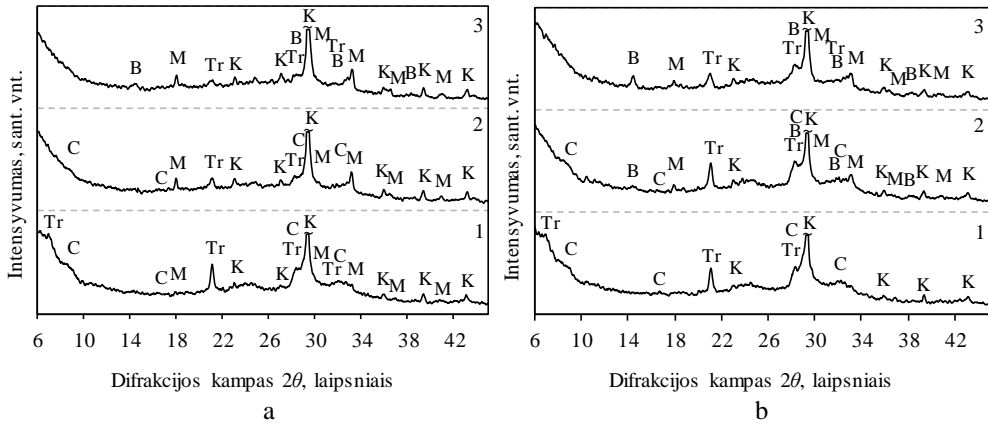
Nustatyta, kad po degimo bandiniuose su 5,3 % Al_2O_3 priedo identifikuoti difrakciniai maksimumai būdingi truskotitui ($\text{Ca}_{14}\text{Si}_{24}\text{O}_{58}(\text{OH})_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, PDF Nr. 29-

Gautus RSDA rezultatus patvirtino VTA duomenys. Sintezės produktų DSK kreivėse 30–220 °C temperatūrų intervale stebimas endoterminio virsmo vidutinės temperatūros poslinkis į aukštesnę temperatūrų sritį, ilgėjant sintezės trukmei. Taip pat didėja junginių persikristalizavimui į volastonitą metu būdingas egzoterminio efekto plotas. Tuo tarpu 250–350 °C temperatūrų intervale dviguba endoterminė smailė stebima ne tik bandiniuose su didžiausiu Al₂O₃ priedo kiekiu (4 kreivėje), bet ir su mažesniu – 10,5 % priedo kiekiu (29 pav.). Ilgėjant sintezės trukmei bei mažėjant KHA, kurio skilimui priskirtinas antrasis vėliau vykstantis procesas, šie procesai dar labiau atsiskiria, nors vis dar dengiasi tarpusavyje (29 pav.).



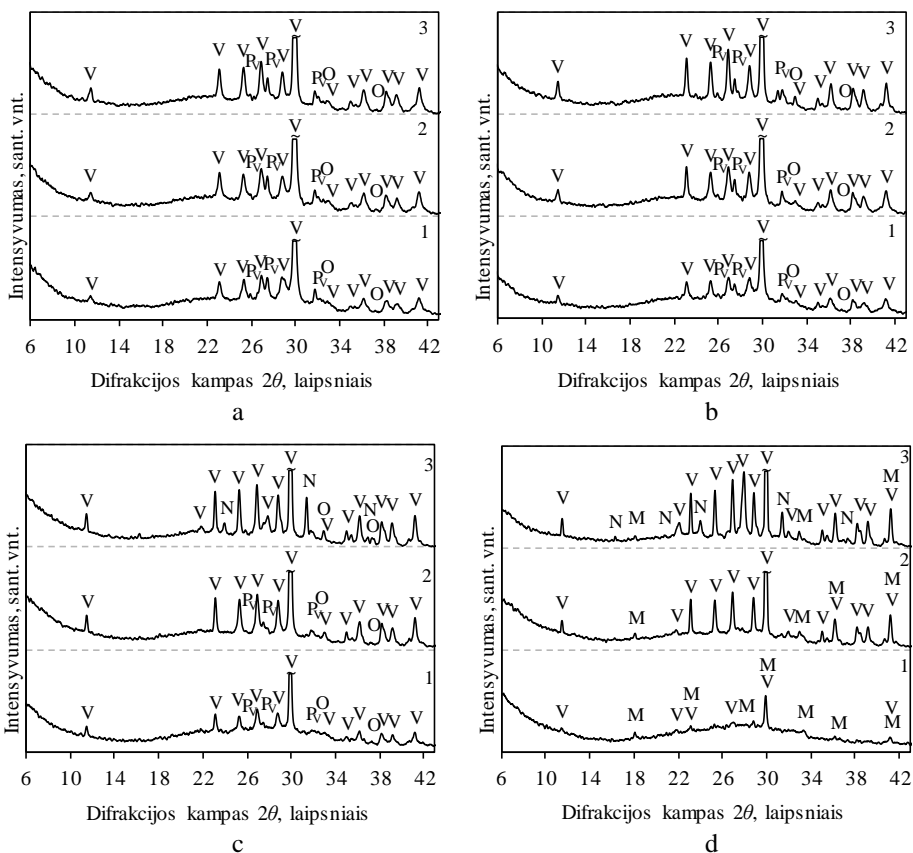
29 pav. Sintezės produktų, gautų iš mišinių, kurių molinis santykis $\text{CaO}/(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3) = 0,55$, po 48 (a) ir 72 val. (b) izoterminio apdorojimo 200 °C temperatūroje, DSK analizės kreivės, kai Al₂O₃ priedo kiekis, %: 1 – 2,7, 2 – 5,3, 3 – 10,5, 4 – 15,4

Norint įvertinti hidroterminės sintezės trukmės (48–72 val.) įtaką sintezės produktų su didesniu (5,3–15,4 %) priedo kiekiu terminiam atsparumui bei nustatyti degimo metu susidarantių junginių sudėtį, sintezės produktai išdegti 1 val. esant skirtingai degimo temperatūrai (30–31 pav.). Nustatyta, kad 350 °C temperatūroje išdegtus bandinius su 5,3 % Al₂O₃ priedo (48 val.) identifikuotos difrakcinės smailės būdingos truskotitui, taip pat stebimi majenito ir C-S-H(I) pėdsakai (30 pav., a, 1 kr.). Pažymėtina, kad bandiniuose po ilgiausio hidroterminio apdorojimo majenitas neidentifikuotas (30 pav., b, 1 kr.). Be to, sintezės metu susidaręs bemitas šioje degimo temperatūroje išlieka stabilus (30 pav., a ir b).



30 pav. 1 val. 350 °C temperatūroje degtų sintezės produktų, gautų iš mišinių, kurių molinis santykis $\text{CaO}/(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3) = 0,55$, po 48 (a) ir 72 val. (b) izoterminio apdorojimo 200 °C temperatūroje, RSDA kreivės, kai Al_2O_3 priedo kiekis, %: 1 – 5,3, 2 – 10,5, 3 – 15,4.
 Žymenys: M – $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$, K – CaCO_3 , Tr – truskotitas, B – bemitas, C – C-S-H(I)

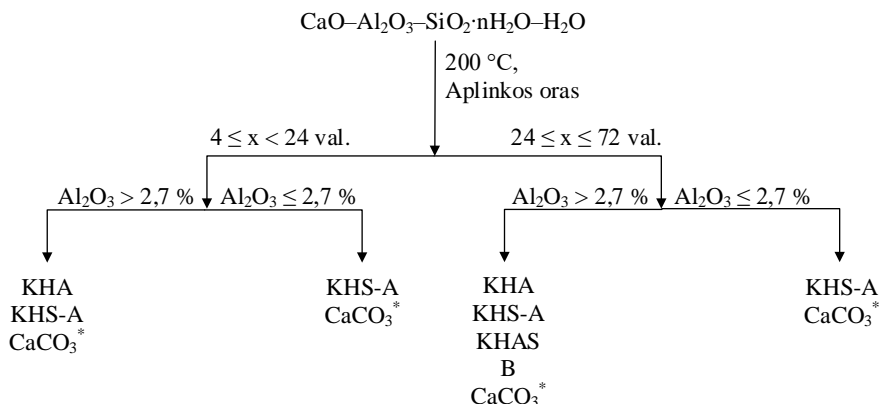
Siekiant nustatyti bandinių, gautų po 72 val. hidroterminio apdorojimo, terminių virsmų, kurie stebimi DSK kreivėse 820–945 °C temperatūrų intervale, pobūdį bei jų metu susidarancius junginius, sintezės produktai 1 val. degti 820–945 °C temperatūrose (31 pav.). Nustatyta, kad degimo produktuose, kai Al_2O_3 priedo kiekis kinta nuo 2,7 iki 5,3 %, vyrauja volastonitas bei identifikuojami pseudovolastonito ($\text{Ca}_3(\text{Si}_3\text{O}_9)$, PDF Nr. 74-0874, d – 0,3247; 0,3237; 0,2824; 0,2818; 0,2811 nm) difrakciniai maksimumai (31 pav. a ir b). Be to, visais tirtais atvejais matomas mažo intensyvumo CaO, kuris susidaro kalcito dekarbonizacijos metu (31 pav.). Pažymėtina, kad degimo produktuose majenito pėdsakai identifikuoti tik bandinyje su didžiausiu Al_2O_3 priedo kiekiu (31 pav. d). Tikėtina, kad sintezės produktų (esant 10,5 % Al_2O_3) degimo pradžioje (~350 °C) susidariusio majenito kiekis yra nedidelis, todėl vykstant tolimesniems terminiams virsmams ir / arba dėl majenito kristalinė gardelės pokyčių šio kiekio nepakanka, kad jis būtų identifikuotas RSDA analizės metu. Pažymėtina, kad gelenitas susidaro tik po degimo 945 °C temperatūroje (31 pav. c ir d, 3 kr.), lyginant su degtais bandiniais, gautais iš sintezės produktų po 4 val. hidroterminio apdorojimo, kada gelenito pėdsakai identifikuojami jau po degimo 880–900 °C temperatūroje (19 pav.). Tai patvirtina, kad gelenito susidaryme tiesiogiai dalyvauja ir majenitas.



31 pav. 1 val. esant skirtingai degimo temperatūrai (1 – 820 °C, 2 – 880 °C, 3 – 945 °C) degtų sintezės produktų ($\text{CaO}/(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3) = 0,55$, 72 val. 200 °C) RSDA kreivės, kai Al_2O_3 priedo kiekis, %: a – 2,7, b – 5,3, c – 10,5, d – 15,4. Žymenys: V – volastonitas, O – CaO, N – gelenitas, M – $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$, K – CaCO_3 , P_V – pseudovolastovitas

Apibendrinant gautus rezultatus, 32 paveiksle pateikiama principinė $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ sistemoje susidarančių junginių seka, kai izoterminio išlaikymo trukmė 200 °C temperatūroje kinta nuo 4 iki 72 val.

Hidrotermiškai 200 °C temperatūroje apdorojant pradinį mišinį, kuriame yra 2,7 % Al_2O_3 priedo, nepriklausomai nuo trukmės formuojasi kalčio hidrosilikatai su įsiterpusiais Al^{3+} jonais. Esant 5,3–15,4 % Al_2O_3 priedo kiekiui, kai izoterminio apdorojimo trukmė yra ne ilgesnė nei 24 val., sintezės produktus sudaro kalčio hidroaluminatai ir kalčio hidrosilikatai su įsiterpusiais Al^{3+} jonais. Kai hidroterminio apdorojimo trukmė yra 24–72 val., susidaro kalčio hidrosilikatai su įsiterpusiais Al^{3+} jonais, kalčio hidroaluminatas, kurio dalis sintezės eigoje skyla susidarant bemitui ir papildomai formuojasi kalčio hidroalumosilikatai. Visais atvejais dėl medžiagų sąveikos su aplinkos ore esančiu CO_2 susidaro kalčio karbonatas.



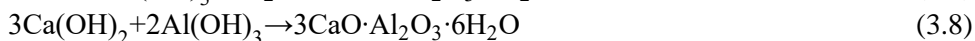
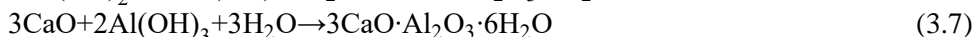
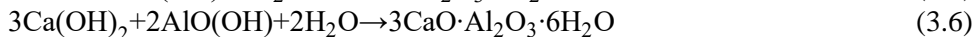
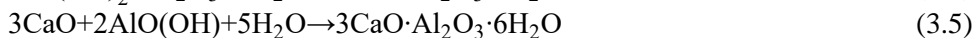
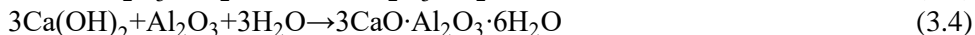
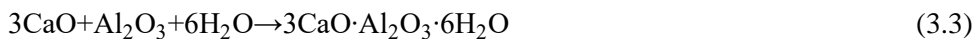
32 pav. Principinė CaO–Al₂O₃–SiO₂·nH₂O–H₂O sistemoje gautų junginių susidarymo 200 °C temperatūroje, esant skirtingai izoterminio išlaikymo trukmei, schema. Žymenys: x – hidroterminio apdorojimo trukmė, val.; KHA – kalcio hidroaliuminatas; KHS-A – kalcio hidrosilikatai su įsiterpusiais Al³⁺ jonais; KHAS – kalcio hidroaliumosilikatai; B – bemitas, CaCO₃* – kalcitas, susidaręs dėl CaO sąveikos su aplinkos ore esančiu CO₂

Gauti sintezės duomenys sudaro prielaidą manyti, kad jau sintezės pradžioje be kalcio hidroaliuminatų susidaro ir kalcio hidrosilikatai, į kurių sudėtį įsiterpia dalis Al³⁺ jonų ir juos stabilizuoja. Taigi, reaguojančioje terpėje nelieka laisvo SiO₂ hidrogranatų susidarymui. Siekiant nustatyti palankiausią C₃AH₆ susidarymo temperatūrą ir sumažinti reikalingų atlikti tyrimų kiekį, kitame tyrimų etape termodinamiškai buvo įvertintas C₃AH₆ susidarymo tirtoje sistemoje spontaniškumas ir patvarumas hidroterminės sintezės metu.

3.1.2. 3CaO·Al₂O₃·6H₂O susidarymo ir stabilumo spontaniškumo įvertinimas

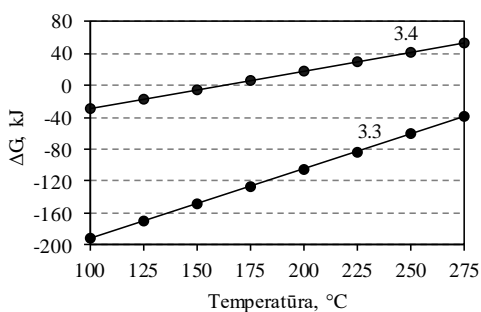
Norint nustatyti optimaliausią hidroterminės sintezės temperatūrą buvo atlikti kalcio hidroaliuminato susidarymo reakcijų spontaniškumo skaičiavimai. Kadangi tiriamoji eksperimentinė sistema (CaO–Al₂O₃–SiO₂·nH₂O–H₂O) yra gana sudėtinga, nes kinta Al₂O₃/(SiO₂+Al₂O₃) molinis santykis, o kalcio hidroaliuminato susidaryme nedalyvauja amorfusis SiO₂, pastarasis komponentas šiuose skaičiavimuose neįvertintas. Taip pat skaičiavimuose buvo naudotas C₃AH₆, būdingas stochiometrinis kalcio bei aliuminio turinčių komponentų molinis santykis, nes eksperimentiškai nustatyta, kad likęs kalcio komponentas dalyvauja susidarant C-S-H(I), kurio molinis santykis kinta nuo 0,8 iki 1,3. Skaičiavimai atlikti, kai pradiniai junginiai yra tiek oksidai, tiek ir hidratatai, kadangi pradinį mišinį sudarė naudoti kalcio ir aliuminio oksidai, kurie vėliau, ruošiant suspensijas, užpilti vandeniu.

Pažymėtina, kad hidroterminės sintezės metu kalcio hidroaliuminato susidarymas gali vykti pagal 3.3 – 3.8 reakcijų lygtis:

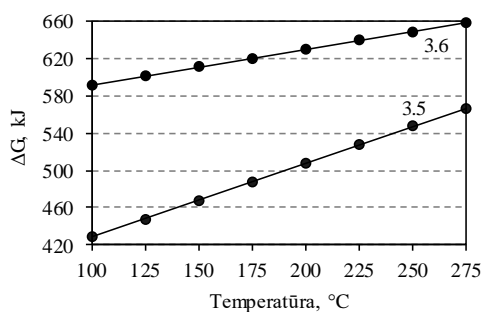


Analizuojant apskaičiuotas Gibso energijos pokyčių vertes nustatyta, kad reakcijų spontaniškumas kinta nuo temperatūros ir pradinio mišinio komponentų prigimties (33 pav.). Ištirta, kad didėjant proceso temperatūrai nuo 100 iki 275 °C, kalcio hidroaluminatas gali susidaryti iš kalcio ir aliuminio oksidų (3.3 reakcija), jų hidratų (3.8 reakcija) ir kalcio oksido bei aliuminio hidroksido mišinio (3.7 reakcija), nes minėtų reakcijų Gibso energijos pokyčio vertės yra mažesnės nei -20 kJ/mol. Pažymėtina, kad 3.7 reakcija yra labiausiai tikėtina, nes apskaičiuota ΔG vertė yra mažiausia nagrinėjamame temperatūrų intervale (33 pav., c).

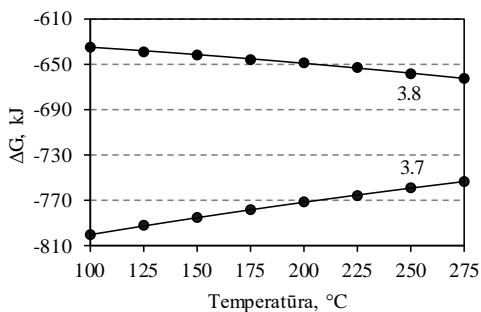
Įvertinus gautus skaičiavimų rezultatus, galima teigti, kad hidroterminės sintezės temperatūros mažinimas turės teigiamos įtakos kalcio hidroaluminato susidarymui.



a



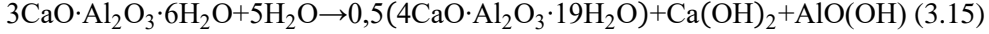
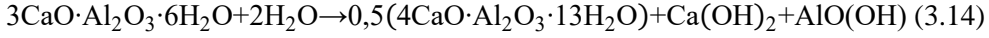
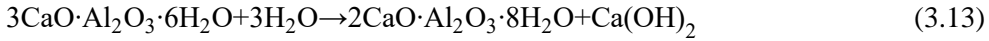
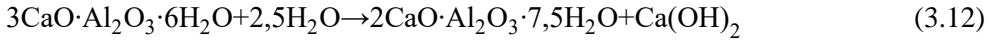
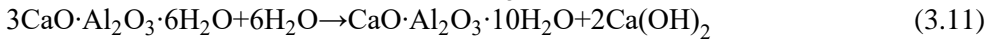
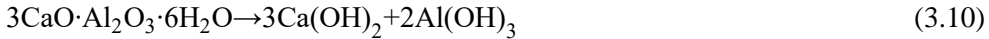
b



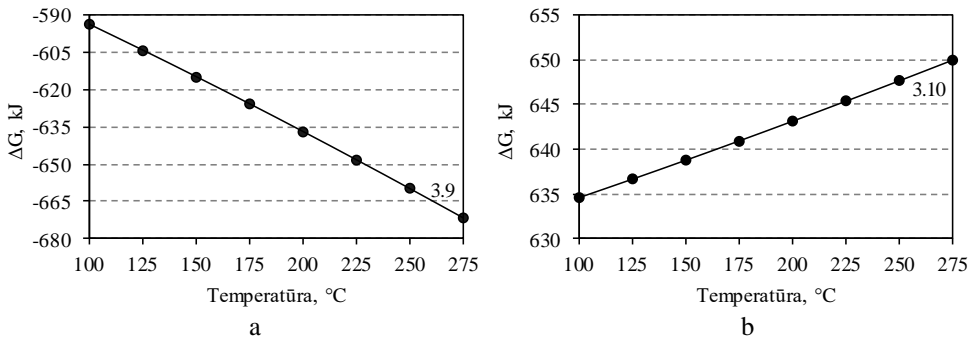
c

33 pav. Hipotetinių C_3AH_6 susidarymo reakcijų: a – 3.3 ir 3.4, b – 3.5 ir 3.6, c – 3.7 ir 3.8, Gibso energijos pokyčio priklausomybė nuo temperatūros

Kitas svarbus aspektas yra susidariusio kalcio hidroaluminato stabilumas, kuris buvo įvertintas apskaičiavus minėto junginio skilimo reakcijų spontaniškumą priklausomai nuo hidroterminės sintezės temperatūros (3.9–3.15 reakcijos).

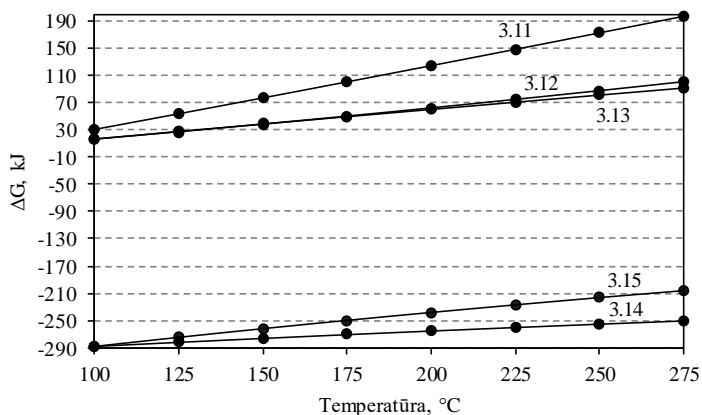


Pirmiausiai buvo įvertintos hipotetinės C_3AH_6 skilimo reakcijos (3.9 ir 3.10), kuriuose šis junginys skyla (į kalcio hidroksidą ir skirtingas aliuminio hidroksido atmainas) (34 pav., a ir b). Termodinaminių parametrų skaičiavimų rezultatai parodė (34 pav.), kad visame tirtame temperatūros intervale C_3AH_6 skilimo procesas labiausiai tikėtinas (Gibso energija kinta nuo -595 iki -670 kJ/mol) pagal 3.9 reakciją, kurios metu šis junginys suskils į kalcio hidroksidą ir bemitą (34 pav., a). Pažymėtina, kad šie termodinaminiai skaičiavimai, kurių metu nustatyta, kad C_3AH_6 skylant susidaro bemitas sutampa su eksperimentiniais rezultatais (3.1 skyrius).



34 pav. Hipotetinių C_3AH_6 skilimo 3.9 (a) ir 3.10 (b) reakcijų Gibso energijos pokyčio priklausomybė nuo temperatūros

Taip pat buvo atlikti C_3AH_6 skilimo reakcijų spontaniškumo skaičiavimai, kurių metu susidaro kitos struktūros kalcio hidroaluminatai bei įvyksta dalinis kalcio bei aliuminio hidroksidų susidarymas (3.11–3.15 reakcijos). Analizuojant gautus duomenis nustatyta, kad 3.11–3.13 reakcijų Gibso energijos pokyčio vertės yra teigiamos, todėl šios reakcijos vykti negali. Tuo tarpu C_3AH_6 skilimas pagal 3.14 ir 3.15 reakcijas, kurių metu susidaro bemitas, kalcio hidroksidas, $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 13\text{H}_2\text{O}$ bei $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 19\text{H}_2\text{O}$, vykti gali, kadangi šių reakcijų Gibso energijos pokyčio vertės yra neigiamos (35 pav.).



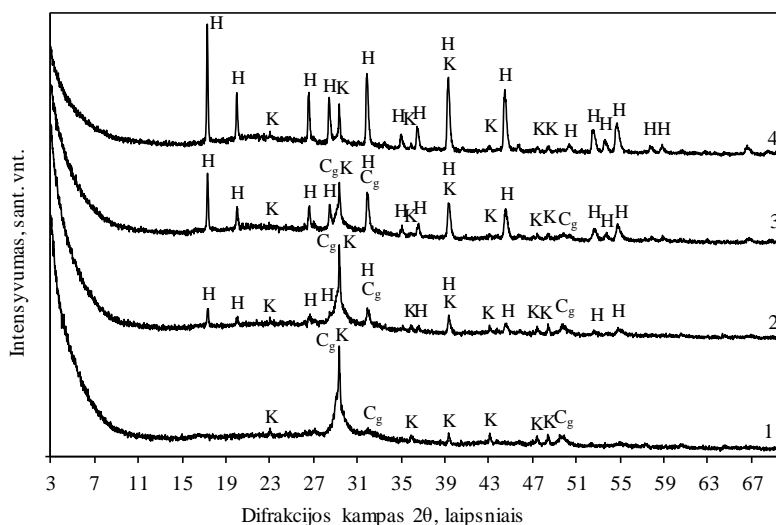
35 pav. Hipotetinių C_3AH_6 (3.11) – (3.15) reakcijų Gibso energijos pokyčio priklausomybė nuo temperatūros

Įvertinus apskaičiuotas hipotetinių 3.9–3.15 C_3AH_6 skilimo reakcijų Gibso energijos kitimą didėjant temperatūrai, labiausiai tikėtina, kad C_3AH_6 skilimas vyks pagal 3.9 reakciją, nes šios reakcijos Gibso energijos pokyčio vertės yra mažiausios. Tai patvirtina eksperimentiniai rezultatai: ilgėjant izoterminio išlaikymo trukmei, identifikuotas bemitas, o KHA dehidratacijos procesui būdingo endoterminio efekto šiluma ir plotas mažėja.

