



**Kauno technologijos universitetas**

Cheminės technologijos fakultetas

## **Dvistadijinis volastonito gamybos būdas**

Baigiamasis magistro projektas

---

**Andrius Gineika**

Projekto autorius

**Prof. dr. Kęstutis Baltakys**

Vadovas

---

**Kaunas, 2019**



**Kauno technologijos universitetas**

Cheminės technologijos fakultetas

## **Dvistadijinis volastonito gamybos būdas**

Baigiamasis magistro projektas

Taikomoji chemija 6211CX014

---

**Andrius Gineika**

Projekto autorius

**Prof. dr. Kęstutis Baltakys**

Vadovas

**Prof. dr. Raimundas Šiaučiūnas**

Recenzentas

---

**Kaunas, 2019**



**Kauno technologijos universitetas**

Cheminės technologijos fakultetas

Andrius Gineika

## **Dvistadijinis volastonito gamybos būdas**

Akademinio sąžiningumo deklaracija

Patvirtinu, kad mano, Andriaus Gineika, baigiamasis projektas tema „Dvistadijinis volastonito gamybos būdas“ yra parašytas visiškai savarankiškai ir visi pateikti duomenys ar tyrimų rezultatai yra teisingi ir gauti sąžiningai. Šiame darbe nei viena dalis nėra plagijuota nuo jokių spausdintinių ar internetinių šaltinių, visos kitų šaltinių tiesioginės ir netiesioginės citatos nurodytos literatūros nuorodose. Įstatymų nenumatytų piniginių sumų už šį darbą niekam nesu mokėjęs.

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

---

(vardą ir pavardę įrašyti ranka)

---

(parašas)

Gineika, Andrius. Dvystadijinis volastonito gamybos būdas. Magistro baigiamasis projektas / vadovas prof. dr. Kęstutis Baltakys; Kauno technologijos universitetas, Cheminės technologijos fakultetas.

Studijų kryptis ir sritis: chemija, fiziniai mokslai.

Reikšminiai žodžiai: kenksmingų atliekų panaudojimas; volastonito sintezė; kietinimas CO<sub>2</sub> aplinkoje; kuspido karbonizacija.

Kaunas, 2019. 63 p.

### **Santrauka**

Šiame darbe buvo tiriama volastonito susidarymo iš CaO ir AlF<sub>3</sub> gamybos atliekos-silikagelio kinetika, jo karbonizacijos procesas ir iš sintetinio volastonito-smėlio pagamintos rišamosios medžiagos bandinių, sukietintų anglies dioksido aplinkoje, mechaninės savybės. Remiantis rentgeno difrakcinės ir vienalaikės terminės analizių duomenimis, kai mišinio CaO/SiO<sub>2</sub> molinis santykis lygus 1, tai optimali hidroterminės sintezės temperatūra buvo 130 °C: Al<sup>3+</sup> ir F<sup>-</sup> jonai buvo surišti į katoitą ir kuspidiną, o portlanditas sureagavo per 8 h. Tinkamiausia volastonito susidarymo temperatūra iš hidroterminės sintezės produktų buvo 900 °C, tačiau šiomis sąlygomis susidarė ir fluormajenitas, kuspidas ir larnito pėdsakai. Sintetinio volastonito kietinimo CO<sub>2</sub> aplinkoje metu, volastonitas ir larnitas sureagavo susidarant kalcitui, vateritui ir amorfiniam kalcio karbonatui. Ištirta, kad kuspidas taip pat karbonizuojasi susidarant papildomai kalcio fluoridui, kuris taip pat daro įtaką sukietintų bandinių mechaninėms savybėms. Karbonizuotų sintetinio volastonito-smėlio bandinių gniuždomasis stipris (10-18 MPa) atitiko belitiniamis ir specialiams cementams keliamus reikalavimus.

Gineika, Andrius. Two step production of wollastonite. Master's Final Degree Project / supervisor prof. dr., Kęstutis Baltakys; Faculty of Chemical Technology, Kaunas University of Technology.

Study field and area: Chemistry, Physical Sciences.

Keywords: consumption of toxic waste; wollastonite synthesis; CO<sub>2</sub> curing; reduction of CO<sub>2</sub> emission; cuspidine carbonisation.

Kaunas, 2019. 63 pages.