Taigi, apibendrinus gautus termodinaminių skaičiavimų rezultatus galima teigti, kad mažinant hidroterminio išlaikymo temperatūrą, didės C_3AH_6 susidarymo galimybė bei šio junginio stabilumas. Todėl kitame tyrimų etape buvo tiriama hidroterminio apdorojimo trukmės įtaka C_3AH_6 susidarymui 130 °C temperatūroje.

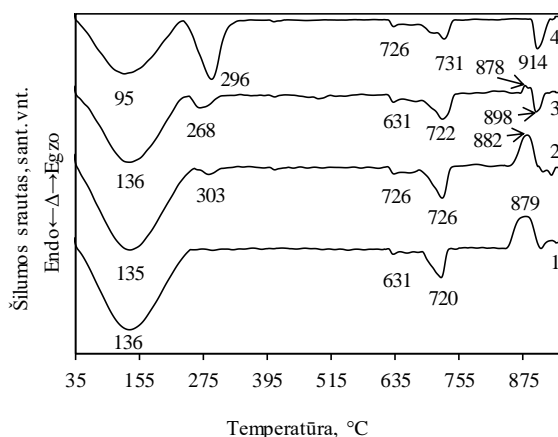
3.2. Izoterminio išlaikymo trukmės įtaka kalcio hidroaluminatų susidarymui 130 °C temperatūroje, $CaO-SiO_2-Al_2O_3-H_2O$ sistemoje

Nustatyta, kad izoterminio išlaikymo temperatūros sumažėjimas (130 °C) turi teigiamą įtaką C_3AH_6 susidarymui, nes jau po 4 val. hidroterminės sintezės ir esant didesniai nei 2,7 % Al_2O_3 priedo kiekiui, produktuose identifikuoti žymiai didesni minėtam junginiui būdingi difrakciniai maksimumai, kurių intensyvumas didėja didėjant priedo kiekiui (36 pav.). Tačiau sumažinus hidroterminio apdorojimo temperatūrą nuo 200 iki 130 °C, po 4 val. hidroterminio apdorojimo sintezės produktuose, kai Al_2O_3 priedo kiekis kinta nuo 2,7 iki 10,5 %, identifikuotas žymiai mažesnio kristališkumo KHS – C-S-H(I) gelis (36 pav. 1 – 4 kr.), kurio difrakcinių maksimumų intensyvumas mažėja didėjant Al_2O_3 priedo kiekiui. Kadangi šiam pusiau amorfiniam junginiui būdingi tik 3 difrakciniai maksimumai, iš kurių tik vienas ($d = 0,182$ nm) nesutampa su kalcitu (kuris identifikuotas visomis tirtomis sąlygomis), todėl norint patvirtinti RSDA rezultatus buvo atlikta VTA analizė.



36 pav. Sintezės produktų, gautų iš mišinių, kurių molinis santykis $\text{CaO}/(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3) = 0,55$, po 4 val. izoterminio apdorojimo $130\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje, RSDA kreivės, kai Al_2O_3 priedo kiekis, %: 1 – 2,7, 2 – 5,3, 3 – 10,5, 4 – 15,4. Žymenys: H – C_3AH_6 , C_g – C-S-H(I) gelis, K – CaCO_3

Gautus RSDA rezultatus patvirtino VTA analizės duomenys. Sintezės produktų DSK kreivėse $30\text{--}240\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūrų intervale stebimo endoterminio efekto, kuris yra būdingas adsorbcinio ir struktūrinio vandens pašalinimui ir yra tiesiogiai susijęs su susidariusio C-S-H(I) gelio kiekiu [162], proceso šiluma mažėja nuo ~ 473 iki $\sim 305\text{ J/g}$, o masės nuostoliai – nuo ~ 12 iki $\sim 8,1\%$ (10 lentelė). Taip pat didėjant Al_2O_3 priedo kiekiui DSK kreivėse stebimas endoterminio virsmo tiek vidutinės, tiek proceso pabaigos temperatūrų poslinkis į žemesnių temperatūrų sritį (11 lentelė). $245\text{--}350\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūrų intervale stebimo antrojo endoterminio efekto, būdingo C_3AH_6 dehidratacijai, proceso metu išsiskiriantis šilumos kiekis didėja nuo ~ 26 iki 190 J/g , didėjant Al_2O_3 priedo kiekiui (37 pav., 10 lentelė). Be to, C_3AH_6 masės nuostoliai minėtame intervale taip pat didėja nuo $\sim 2,16$ iki $\sim 7,9\%$ (10 lentelė). Kai Al_2O_3 priedo kiekis bandiniuose yra didesnis nei $10,5\%$, DSK kreivėse $850\text{--}930\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūrų intervale identifikuojamas egzoterminis virsmas, būdingas C-S-H(I) gelio persikristalizavimui į volastonitą.



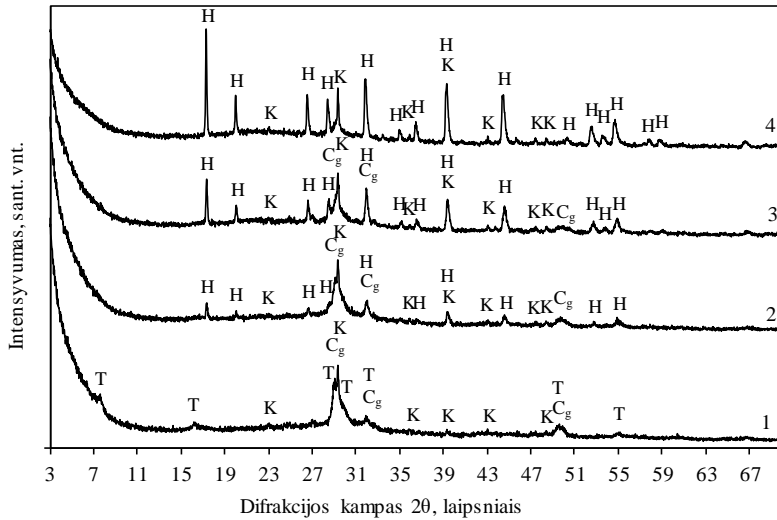
37 pav. Sintezės produktų, gautų iš mišinių, kurių molinis santykis $\text{CaO}/(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3) = 0,55$, po 4 val. izoterminio apdorojimo $130\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje, DSK analizės kreivės, kai Al_2O_3 priedo kiekis, %: 1 – 2,7, 2 – 5,3, 3 – 10,5, 4 – 15,4

Tačiau kai priedo kiekis yra 10,5 %, jau identifikuojamas ir endoterminis virsmas, priskiriamas gelenito susidarymui. Esant didžiausiam Al_2O_3 priedo kiekiui, minėtame temperatūrų intervale stebimas tik endoterminis efektas, kuris sutampa su RSDA rezultatais ir patvirtina, kad C-S-H(I) nesusidaro. Visais atvejais $620\text{--}745\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūrų intervale identifikuotas kalcito skilimui būdingas endoterminis efektas.

10 lentelė. Sintezės produktų ($\text{CaO}/(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3) = 0,55$, 4 val., $130\text{ }^\circ\text{C}$) terminių virsmų savybės

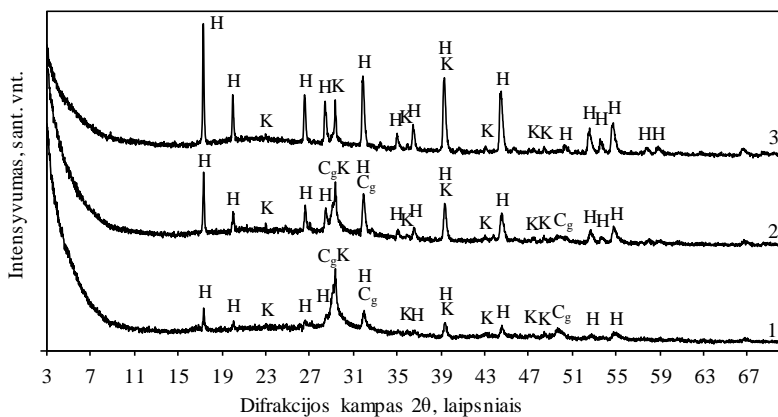
Al_2O_3 priedo kiekis, %	Temperatūrų intervalas, $^\circ\text{C}$	Terminio virsmo temperatūra		Proceso šiluma, J/g	M_n , %
		$T_{\text{vid.}}$, $^\circ\text{C}$	$T_{\text{pab.}}$, $^\circ\text{C}$		
2,7	30 – 240	135,7	234,2	472,52	11,08
	245 – 350	-	-	-	-
	620 – 745	720	731,7	72,53	5,15
	850 – 930	878,5	902,9	93,46	0,81
5,3	30 – 240	136,2	237,0	518,40	10,80
	245 – 350	284,1	305,2	25,85	2,16
	620 – 745	722,1	736,5	90,55	5,13
	850 – 930	881,5	899,3	63,28	0,88
10,5	30 – 240	135,7	228,4	377,02	9,90
	245 – 350	267,8	302,2	30,36	3,14
	620 – 745	722,3	743,7	90,36	5,34
	850 – 900	877,6	891,2	8,47	0,4
	900 – 930	898,4	913,8	20,57	0,44
15,4	30 – 240	126,0	233,6	304,84	8,14
	245 – 350	289,5	316,4	189,31	7,90
	620 – 745	725,5	741,1	67,74	5,39
	850 – 930	900,7	921,8	42,48	1,13

Rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės duomenys parodė, kad, kintant izoterminio išlaikymo 130 °C temperatūroje trukmei nuo 4 iki 72 val. ir esant didesniai nei 2,7 % Al₂O₃ priedo kiekiui, susidaręs C₃AH₆ nepersikristalizuoja į giminingus junginius: difrakcinių smailių intensyvumas nežymiai kinta, ilginant izoterminio išlaikymo trukmę (38 pav. 2 – 4 kr.). Tuo tarpu sintezės produktuose su mažiausiu (2,7 %) Al₂O₃ priedo kiekiu susidarantis C-S-H(I) gelis vyrauja tik iki 8 izoterminio išlaikymo valandų. Pažymėtina, kad, pailginus sintezės trukmę (16 val.), jau identifikuotas C-S-H(I) gelio ir tobermorito mišinys, kuris išlieka stabilus visomis tirtomis sąlygomis (38 pav. 1 kr.).



38 pav. Sintezės produktų, gautų iš mišinių, kurių molinis santykis $\text{CaO}/(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3) = 0,55$, po 72 val. izoterminio apdorojimo 130 °C temperatūroje, RSDA kreivės, kai Al₂O₃ priedo kiekis, %: 1 – 2,7, 2 – 5,3, 3 – 10,5, 4 – 15,4. Žymenys: H – C₃AH₆, C_g – C-S-H(I) gelis, T – 1,13 nm tobermoritas su įsiterpusiais Al³⁺ jonais, K – CaCO₃

Įvertinus izoterminio išlaikymo įtaką C₃AH₆ susidarymui, nustatyta, kad hidroterminio apdorojimo trukmei kintant nuo 4 iki 72 val. C₃AH₆ išlieka stabilus ir didžiausias kiekis stebimas po 8 val. hidroterminės sintezės, esant didesniai nei 2,7 % Al₂O₃ priedo kiekiui: sintezės produktuose identifikuoti didžiausio intensyvumo C₃AH₆ būdingi difrakciniai maksimumai (39 pav.).



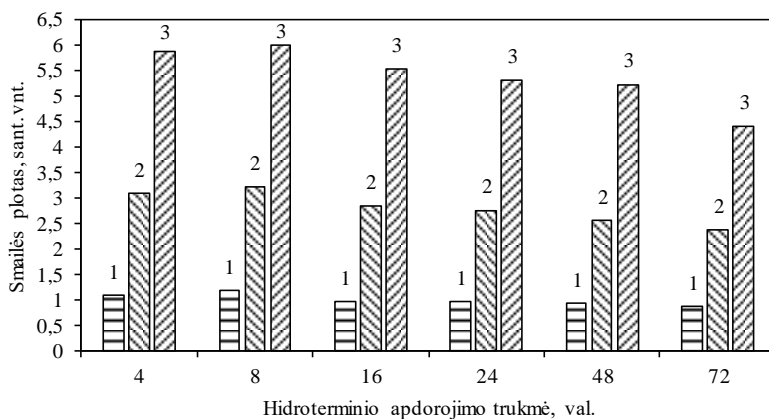
39 pav. Sintezės produktų, gautų iš mišinių, kurių molinis santykis $\text{CaO}/(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3) = 0,55$, po 8 val. izoterminio apdorojimo 130 °C temperatūroje, RSDA kreivės, kai Al_2O_3 priedo kiekis, %: 1 – 5,3, 2 – 10,5, 3 – 15,4. Žymenys: H – C_3AH_6 , C_g – C-S-H(I) gelis, K – CaCO_3

Norint įvertinti izoterminio išlaikymo įtaką C_3AH_6 kristališkumui buvo apskaičiuotas šiam junginiui būdingos pagrindinės smailės ($d = 0,513$ nm) plotas. Kiekvienas matavimas atliktas 5 kartus ir nustatyta, kad jų duomenys nuo vidurkio nukrypsta ne daugiau kaip ± 1 % (11 lentelė).

11 lentelė. Sintezės produktuose susidariusio C_3AH_6 (130 °C) pagrindinės smailės ($d = 0,513$ nm) ploto (sant. vnt.) pokytis

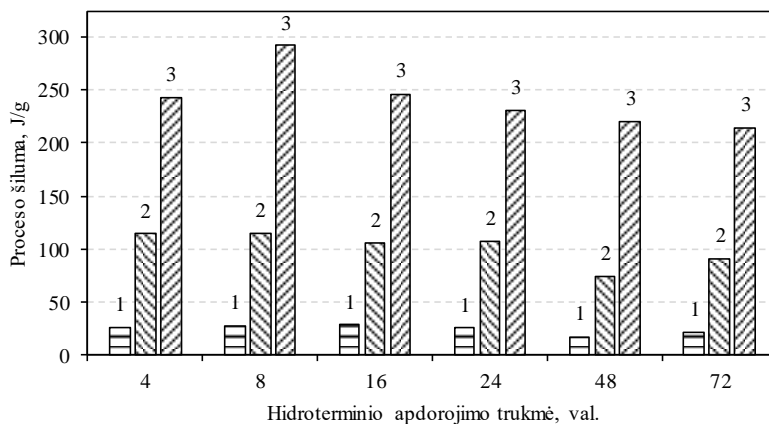
Hidroterminio apdorojimo trukmė, val.	Al_2O_3 priedo kiekis, %		
	5,3	10,5	15,4
4	$1,0910 \pm 0,0019$	$3,0810 \pm 0,0030$	$5,8750 \pm 0,0032$
8	$1,1780 \pm 0,0021$	$3,2230 \pm 0,0087$	$6,0020 \pm 0,0059$
16	$0,9697 \pm 0,0031$	$2,8480 \pm 0,0169$	$5,5300 \pm 0,0152$
24	$0,9637 \pm 0,0112$	$2,7560 \pm 0,0066$	$5,3000 \pm 0,0028$
48	$0,9241 \pm 0,0054$	$2,5530 \pm 0,0021$	$5,2200 \pm 0,0029$
72	$0,8705 \pm 0,0023$	$2,3780 \pm 0,0037$	$4,4080 \pm 0,0137$

Atlikti skaičiavimai parodė, kad didžiausias smailės plotas apskaičiuotas bandiniuose po 8 izoterminio išlaikymo valandų, kuris kinta nuo 1,17 iki 6,00 sant. vnt. didėjant priedo kiekiui atitinkamai nuo 5,3 iki 15,4 %. (40 pav.).



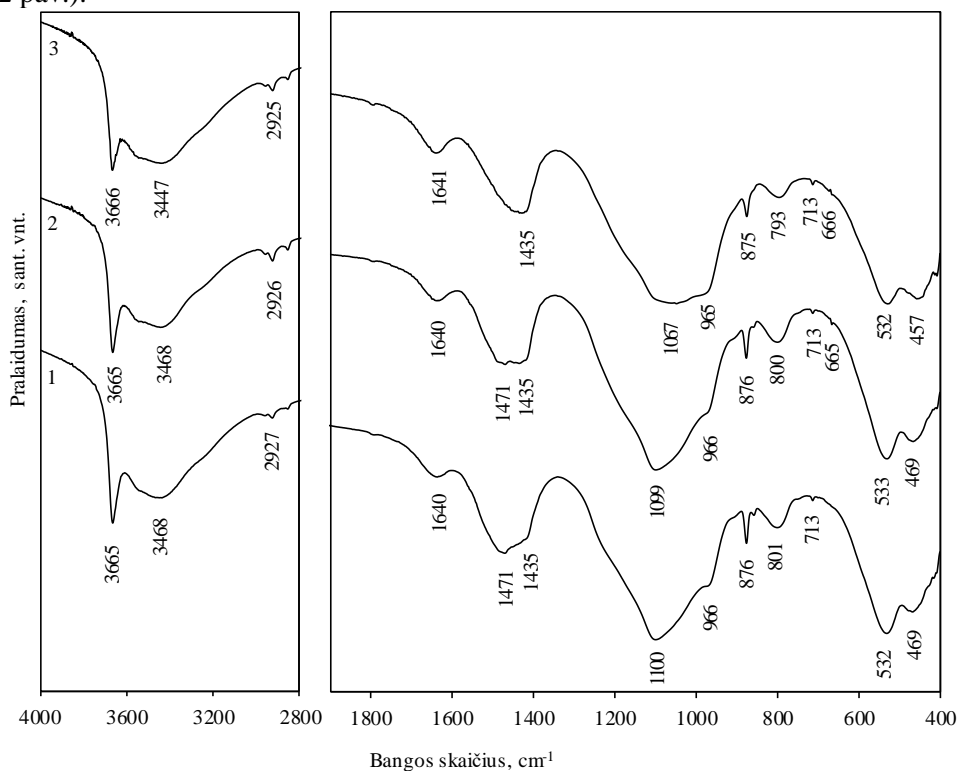
40 pav. Sintezės produktuose, gautuose iš mišinių, kurių molinis santykis $\text{CaO}/(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3) = 0,55$, esant skirtingai hidroterminio apdorojimo $130\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje trukmei, susidariusio C_3AH_6 pagrindinės smalės ($d - 0,513\text{ nm}$) ploto pokytis, kai Al_2O_3 priedo kiekis, %: 1 – 5,3, 2 – 10,5, 3 – 15,4

Gautus RSDA rezultatus patvirtino DSK analizės duomenys. Nustatyta, kad po 8 izoterminio išlaikymo valandų, vykstant KHA skilimui ir / arba dehidracijai, absorbuotas šilumos kiekis pasiekia didžiausią vertę visomis tirtomis sąlygomis: $\sim 290\text{ J/g}$, kai priedo kiekis pradiniuose mišiniuose buvo didžiausias, $\sim 114\text{ J/g}$ – esant mažesniai (10,5 %) priedo kiekiui ir $\sim 28\text{ J/g}$ – bandinyje, kuriame priedo kiekis buvo 5,3 %.



41 pav. Sintezės produktų ($\text{CaO}/(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3) = 0,55$, 4 – 72 val., $130\text{ }^\circ\text{C}$) dehidracijos metu ($250 - 330\text{ }^\circ\text{C}$) absorbuotos šilumos kiekis, kai Al_2O_3 priedo kiekis, %: 1 – 5,3, 2 – 10,5, 3 – 15,4

RSDA ir DSK analizės rezultatus patvirtina ir FT-IR analizės duomenys (42 pav.).

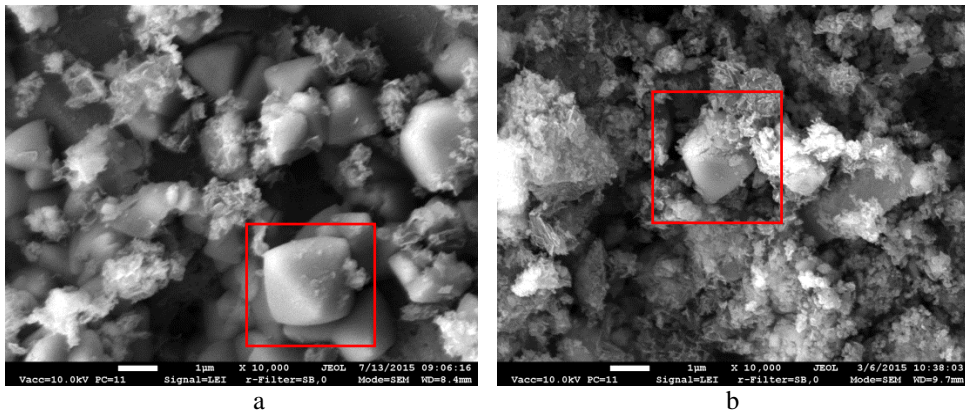


42 pav. Sintezės produktų, gautų iš mišinių, kurių molinis santykis $\text{CaO}/(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3) = 0,55$, o Al_2O_3 priedo kiekis 15,4 %, FT-IR analizės kreivės kai hidroterminio apdorojimo 130 °C temperatūroje trukmė, val.: 1 – 4, 2 – 8, 3 – 72

Kintant izoterminio išlaikymo 130 °C temperatūroje trukmei, stebimas kreivių pobūdis yra labai panašus, tačiau nežymiai kinta adsorbcijos juostų intensyvumas. Kai izoterminio išlaikymo trukmė ilgesnė nei 8 val., adsorbcijos juostos, kuri priskiriama O-T-O grupės (T = Al, Si) virpesiams, intensyvumas mažėja ir pasilenka į trumpesnių bangų pusę nuo 800 cm^{-1} iki 793 cm^{-1} . Struktūriniai pokyčiai stebimi Si-O-Si valentinių virpesių 786 cm^{-1} dažnių srityje. Be to, adsorbcijos juostos 533 cm^{-1} dažnių srityje, būdingos Al-O-Si simetriniams virpesiams intensyvumas taip pat mažėja, ilgėjant sintezės trukmei. Taip pat stebimas adsorbcijos juostos, būdingos valentiniams O-Si- ryšio virpesiams, ties 970 cm^{-1} pločio ir intensyvumo padidėjimas po 72 val. hidroterminio apdorojimo lyginant su bandiniu, gautu po 8 val. sintezės ir turinčiu didžiausią C_3AH_6 kiekį. Adsorbcijos juosta ties 1100 cm^{-1} , būdinga valentiniams O-Al-O virpesiams, plėtėja ir pasilenka į trumpesnių bangų pusę, ilgėjant izoterminio išlaikymo trukmei. Kai hidroterminio apdorojimo trukmė 4–8 val., sugėrimo juostos ties 3666 cm^{-1} , kuri būdinga OH grupių, sujungtų su Ca^{2+} jonais, virpesiams intensyvumas yra panašus,

tačiau, ilgėjant sintezės trukmei (po 72 val.), minėtos absorbcijos juostos intensyvumas sumažėja apie 2 kartus [85, 145, 156].

Gautus rezultatus patvirtino SEM analizės duomenys (43 pav.). SEM nuotraukoje matoma dviejų skirtingų morfologijų struktūra: KHS būdingi plokštelių / plaušelių pavidalo sankaupos ir stambūs KHA oktaedrai [15, 25] bandiniuose po 8 val. hidroterminio apdorojimo (43 pav., a). Ilgėjant izoterminio išlaikymo trukmei, didėja KHS struktūros sankaupų, kurios susidaro ant KHA struktūros (43 pav., b).



43 pav. Sintezės produktų, gautų iš mišinių, kurių molinis santykis $\text{CaO}/(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3) = 0,55$, o Al_2O_3 priedo kiekis 15,4 %, po 8 (a) ir 72 val. (b) izoterminio apdorojimo 130 °C temperatūroje, SEM nuotraukos. Vaizdo didinimas 10 000 kartų

Gauti sintezės produktai, turintys skirtingą Al_2O_3 priedo kiekį, savo struktūra ir sudėtimi yra labai panašūs į cemento hidratacijos metu susidarančius junginius. Tikėtina, kad šie komponentai turėtų keisti cemento hidratacijos mechanizmą bei lemti pradinių junginių tirpimą ir reakcijų eigą. Todėl kitame etape buvo iširta sintetinių kalcio hidroalumosilikatinių priedų įtaka cemento bandinių hidratacijai.