### **Summary**

In the study, the kinetics of two-step synthesis of wollastonite from CaO and AlF<sub>3</sub> production waste, namely, silica gel, its carbonisation process and the mechanical properties of obtained samples were investigated. According to XRD and DSC data, the optimal temperature in the mixture with CaO/SiO<sub>2</sub> = 1 for the hydrothermal synthesis of the wollastonite precursors is 130 °C: F<sup>-</sup>-containing compounds were bound into katoite and cuspidine, and portlandite reacted completely within 8 h. The optimal temperature for wollastonite formation is 900 °C, but fluormayenite, cuspidine, and the traces of larnite form as well. During the curing in the CO<sub>2</sub> atmosphere, wollastonite and larnite reacted completely and formed calcite, vaterite, and amorphous CaCO<sub>3</sub>. Cuspidine also participates in the carbonisation process and, in addition to amorphous SiO<sub>2</sub>, it releases fluorite, which contributes to the total compressive strength of the products. The values of the compressive strength (10-18 MPa) in the wollastonite-sand samples match the requirements for the belite and special low-heat cements.

## Turinys

<b>Įvadas</b> .....	<b>7</b>
<b>1. Literatūros apžvalga</b> .....	<b>8</b>
1.1. Kalcio silikatų aptarimas ir savybės .....	8
1.2. Volastonitas .....	9
1.2.1. Volastonito kristalų sandara .....	9
1.2.2. Volastonito sintezės metodai .....	10
1.2.3. Priedų įtaka volastonito susidarymui ir jo savybėms .....	13
1.2.4. Volastonito priedo taikymas cemente .....	13
1.3. Cemento ir kalcio silikatų kietinimas anglies dioksido aplinkoje .....	14
1.3.1. Karbonizacijos proceso pagrindai .....	14
1.3.2. Portlandcemenčio mineralų karbonizacijos cheminiai procesai.....	15
1.3.3. Cemento karbonizacijos technologiniai procesai .....	17
1.3.4. Sukietintų gaminių savybės .....	19
<b>2. Naudotos medžiagos ir tyrimų metodika</b> .....	<b>21</b>
2.1. Naudotos medžiagos.....	21
2.2. Tyrimų metodika .....	24
<b>3. Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas</b> .....	<b>31</b>
3.1. Volastonito prekursorių hidroterminės sintezė.....	31
3.2. Kietafazė sintezė.....	36
3.3. Kietinimas anglies dioksido aplinkoje.....	46
3.4. Karbonizacijos laipsnio skaičiavimas.....	50
3.5. Kupidino karbonizacijos tyrimas .....	52
<b>Išvados</b> .....	<b>54</b>
<b>Literatūros sąrašas</b> .....	<b>55</b>
<b>Padėka</b> .....	<b>62</b>
<b>Tyrimų rezultatų pristatymas konferencijose</b> .....	<b>63</b>

## Įvadas

Volastonitas – tai kalcio silikatas  $\text{CaSiO}_3$ , kurį galima rasti gamtoje arba pagaminti. Šis mineralas plačiai pritaikomas keramikos, rišamųjų medžiagų, dažų, popieriaus gamybos bei medicinos srityse dėl mažos terminės deformacijos ir stabilumo, baltumo, tvirtumo ir specifinės adatėlių formos kristalų struktūros. Yra keturi būdai susintetinti volastonitą, tačiau iš jų tik du taikomi plačiausiai: vienastadijinis ir dvistadijinis. Pirmuoju atveju kaip pradinės žaliavos paprastai naudojamos karbonatinės kalcio uolienos, tokios kaip klintis, kalkakmenis, ir kvarcinis smėlis. Šių medžiagų smulkiai sumaltas mišinys vėliau išdegamas 1200-1400 °C temperatūroje, kurioje kietafazės reakcijos metu ir susidaro volastonitas. Antruoju atveju pradinės medžiagos kalcio oksidas ir silicio dioksidas sumaišomos su vandeniu ir gauta suspensija hidrotermiškai apdorojama 130-220 °C temperatūroje, kad susidarytų kalcio hidrosilikatai, tokie kaip ksonotlitas, 1,13 nm tobermoritas ir kiti. Šiuos junginius taip pat galima gauti ir nusodinimo būdu iš tirpių kalcio ir silikato druskų. Gautas prekursorius vėliau išdegamas 800-900 °C temperatūroje, kad persikristalizuotų į volastonitą.