3.3. Sintetinio kalcio hidroalumosilikatinio priedo įtaka cemento hidratacijai

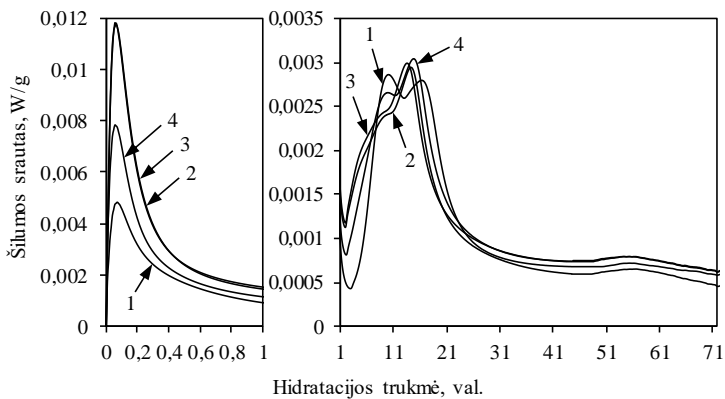
3.3.1. Cemento bandinių šilumos išsiskyrimo kinetika

Sintetinių kalcio hidroalumosilikatinių priedų, kuriuose susidaręs skirtingas kalcio hidroaluminato – C_3AH_6 – kiekis, įtaka cemento bandinių pradinei hidratacijai buvo įvertinta atlikus bandinių hidratacijos metu išsiskiriančios šilumos matavimą – mikrokalorimetrinę analizę. Iš gautų eksperimentinių hidroterminės sintezės duomenų, kurie detalai aptarti 3.3 skyriuje, buvo nustatyta, kad didžiausi C_3AH_6 kiekiai susidaro pradinius mišinius, kurių molinis santykis $\text{CaO}/(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3) = 0,55$, o Al_2O_3 priedo kiekis juose yra 5,3, 10,5 ir 15,4 %, 8 val. izotermiškai apdorojant 130 °C temperatūroje. Todėl minėti priedai susintetinti būtent šiomis sąlygomis. Toliau gauti sintetiniai kalcio hidroalumosilikatiniai

priedai su 5,3 % Al_2O_3 žymimi KHA1, su 10,5 % Al_2O_3 – KHA2, su 15,4 % Al_2O_3 – KHA3, o portlandcemenčio mišiniai su minėtais priedais atitinkamai žymimi CEM-KHA1 ir CEM-KHA2 ir CEM-KHA3, o cemento bandiniai be priedų – CEM. Siekiant nustatyti, ar šie priedai turi įtakos cemento hidratacijai, pirmiausia tirta 5 % šių priedų įtaka. Gautos matavimų šilumos srauto vertės perskaičiuotos pagal portlandcemenčio kiekį tiriamajame bandinyje.

Nustatyta, kad visi tirti sintetiniai kalčio hidroaliumosilikatiniai priedai skatina pradinę reakciją, kurios metu išsiskyrusio šilumos srauto maksimali vertė pasiekama per pirmas 1–2 minutes (44 pav.). Šio periodo metu vyksta portlandcemenčio mineralų tirpimas, kurio metu atpalaiduojami Ca^{2+} , OH^- , $\text{H}_2\text{SiO}_4^{4-}$, SO_4^{2-} bei šarminių metalų jonai. Didžiausias poveikis pradinei hidratacijai stebimas naudojant KHA1 ir KHA2 priedus, o KHA3 priedo įtaka lyginant su pirmais dviem, turinčiais mažesnę kiekį C_3AH_6 , yra mažesnė. Tikėtina, kad tai gali būti tiesiogiai susiję su prieduose esančio C-S-H(I) kiekiu, kuris skatina pradinę cemento hidratacijos reakciją adsorbudamas šarminių ir šarminių žemių metalų jonus.

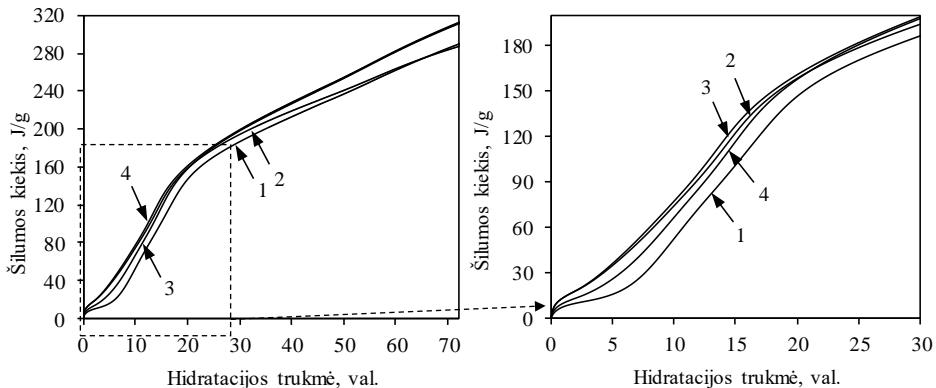
Taip pat iširta, kad KHA1, KHA2 ir KHA3 priedai ne tik paspartina indukcinio periodo pradžią, bet ir ją sutrumpina. CEM bandinyje šis periodas tęsiasi apie 3 val., CEM-KHA1 ir CEM-KHA2 bandiniuose ~1,5 val., o CEM-KHA3 bandinyje tik 1,3 val. Naudoti sintetiniai kalčio hidroaliumosilikatiniai priedai taip pat spartina antrąją, būdingą C_3S tirpimui, bei trečiąją, kuri yra būdinga kalčio aluminato (C_3A) hidratacijai ir etringito susidarymui, egzotermines reakcijas (44 pav.).



44 pav. Pradinės hidratacijos metu iš CEM (1) ir cemento bandinių, kuriuose yra 5 % KHA1 (2), KHA2 (3) ir KHA3 (4) priedų, išsiskyrusio šilumos srauto kreivės

Sintetiniai kalčio hidroaliumosilikatiniai priedai, kuriuose yra didesni Al_2O_3 kiekiai (10,5 % ir 15,4 %), ne tik keičia cemento bandinių hidratacijos procesą, bet ir didina bendrą išsiskyrusios šilumos kiekį. Nustatyta, kad, ilginant minėto proceso trukmę iki 20 valandų, CEM-KHA3 bandinyje išsiskiria mažesnis bendras šilumos kiekis nei CEM-KHA1 ir CEM-KHA2 mišiniuose, tačiau, lyginant su sistema be priedų, šio parametro vertė yra didesnė (45 pav., b, 4 kr.). Tuo tarpu 20–28 val. hidratacijos laikotarpiu bendras bandiniuose su priedais išsiskyrusios šilumos kiekis

tampa panašus ir apytiksliai lygus apie 160–180 J/g (45 pav., b, 2 – 4 kr.). Pažymėtina, kad tęsiantis šiam procesui (28–72 val.), CEM-KHA2 ir CEM-KHA3 mišiniuose šilumos išsiskyrimas pradeda vykti daug sparčiau nei CEM-KHA1 bandinyje ir po 55 val. bendras išsiskyrusios šilumos kiekis CEM-KHA1 ir CEM mišiniuose susilygina (45 pav., a). Tuo tarpu po 72 val. hidratacijos CEM-KHA2 ir CEM-KHA3 bandiniuose gautos didesnės šio parametro vertės (~310 J/g) nei sistemoje be priedų (290 J/g) (45 pav., a, 3 – 4 kr.).



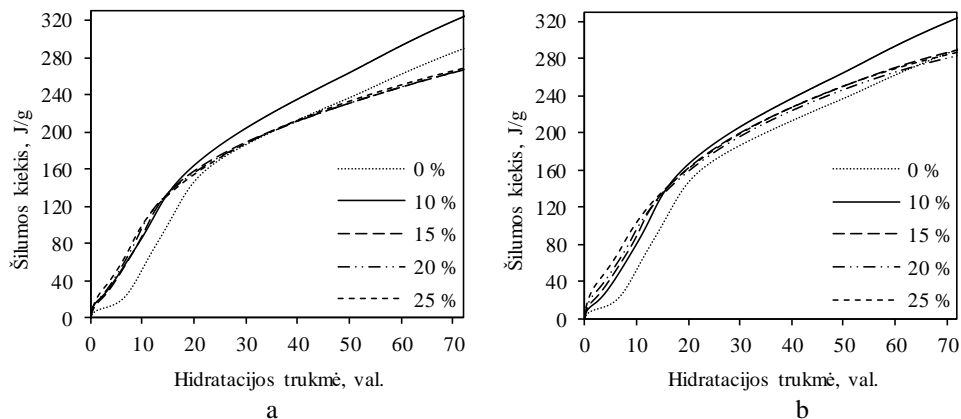
45 pav. Pradinės hidratacijos metu iš CEM (1) ir cemento bandinių, kuriuose yra 5 % KHA1 (2), KHA2 (3) ir KHA3 (4) priedų, bendro išsiskyrusio šilumos kiekio kreivės

Apibendrinant gautus rezultatus galima teigti, kad nedidelis (5 %) sintetinių kalcio hidroaliumosilikatinių priedų kiekis lemia cemento hidrataciją visais tirtais atvejais. Be to, KHA2 ir KHA3 ne tik keičia cemento bandinių hidratacijos procesą, bet ir didina bendrą išsiskyrusios šilumos kiekį. Tuo tarpu bandiniuose KHA1 priedu bendras išsiskyrusios šilumos kiekis yra toks pat kaip ir sistemoje be priedų. Todėl tikėtina, kad minėto priedo kiekio didėjimas tiriamojoje sistemoje turėtų mažinti bendrą išsiskiriančios šilumos kiekį. Dėl šios priežasties tolimesniuose tyrimuose siekiant nustatyti optimaliausią priedų kiekį, kuris kito nuo 10 iki 25 %, buvo naudoti tik KHA2 ir KHA3 priedai ir ištirta jų įtaka bendram išsiskiriančiam šilumos kiekiui.

Nustatyta, kad po 72 val. cemento bandiniuose su 10 % KHA2 gautas didžiausias bendras išsiskyrusios šilumos kiekis (~324 J/g). Tuo tarpu mišiniuose su didesniais KHA2 kiekiais (15–25 %), lyginant su sistema be priedų, minėto parametro vertės priklauso nuo hidratacijos trukmės: bendras išsiskyrusios šilumos kiekis didėja tik iki 15 val., o 25–45 val. laikotarpiu – susilygina su CEM bandiniu. Pažymėtina, kad, esant didžiausiai hidratacijos trukmei, bendras išsiskyrusios šilumos kiekis ženkliai sumažėja nuo 290 iki 260 J/g (46 pav., a).

Ištirta, kad naudojant KHA3 priedą hidratacijos metu stebimi tie patys dėsningumai kaip ir su KHA2 priedu: didžiausias bendras išsiskyrusios šilumos kiekis (324 J/g), gautas po 72 val. mišiniuose su 10 % KHA3, o kintant šio priedo kiekiui nuo 15 iki 25 % minėto parametro vertės CEM-KHA3 ir CEM mišiniuose susilygina, esant 60 val. hidratacijos trukmei (46 pav., b). Pažymėtina, kad minėtu

atveju po 72 val. bendras išsiskyrusios šilumos kiekis bandiniuose su KHA3 yra mažesnis nei sistemoje be priedų ir siekia 270 J/g.

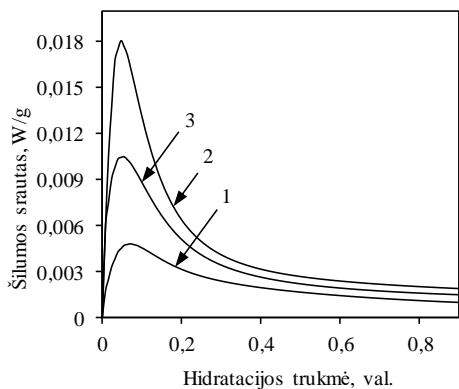


46 pav. Bendras išsiskyrusios šilumos kiekis iš CEM ir cemento bandinių su skirtingais KHA2 (a) ir KHA3 (b) priedų kiekiais

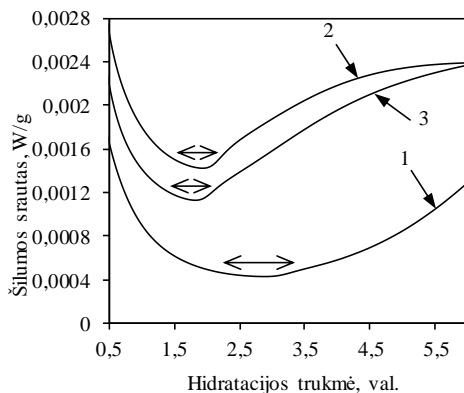
Pažymėtina, kad didžiausias bendras išsiskyrusios šilumos kiekis (~324 J/g) išsiskyrė iš mišinių, turinčių po 10 % KHA2 ir KHA3 priedų. Todėl kitame etape buvo nustatyta šių priedų įtaka bandinių hidratacijos šilumos srautui, kuris leidžia įvertinti naudotų sintetinių kalčio hidroalumosilikatinių priedų įtaką atskiriems cemento hidratacijai būdingiems periodams.

Nustatyta, kad naudoti priedai skatina pradinę reakciją, kadangi išsiskyrusio šilumos srauto vertė padidėja nuo ~0,005 W/g (CEM bandinyje) iki ~0,018 W/g (CEM-KHA2) ir ~0,011 W/g (CEM-KHA3) (47 pav., a). Priedai taip pat paspartina indukcinio periodo, kurio metu vyksta KHS ir portlandito auginimas ant pradinių junginių dalelių paviršiaus, pradžią ir jį sutrumpina: CEM-KHA2 ir CEM-KHA3 bandiniuose jis baigėsi maždaug po 1,8 val. (47 pav., b).

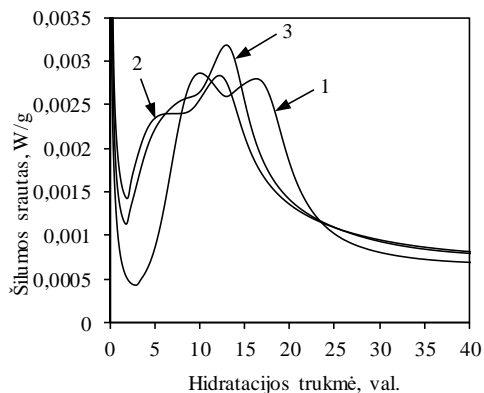
Ištirta, kad KHA priedas taip pat greitina antrąją bei trečiąją egzotermines reakcijas. Antrosios egzoterminės reakcijos, būdingos C_3S hidratacijai, metu šilumos srauto maksimumas (~0,0029 W/g) CEM bandinyje pasiekiamas maždaug po 10 hidratacijos valandų. Tuo tarpu CEM-KHA2 ir CEM-KHA3 bandiniuose ši šilumos srauto vertė yra panaši, t. y. ~0,0023 W/g, tačiau ji pasiekama beveik 2 kartus greičiau, atitinkamai po maždaug 5,02 ir 6,02 valandų. Trečiosios egzoterminės reakcijos metu, kurios metu vyksta C_3A hidratacija ir etringito formavimasis, didžiausia šilumos srauto vertė (~0,0032 W/g) pasiekama po 13,1 val. CEM-KHA2 bandinyje (47 pav., c).



a



b



c

47 pav. Pradinės hidratacijos metu iš CEM (1), CEM-KHA2 (2) ir CEM-KHA3 (3) bandinių, kuriuose yra po 10 % sintetinių kalcio hidroalumosilikatinių priedų, išsiskyrusio šilumos srauto kreivės

Apibendrinant gautus rezultatus galima teigti, kad tirti sintetiniai kalcio hidroalumosilikatiniai priedai turi lemiamą įtaką šilumos išsiskyrimui iš cemento bandinių, todėl kitame tyrimų etape ištirta optimaliausio priedų kiekio įtaka cemento bandinių hidratacijai.

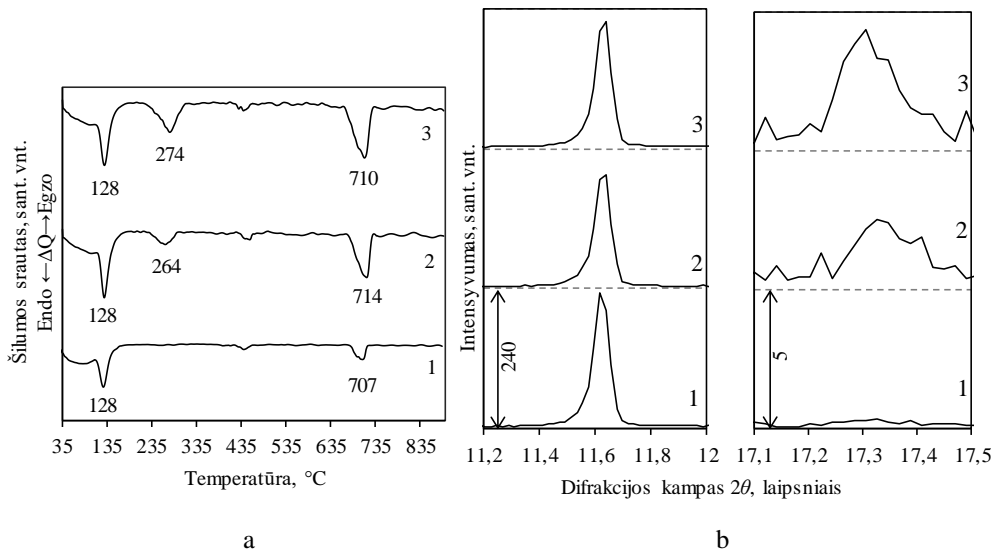
3.3.2. 10 % sintetinių kalcio hidroalumosilikatinių priedų įtaka cemento bandinių pradinei hidratacijai

Nustačius, kad teigiamos įtakos cemento bandinių hidratacijos šilumai ir hidratacijos periodų trukmei turi 10 % sintetinių kalcio hidroalumosilikatinių priedų, šiame tyrimų etape nagrinėta šio kiekio įtaka hidratacijos metu susidarančių junginių mineralinei ir cheminei sudėčiai. Šiam tikslui mikrokalorimetrinė analizė buvo atkartota laboratorinėmis sąlygomis (žr. 2.2 skyriuje). Hidratacijos produktai apibūdinti RSDA, VTA ir FTIR analizės metodais.

Norint nustatyti hidratacijos metu susidarančius junginius, jų kiekio pokytį bei priedo įtaką pradinį komponentų hidratacijai, būtina įvertinti KHA priedo įtaką pradinio mišinio (prieš hidrataciją) sudėčiai.

VTA rezultatai parodė, kad ši analizė yra tinkama pradinių komponentų kiekiui ir jų pokyčiui įvertinti. Be to, priedų (KHA2 ir KHA3) kiekis yra pakankamas, kadangi nustatyta ženkli įtaka paruoštų mišinių sudėčiai: stebimas gipso dehidratacijai būdingo endoterminio efekto sumažėjimas bei kalcio karbonato skilimą apibūdinančio terminio virsmo šilumos padidėjimas (48 pav., a). Tai pat reikia paminėti, kad nors priedo kiekis paruoštame mišinyje yra tik 10 %, DSK kreivėje yra stebimas C_3AH_6 dehidratacijai būdingas endoterminis efektas, kurio absorbuotos šilumos kiekis yra proporcingas C_3AH_6 kiekiui minėtuose prieduose (48 pav., a, 2 ir 3 kr.).

RSDA rezultatai patvirtina VTA analizės duomenis (48 pav.). Bandinių su priedais RSDA kreivėse identifikuotas mažesnio intensyvumo gipsui būdingas pagrindinis difrakcinis maksimumas, esant difrakcijos kampui $\sim 11,7^\circ$ ($d = 0,7601$ nm), ir identifikuojama pagrindinė C_3AH_6 difrakcinė smailė ($d = 0,513$ nm), kurios intensyvumas priklauso nuo C_3AH_6 kiekio priede (48 pav., b, 2 ir 3 kr.).



48 pav. CEM (1), CEM-KHA2 (2) ir CEM-KHA3 (3) pradinių mišinių, kuriuose yra po 10 % priedų, DSK kreivės (a) ir pagrindinės gipso ($d = 0,7601$ nm) bei C_3AH_6 ($d = 0,513$ nm) smailės (b) prieš hidrataciją

VTA analizės metu bandiniuose su priedais prieš hidrataciją nustatytos terminio virsmo šilumos (J/g) buvo prilygintos 100 % bei įvertinta 10 % priedo įtaka pradinių cemento komponentų, identifikuojamų terminės analizės metu, kiekiui, taip pat apskaičiuotas kiekybinis nuokrypis / pokytis tarp skaičiavimų pagal masės balanso lygtį bei instrumentinės analizės skaičiavimų (12 lentelė). Tikėtina, kad gauti neženkliūs nesutapimai tarp teorinių bei eksperimentinių rezultatų tiesiogiai priklauso nuo bandinių paruošimo metu vykstančių procesų (12 lentelė).

12 lentelė. Pradinių cemento komponentų kiekybinis nuokrypis / pokytis tarp skaičiavimų pagal masės balanso lygtį bei instrumentinės analizės skaičiavimų

	Gipsas		CaCO ₃			
	Išmatuota proceso šiluma, J/g	Teorinė proceso šiluma, J/g	Išmatuota proceso šiluma, J/g	M _n , %	CaCO ₃ kiekis bandinyje	Teorinė proceso šiluma, J/g
CEM	23,52	-	9,47	1,01	2,30	2,07
CEM-KHA2	18,19	21,17	36,68	1,66	3,76	2,48
CEM-KHA3	20,03	21,17	48,76	1,81	4,12	2,63

Nustatyta, kad KHA2 priedas sureaguoja jau hidratacijos pradžioje, nes DSK kreivėje jau po 1,8 val. neidentifikuojamas endoterminis efektas ~280 °C, būdingas C₃AH₆ dehidratacijai / skilimui (49 pav., a, 2 kr.; 13 lentelė). Tuo tarpu per tą patį laiką antrojo priedo (KHA3) sureaguoja tik apie 34 %, o proceso šilumos pokytis sudaro ~12,29 J/g (49 pav., a: endoterminis efektas ~282 °C (23,4 J/g); 13 lentelė).

13 lentelė. Pagrindinės priede esančio C₃AH₆ būdingų terminių virsmų savybės

Sudėtis	Hidratacijos trukmė, val.	T _{vid.} , °C	Proceso šiluma, J/g	M _n , %	Nsureagavusio KHA kiekis, %
CEM-KHA2	0	263,7	13,13	0,62	100
	1,8-24	-	-	-	-
CEM-KHA3	0	274,2	35,69	1,03	100
	1,8	281,5	23,4	0,93	65,56
	3	275,4	21,85	1,11	61,22
	9,5	285,1	13,53	0,80	37,91
	13	293,9	14,34	0,78	40,18
	24	287,5	14,19	0,56	39,76

Hidratacijos metu bandiniuose susidaręs portlandito kiekis apskaičiuotas pagal gradavimo grafiką (2.2 skyrius, 9 pav.). Dėl didesnio jautrio ir siekiant išskirti mažo intensyvumo vieną paskui kitą sekančius C-S-H ir gipso dehidratacijos endoterminius efektus, C-S-H, gipsui ir portlanditui būdingi terminiai virsmai identifikuoti DSK analize (E tipo termopora), o CaCO₃ būdingas dekarbonizacijos efektas identifikuotas VTA analizės metu (S tipo termopora), apskaičiuojant CaCO₃ kiekį iš M_n duomenų.

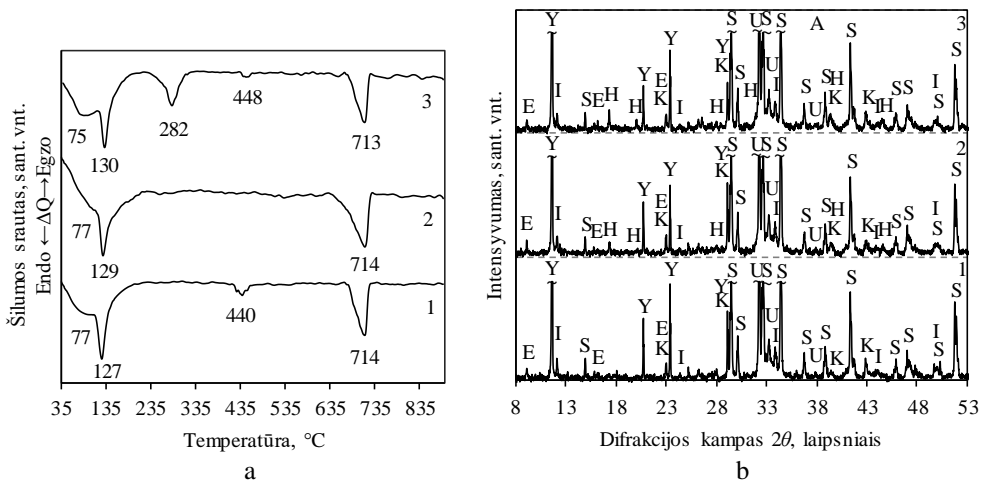
Pažymėtina, kad gipso stabilumui hidratacijos pradžioje (iki 1,8 val.) priedai didelės įtakos neturi, kadangi per minėtą trukmę visais tirtais atvejais nustatytas panašus nesureagavusio gipso kiekis (14 lentelė). CaCO₃ kiekis hidratacijos pradžioje CEM ir CEM-KHA3 bandiniuose yra panašus (susidariusio CaCO₃ kiekis bandiniuose atitinkamai yra 3,97 ir 3,45 %), o CEM-KHA2 bandinyje jo kiekis didesnis (5,17 %) (15 lentelė). Tikėtina, kad tai tiesiogiai susiję su tuo, kad visiškai sureaguoja C₃AH₆.

14 lentelė. Pagrindinės terminių efektų, būdingų C-S-H, gipsui, portlanditui ir CaCO₃, charakteristikos

Sudėtis	Hidratacijos trukmė, (val.)	C-S-H	Gipsas			Portlanditas		CaCO ₃		
		Proceso šiluma, J/g	Proceso šiluma, J/g	Nesureagavusio gipso kiekis, %	Proceso šiluma, J/g	Susidariusio Ca(OH) ₂ kiekis, %	Proceso šiluma, J/g	M _{nr} , %	Susidariusio CaCO ₃ kiekis bandinyje, %	
CEM	1,8	14,89	16,23	69,01	5,72	0,50	37,07	1,75	3,97	
	3	17,22	16,69	70,96	6,10	0,54	46,29	2,26	5,14	
	5,5	28,12	10,97	46,64	8,29	0,73	48,57	2,61	5,93	
	9,5	40,88	6,86	29,15	20,97	1,85	50,95	2,89	6,57	
	13	53,01	0,79	3,36	40,14	3,54	58,4	2,39	5,42	
	16,5	71,84	0	0	64,63	5,70	72,06	3,09	7,02	
CEM-KHA2	1,8	18,61	13,63	74,93	0,97	0,09	56,79	2,27	5,17	
	3	22,53	10,33	43,92	0,99	0,09	48,14	1,24	2,82	
	5,5	37,6	6,02	25,57	8,39	0,74	49,82	2,03	4,61	
	9,5	51,1	0,29	1,24	23,94	2,11	52,24	2,72	6,19	
	13	63,13	0	0	41,86	3,69	58,81	2,28	5,17	
	16,5	66,49	0	0	55,36	4,88	55,12	2,34	5,32	
CEM-KHA3	1,8	17,2	13,54	67,60	2,10	0,19	34,04	1,52	3,45	
	3	21,1	11,15	55,67	3,10	0,27	69,67	3,44	7,83	
	5,5	37,32	4,74	23,68	11,69	1,03	63,45	2,97	6,75	
	9,5	54,86	0,51	2,54	26,99	2,38	55,4	2,53	5,75	
	13	64,14	0	0	42,47	3,74	69,61	2,99	6,80	
	16,5	58,51	0	0	58,46	5,15	64,79	3,01	6,84	
	24	66,5	0	0	74,3	6,55	62,58	3,09	7,03	

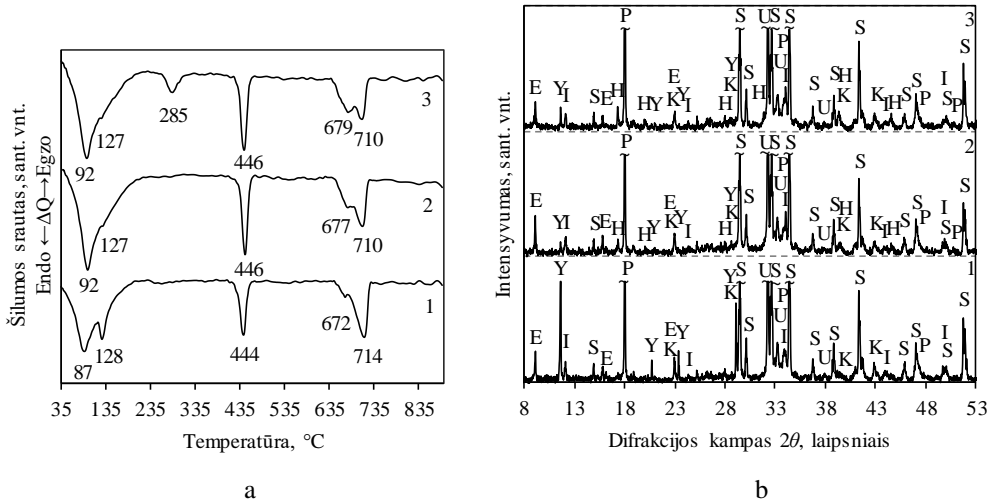
VTA duomenis patvirtina ir RSDA rezultatai (49 pav., b, 3 kr.): CEM-KHA3 bandinyje identifikuoti C₃AH₆ difrakciniai maksimumai. Taip pat stebimos didelio intensyvumo smailės, priskiriamos nesureagavusiam gipsui, kuriam būdingi atstumai tarp atominių plokštumų d – 0,763, 0,4283, 0,3065, 0,2873 ir 0,285 nm (CaSO₄·2H₂O, PDF Nr.33-0311). Be to, bandiniuose identifikuoti dar nehidratuotų pradinių portlandcemenčio mineralų C₃S (Ca₃SiO₅, PDF Nr.42-0551, d – 0,3025, 0,2773, 0,2738, 0,2604, 0,2181 nm) ir C₂S (Ca₂SiO₄, PDF Nr.03-0753, d – 0,278, 0,274, 0,262, 0,227, 0,218 nm) difrakciniai maksimumai. Rentgenogramoje identifikuotos ir nedidelio intensyvumo etringitui (Ca₆Al₂(SO₄)₃(OH)₁₂·26H₂O, PDF Nr.41-1451, d – 0,972, 0,561, 0,3873, 0,3799, 0,3475, 0,2772, 0,256 nm), kalcio karbonatui bei braunmilleritui (Ca₄Al₂Fe₂O₁₀, PDF Nr. 10-0032, d – 0,725, 0,361, 0,278, 0,267, 0,1922 nm) būdingos difrakcinės smailės.

Nors VTA analizės metu nustatyta, kad jau po 1,8 val. hidratacijos pradeda susidaryti portlanditas (endoterminis efektas ~440 °C, (49 pav., a, 1 ir 3 kr., 14 lentelė)), tačiau RSDA kreivėse jis dar neidentifikuojamas (49 pav., b).



49 pav. CEM (1), CEM-KHA2 (2) ir CEM-KHA3 (3) bandinių, kuriuose yra po 10 % sintetinių kalcio hidroalumosilikatinių priedų, VTA (a) ir RSDA (b) kreivės po 1,8 val. hidratacijos 25 °C temperatūroje. Žymenys: E – etringitas, Y – gipsas, S – C₃S, U – C₂S, K – CaCO₃, H – C₃AH₆, I – braunmileritas

Pažymėtina, kad naudoti priedai skatina gipso tirpimą, nes po 9,5 val. hidratacijos CEM-KHA2 ir CEM-KHA3 bandinių DSK kreivėse stebimas tik petys (~127 °C), būdingas gipso dehidracijai (50 pav., a). Tai patvirtina ir RSDA kreivėse matomi mažo intensyvumo gipsui būdingi difrakciniai maksimumai (50 pav., b). Šiuose bandiniuose gipsas visiškai sureaguoja po 13 val. hidratacijos, tuo tarpu CEM bandinyje tik po 16,5 val. hidratacijos (14 lentelė, 51 pav., a).

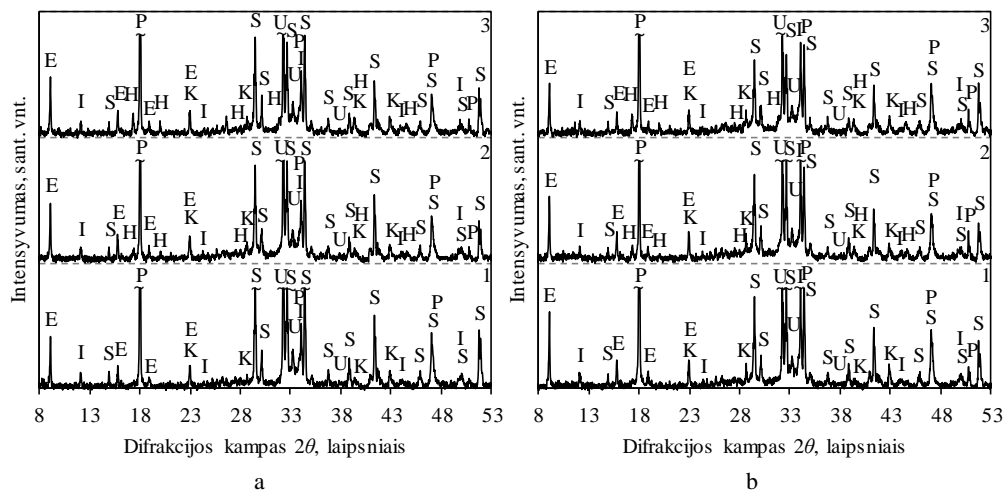


50 pav. CEM (1), CEM-KHA2 (2) ir CEM-KHA3 (3) bandinių, kuriuose yra po 10 % sintetinių kalcio hidroalumosilikatinių priedų, VTA (a) ir RSDA (b) kreivės po 9,5 val. hidratacijos 25 °C temperatūroje. Žymenys: E – etringitas, Y – gipsas, P – portlanditas, S – C₃S, U – C₂S, K – CaCO₃, H – C₃AH₆, I – braunmileritas

Pažymėtina, kad CEM-KHA3 bandinyje priedas ir toliau reaguoja, o jo kiekis mažėja, ilgėjant hidratacijos trukmei, ir po 24 val. hidratacijos jo lieka nesureagavę apie 40 % (13 lentelė).

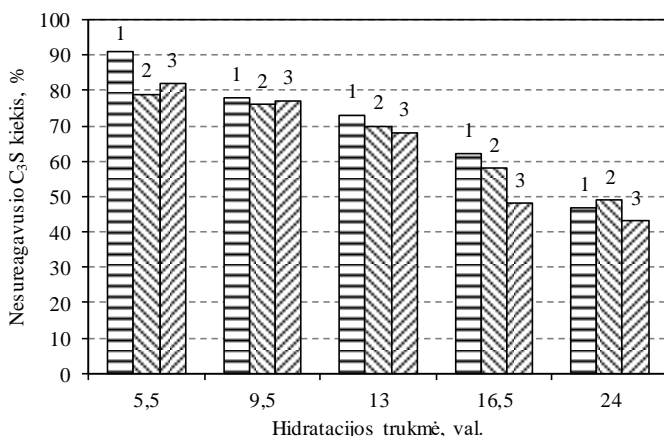
Iš VTA rezultatų nustatyta, kad naudojami priedai hidratacijos pradžioje skatina C-S-H(I) susidarymą, tačiau jau po 24 val. hidratacijos C-S-H(I) dehidratacijai absorbuotas šilumos kiekis CEM bandinyje yra didesnis (~77,42 J/g) nei CEM-KHA2 bei CEM-KHA3 bandiniuose (atitinkamai ~71,74 J/g ir ~66,5 J/g) (15 lentelė).

Nustatyta, kad iki 13 val. hidratacijos susidariusio portlandito kiekis visuose trijuose bandiniuose yra panašus, tačiau jau po 16,5 val. CEM bandiniuose jo susidaro daugiau, o po 24 val. hidratacijos jo kiekis CEM bandinyje ir bandiniuose su priedais skiriasi apie 1,3 karto. Pažymėtina, kad CEM-KHA2 ir CEM-KHA3 bandiniuose portlandito kiekis po 24 val. hidratacijos beveik nesiskiria (atitinkamai 6,35 ir 6,55 %) (14 lentelė). RSDA duomenys patvirtina VTA rezultatus, nes po 24 val. hidratacijos rentgenogramoje dar identifikuojamos smailės būdingos nesureagavusiam C_3AH_6 (51 pav., b, 3 kr.).



51 pav. CEM (1), CEM-KHA2 (2) ir CEM-KHA3 (3) bandinių, kuriuose yra po 10 % sintetinių kalcio hidroalumosilikatinių priedų, RSDA kreivės po 16,5 val. (a) ir 24 val. (b) hidratacijos 25 °C temperatūroje. Žymenys: E – etringitas, Y – gipsas, P – portlanditas, S – C_3S , U – C_2S , K – $CaCO_3$, H – C_3AH_6 , I – braunmileritas

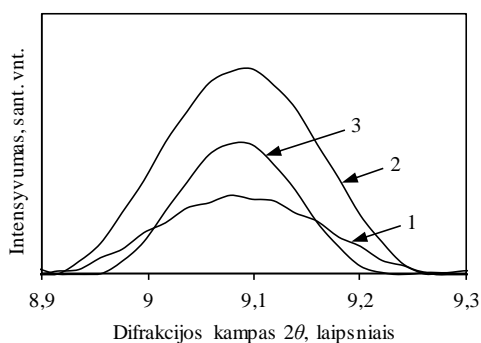
Norint įvertinti priedų įtaką pagrindinio cemento mineralo C_3S hidratacijai, nesureagavusio C_3S kiekis cemento bandiniuose apskaičiuotas pusiau kiekybinės rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės (KRSDA) metodu. Nesureagavęs C_3S kiekis buvo apskaičiuotas pagal pagrindinės smailės ($d = 0,2604$ nm) ploto pokytį, esant skirtingai hidratacijos trukmei. Matavimai pakartoti 5 kartus ir nustatyta, kad paklaida tarp gaunamų duomenų yra ne didesnė nei ± 2 % (52 pav.). C_3S kiekis tiek cemento bandinyje be priedų, tiek bandiniuose su priedu prieš hidrataciją buvo prilygintas 100 %.



52 pav. Nesureagavusio C_3S kiekis CEM (1), CEM-KHA2 (2) ir CEM-KHA3 (3) bandiniuose, kuriuose yra po 10 % sintetinių kalčio hidroaliumosilikatinių priedų, esant skirtingai hidratacijos 25 °C temperatūroje trukmei

Ištirta, kad CEM bandinyje po 5,5 val. hidratacijos sureaguoja tik 9 % C_3S , o tolesnis kiekio mažėjimas priklauso nuo hidratacijos trukmės. Tuo tarpu CEM-KHA2 ir CEM-KHA3 bandiniuose jo sureaguoja atitinkamai 21 ir 18 %. Pažymėtina, kad naudoti priedai skatina ankstyvąją C_3S hidrataciją (5,5–16,5 val.), o po 24 valandų hidratacijos sureagavusio C_3S kiekio vertės visuose tirtuose bandiniuose skiriasi neženkliai (52 pav.).

Sintetiniai kalčio hidroaliumosilikatiniai priedai skatindami gipso tirpimą lemia ir etringito formavimąsi. Tam įvertinti buvo apskaičiuotas etringito pagrindinės smailės ($d = 0,9720$ nm) ploto pokytis (sant. vnt.), esant skirtingai hidratacijos trukmei (53 pav.).



53 pav. Pagrindinės etringito smailės ($d = 0,9720$ nm) ploto pokytis po 3 val. hidratacijos 25 °C temperatūroje: 1 – CEM; 2 – CEM-KHA2; 3 – CEM-KHA3

Nustatyta, kad CEM-KHA2 ir CEM-KHA3 bandiniuose po 3 val. hidratacijos etringito susidaro beveik dvigubai daugiau lyginant su CEM bandiniu (53 pav., 15 lentelė). Ši tendencija stebima iki 9,5 val. hidratacijos (15 lentelė).

15 lentelė. Etringito pagrindinio difrakcinio maksimumo ploto pokytis bandiniuose, esant skirtingai hidratacijos trukmei

Sudėtis	Hidratacijos trukmė, val.						
	1,8	3	5,5	9,5	13	16,5	24
CEM	0,14	0,15	0,26	0,40	0,60	1,00	1,45
CEM-KHA2	0,15	0,37	0,42	0,89	0,90	1,18	1,39
CEM-KHA3	0,21	0,22	0,54	0,51	1,03	1,18	1,30

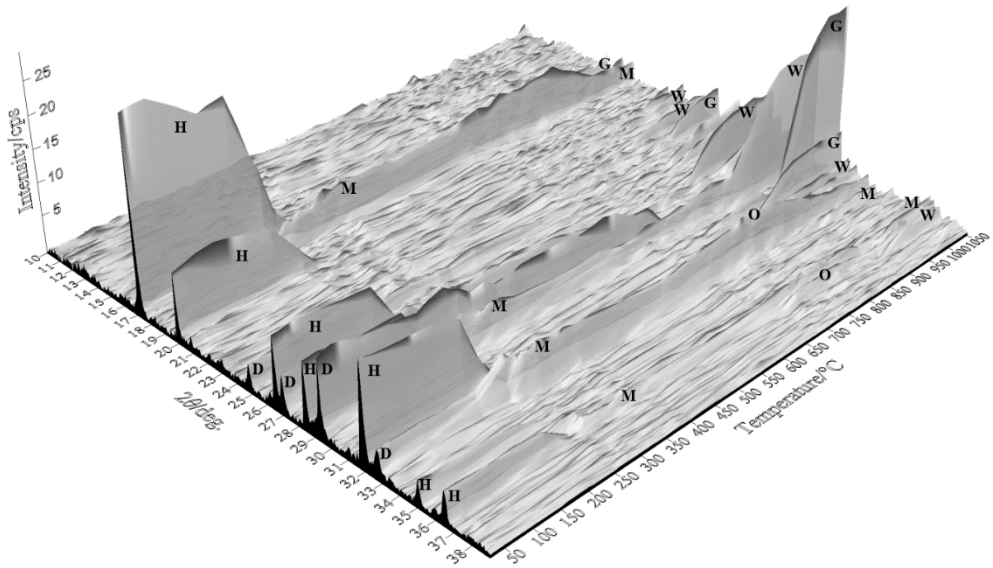
Pažymėtina, kad po 24 hidratacijos valandų, lyginant su CEM bandiniu, CEM-KHA2 ir CEM-KHA3 mišiniuose etringito pagrindinės smailės plotas skyrėsi nedaug (15 lentelė). Tačiau bandiniuose su priedais minėtos smailės plotas yra šiek tiek mažesnis, o tai yra susiję su gipso kiekiu pradiniam bandinyje.

Apibendrinant gautus rezultatus, galima teigti, kad cemento bandiniuose su sintetiniu kalcio hidroalumosilikatiniu priedu keičiasi ankstyvosios hidratacijos metu vykstantys procesai ir kiekybinė mineralinė cemento hidratų sudėtis. Priedas skatina C-S-H(I) susidarymą ir ankstyvąją (5,5–16,5 val.) C₃S hidrataciją, taip pat bandiniuose su priedais greičiau sureaguoja gipsas, o 3–9,5 val. hidratacijos laikotarpiu spartina etringito susidarymą. Dėl šių vykstančių procesų bandiniuose su kalcio hidroalumosilikatiniais priedais kietėjimo procesas vyksta greičiau. Todėl tikėtina, kad bandinių stiprumai su priedais didės sparčiau.

3.4. Sintetinio majenito priedo įtaka gamtinio CaO chemosorbento savybėms

Pastaruoju metu aukštos temperatūros (300–800 °C) procesuose susidarančių CO₂ dujų pašalinimui, pavyzdžiui, iš atliekinių dujų (tame tarpe ir dūmų), kaip chemosorbentai naudojami CaO komponentą turinčios žaliavos (pvz., apdoroti diatomitai, specialiai pagaminti CaO chemosorbentai), kurie dirba cikliškai, t. y. gali būti regeneruojami ir naudojami pakartotinai. Aukšta chemosorbcijos proceso temperatūra yra tinkamiausios sąlygos, leidžiančios išvengti šio tipo chemosorbentų reakcijos su rūgščiosiomis dujomis. Didžiausias CaO trūkumas yra tai, kad po keleto ciklų jis sukepa ir praranda savo aktyvumą [100]. Jam stabilizuoti gali būti naudojami įvairūs priedai, pavyzdžiui, kalcio aluminatai.

Norint įvertinti sintetinio majenito priedo tinkamumą CaO chemosorbento gamybai, buvo atliktas adsorbcijos / desorbcijos testas. Šiems tyrimams naudotas sintezės produktas, kuriame yra didžiausias C₃AH₆ kiekis: gautas iš mišinio, esant CaO/(SiO₂+Al₂O₃) moliniam santykiui – 0,55 bei Al₂O₃ priedo kiekis 15,4 %, kuris buvo susintetintas per 8 val. 130 °C temperatūroje. Pasirinktas priedas tinkamas tuo, kad jį sudaro C₃AH₆, kuris CaO stabilizavimui naudojamas plačiausiai, bei SiO₂, kuris taip pat turi teigiamos įtakos adsorbento struktūros stabilumui [114]. Norint panaudoti majenito, kuris susidaro degant C₃AH₆, priedą CaO adsorbento gamybai, pirmiausia būtina įvertinti jo terminį stabilumą, todėl buvo atlikta bandinių RSDA analizė 25–1050 °C temperatūros intervale (54 pav.).



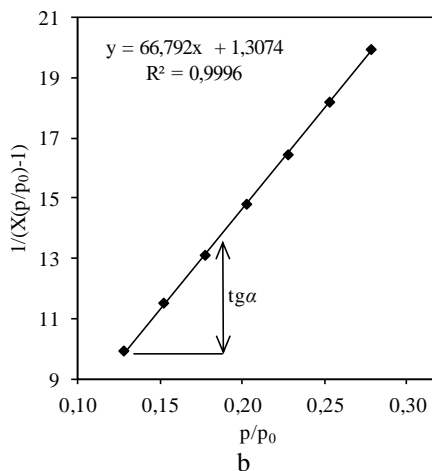
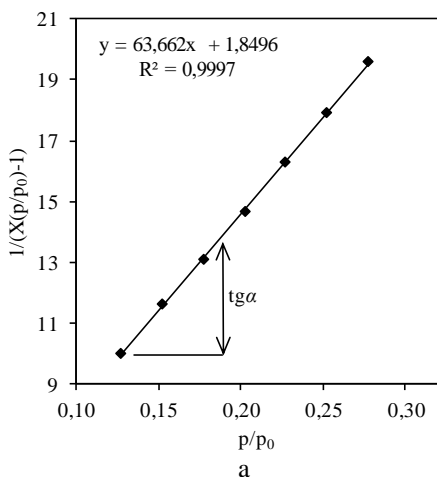
54 pav. Sintezės produktų (130 °C, 8 val., $\text{Al}_2\text{O}_3=15,4\%$) RSDA analizės kreivės, 25–1050 °C temperatūrų intervale. Žymenys: H – C_3AH_6 ; M – majenitas, D – CaCO_3 , O – CaO , W – volastonitas, G – gelenitas

Nustatyta, kad C_3AH_6 būdingų difrakcinių smailių intensyvumas šiek tiek sumažėja temperatūrai didėjant nuo 75 iki 150 °C dėl adsorbcinio vandens pašalinimo. Pažymėtina, kad C_3AH_6 išlieka stabilus iki 225 °C, o pasiekus 250 °C temperatūrą C_3AH_6 skyla ir persikristalizuoja į majenitą. Nustatyta, kad kalcio karbonatas į kalcio oksidą visiškai suskyla 700 °C temperatūroje. Pagrindinė majenitui būdinga smailė ($d = 0,4910 \text{ nm}$) nežymiai padidėja 650–900 °C temperatūros intervale (54 pav.). Tikėtina, kad minėtas pokytis tiesiogiai susijęs su majenito gardelės a parametro pokyčiais [163].

Ištirta, kad kietfazės reakcijos prasideda esant didesnei nei 850 °C temperatūrai. Volastonitui būdingų difrakcinių maksimumų intensyvumas didėja maždaug nuo 850 iki 950 °C ir toliau kinta nežymiai. Kietfazės reakcijos metu susidarancio gelenito smailių intensyvumas didėja maždaug iki 1000 °C.

Galima teigti, kad degimo metu susidarantis majenitas išlieka stabilus iki maždaug 800 °C, todėl minėtas priedas yra tinkamas, nes adsorbento regeneravimas bus vykdomas 750 °C temperatūroje. Pažymėtina, kad kitas svarbus adsorbentų rodiklis yra mikrostruktūra, todėl būtina ištirti tiek nedegto, tiek degto 750 °C temperatūroje bandinių struktūras ir įvertinti, ar vyksta kokie nors pokyčiai degimo metu.

Atlikus savitojo paviršiaus ploto (S_{BET}) matavimus nustatyta, kad bandinių porų paviršiuje susidaro stabilus adsorbuoto N_2 vienmolekulis sluoksniu ir S_{BET} skaičiavimai yra patikimi, nes esant santykiniams slėgiams $0,05 \leq p/p_0 \leq 0,35$, BET koordinatėse $1/(X((p_0/p)-1))$ abiem tirtais atvejais gaunamos tiesės bei jų koreliacijos koeficientai R^2 artimi vienetui (0,9996) (55 pav., 17 lentelė).



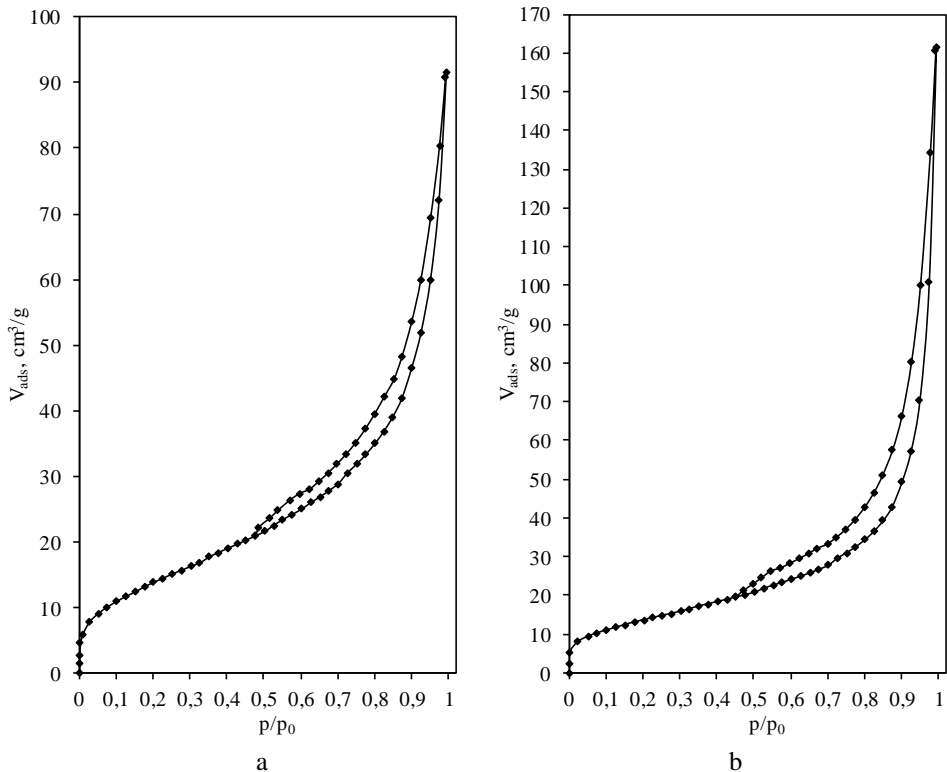
55 pav. Sintezės produktų, gautų iš mišinių, kurių molinis santykis $\text{CaO}/(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3) = 0,55$, o Al_2O_3 priedo kiekis 15,4 %, po 8 val. izoterminio apdorojimo 130 °C temperatūroje (a), ir jų degimo produktų (750 °C, 1 val.) (b) N_2 adsorbcijos izotermos BET koordinatėse, esant 77,35 K temperatūrai ir $0,05 \leq p/p_0 \leq 0,30$

Nustatyta, kad apdorojimo temperatūra neženkiai lemia bandinio struktūrą: degimo produktų savitojo paviršiaus plotas S_{BET} yra šiek tiek mažesnis (51,14 m^2/g) nei termiškai neapdoroto bandinio (53,16 m^2/g). Tuo tarpu C_{BET} konstantos vertė, kuri yra susijusi su struktūros pokyčiais degimo metu, ženkiai padidėja nuo 35,12 iki 52,06 (16 lentelė).

16 lentelė. Sintezės produktų (130 °C, 8 val.), kai Al_2O_3 priedo kiekis 15,4 %, bei degtų (750 °C, 1 val.) sintezės produktų BET analizės parametrai ir tyrimo sąlygos

	Sintezės produktai	Degimo produktai
Bandinio masė, g	0,0455	0,032
C_{BET} konstanta	35,12	52,06
S_{BET} , m^2/g	53,16	51,14
Reikšmingumo koeficientas R^2	0,9999	0,9996
Porų tūris, m^3/kg	$1,10 \cdot 10^{-4}$	$1,69 \cdot 10^{-4}$
Matavimo trukmė, val.	62,2	62,2

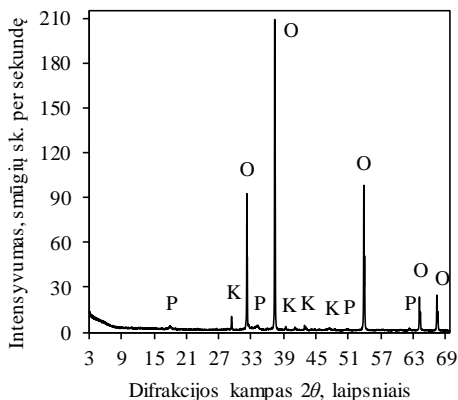
Kaip ir tikėtasi, tirti bandiniai yra mezoporai, kuriems būdingas histerezės reiškinys: adsorbcijos ir desorbcijos izotermos nesutampa. Nustatyta, kad sintezės produktų degimo metu pakinta histerezės kilpos tipas (56 pav.).



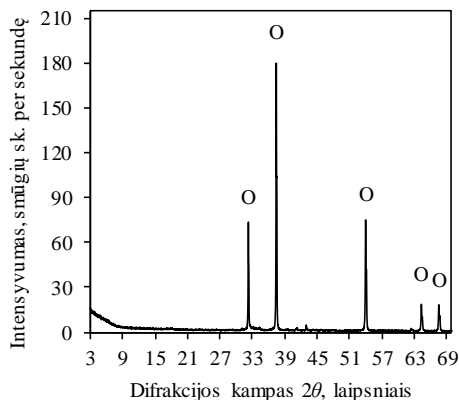
56 pav. Sintezės produktų, gautų iš mišinių, kurių molinis santykis $\text{CaO}/(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3) = 0,55$, o Al_2O_3 priedo kiekis 15,4 %, po 8 val. izoterminio apdorojimo 130 °C temperatūroje (a), ir jų degimo produktų (750 °C, 1 val.) (b), N_2 adsorbcijos ir desorbcijos izotermos, esant 77,35 K temperatūrai

Sintezės produktų izoterma yra siaura, o adsorbcijos ir desorbcijos atšakos sutampa kai $p/p_0 \approx 0,50$, o tai yra būdinga cilindrinės formos poroms (56 pav., a). Tuo tarpu degto bandinio izoterma yra žymiai platesnė, t. y. susidaro didesnis skirtumas tarp adsorbcijos ir desorbcijos atšakų, o susikirtimas įvyksta mažesnių santykinių slėgių p/p_0 srityje (56 pav., b). Tokio tipo histerezės kilpa būdinga junginiams, kuriuose poros susidaro ne tik tarp lygiagrečių kristalinių plokštumų, bet ir plyšio pavidalo poros tarp kristalinių plokštelių [164].

Šiame darbe kaip CO_2 dujų chemosorbentas pasirinkta Lietuvoje išgaunama gamtinė žaliava – kalcitinė kalkė („Naujasis kalcitas“). Iš RSDA rezultatų nustatyta, kad kalcitinėse kalkėse vyrauja CaO ir stebimi $\text{Ca}(\text{OH})_2$ bei CaCO_3 pėdsakai (57 pav., a). Kalcitines kalkes sumalus (600 aps./min, 1 min.) ir 1 val. išdegus 750 °C temperatūroje, CaO būdingų difrakcinių smailių intensyvumas sumažėja nežymiai (57 pav., b). Tikėtina, kad tai lemia degimo metu prasidėjęs CaO dalelių sukepimas. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ir CaCO_3 degimo metu suskyla (neidentifikuoti jiems būdingi difrakciniai maksimumai (57 pav., b)).



a



b

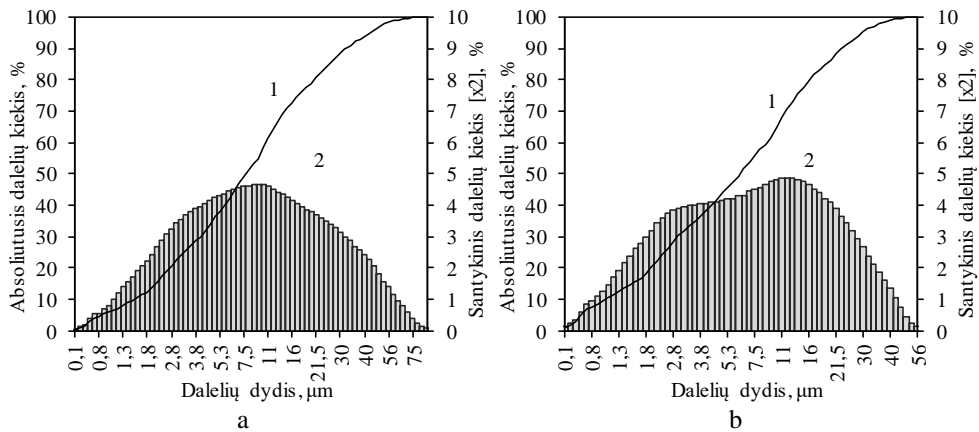
57 pav. Kalcitinių kalkių („Naujasis kalcitas“, Lietuva) (a) ir 1 val. 750 °C temperatūroje degtų kalcitinių kalkių (b) RSDA kreivės. Žymenys: O – kalcio oksidas, P – kalcio hidroksidas, K – kalcio karbonatas

Norint įvertinti malimo bei degimo įtaką buvo nustatytas neapdorotos ir apdorotos žaliavos išorinis paviršiaus plotas, kuris tiesiogiai priklauso nuo dalelių dydžio bei pasiskirstymo. Ištirta, kad kalcitines kalkes 1 min. sumalus 600 aps./min greičiu, jų išorinis paviršiaus plotas padidėja beveik 1,5 karto (17 lentelė). Maltas kalcitines kalkes išdegus (750 °C, 1 val.) stebimas išorinio paviršiaus ploto sumažėjimas apie 10 %.

17 lentelė. Kalcitinių kalkių charakteristikos

Medžiaga	Tankis, kg/m ³	S _{pav.} , m ² /kg
Kalcitinės kalkės	2824,6	469,8
Maltos kalcitinės kalkės (600 aps./min, 1 min.)	2761,7	683,7
Degtos maltos kalcitinės kalkės (750 °C, 1 val.)	3194,3	617,2

Nemaltose kalcitinėse kalkėse didžiausios dalelės yra ~90 μm, o maltas kalcitines kalkes išdegus, jų dalelės sumažėja iki 56 μm (58 pav.). Taip pat po malimo stebimas smulkiosios frakcijos (iki 2 μm) kiekio padidėjimas nuo ~14 iki ~32 %.



58 pav. Neapdorotų kalcitinių kalkių ir išdegtų (1 val., 750 °C) maltų (0,5 min., 600 aps./min) kalcitinių kalkių absoliutusias ir santykinis dalelių dydžio pasiskirstymas.
 Žymenys: 1 – absoliutusias dalelių kiekis, 2 – santykinis dalelių kiekis

Taigi, galima teigti, kad sintetinis majenito priedas dėl savo porėtumo, didelio savitojo paviršiaus ploto ir panašaus tankio (3095,5 kg/m³) turi tolygiai pasiskirstyti tarp adsorbento dalelių ir nebloginti jo adsorbcinės gebos.

Pažymėtina, kad literatūroje pateikiama įvairių gaminamų bei naudojamų adsorbentų, skirtų cikliškam CO₂ šalinimui, sudėčių, kuriuose kinta CaO adsorbento ir aliuminio turinčio priedo mišinio masės santykis (95:5, 90:10, 85:15, 70:30) [125–133], tačiau nėra vienareikšmės nuomonės dėl paties tinkamiausio masės santykio, kadangi skiriasi CaO žaliavos, jų prigimtis, juos stabilizuojančių priedų struktūra ir jų gamybos būdai.

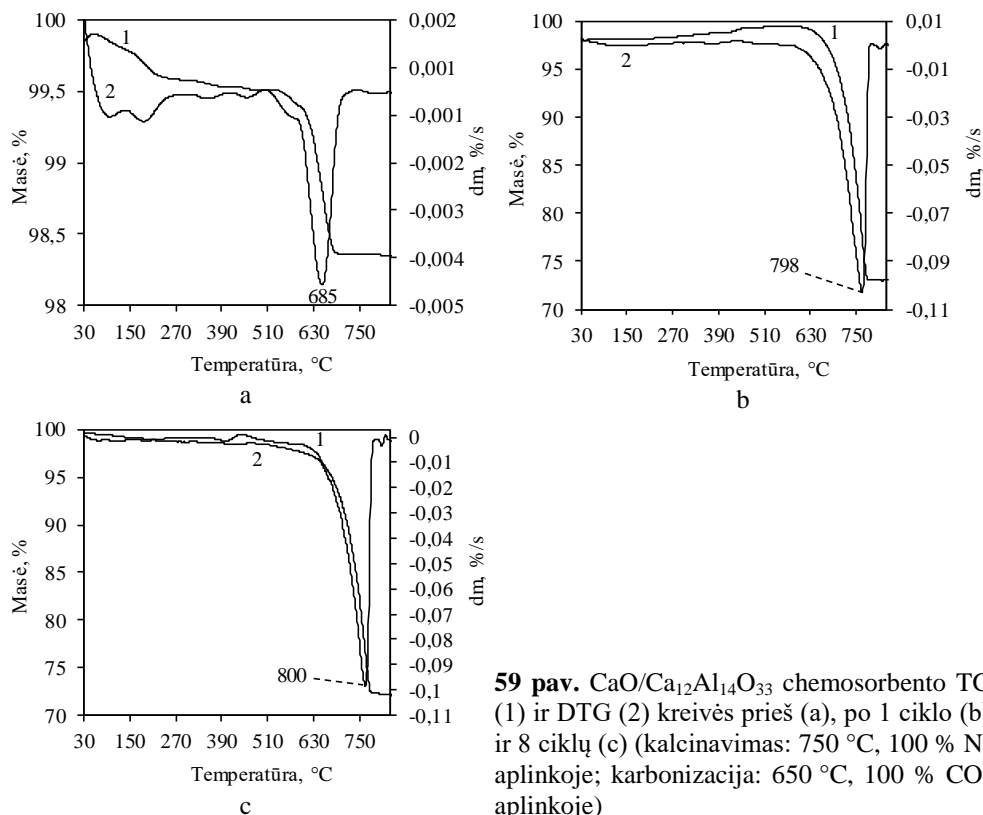
Šiame darbe buvo naudotas kalcitinių kalkių ir sintetinio majenito priedo mišinys, kuris atitiko 75:25 minėtų junginių masės santykį. Norint gautus duomenis palyginti su literatūroje pateikiamais duomenimis, buvo pasirinktas mažiausias ciklų skaičius, t. y. 8 ciklai, po kurio, anot autorių, CaO adsorbcinė geba nenaudojant papildomų priedų sumažėja beveik dvigubai (nuo 0,45 iki 0,24 gCO₂/g_{ads.}) [165].

Atlikus chemosorbentų VTA analizę nustatyta, kad 630–820 °C temperatūrų intervale, būdingame CaCO₃ skilimui, nustatyti nežymūs masės nuostolių skirtumai po 1 ir 8 ciklų. Ištirta, kad didėjant CO₂ adsorbcijos ciklų skaičiui (nuo 1 iki 8) masės nuostoliai nežymiai sumažėja nuo 26,36 % (59,91 % CaCO₃) iki 25,23 % (57,34 % CaCO₃ (18 lentelė).

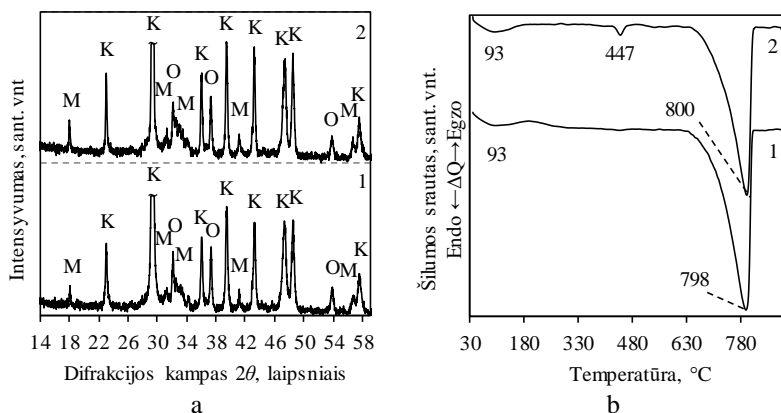
18 lentelė. Panaudotų chemosorbentų pagrindinės terminių virsmų charakteristikos, nustatytos VTA

Chemosorbentas	Ciklų skaičius	Terminių virsmų charakteristikos				M _n , %
		T _{pr.} , °C	T _{vid.} , °C	T _{pab.} , °C	Proceso šiluma, J/g	
CaO/Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃ (masės santykis 75:25)	0	35,8	37,4	150,1	62,71	0,08
		633	693,9	713	36,82	1,03
	1	37,7	92,9	182,8	38,97	0,67
		716,4	797,5	813,9	806,74	26,36
	8	35,0	93,2	169,1	48,05	0,18
		431,0	447,3	462,2	11,88	0,17
721,7		800,2	815,6	732,99	25,23	

Iš pateiktų DTG ir DSK kreivių matyti, kad didėjant adsorbcijos / desorbcijos ciklų skaičiui, CaCO₃ skilimui būdingo endoterminio efekto maksimumas pasislenka į aukštesnių temperatūrų pusę nuo 798 iki 800 °C (59 pav.).



RSDA duomenys patvirtina, kad po 8 adsorbcijos / desorbcijos ciklų majenitas išlieka stabilus ir bandiniuose vyrauja CaCO₃ (60 pav., a). Taip pat stebimos nedidelio intensyvumo nesureagavusiam CaO būdingos difrakcinės smailės.



60 pav. CaO/Ca₁₂Al₁₄O₃₃ chemosorbento RSDA (a) ir DSC (b) kreivės po: 1 – 1 ciklo, 2 – 8 ciklų (kalcinavimas: 750 °C, 100% N₂ aplinkoje; karbonizacija: 650 °C, 100% CO₂ aplinkoje). Žymenys: M – majenitas, O – CaO, K – kalcitas

Pažymėtina, kad gauto chemosorbento adsorbcinė geba po 8 ciklų sumažėja nežymiai – nuo ~0,358 iki ~0,337 g_{CO₂}/g_{ads.} (60 pav., b, 19 lentelė), t. y. fiksuojamas adsorbcinės gebos sumažėjimas tik 0,021 g_{CO₂}/g_{ads.}. Tuo tarpu naudojant CaO be priedo šis skirtumas siekia net 0,21 [165].

19 lentelė. CaO/Ca₁₂Al₁₄O₃₃ chemosorbento adsorbcinė geba

CaO : CAH	Ciklų skaičius	Adsorbcijos geba, g _{CO₂} /g _{ads.}
75 : 25	1	0,358
	8	0,337

Gauti rezultatai sutampa su M. Zhang ir kt. [132] gautais rezultatais. CaO-Al₂O₃ adsorbentai buvo gauti iš citrinų rūgštimi apdorotų aliuminio nitrato ir CaCO₃. Panašią tendenciją savo darbe aprašė J. Phromprasit ir kt. [109], kuriame ištyrė modifikuotų adsorbentų, gautų drėgnojo maišymo būdu (Mg–CaO–W, Sr–CaO–W ir Al–CaO–W), panaudojimą atliekant kelių ciklų CO₂ dujų adsorbcijos / desorbcijos procesą nejudančio sluoksnio reaktoriuje bei nustatė gautų jų sorbcinę gebą.

Apibendrinant gautus CO₂ adsorbcijos testo duomenis galima teigti, kad majenitas, susidarantis degant hidroterminės sintezės būdu (130 °C, 8 val.) gautą produktą, turi teigiamą įtaką CaO, kurio žaliava yra iškastinės kalcitinės kalkės, adsorbcinei gebai, todėl galėtų būti naudojamas CaO chemosorbentų, gaunamų iš įvairių žaliavų, stabilizavimui ir naudojimo trukmės pratęsimui. Siekiant ciklinę adsorbcijos / desorbcijos procesą pritaikyti pramonei, chemosorbentas turėtų būti granuliuojamas arba tabletuojamas. Todėl reikia atlikti detalesnius tyrimus ir nustatyti, kokią įtaką chemosorbcijai turės granuliuojimo / tabletavimo metu naudojami papildomi išdegantys priedai (pvz., rišikliai), granulių / tablečių dydis ir

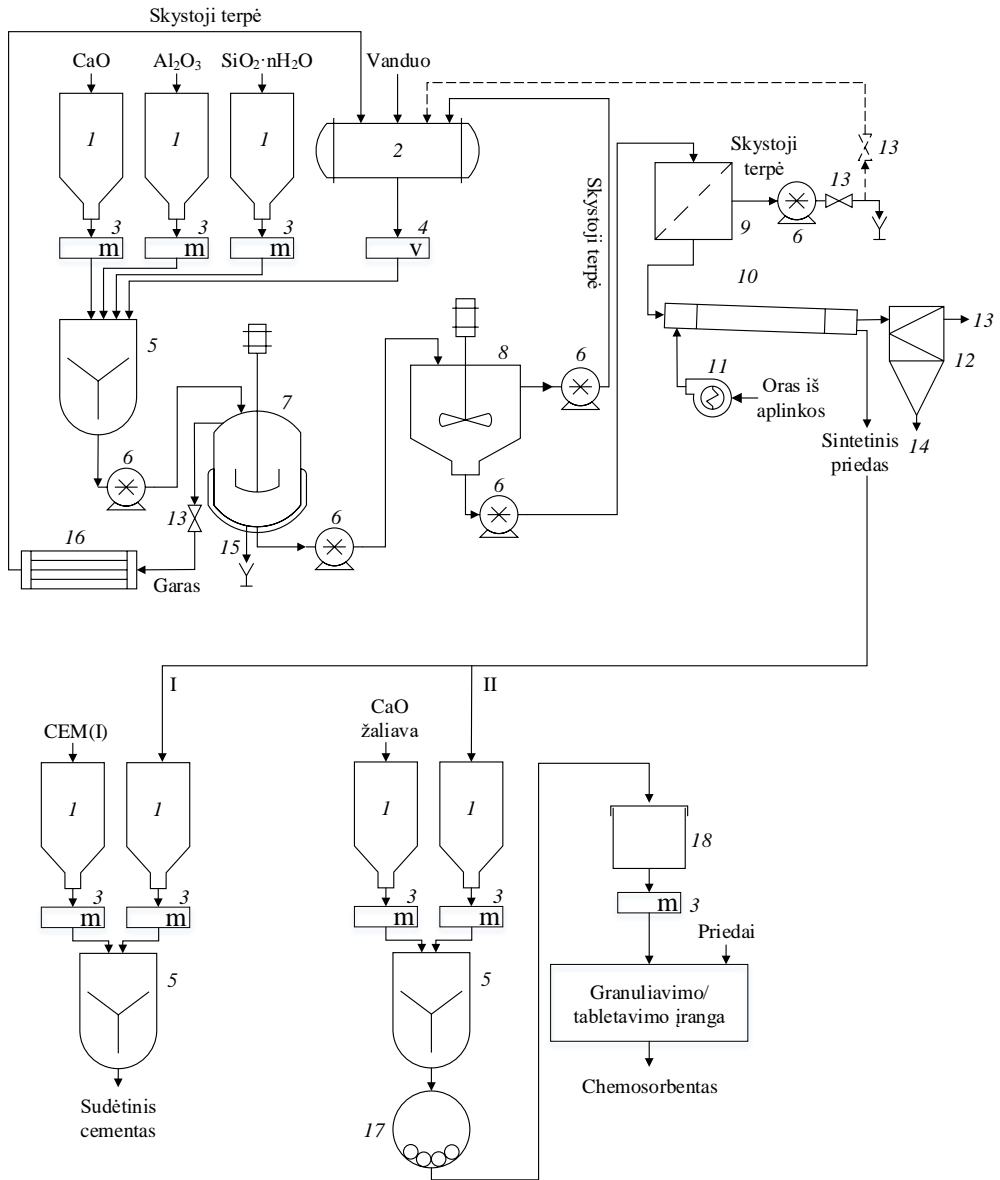
jų terminis stabilumas, savitasis paviršiaus plotas, granuliu / tablečių gniuždomasis stipris ir t. t.

3.5. Sintetinio kalcio hidroaliumosilikatinio priedo gamybos ir pritaikymo sudėtinio cemento bei CO₂ chemosorbento gamybai technologinės rekomendacijos

Sintetinio kalcio hidroaliumosilikatinio priedo gamybos parametrai pasirinkti pagal eksperimentų metu nustatytas sąlygas, kurioms esant gaunamas sintetinis kalcio hidroaliumosilikatinis priedas, turintis didžiausią C₃AH₆ kiekį: CaO, amorfinio SiO₂·nH₂O ir Al₂O₃ mišinys, kurio sudėtis atitinka molinius santykius CaO/(SiO₂+Al₂O₃) = 0,55, o Al₂O₃/(SiO₂+Al₂O₃) = 0,15. Izoterminis suspensijos, kurios vandens ir kietų medžiagų santykis yra lygus 10, nemaišant apdorojimas vykdomas 8 val., kai sočiųjų vandens garų temperatūra 130 °C.

Šio priedo gamybos procesas susideda iš šių etapų: autoklavo praplovimo, žaliavų suspensijos supylimo į autoklavą, pakrovimo angos uždarymo, temperatūros pakėlimo iki izoterminės, izoterminio apdorojimo, garo perleidimo ar išleidimo iki aplinkos slėgio, iškrovimo angos atidarymo, iškrovimo. Visos stadijos sudaro vieną darbo ciklą, kurio trukmė yra 12 val., o vienu autoklavu būtų atliekama vidutiniškai 250 ciklų per metus, esant 5 dienų darbo savaitei. Vienam ciklui pradinių kietųjų žaliavų reikės 200 kg (CaO = 61,3 kg, Al₂O₃ = 30,7 kg, SiO₂·nH₂O = 108 kg), o vandens – 2000 kg.

Rekomenduojama sintetinio kalcio hidroaliumosilikatinio priedo gamybos ir panaudojimo principinė technologinė schema pateikta 61 paveiksle. CaO, Al₂O₃ ir amorfinis SiO₂·nH₂O laikomi žaliavų silosuose 1. Iš šių silosų svoriniais dozatoriais 3 pasverti reikiami medžiagų kiekiai tiekiami į periodinio veikimo propelerinį maišytuvą 5 (tūris – 3,5 m³, maišymo dažnis 170 aps./min), į kurį iš rezervuaro 2 tūriniu dozatoriumi 4 tiekiamas reikiamas vandens kiekis. Sumaišyta pradinių medžiagų suspensija siurbliu 6 tiekiamą į autoklavą 7, kurio tūris – 4,0 m³, o darbinė temperatūra 130 ± 2 °C. Pasibaigus sintezės trukmei garas iš autoklavo perleidžiamas per kondensatorių 16 ir susikondensavęs garas paduodamas į vandens rezervuarą 2. Susintetinta medžiaga supilama į tarpinį rezervuarą 8, kuriame siurbliu 6 nudekantuojamas perteklinis vanduo. Iš tarpinio rezervuaro 8 suspensija siurbliu 6 tiekiamą į filtrą 9 perteklinio vandens, kuris siurbliu 6 grąžinamas atgal į gamybą arba išleidžiamas, pašalinimui. Iš filtro 9 drėgna medžiaga paduodama į būgninę džiovyklą 10, šildantysis agentas – aplinkos oras, kuris gaunamas kaloriferyje 11 (ventiliatoriumi tiekiamas aplinkos oras kaloriferyje yra pašildomas iki 90 ± 2 °C temperatūros). Atidirbęs oras išvalomas ciklone 12, kuriame atskiriama produkto smulkiausia frakcija 14 ir švaraus oro srautas 13. Gautas sausas produktas pneumotransportu tiekiamas į silosą saugojimui arba į produkcijos / pakavimo sandėlį. Pagamintas sintetinis kalcio hidroaliumosilikatinis priedas gali būti panaudotas sudėtinio cemento (I būdas) ir CO₂ dujų chemosorbento (II būdas) gamyboje.



61 pav. Sintetinio kalčio hidroalumosilikatinio priedo gamybos ir panaudojimo principinė technologinė schema: 1 – žaliavų silosai; 2 – vandens rezervuaras; 3 – svoriniai dozatoriai; 4 – tūrinis dozatorius; 5 – maišytuvai; 6 – siurbiai; 7 – autoklavas; 8 – suspensijos talpykla; 9 – filtras; 10 – būgninis džiovyklas; 11 – kaloriferis; 12 – ciklonas; 13 – išvalytas oras; 14 – smulkioji produkto frakcija; 15 – nuoplovas; 16 – kondensatorius; 17 – rutulinis malūnas; 18 – tarpinis bunkeris

Gaminant sudėtinį cementą (I) silosuose 1 laikomi CEM(I) ir sintetinis kalčio hidroalumosilikatinis priedas pasveriami svoriniais dozatoriais 3, kad jų masės santykis atitiktų atitinkamai 90 ir 10 %. Toliau komponentai tiekiami į

homogenizatorių 5, iš kurio gautas sudėtinis cementas pneumotransportu paduodamas į produkcijos / pakavimo sandėlį.

Naudojant sintetinį kalcio hidroaliumosilikatinį priedą CO₂ dujų chemosorbento gamybai (II): CaO žaliava ir sintetinis kalcio hidroaliumosilikatinis priedas sandėliuojami silosuose 1, iš kurių svoriniais dozatoriais 3 pasvertos žaliavos, kad jų masės santykis atitiktų 75 % CaO žaliavos ir 25 % sintetinio kalcio hidroaliumosilikatinio priedo, tiekiamos į maišytuvą 5. Homogenizuotas mišinys paduodamas į rutulinį malūną 17. Sumaltas mišinys saugomas tarpiniame bunkeryje 18, iš kurio svoriniu dozatoriumi 3 pasvertas reikiamas kiekis pneumotransportu tiekiamas į granuliavimo / tabletavimo įrangą. Gautos chemosorbento granulės / tabletės tiekiamos sandėliavimui ar į produkcijos / pakavimo sandėlį.

IŠVADOS

1. Nustatyta, kad hidrotermiškai 200 °C temperatūroje apdorojant pradinį mišinį, kuriame yra 2,7 % Al_2O_3 priedo, nepriklausomai nuo trukmės (4–72 val.) formuojasi kalcio hidrosilikatai su įsiterpusiais Al^{3+} jonais. Esant 5,3–15,4 % Al_2O_3 priedo kiekiui, kai izoterminio išlaikymo trukmė yra ne ilgesnė nei 24 val., sintezės produktus sudaro kalcio hidroaluminatai ir kalcio hidrosilikatai su įsiterpusiais Al^{3+} jonais. Tuo tarpu pailginus hidroterminio apdorojimo trukmę iki 72 val. susidaro didesnio kristališkumo kalcio hidrosilikatai su įsiterpusiais Al^{3+} jonais, o dalis susidariusių kalcio hidroaluminatų skyla susidarant bemitui.
2. Mažinant hidroterminio išlaikymo temperatūrą, didėja C_3AH_6 stabilumas, o palankiausia susidarymo 130 °C temperatūroje trukmė yra 8 valandos. Esant didesniai nei 2,7 % Al_2O_3 priedo kiekiui, sintezės produktuose šio junginio daugėja proporcingai priedo kiekiui. Vykstant C_3AH_6 skilimui nustatytas didžiausias absorbuotas šilumos kiekis visomis tirtomis sąlygomis.
3. Nustatyta, kad naudoti sintetiniai kalcio hidroalumosilikatiniai priedai, gauti po 8 val. hidroterminio apdorojimo 130 °C temperatūroje, kuriuose yra 5,3–15,4 % Al_2O_3 , didina bendrą išsiskyrusios šilumos kiekį. Įrodyta, kad cemento bandiniuose su 10 % sintetinių kalcio hidroalumosilikatinių priedų hidratacijos metu pasikeičia kiekybinė mineralinė cemento hidratų sudėtis: priedas skatina C-S-H(I) susidarymą, ankstyvąją (5,5–16,5 val.) C_3S hidrataciją, spartina gipso sureagavimą, o 3–9,5 val. hidratacijos laikotarpiu ir etringito susidarymą.
4. Ištirta, kad po 8 val. izoterminio išlaikymo 130 °C temperatūroje vyraujantis produktas yra C_3AH_6 , susintetintas iš mišinio, kuriame Al_2O_3 priedo kiekis yra lygus 15,4 %, aukštesnėje nei 250 °C temperatūroje skyla ir persikristalizuoja į kalcio aluminatą – majenitą, kuris išlieka stabilus iki 800 °C. Atlikus CO_2 adsorbcijos / desorbcijos testą nustatyta, kad degtas sintezės produktas yra tinkamas CaO komponentą turinčių chemosorbentų struktūros stabilizavimui, nes po 8 adsorbcijos / desorbcijos 650–750 °C temperatūroje ciklų chemosorbento adsorbcinė geba sumažėja labai nežymiai: nuo $\sim 0,358$ iki $\sim 0,337 \text{ g}_{\text{CO}_2} / \text{g}_{\text{ads}}$, o majenitas išlieka stabilus.
5. Pasiūlyta sintetinio kalcio hidroalumosilikatinio priedo gamybos ir sudėtinio cemento bei CO_2 dujų chemosorbento gamybos technologinė schema. Nustatyti palankiausi technologinio proceso parametrai ir parinkta tinkama įranga.

LITERATŪROS SĀRAŠAS

1. RICHARDSON, I.G., GIRÃO, A.V., TAYLOR, R. and JIA, S. Hydration of water- and alkali-activated white Portland cement pastes and blends with low-calcium pulverized fuel ash. *Cement and Concrete Research*. 2016, 83, 1–18.
2. LACIVITA, Valentina, MAHMOUD, Agnes, ERBA, Alessandro, D'ARCO, Philippe and MUSTAPHA, Sami. Hydrogrossular, $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_{3-x}(\text{H}_4\text{O}_4)_x$: An ab initio investigation of its structural and energetic properties. *American Mineralogist*. 2015, 100, 2637–2649.
3. PERTLIK, F. Bibliography of Hibschite, a Hydrogarnet of Grossular Type. *GeoLines*. 2003, 15, 113–119.
4. GREW, E. S., A. J. LOCOCK, S. J. MILLS, I. O. GALUSKINA, E., GALUSKIN, V. and HÅLENIUS, U. Nomenclature of the garnet supergroup. *American Mineralogist*. 2013, 98, 785–811.
5. *Katoite galery*. [žiūrēta: 2017-10-08]. Prieiga per internetu: <https://www.mindat.org/gm/2167>.
6. ANTAO, S. M. Crystal chemistry of birefringent hydrogrossular. *Physics and Chemistry of Minerals*. 2015, 42, 455–474. DOI: 10.1007/s00269-015-0736-y.
7. GEIGER, Charles A., DACHS, Edgar and BENISEK, Artur. Thermodynamic behavior and properties of katoite (hydrogrossular): A calorimetric study. *American Mineralogist*. 2012, 97, 1252–1255.
8. ARMBRUSTER, T., J. BIRRER, LIBOWITZKY, E. and BERAN, A. Crystal chemistry of Ti-bearing andradites. *European Journal of Mineralogy*. 1998, 10(5), 907–921. DOI: 10.1127/ejm/10/5/0907.
9. ANTAO, S. M. Three cubic phases intergrown in a birefringent andradite-grossular garnet and their implications. *Physics and Chemistry of Minerals*. 2013, 40(9), 705–716. DOI: DOI 10.1007/s00269-013-0606-4. ISSN: 0342-1791.
10. *The garnet Mineral Group*. [žiūrēta: 2017-10-03]. Prieiga per internetu: <http://www.minerals.net/mineral/garnet.aspx>.
11. *Classification of silicate minerals*. [žiūrēta: 2017-10-08]. Prieiga per internetu: <https://www.revolv.com/main/index.php?s=Classification%20of%20silicate%20minerals&uid=1575>.
12. *Nickel-Strunz Silicates Classification. 09.AD Nesosilicates without additional anions*. [žiūrēta 2017-10-030]. Prieiga per internetu: <http://webmineral.com/strunz/strunz.php?class=09&subclass=09.A&group=09.AD#.W euk7nZx2po>.
13. GEIGER, Charles A. A tale of two garnets: The role of solid solution in the development toward a modern mineralogy. *American Mineralogist*. 2016, 101, 1735–1749.
14. MAEDA, Hirota, KUROSAKI, Yuichi, NAKAMURA, Tomoaki, NAKAYAMA, Masanobu, H.ISHIDA, Emile and KASUGA, Toshihiro. Control of chemical composition of hydrogrossular prepared by hydrothermal reaction. *Materials Letters*. 2014, 131, 132–134.

15. PASSAGLIA, E. and RINALDI, R. Katoite, a new member of the $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3\text{-Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$ series and a new nomenclature for the hydrogrossular group of minerals. *Bulletin de Mineralogie*. 1984, 107, 605–618.
16. SIAUCIUNAS, R. and BALTUSNIKAS, A. Influence of SiO_2 modification on hydrogarnets formation during hydrothermal synthesis. *Cement and Concrete Research*. 2003, 33(11), 1789–1793. DOI: 10.1016/S0008-8846(03)00200-X.
17. DILNESA, Belay Zeleke, LOTHENBACH, Barbara, RENAUDINB, Guillaume, WICHSER, Adrian and KULIK, Dmitrii. Synthesis and characterization of hydrogarnet $\text{Ca}_3(\text{Al}_x\text{Fe}_{1-x})_2(\text{SiO}_4)_y(\text{OH})_{4(3-y)}$. *Cement and Concrete Research*. 2014, 59, 96–111.
18. KLIMESCH, D. S. and RAY, A. Effects of quartz particle size on hydrogarnet formation during autoclaving at 180°C in the $\text{cao-al}_2\text{o}_3\text{-sio}_2\text{-h}_2\text{o}$ system. *Cement and Concrete Research*. 1998, 28(9), 1309–1316.
19. MATSUI, K. and KIKUMA, J. 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.
20. ERBA, Alessandro, NAVARRETE-LOPEZ, Alejandra M., LACIVITA, Valentina, D'ARCODE, Philippe and ZICOVICH-WILSON, Claudio M. Katoite under pressure: an ab initio investigation of its structural, elastic and vibrational properties sheds light on the phase transition. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2015, 17, 2660–2669.
21. JUPE, A. C., WILKINSON, A. P., LUKE, K. and FUNKHOUSER, G. P. Class H cement hydration at 180 degrees C and high pressure in the presence of added silica. *Cement and Concrete Research*. 2008, 38(5), 660–666. DOI: 10.1016/j.cemconres.2007.12.004. ISSN: 0008-8846.
22. KYRITSIS, K., MELLER, N. and HALL, C. Chemistry and Morphology of Hydrogarnets Formed in Cement-Based CASH Hydroceramics Cured at 200° to 350°C . *Journal of the American Ceramic Society*. 2009, 92(5), 1105–1111. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2009.02958.x.
23. RENAUDIN, Guillaume, RUSSIAS, Julie, LEROUX, Fabrice, FRIZON, Fabien and CAU-DIT-COUMES, Celine. Structural characterization of C–S–H and C–A–S–H samples — Part I: Long-range order investigated by Rietveld analyses. *Journal of Solid State Chemistry*. 2009, 182(12), 3312–3319. DOI: 10.1016/j.jssc.2009.09.026.
24. CHEN, Mingxu, LU, Lingchao, WANG, Shoude, ZHAO, Piji, ZHANG, Wenlong and ZHANG, Shuxin. 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.
25. KYRITSIS K., MELLER, N., HALL, Ch. Chemistry and Morphology of Hydrogarnets Formed in Cement–Based CASH Hydroceramics Cured at 200 to 350°C . *The American Ceramic Society*. 2009, 92, 1105–1111.
26. RICHARDSON, I. G. The calcium silicate hydrates. *Cement and Concrete Research*. 2008, 38(2), 137–158. DOI: 10.1016/j.cemconres.2007.11.005.
27. TAYLOR, Harry F. W. Proposed structure for calcium silicate hydrate gel. *Journal of the American Ceramics Society*. 1986, 69(6), 464–467. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1986.tb07446.x.

28. RICHARDSON, I. G. and GROVES, G. W. Models for the composition and structure of calcium silicate hydrate (C-S-H) gel in hardened tricalcium silicate pastes. *Cement and Concrete Research*. 1992, 22(6), 1001–1010.
29. CONG, X. and KIRKPATRICK, R. J. ²⁹Si MAS NMR study of the structure of calcium silicate hydrate. *Advanced Cement Based Materials*. 1996, 3(3–4), 144–156. DOI: 10.1016/S1065-7355(96)90046-2.
30. HUNNICUTT, William Albert. *Characterization of calcium-silicate-hydrate and calciumalumino-silicate-hydrate*. Leslie Struble, Advisor. Master of Science in Civil Engineerings. Graduate College. University of Illinois at Urbana-Champaign. Urbana, Illinois. 2013.
31. GUO, Xiaolu, MENG, Fanjie and SHI, Huisheng. Microstructure and characterization of hydrothermal synthesis of Al-substituted tobermorite. *Construction and Building Materials*. 2017, 133, 253–260.
32. KALOUSEK, George L. Crystal chemistry of hydrous calcium silicates: I. Substitution of aluminum in lattice of tobermorite. *Journal of the American Ceramics Society*. 1957, 40(3), 74–80. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1957.tb12579.x.
33. KOMARNENI, Sridhar, et al. ²⁷Al and ²⁹Si magic angle spinning nuclear magnetic resonance spectroscopy of Al-substituted Tobermorites. *Journal of Materials Science*. 1985, 20(11), 4209–4214.
34. RICHARDSON, I. G., BROUGH, A. R., BRYDSON, R., GROVES, G. W. and DOBSON, C. M. Location of aluminum in substituted calcium silicate hydrate (C-S-H) gels as determined by ²⁹Si and ²⁷Al NMR and EELS. *Journal of the American Ceramic Society*. 1993, 76(9), 2285–2288. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1993.tb07765.x.
35. SUN, G. K., YOUNG, J. F. and KIRKPATRICK, R. J. The role of Al in C-S-H: NMR, XRD, and compositional results for precipitated samples. *Cement and Concrete Research*. 2006, 36, 18–29.
36. PARDAL, X., F. BRUNET, T. CHARPENTIER, I. POCHARD and A. NONAT. ²⁷Al and ²⁹Si solid-state NMR characterization of calcium-cluminosilicate-hydrate. *Inorganic Chemistry*. 2012, 51(3), 1827–1836.
37. L'HÔPITAL, E., LOTHENBACH, B., SAOUT, G. Le, KULIK, D. and SCRIVENER, K. Incorporation of aluminium in calcium-silicate-hydrates. *Cement and Concrete Research*. 2015, 75, 91-103.
38. ANDERSEN, M.D., H.J. JAKOBSEN and J. SKIBSTED. A new aluminium-hydrate species in hydrated Portland cements characterized by ²⁷Al and ²⁹Si MAS NMR spectroscopy. *Cement and Concrete Research*. 2006, 36(1), 3–17.
39. JEONG, Y. J., BALAMURUGAN, C. and LEE, D. W. Enhanced CO₂ gas-sensing performance of ZnO nanopowder by La loaded during simple hydrothermal method. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2016, 229, 288–296.
40. HO, C. C., WEI, C. K., LIN, S. Y. and DING, S. J. Calcium silicate cements prepared by hydrothermal synthesis for bone repair. *Ceramics International*. 2016, 42, 9183–9189.
41. RICHARDSON, I. G. The nature of C-S-H in hardened cements. *Cement and Concrete Research*. 1999, 29(8), 1131–1147.

42. MELLER, N., HALL, C. and PHIPPS, J. S. A new phase diagram for the CaO–Al₂O₃–SiO₂–H₂O hydroceramic system at 200 °C. *Materials Research Bulletin*. 2005, 40(5), 715–723.
43. MELLER, N., HALL, C. and KYRITSIS, K. Synthesis of cement based CaO–Al₂O₃–SiO₂–H₂O (CASH) hydroceramics at 200 and 250 °C: Ex – situ and in – situ diffraction. *Cement and Concrete Research*. 2007, 37(6), 823–833.
44. MELLER, N., KYRITSIS, K. and HALL, C. The mineralogy of the CaOAl₂O₃–SiO₂–H₂O (CASH) hydroceramic system from 200 to 350 °C,. *Cement and Concrete Research*. 2009, 39(1), 45–53.
45. MELLER, N., KYRITSIS, K. and HALL, C. The hydrothermal decomposition of calcium monosulfoaluminate 14-hydrate to katoite hydrogarnet and beta-anhydrite: an in-situ synchrotron X-ray diffraction study. *Journal of Solid State Chemistry*. 2009, 182(10), 2743–2747.
46. RIOS, C. A. and WILLIAMS, C. D. Hydrothermal synthesis of hydrogarnet and tobermorite at 175°C from kaolinite and metakaolinite in the CaO–Al₂O₃–SiO₂–H₂O system: a comparative study. *Applied clay science*. 2009, 43(2), 228–237.
47. KARIMI, M. A. and RANJBAR, M. Hydrothermal synthesis and characterization of CaCO₃ nanostructure. *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*. 2016, 46, 635–637. DOI: doi:10.1080/15533174.2014.988817. ISSN: 1553-3174.
48. LI, C., HIRABAYASHI, D. and SUZUKI, K. Synthesis of higher surface area mayenite by hydrothermal method. *Materials Research Bulletin*. 2011, 46(8), 1307–1310.
49. CHANG, P. H., CHANG, Y. P., CHEN, S. Y., YU, C. T. and CHYOU, Y. P. Ca-rich Ca–Al-oxide, high-temperature-stable sorbents prepared from hydrotalcite precursors: synthesis, characterization, and CO₂ capture capacity. *Chem Sus Chem*. 2011, 4(12), 1844-1851. DOI: doi:10.1002/cssc.201100357.
50. RUNGCHET, A., CHINDAPRASIRT, P., WANSOM, S. and PIMRAKSA, K. Hydrothermal synthesis of calcium sulfoaluminate-belite cement from industrial waste materials. *Journal of Cleaner Production*. 2016, 115, 273–283.
51. KLIMESCH, Danielle S. and RAY, Abhi. Use of the second-derivative differential thermal curve in the evaluation of cement-quartz pastes with metakaolin addition autoclaved at 180°C. *Thermochimica Acta*. 1997, 307, 167–176.
52. KLIMESCH, Danielle S. and RAY, Abhi. DTA-TGA of unstirred autoclaved metakaolin-lime-quartz slurries. The formation of hydrogarnet. *Thermochimica Acta*. 1998, 316, 149±154.
53. KLIMESCH, D. S. and RAY, A. Hydrogarnet formation during autoclaving at 180°C in unstirred metakaolin-lime-quartz slurries. *Cement and Concrete Research*. 1998, 28(8), 1109–1117.
54. KLIMESCH, Danielle S. and RAY, Abhi. Autoclaved Cement-Quartz Pastes with Metakaolin Additions. *Advanced Cement Based Materials*. 1998, 7, 109–118. ISSN: 1065-7355/98/\$19.00.
55. KLIMESCH, Danielle S., RAY, Abhi and GUERBOIS, Jean-Pierre. Differential scanning calorimetry evaluation of autoclaved cement based building materials made

- with construction and demolition waste. *Thermochimica Acta*. 2002, 389(1–2), 195–198.
56. KLIMESCH, D. S., GUTOVIC, M. and RAY, A. USE OF DTA-TG IN THE EVALUATION OF AUTOCLAVED CEMENT-BASED SYSTEMS Part I. Cement-brick waste blends. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2004, 75, 197–204.
 57. CONNAN, H., KLIMESCH, D., RAY, A. and THOMAS, P. THERMAL CHARACTERISATION OF AUTOCLAVED CEMENT MADE WITH ALUMINA-SILICA RICH INDUSTRIALWASTE. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2006, 84, 521–525. ISSN: 1388–6150/\$20.00.
 58. BALTAKYS, K. and SIAUCIUNAS, R. The influence of γ -Al₂O₃ and Na₂O on the formation of gyrolite in the stirring suspension. *Journal of Materials Science*. 2006, 41(15), 4799–4805.
 59. BALTAKYS, K. and SIAUCIUNAS, R. The influence of γ -Al₂O₃ and Na₂O on the formation of calcium silicate hydrates in the CaO–quartz–H₂O system. *Materials Science-Poland*. 2007, 25(1), 185–198.
 60. KLIMESCH, D. S. and RAY, A. DTA – TGA evaluations of the CaO–Al₂O₃–SiO₂–H₂O system treated hydrothermally. *Thermochimica Acta*. 1999, 334(1-2), 115–122.
 61. SUMMERBELL, Daniel L., BARLOW, Claire Y. and CULLEN, Jonathan M. Potential reduction of carbon emissions by performance improvement: A cement industry case study. *Journal of Cleaner Production*. 2016, 135, 1327–1339.
 62. EBNESAJJAD, Sina. *Global Warming, Carbon Dioxide, Buildings and CLT!* [žiūrėta 2017-10-08] Prieiga per internetą: <https://chemical-materials.elsevier.com/new-materials-applications/global-warming-carbon-dioxide-buildings-and-clt/> June 15th, 2016.
 63. BULLARD, Jeffrey W., et al. Mechanisms of cement hydration. *Cement and Concrete Research*. 2011, 41(12), 1208–1223. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.09.011>. ISSN: 0008-8846.
 64. THOMAS, Jeffrey J., JENNINGS, Hamlin M. and CHEN, Jeffrey J. Influence of Nucleation Seeding on the Hydration Mechanisms of Tricalcium Silicate and Cement. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2009, 113(11), 4327–4334. DOI: 10.1021/jp809811w. ISSN: 1932-7447.
 65. STEIN, H. N. and STEVELS, J. M. Influence of silica on the hydration of 3 CaO,SiO₂. *Journal of Applied Chemistry*. 1964, 14(8), 338–346. DOI: 10.1002/jctb.5010140805. ISSN: 1934-998X.
 66. RAHHAL, V. and TALERO, R. Early hydration of portland cement with crystalline mineral additions. *Cement and Concrete Research*. 2005, 35(7), 1285–1291. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.12.001>. ISSN: 0008-8846.
 67. SCHÖLER, Axel, LOTHENBACH, Barbara, WINNEFELD, Frank, HAHA, Mohsen Ben, ZAJAC, Maciej and LUDWIG, Horst-Michael. Early hydration of SCM-blended Portland cements: A pore solution and isothermal calorimetry study. *Cement and Concrete Research*. 2017, 93, 71–82. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2016.11.013>. ISSN: 0008-8846.
 68. VANCE, Kirk, AGUAYO, Matthew, OEY, Tandre, SANT, Gaurav and NEITHALATH, Narayanan. Hydration and strength development in ternary portland cement blends containing limestone and fly ash or metakaolin. *Cement and Concrete*

- Composites*. 2013, 39(Supplement C), 93–103. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2013.03.028>. ISSN: 0958-9465.
69. BOHÁČ, Martin, PALOU, Martin, NOVOTNY, Radoslav, MÁŠILKO, Jirí, VŠIANSKY, Dalibor and STANEK, Theodor. Investigation on early hydration of ternary Portland cement-blast-furnace slag–metakaolin blends. *Construction and Building Materials*. 2014, 64, 333–341.
 70. DITTRICH, S., NEUBAUER, J. and GOETZ-NEUNHOEFFER, F. The influence of fly ash on the hydration of OPC within the first 44 h—A quantitative in situ XRD and heat flow calorimetry study. *Cement and Concrete Research*. 2014, 56, 129–138.
 71. BOHÁČ, Martin, NOVOTNÝ, Radoslav, TKACZ, Jakub, HAJDÚCHOVÁ, Miroslava, PALOU, Martin and STANEK, Theodor. The Role of Temperature on Hydration of Binary System of Metakaolin/Portland Cement. *Materials Science Forum*. 2016, 851, 51–56. ISSN: 1662-9752.
 72. MARTUSEVIČIUS, M., KAMINSKAS, R. and MITUZAS, J., *Rišamųjų medžiagų cheminė technologija: vadovėlis*. 2002. Kaunas: Technologija. 115, 180.
 73. TAYLOR, Harry F. W., *Cement Chemistry*. 2nd ed. Vol. 20. 1997, London: Published by Thomas Telford Publishing.
 74. JANSEN, D., NEUBAUER, J., GOETZ-NEUNHOEFFER, F., HAERZSCHEL, R. and HERGETH, W. D. Change in reaction kinetics of a Portland cement caused by a superplasticizer - Calculation of heat flow curves from XRD data. *Cement and Concrete Research*. 2012, 42(2), 327–332. ISSN: 0008-88461978.
 75. DESCHNER, F., et al. Hydration of Portland cement with high replacement by siliceous fly ash. *Cement and Concrete Research*. 2012, 42(10), 1389–1400. ISSN: 0008-88461978.
 76. JANSEN, D., GOETZ-NEUNHOEFFER, F., LOTHENBACH, B. and NEUBAUER, J. The early hydration of Ordinary Portland Cement (OPC): An approach comparing measured heat flow with calculated heat flow from QXRD. *Cement and Concrete Research*. 2012, 42(1), 134–138. ISSN: 0008-88461978.
 77. KOSMATKA, S. H. and WILSON M. L. *ENGINEERING BULLETIN 001. Design and Control of Concrete Mixtures. The guide to applications, methods, and materials*. 15th ed. [Žiūrėta 2017-10-08] Prieiga per internetą: http://www2.cement.org/pdf_files/eb001.15.pdf. 2011: Portland Cement Association. 59.
 78. SCRIVENER, Karen L., JUILLAND, Patrick and MONTEIRO, Paulo J. M. Advances in understanding hydration of Portland cement. *Cement and Concrete Research*. 2015, 78, 38–56. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.05.025>. ISSN: 0008-8846.
 79. OUYANG, X., KOLEVA, D. A., YE, G. and BREUGEL, K. Insights into the mechanisms of nucleation and growth of C–S–H on fillers. *Materials and Structures*. 2017, 50, 213.
 80. ØSTNOR, T. “Alternative pozzolans” as supplementary cementitious materials in concrete. 2007; 1–25]. [Žiūrėta 2017-10-08]. Prieiga per internetą: https://www.sintef.no/globalassets/sintef-byggforsk/coin/sintef-reports/sbf-bk-a07032_alternative-pozzolans_-as-supplementary-cementitious-materials-in-concrete.pdf.

81. AMIN, M. S., ABO-EL-ENEIN, S. A., RAHMAN, A. A. and ALFALOUS, K. A. Artificial pozzolanic cement pastes containing burnt clay with and without silica fume: physicochemical, microstructural and thermal characteristics. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2012, 107(3), 1105–1115.
82. BAKHAREV, T. Resistance of geopolymer materials to acid attack. *Cement and Concrete Research*. 2005, 35(4), 658–670. DOI: 10.1016/j.cemconres.2004.06.005.
83. BAKHAREV, T. Geopolymeric materials prepared using Class F fly ash and elevated temperature curing. *Cement and Concrete Research*. 2005, 35(6), 1224–1232. DOI: 10.1016/j.cemconres.2004.06.031.
84. BABAEI, M., CASTEL, A. and AKBARNEZHAD, A. Active steel corrosion in blended slag and fly ash geopolymer concrete. in *34th Cement and Concrete Science Conference*. University of Sheffield University of Sheffield, Sheffield, UK. University of Sheffield University of Sheffield, Sheffield, UK, 2014, 55–58.
85. VILLA, C., PECINA, E. T., TORRES, R. and GOMEZ, L. Geopolymer synthesis using alkaline activation of natural zeolite. *Construction and Building Materials*. 2010, 24(11), 2084–2090.
86. RAFEET, A., VINAI, R., SHA, W. and SOUTSOS, M. Alkali activated fuel ash and slag mixes: optimization study from mortars to concrete building blocks. in *34th Cement and Concrete Science Conference*. University of Sheffield, United Kingdom. University of Sheffield, United Kingdom, 2014, 349–354.
87. NATALI, M. E., MANZI, S., CHIAVARI, C. and BIGNOZZI, M. C. Steel reinforced geopolymer mortar: corrosion behaviour in chloride-rich environment. in *34th Cement and Concrete Science Conference*. University of Sheffield University of Sheffield, Sheffield, UK. University of Sheffield University of Sheffield, Sheffield, UK, 2014, 41–44.
88. KRISHNAN, L., KARTHIKEYAN, S., NATHIYA, S. and SUGANYA, K. Geopolymer concrete an eco-friendly construction material. *International Journal of Research in Engineering and Technology*. 2014, 3, 164–167.
89. UTTON, C. A., HAYES, M., HILL, J., MILESTONE, N. B. and SHARP, J. H. Effect of temperatures up to 90 °C on the early hydration of Portland-Blastfurnace slag cements. *Journal of the American Ceramic Society*. 2008, 91(3), 948–954. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2007.02124.x.
90. LOTHENBACH, B., SCRIVENER, K. and HOOTON, R. D. Supplementary cementitious materials. *Cement and Concrete Research*. 2011, 41(12), 1244–1256.
91. HAMIDI, M., L. KACIMI, M. CYR and P. CLASTRES. Evaluation and improvement of pozzolanic activity of andesite for its use in ecoefficient cement. *Construction and Building Materials*. 2013, 47, 1268–1277.
92. KHALIL, N. M., HASSAN, E. M., SHAKDOFA, M. M. E. and FARAHAT, M. Beneficiation of the huge waste quantities of barley and rice husks as well as coal fly ashes as additives for Portland cement. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2014, 20(5), 2998–3008.
93. KORPA, A., KOWALD, T. and TRETTIN, R. Hydration behaviour, structure and morphology of hydration phases in advanced cement-based systems containing micro and nanoscale pozzolanic additives. *Cement and Concrete Research*. 2008, 38(7), 955–962.

94. MEHTA, P. K. and MONTEIRO, P. J. M. *Concrete: Microstructure, Properties, and Materials*, ed. 3rd. 2005: The McGraw-Hill Companies.
95. HAN, Jianguo, WANG, Kejin, SHI, Jiyao and WANG, Yue. Influence of sodium aluminate on cement hydration and concrete properties. *Construction and Building Materials*. 2014, 64, 342–349.
96. SAOÛT, Gwenn Le, LOTHENBACH, Barbara, HORI, Akihiro, HIGUCHI, Takayuki and WINNEFELD, Frank. Hydration of Portland cement with additions of calcium sulfoaluminates. *Cement and Concrete Research*. 2013, 43(Supplement C), 81–94. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2012.10.011>. ISSN: 0008-8846.
97. SKRIPKIŪNAS, G., SASNAUSKAS, V., DAUKŠYS, M. and PALUBINSKAITE, D. Peculiarities of hydration of cement paste with addition of hydrosodalite *Materials Science-Poland*. 2007, 25(3), 627–635.
98. OKORONKWO, Monday Uchenna and GLASSER, Fredrik Paul. Compatibility of hydrogarnet, $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_x(\text{OH})_{4(3-x)}$, with sulfate and carbonate-bearing cement phases: 5–85 °C. *Cement and Concrete Research*. 2016, 83, 89–96.
99. *Klimato kaita – kas tai? Pažintinis leidinys jaunimui*. [žiūrėta: 2017-10-08]. Prieiga per internetą: https://ec.europa.eu/clima/sites/campaign/pdf/climate_change_youth_lt.pdf.
100. ROUCHON, L., FAVERGEON, L. and PIJOLAT, M. Analysis of the kinetic slowing down during carbonation of CaO by CO₂. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2013, 113(3), 1145–1155. ISSN: 1388-6150.
101. *Decoupling of global emissions and economic growth confirmed*. [žiūrėta: 2017-10-08]. International Energy Agency (IEA). 16 March 2016 Paris. Prieiga per internetą: <https://www.iea.org/newsroomandevents/pressreleases/2016/march/decoupling-of-global-emissions-and-economic-growth-confirmed.html>.
102. *Faktų apie Europos Sąjungą suvestinės*. [žiūrėta: 2017-10-08]. Prieiga per internetą: http://www.europarl.europa.eu/atyourservice/lt/displayFtu.html?ftuId=FTU_5.4.2.html.
103. LI, L., ZHAO, N., WEI, W. and SUN, Y. A review of research progress on CO₂ capture, storage, and utilization in Chinese academy of sciences. *Fuel*. 2013, 108, 112–130.
104. AYDIN, G., KARAKURT, I. and AYDINER, K. Evaluation of geologic storage options of CO₂: applicability, cost, storage capacity and safety. *Energy Policy*. 2010, 38(9), 5072–5080.
105. SANCHEZ-JIMENEZ, P. E., PEREZ-MAQUEDA, L. A. and VALVERDE, J. M. Nanosilica supported CaO: a regenerable and mechanically hard CO₂ sorbent at Ca-looping conditions. *Applied Energy*. 2014, 118, 92–99.
106. ZHAO, H. Y., CAO, Y., LINEBERRY, Q. and PAN, W. P. Evaluation of CO₂ adsorption capacity of solid sorbents. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2011, 106(1), 199–205. DOI: 10.1007/s10973-011-1481-1.
107. BAZAIKIN, Y. V., MALKOVICH, E. G., DEREVSCHIKOV, V. S., LYSIKOV, A. I. and OKUNEV, A. G. Evolution of sorptive and textural properties of CaO-based sorbents during repetitive sorption/regeneration cycles. *Chemical Engineering Science*. 2016, 152, 709–716.
108. MANOVIC, V. and ANTHONY, E. J. CaO-based pellets supported by calcium aluminate cements for high-temperature CO₂ capture. *Environmental Science & Technology*. 2009, 43(18), 7117–7122. DOI: 10.1021/es901258w.

109. PHROMPRASITA, Janewit, POWELL, Jonathan and ASSABUMRUNGRAT, Suttichai. Metals (Mg, Sr and Al) modified CaO based sorbent for CO₂ sorption/desorption stability in fixed bed reactor for high temperature application. *Chemical Engineering Journal*. 2016, 284, 1213-1223.
110. LI, Y., LIU, H., SUN, R., WU, S. and LU, C. Thermal analysis of cyclic carbonation behavior of CaO derived from carbide slag at high temperature. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2012, 110(2), 685–694. ISSN: 1388-6150.
111. LI, Y., et al. Cyclic calcination/carbonation looping of dolomite modified with acetic acid for CO₂ captures. *Fuel Processing Technology*. 2008, 89(12), 1461–1469.
112. ITSKOS, G., et al. A comparative characterization study of Ca-looping natural sorbents. *Applied Energy*. 2016, 108, 373–382.
113. LI, Y., SU, M., XIE, X., WU, S. and LIU, C. CO₂ capture performance of synthetic sorbent prepared from carbide slag and aluminum nitrate hydrate by combustion synthesis. *Applied Energy*. 2015, 145, 60–68.
114. LIU, W., LOW, N. W. L., FENG, B., WANG, G. and COSTA, J. C. Diniz Da. Calcium precursors for the production of CaO sorbents for multicycle CO₂ capture. *Environmental Science & Technology*. 2010, 44(2), 841–847. DOI: 10.1021/es902426n.
115. ROUCHON L., FAVERGEON, L., PIJOLAT, M. . Analysis of the kinetic slowing down during carbonation of CaO by CO₂. *J Therm Anal Calorim*. 2013, 113, 1145–1155.
116. LIU, W., DENNIS, J. S., SULTAN, D. S., REDFERN, S. A. T. and SCOTT, S. A. An investigation of the kinetics of CO₂ uptake by a synthetic calcium based sorbent. *Chemical Engineering Science*. 2012, 69(1), 644–658.
117. IVES, M., MUNDY, R. C., FENNELL, P. S., DAVIDSON, J. F., DENNIS, J. S. and HAYHURST, A. N. Comparison of different natural sorbents for removing CO₂ from combustion gases, as studied in a bench-scale fluidized bed. *Energy & Fuels*. 2008, 22(6), 3852–3857. DOI: 10.1021/ef800417v.
118. LU, H., KHAN, A., PRATSINIS, S. E. and SMIRNIOTIS, P. G. Flame-made durable doped-CaO nanosorbents for CO₂ capture. *Energy & Fuels*. 2009, 23, 1093–1100.
119. PING, Haoliang and WU, Sufang. CO₂ Sorption Durability of Zr-Modified Nano-CaO Sorbents with Cage-like Hollow Sphere Structure. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2016, 4(4), 2047–2055. DOI: 10.1021/acssuschemeng.5b01397.
120. YU, C. T. and CHEN, W. C. Preparation, characterization of Ca/Al carbonate pellets with TiO₂ binder and CO₂ sorption at elevated-temperature conditions. *Powder Technology*. 2013, 239, 492–498.
121. ZHANG, X., LI, Z., PENG, Y., SU, W., SUN, X. and LI, J. Investigation on a novel CaO-Y₂O₃ sorbent for efficient CO₂ mitigation. *Chemical Engineering Journal*. 2014, 243, 297–304.
122. LUO, C., ZHENG, Y., DING, N. and ZHENG, C. Enhanced cyclic stability of CO₂ adsorption capacity of CaO-based sorbents using La₂O₃ or Ca₁₂Al₁₄O₃₃ as additives. *Korean Journal of Chemical Engineering*. 2011, 28, 1042–1046.
123. PARK, J. and YI, K. B. Effects of preparation method on cyclic stability and CO₂ absorption capacity of synthetic CaO-MgO absorbent for sorption-enhanced hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2012, 37, 95–102.

124. LI, Z., CAI, N. and HUANG, Y. Effect of preparation temperature on cyclic CO₂ capture and multiple carbonation—calcination cycles for a new Ca-based CO₂ sorbent. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2006, 45, 1911–1917.
125. FLORIN, N. H., BLAMEY, J. and FENNELL, P. S. Synthetic CaO-based sorbent for CO₂ capture from large-point sources. *Energy & Fuels*. 2010, 24(8), 4598–4604.
126. KOIRALA, R., REDDY, G. K. and SMIRNIOTIS, P. G. Single nozzle flame-made highly durable metal doped Ca-based sorbents for CO₂ capture at high temperature. *Energy & Fuels*. 2012, 26(5), 3103–3109.
127. ANGELI, S. D., MARTAVALTZI C. S. and LEMONIDOU, A. A. Development of a novel-synthesized Ca-based CO₂ sorbent for multicycle operation: parametric study of sorption. *Fuel*. 2014, 127, 62–69.
128. RADFARNIA, H. R. and SAYARI, A. A highly efficient CaO-based CO₂ sorbent prepared by a citrate-assisted sol–gel technique. *Chemical Engineering Journal*. 2015, 262, 913–920.
129. ZHOU, Z., QI, Y., XIE, M., CHENG, Z. and YUAN, W. Synthesis of CaO-based sorbents through incorporation of alumina/aluminate and their CO₂ capture performance. *Chemical Engineering Science*. 2012, 74, 172–180.
130. CHANG, P. H., LEE, T. J., CHANG, Y. P. and CHEN, S. Y. CO₂ sorbents with scaffold-like Ca–Al layered double hydroxides as precursors for CO₂ capture at high temperatures. *ChemSusChem*. 2013, 6(6), 1076–1083. DOI: 10.1002/cssc.201200910.
131. KIERZKOWSKA, A. M., POULIKAKOS, L. V., BRODA, M. and MULLER, C. R. Synthesis of calcium-based, Al₂O₃-stabilized sorbents for CO₂ capture using a coprecipitation technique. *Int J Greenh Gas Control*. 2013, 15, 48–54.
132. ZHANG, M., PENG, Y. SUN, Y., LI, P. and YU, J. Preparation of CaO–Al₂O₃ sorbent and CO₂ capture performance at high temperature. *Fuel*. 2013, 111, 636–642.
133. LI, Y., SHI, L., LIU, C., HE, Z. and WU, S. Studies on CO₂ uptake by CaO/Ca₃Al₂O₆ sorbent in calcium looping cycles. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2015, 120, 1519–1528.
134. LI, Z., CAI, N., HUANG, Y. and HAN, H. Synthesis, Experimental Studies, and Analysis of a New Calcium-Based Carbon Dioxide Absorbent. *Energy & Fuels*. 2005, 19(4), 1447–1452. DOI: 10.1021/ef0496799.
135. SHARYGIN, V. V. Mayenite-supergruop minerals from burned dump of the Chelyabinsk Coal Basin. *Russian Geology and Geophysics*. 2015, 56, 1603–1621.
136. MATOVIC, B., et al. Synthesis and densification of single-phase mayenite (C₁₂A₇). *Journal of the European Ceramic Society*. 2016, 36, 4237–4241.
137. MOHAMED, B. M. and SHARP, J. H. Kinetics and mechanism of formation of tricalcium aluminate, Ca₃Al₂O₆. *Thermochimica Acta*. 2002, 388(1-2), 105–114.
138. TIAN, Y., X. PAN, H. YU and G. TU. Formation mechanism of calcium aluminate compounds based on high-temperature solid-state reaction. *Journal of Alloys and Compounds*. 2016, 670, 96–104.
139. SATO, K., S. YAMAGUCHI, T. NEMIZU, S. FUJITA, K. SUZUKI and T. MORI. Calcium aluminosilicates as a new materials with oxygen storage capacity. *Journal of the Ceramic Society of Japan*. 2007, 115(6), 370–373.

140. KERROUR, W., et al. Characterization of $C_{12}A_7$ thin films deposited by spray pyrolysis. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2016, 27, 10106–10112. DOI: DOI 10.1007/s10854-016-5085-1.
141. RASHAD, M. M., MOSTAFA, A. G., MWAKIKUNGA, B. W. and RAYAN, D. A. Tunable optical properties of some rare earth elements-doped mayenite $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ nanopowders elaborated by oxalate precursor route. *Applied Physics A*. 2016, 123, 42. DOI: 10.1007/s00339-016-0654-y.
142. CHANG, Y. P., CHANG, P. H., LEE, Y. T., LEE, T. J., LAI, Y. H. and CHEN, S. Y. Morphological and structural evolution of mesoporous calcium aluminate nanocomposites by microwave-assisted synthesis. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2014, 183, 134–142.
143. KARIM, K., LI, J., ZOU, W., XU, W., YANG, Y. and SONG, W. Low Temperature Synthesis of Nano Porous $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ Powder by Hydrothermal Method. *Journal of Wuhan University of Technology Materials Science*. 2016, 1201-1205. DOI: DOI 10.1007/s11595-016-1512-7.
144. MANDEIKYTĖ, Nijolė Marija, NIZEVIČIENĖ, Dalia and VAICKELIONIS, Giedrius, *Bendrosios cheminės technologijos laboratoriniai darbai ir uždaviniai: mokomoji knyga*. 2010, Kaunas: Technologija.
145. ŠIAUČIŪNAS, Raimundas, BALTAKYS, Kęstutis and BALTUŠNIKAS, Arūnas, *Silikatinių medžiagų instrumentinė analizė: vadovėlis*. 2007, Kaunas: Vitae Litera.
146. BABUSHKIN, V. I., MATVEEV, G. M. and MCHEDLOW-PETROSSYAN, O. P., *Thermodynamics of Silicates*, in Moscow. 1986.
147. HUDON, P., JUNG, I.-H. and BAKER, D. R.. Experimental Investigation and Optimization of Thermodynamic Properties and Phase Diagrams in the Systems CaO-SiO₂, MgO-SiO₂, CaMgSi₂O₆-SiO₂ and CaMgSi₂O₆-Mg₂SiO₄ to 1.0 GPa. *JOURNAL OF PETROLOGY*. 2005, 46, 1859-1880. DOI: doi:10.1093/petrology/egi037.
148. *CEMENTITIOUS PHASES*. [žiūrėta: 2017-10-03]. Prieiga per internetą: https://www.thermochimie-tdb.com/docs/pdf/8_data_selection_ciments.pdf.
149. MATSCHEI, T. *Thermodynamics of Cement Hydration*. EMPA20070485. Doctor of Philosophys. DEPARTMENT OF CHEMISTRY. UNIVERSITY OF ABERDEEN. Aberdeen. 2007, 19–26.
150. BALANDIS, Alfredas, KANTAUTAS, Aras, LESKAUSKAS, Benonas, MANDEIKYTĖ, Nijolė, VAICKELIONIS, Giedrius and VALANČIUS, Zenonas, *Chemijos inžinerijos laboratoriniai darbai: mokomoji knyga*. 1998. Kaunas: Technologija.
151. MERCURY, J. Rivas, M., TURRILLAS, X., AZA, A. H. and PENA, P. Calcium aluminates hydration in presence of amorphous SiO₂ at temperatures below 90 °C. *Journal of Solid State Chemistry*. 2006, 197(10), 2988–2997.
152. SHKERIN, S. N., TOLKACHEVA, A. S., KORZUN, I. V., PLAKSIN, S. V., VOVKOTRUB, E. G. and ZABOLOTSKAYA, E. V. Phase transitions in mayenite. *Journal Thermal Analysis and Calorimetry*. 2016, 124, 1209–1216.
153. DAMBRAUSKAS, T., BALTAKYS, K., ŠKAMAT, J. and KUDŽMA, A. Hydration peculiarities of high basicity calcium silicate hydrate samples. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2017. DOI: 10.1007/s10973-017-6320-6. ISSN: 1588-2926.

154. BALTAKYS, K., EISINAS, Anatolijus and DAMBRAUSKAS, Tadas. *The influence of aluminum additive on the α -C2S hydrate formation process*. Vol. 121. 2015.
155. TAJUELO RODRIGUEZ, Elena, GARBEV, Krassimir, MERZ, Daniela, BLACK, Leon and RICHARDSON, Ian G., *Thermal stability of C-S-H phases and applicability of Richardson and Groves' and Richardson C-(A)-S-H(I) models to synthetic C-S-H*. Vol. 93. 2016.
156. KNITTLE, Elise, HATHORNE, Alicia, DAVIS, Mark and WILLIAMS, Quentin, A spectroscopic Study of the High-Pressure Behavior of the O4H4 Substitution in Garnet, in *High-Pressure Research: Application to Earth and Planetary Sciences*. American Geophysical Union, 2013, 297–304.
157. XU, B. and SMITH, P. Dehydration kinetics of boehmite in the temperature range 723–873 K. *Thermochimica Acta*. 2012, 531, 46–53.
158. SHEN, Shoucang, NG, Wai Kiong, CHIA, Leonard Sze Onn, DONG, Y. C. and TAN, Reginald Beng Hee. Morphology Controllable Synthesis of Nanostructured Boehmite and γ -Alumina by Facile Dry Gel Conversion. *Crystal Growth & Design*. 2012, 12(10), 4987–4994.
159. ALEX, T. C., KUMAR, R., ROY, S. K. and MEHROTRA, S. P. Anomalous reduction in surface area during mechanical activation of boehmite synthesized by thermal decomposition of gibbsite. *Powder Technology*. 2011, 208(1), 128–136. DOI: 10.1016/j.powtec.2010.12.010.
160. STEVULA, L., HARMAN, M., HORVATH, I. and PUTYERA, K. The mineral gyrolite and its stability under hydrothermal conditions. *CERAMICS - Silikaty*. 1990, 34(1), 237–248. ISSN: 0862-5468.
161. JANDER, Wilhelm and FRANKE, Bruno. Die bildung von calciumhydrosilikaten aus calciumoxyd und kieselsäuregel bei 300° und 350° und hohen drucken. III. Mitteilung über hydrothermale reaktionen. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*. 1941, 247(1-2), 161–179. DOI: 10.1002/zaac.19412470114. ISSN: 0044-2313.
162. ŠIAUČIŪNAS, R., BALTAKYS, K., *Kalcio hidrosilikatai: filossilikatų grupės junginių sintezė, savybės ir naudojimas: mokslo monografija*. 2010. Kaunas: Technologija. 55.
163. RIVAS-MERCURY, J. M., PENA, P., AZA, A. H. and TURRILLAS, X. Dehydration of $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_y(\text{OH})_{4(3-y)}$ ($0 < y < 0.176$) studied by neutron thermodiffractometry. *Journal of the European Ceramic Society*. 2008, 28(9), 1737–1748.
164. LOWELL, S., SHIELDS, Joan E., THOMAS, Martin A. and THOMMES, Matthias, *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density*. Vol. 16. 2004: Springer, Dordrecht.
165. RADFARNIA, H. R. *High-Temperature CO₂ Sorbents and Application in the Sorption Enhanced Steam Reforming for Hydrogen Production*. Doctorat en génie chimique Philosophiae Doctor (Ph.D.)s. Universitete LAVAL. Québec, Canada. 2013. 7–11.

MOKSLINIŲ PUBLIKACIJŲ DISERTACIJOS TEMA SĄRAŠAS

Mokslinės informacijos instituto duomenų bazės „ISI Web of Science“ leidiniuose, turinčiuose citavimo indeksą

1. Baltakys, Kęstutis; Eisinas, Anatolijus; Donėlienė, Jolanta; Monstvilaitė, Deimantė; Bankauskaitė, Agnė; Urbutis, Aurimas. The hydrothermal synthesis of calcium aluminium silicate hydrates and its application on Portland cement hydration // Revista Romana de materiale-Romanian journal of materials. Bucarest: Serban Solacolu Foundation, 2015, vol. 45, iss. 3 p. 218–225. ISSN 1583-3186. [ISI (Web of Science)]
2. Donėlienė, Jolanta; Eisinas, Anatolijus; Baltakys, Kęstutis; Bankauskaitė, Agnė. The effect of synthetic hydrated calcium aluminate additive on the hydration properties of OPC // Advances in materials science and engineering. New York, NY: Hindawi, 2016, vol. 2016, article 3605845 p. [1–8]. ISSN 1687-8434. [ISI (Web of Science)]
3. Eisinas, Anatolijus; Donėlienė, Baltakys, Kęstutis, Urbutis, Aurimas. Hydrothermal synthesis of calcium aluminium hydrate-based adsorbent for the removal of CO₂. Journal Thermal Analysis and Calorimetry. Dordrecht: Springer, 2018, vol. 131, iss. 1, p. 537–544. [ISI (Web of Science)]

Kituose recenzuojamuose mokslo leidiniuose paskelbti straipsniai Konferencijų pranešimų medžiagoje paskelbti straipsniai

1. Donėlienė, Jolanta; Eisinas, Anatolijus. The influence of synthetic calcium aluminosilicate hydrate with different content of aluminum on the hydration of portland cement system // Chemistry and chemical technology 2015: programme and proceedings of the international conference, Vilnius, Lithuania, January 23, 2015 / Vilnius University, Lithuanian Academy of Sciences, Kaunas University of Technology, Center for Physical Sciences and Technology. [S.l.: s.n, 2015, p. 28–31, ISBN 9786094594618.
2. Donėlienė, Jolanta; Eisinas, Anatolijus; Baltakys, Kęstutis; Urbutis, Aurimas. Hydrothermal synthesis of calcium aluminium hydrate-based adsorbent for the removal of CO₂ // Proceeding of international conference of thermal analysis and calorimetry in Russia (RTAC-2016), 16–23 September, 2016, Saint-Petersburg, Russia, vol. 1 Saint-Petersburg: Peter the Great St. Petersburg Polytecgnic University, 2016, p. 227–230, ISBN 9785742254478.

Kitos publikacijos

1. Donėlienė, Jolanta; Eisinas, Anatolijus; Baltakys, Kęstutis; Iljina, Aliona. The effect of synthetic CASH additive on the hydration properties of OPC // 3rd Central and Eastern European conference on thermal analysis and calorimetry, CEEC-TAC3: 25–28 August 2015, Ljubljana, Slovenia : book of abstracts / Editors: Andrei Rotaru, Romana Cerc Korošec ; Central and Eastern European

- Committee for Thermal Analysis and Calorimetry. Rostock: Greifswald, 2015, p. 297, ISBN 9783940237347.
2. Donėlienė, Jolanta; Eisinas, Anatolijus. Peculiarities of calcium aluminium silicate hydrates formation at 200 °C temperature // 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, 2016 p. 33. ISSN 2243-6057.
 3. Donėlienė, Jolanta; Eisinas, Anatolijus. Surface microstructure and specific surface area of synthetic calcium aluminium hydrate // 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. 218.
 4. Donėlienė, Jolanta; Eisinas, Anatolijus. A study on the thermal stability of calcium aluminium hydrate synthesized under hydrothermal conditions // Chemistry and chemical technology 2017: proceedings of the international conference, April 28th, 2017, Kaunas. Kaunas: Kauno technologijos universitetas. ISSN 2538-7359. 2017, p. 79.

PADEKA

Ypatingus padėkos žodžius tariau darbo vadovui **doc. dr. Anatolijui Eisinui** už suteiktas žinias, vertingus patarimus, pasitikėjimą, kantrybę, padrąšinimus ir visokeriopą pagalbą atliekant tyrimus ir ruošiant disertaciją.

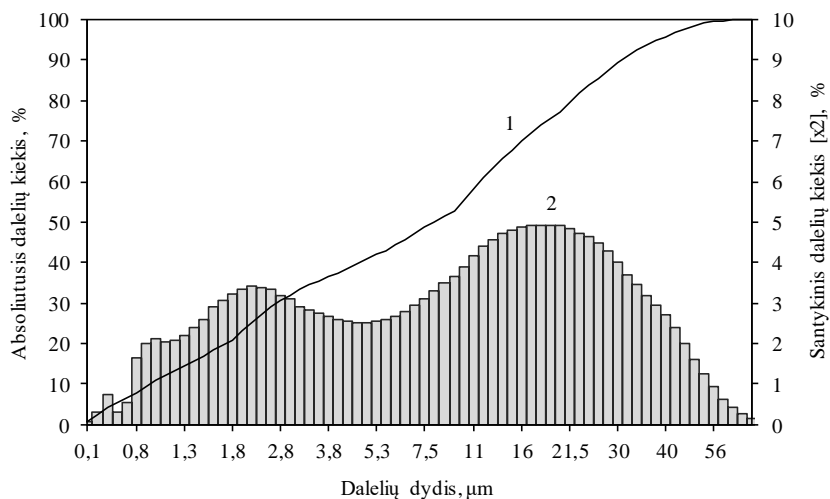
Prof. K. Baltakiui dėkoju už profesionalius komentarus, pastabas ir pagalbą.

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

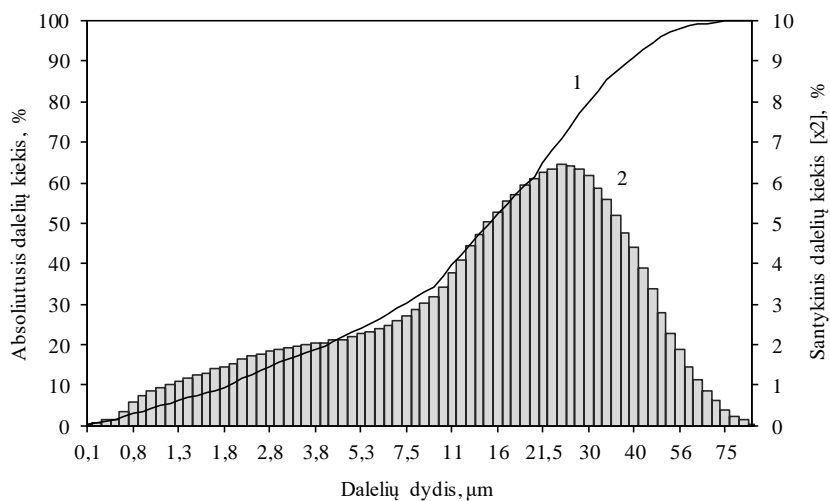
Šiltus padėkos žodžius tariau savo **artimiesiems bei draugams** už jų meilę, kantrybę, paramą, supratingumą, tikėjimą mano darbo sėkme ir didelį palaikymą.

PRIEDAI

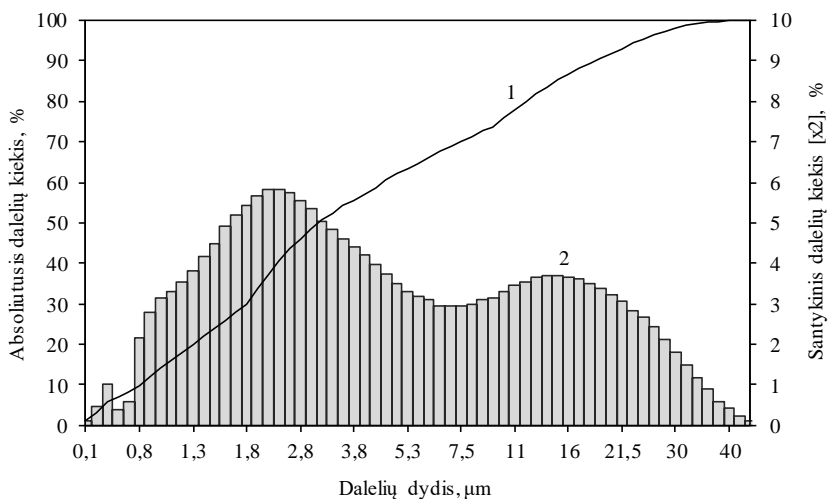
1 priedas



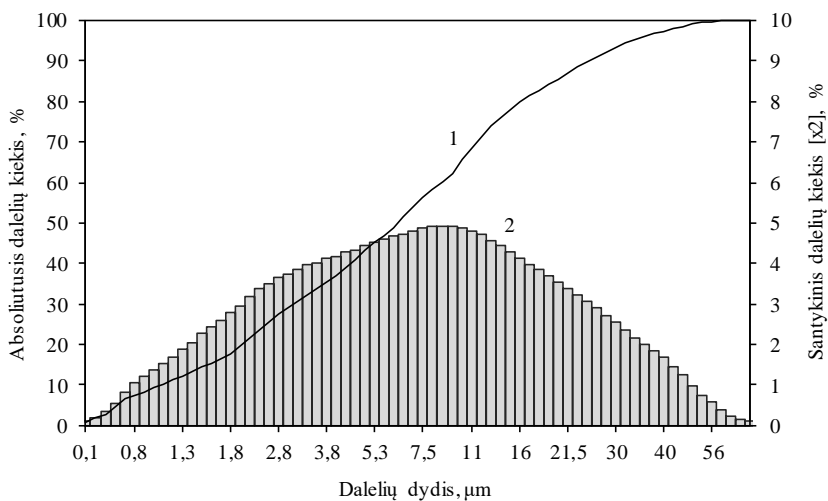
P.1.1 pav. $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (3 min. maltas, 950 aps./min greičiu) absoliutūs ir santykinis dalelių dydžio pasiskirstymas. Žymenys: 1 – absoliutūs dalelių kiekis, 2 – santykinis dalelių kiekis



P.1.2 pav. $\text{Al}(\text{OH})_3$ absoliutūs ir santykinis dalelių dydžio pasiskirstymas. Žymenys: 1 – absoliutūs dalelių kiekis, 2 – santykinis dalelių kiekis



P.1.3 pav. Malto CaO (0,5 min., 650 aps./min) absoliutusis ir santykinis dalelių dydžio pasiskirstymas. Žymenys: 1 – absoliutusis dalelių kiekis, 2 – santykinis dalelių kiekis



P.1.4 pav. Maltų kalcitinių kalkių (0,5 min., 600 aps./min) absoliutusis ir santykinis dalelių dydžio pasiskirstymas. Žymenys: 1 – absoliutusis dalelių kiekis, 2 – santykinis dalelių kiekis

2 priedas

P.2.1 lentelė. Volastonito pagrindinės smailės ploto priklausomybė nuo degimo temperatūros esant skirtingam Al₂O₃ priedo kiekiui

Matavimo Nr.	Degimo temperatūra, °C	Al ₂ O ₃ priedo kiekis					
		2,7 %	5,3 %	10,5 %	15,4 %		
1	820	8,2950	7,7780	3,8430	1,2360		
2		8,1850	7,7010	3,7530	1,1060		
3		8,3040	7,7990	3,6520	1,3130		
4		8,1980	7,7720	4,0100	1,2520		
5		8,3120	7,8820	3,9370	1,1930		
1	850	10,7300	9,4300	6,3150	3,7990		
2		10,6200	9,6200	6,2960	3,7010		
3		10,8400	9,2940	6,3990	3,6890		
4		10,7490	9,3920	6,4120	3,8090		
5		10,6890	9,5010	6,2740	3,8190		
1	880	11,4100	10,2500	7,3040	5,4970		
2		11,3900	10,3100	7,3190	5,4070		
3		11,3397	10,4020	7,2090	5,5120		
4		11,5010	10,1480	7,3260	5,5010		
5		11,4980	10,2120	7,4070	5,3890		
1	900	12,4000	10,4800	7,3670	7,7769		
2		12,3070	10,4720	7,3030	7,6150		
3		12,4870	10,4970	7,4130	7,9920		
4		12,5150	10,5110	7,3120	7,8490		
5		12,3560	10,4680	7,4780	7,5990		
1	945	12,9800	11,6400	7,9800	8,0000		
2		12,8150	11,4900	7,6700	7,9870		
3		12,9070	11,4790	7,8560	8,1590		
4		13,1900	11,7980	8,0510	8,0990		
5		13,2090	11,7120	8,1170	7,8990		
Vidutinė reikšmė		820	8,2588	7,7864	3,8390	1,2200	
		850	10,7256	9,4474	6,3392	3,7634	
		880	11,4277	10,2644	7,3130	5,4612	
		900	12,4130	10,4856	7,3746	7,7664	
		945	13,0202	11,6238	7,9348	8,0288	
Patikimumo intervalo žemutinė (χ_z) ir viršutinė (χ_v) ribos		χ_z	820	$\chi_z=8,2588-0,0021$	$\chi_z=7,7864-0,0023$	$\chi_z=3,8390-0,0113$	$\chi_z=1,2200-0,0033$
			850	$\chi_z=10,7256-0,0036$	$\chi_z=9,4474-0,0083$	$\chi_z=6,3392-0,0022$	$\chi_z=3,7634-0,0022$
			880	$\chi_z=11,4277-0,0027$	$\chi_z=10,2644-0,0052$	$\chi_z=7,3130-0,0028$	$\chi_z=5,4612-0,0019$
			900	$\chi_z=12,4130-0,0042$	$\chi_z=10,4856-0,0002$	$\chi_z=7,3746-0,0030$	$\chi_z=7,7664-0,0151$
			945	$\chi_z=13,0202-0,0168$	$\chi_z=11,6238-0,0107$	$\chi_z=7,9348-0,0174$	$\chi_z=8,0288-0,0057$
		χ_v	820	$\chi_v=8,2588+0,0021$	$\chi_v=7,7864+0,0023$	$\chi_v=3,8390+0,0113$	$\chi_v=1,2200+0,0033$
			850	$\chi_v=10,7256+0,0036$	$\chi_v=9,4474+0,0083$	$\chi_v=6,3392+0,0022$	$\chi_v=3,7634+0,0022$
			880	$\chi_v=11,4277+0,0027$	$\chi_v=10,2644+0,0052$	$\chi_v=7,3130+0,0028$	$\chi_v=5,4612+0,0019$
			900	$\chi_v=12,4130+0,0042$	$\chi_v=10,4856+0,0002$	$\chi_v=7,3746+0,0030$	$\chi_v=7,7664+0,0151$
			945	$\chi_v=13,0202+0,0168$	$\chi_v=11,6238+0,0107$	$\chi_v=7,9348+0,0174$	$\chi_v=8,0288+0,0057$

3 priedas

C_3AH_6 susidarymo ir skilimo reakcijų spontaniškumo įvertinimas

P.3.1 lentelė. Temperatūros įtaka C_3AH_6 dehidratacijos ((3.1) ir (3.2)) reakcijų termodinaminiams parametrams

Temperatūra , K	Reakcija					
	(3.1)			(3.2)		
	$\Delta_r H_T^0, kJ$	$\Delta_r S_T^0, J/K$	$\Delta_r G_T^0, kJ$	$\Delta_r H_T^0, kJ$	$\Delta_r S_T^0, J/K$	$\Delta_r G_T^0, kJ$
373	523,0	907,3	184,6	3455,6	6302,5	1104,7
398	522,1	904,9	162,0	3449,2	6285,9	947,4
423	521,2	902,6	139,4	3442,8	6270,4	790,4
448	520,2	900,5	116,8	3436,4	6255,7	633,9
473	519,3	898,4	94,3	3430,0	6241,8	477,6
498	518,4	896,5	71,9	3423,6	6228,7	321,8
523	517,4	894,6	49,5	3417,3	6216,2	166,2
548	516,5	892,9	27,2	3410,9	6204,2	11,0
573	515,5	891,2	4,9	3404,5	6192,8	-144,0
598	514,6	889,6	-17,4	3398,1	6181,9	-298,7
623	513,7	888,1	-39,6	3391,7	6171,4	-453,1
648	512,7	886,6	-61,8	3385,3	6161,4	-607,3
673	511,8	885,2	-83,9	3378,9	6151,7	-761,2

P.3.2 lentelė. Temperatūros įtaka C_3AH_6 susidarymo iš reagentinių medžiagų ((3.3) – (3.8)) reakcijų termodinaminiams parametrams

Reakcija	Temperatūra, K									
	373	398	423	448	473	498	523	548		
(3.3)	$\Delta_r H_T^0, kJ$	-519,2	-519,2	-519,3	-519,3	-519,3	-519,3	-519,2	-519,2	-519,2
	$\Delta_r S_T^0, J/K$	-875,8	-875,9	-875,9	-876,0	-876,0	-876,0	-876,1	-875,8	-875,8
	$\Delta_r G_T^0, kJ$	-170,6	-148,7	-126,8	-104,9	-83,0	-61,1	-39,2	-170,6	-170,6
(3.4)	$\Delta_r H_T^0, kJ$	-198,0	-198,8	-199,7	-200,5	-201,4	-202,2	-203,1	-198,0	-198,0
	$\Delta_r S_T^0, J/K$	-455,2	-457,3	-459,3	-461,1	-462,9	-464,5	-466,1	-455,2	-455,2
	$\Delta_r G_T^0, kJ$	-16,8	-5,4	6,1	17,6	29,1	40,7	52,3	-16,8	-16,8
(3.5)	$\Delta_r H_T^0, kJ$	131,2	131,7	132,2	132,7	133,2	133,7	134,2	131,2	131,2
	$\Delta_r S_T^0, J/K$	-795,9	-794,7	-793,6	-792,6	-791,6	-790,6	-789,7	-795,9	-795,9
	$\Delta_r G_T^0, kJ$	448,0	467,9	487,8	507,6	527,4	547,2	566,9	448,0	448,0
(3.6)	$\Delta_r H_T^0, kJ$	452,5	452,1	451,8	451,4	451,1	450,8	450,4	452,5	452,5
	$\Delta_r S_T^0, J/K$	-375,3	-376,2	-377,0	-377,7	-378,4	-379,1	-379,7	-375,3	-375,3
	$\Delta_r G_T^0, kJ$	601,9	611,3	620,7	630,1	639,5	649,0	658,5	601,9	601,9
(3.7)	$\Delta_r H_T^0, kJ$	-909,3	-903,8	-898,4	-893,0	-887,5	-882,1	-876,7	-909,3	-909,3
	$\Delta_r S_T^0, J/K$	-292,5	-279,2	-266,8	-255,0	-243,8	-233,1	-223,0	-292,5	-292,5
	$\Delta_r G_T^0, kJ$	-792,9	-785,7	-778,9	-772,4	-766,1	-760,2	-754,5	-792,9	-792,9
(3.8)	$\Delta_r H_T^0, kJ$	-588,0	-583,4	-578,8	-574,2	-569,6	-565,0	-560,4	-588,0	-588,0
	$\Delta_r S_T^0, J/K$	128,0	139,0	150,0	160,0	169,0	178,0	187,0	128,0	128,0
	$\Delta_r G_T^0, kJ$	-639,0	-642,0	-646,0	-650,0	-654,0	-658,0	-663,0	-639,0	-639,0

P.3.3 lentelē. Temperatūros ietaka C3AH6 skilimo ((3.9) – (3.15)) reakcijū termodinaminiams parametram

Reakcija	Temperatūra, K										
	373	398	423	448	473	498	523	548			
(3.9)	$\Delta_r H_T^0, kJ$	373,0	398,0	423,0	448,0	473,0	498,0	523,0	548,0		
	$\Delta_r S_T^0, J/K$	-441,4	-437,2	-433,0	-428,8	-424,6	-420,4	-416,2	-412,0		
	$\Delta_r G_T^0, kJ$	408,9	419,8	430,0	439,6	448,7	457,3	465,5	473,4		
(3.10)	$\Delta_r H_T^0, kJ$	-593,9	-604,2	-614,9	-625,7	-636,8	-648,2	-659,7	-671,4		
	$\Delta_r S_T^0, J/K$	604,1	603,3	602,6	601,8	601,1	600,3	599,6	598,8		
	$\Delta_r G_T^0, kJ$	-81,8	-83,7	-85,5	-87,3	-88,9	-90,4	-91,9	-93,3		
(3.11)	$\Delta_r H_T^0, kJ$	634,6	636,6	638,8	640,9	643,1	645,4	647,6	650,0		
	$\Delta_r S_T^0, J/K$	-314,5	-318,6	-322,7	-326,9	-331,0	-335,1	-339,3	-343,4		
	$\Delta_r G_T^0, kJ$	-923,6	-934,4	-944,4	-953,9	-962,9	-971,4	-979,5	-987,2		
(3.12)	$\Delta_r H_T^0, kJ$	30,0	53,3	76,8	100,5	124,4	148,6	173,0	197,6		
	$\Delta_r S_T^0, J/K$	-142,5	-149,7	-156,9	-164,1	-171,3	-178,4	-185,6	-192,8		
	$\Delta_r G_T^0, kJ$	-425,0	-443,7	-461,2	-477,7	-493,4	-508,2	-522,3	-535,7		
(3.13)	$\Delta_r H_T^0, kJ$	16,1	26,9	38,2	50,0	62,1	74,6	87,5	100,7		
	$\Delta_r S_T^0, J/K$	-148,8	-146,6	-144,4	-142,2	-140,0	-137,8	-135,6	-133,4		
	$\Delta_r G_T^0, kJ$	-445,1	-439,4	-434,0	-429,0	-424,2	-419,7	-415,4	-411,3		
(3.14)	$\Delta_r H_T^0, kJ$	17,2	28,3	39,2	50,0	60,6	71,2	81,6	91,9		
	$\Delta_r S_T^0, J/K$	-379,1	-375,3	-371,6	-367,8	-364,1	-360,3	-356,5	-352,8		
	$\Delta_r G_T^0, kJ$	-245,5	-235,8	-226,6	-218,0	-209,9	-202,1	-194,8	-187,8		
(3.15)	$\Delta_r H_T^0, kJ$	-287,5	-281,5	-275,7	-270,1	-264,8	-259,6	-254,7	-249,9		
	$\Delta_r S_T^0, J/K$	-495,0	-485,3	-475,7	-466,0	-456,4	-446,7	-437,1	-427,4		
	$\Delta_r G_T^0, kJ$	-552,7	-527,7	-504,2	-482,1	-461,1	-441,2	-422,3	-404,3		

SL344. 2018-03-02, 14,25 leidyb. apsk. 1. Tiražas 14 egz. Užsakymas 98.
Išleido Kauno technologijos universitetas, K. Donelaičio g. 73, 44249 Kaunas
Spausdino leidyklos „Technologija“ spaustuvė, Studentų g. 54, 51424 Kaunas