Į aplinką išskiriamo anglies dioksido sumažinimas yra vienas didžiausių rišamųjų medžiagų pramonės iššūkių, nes gaminant portlandcementą išmetama ~5 % viso dėl žmogaus veiklos išmetamo anglies dioksido. Kaip alternatyva portlandcemenčiui galėtų būti volastonitas  $\text{CaSiO}_3$  ar rankinitas  $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ . Nors jie nekietėja vandeninėje terpėje, tačiau jie įgauna stiprumines savybes anglies dioksido aplinkoje esant drėgmei. Volastonitas šiuo atveju yra tinkamesnis, nes jo tirpumas vandenyje didesnis, dėl kurio jo reakcija su  $\text{CO}_2$  yra greitesnė, ir mažesnio  $\text{CaO}$  kiekio reikalingo jį pagaminti. Po tokio kietinimo susidariusi  $\text{CaCO}_3$  ir  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  struktūra pasižymi panašiomis stipruminėmis savybėmis kaip ir vandens terpėje sukietėjusio portlandcemenčio, kur pagrindiniai struktūros komponentai yra kalcio hidrosilikatai su nedideliu kalcio hidroksido kiekiu. Pagrindiniai volastonito privalumai palyginus su portlandcemenčiu yra tai, kad juos abu galima gaminti iš praktiškai tų pačių žaliavų, o volastonitui susidaryti reikia 250-500 °C mažesnės temperatūros. Vietoje kvarcinio smėlio naudojant amorfinį silicio dioksidą, volastonitas susidaro greičiau, tačiau tokia silicio dioksido atmaina gamtoje reta, todėl ieškoma alternatyvų. Viena iš jų – aliuminio fluorido gamybos atlieka – silikagelis. Literatūros šaltinių apie šios medžiagos panaudojimą silikatų sintezė yra nedaug ir jie neišsamūs.

**Darbo tikslas:** ištirti dvistadijinio volastonito iš  $\text{CaO}$  ir  $\text{AlF}_3$  produkcijos atliekos-silikagelio gamybos būdo kinetiką ir karbonizacijos procesą bei iš jo ir smėlio pagamintų bandinių mechanines savybes.

### Darbo uždaviniai:

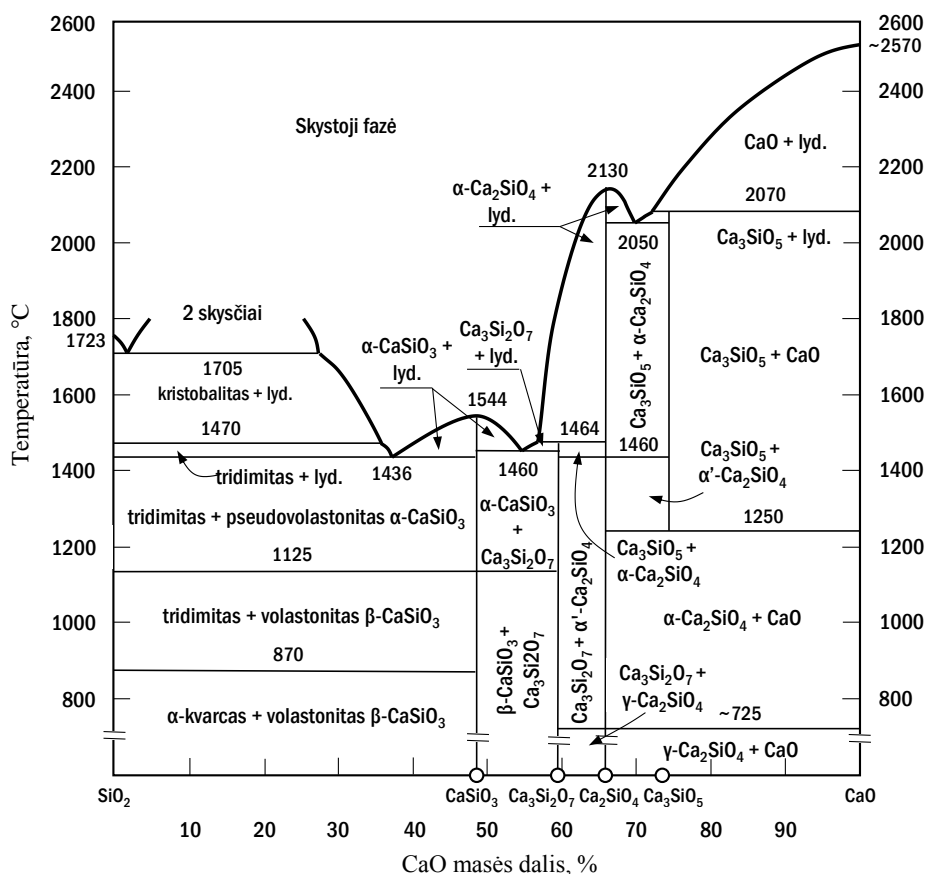
1. ištirti užteršto silikagelio ir hidroterminės sintezės parametru įtaką kontroliuojamos struktūros ir savybių kalcio hidrosilikatų susidarymo procesams;
2. nustatyti kietafazio sukepimo sąlygų įtaką volastonito savybėms ir struktūros patvarumui;
3. išnagrinėti dujinio  $\text{CO}_2$  įtaką volastonitinio cemento kietėjimo procesui, nustatyti sąlygas, kurioms esant sujungiamas maksimalus  $\text{CO}_2$  kiekis;
4. ištirti  $\text{CO}_2$  aplinkoje sukietinto cemento iš volastonito akmens struktūrą bei savybes.

## 1. Literatūros apžvalga

### 1.1. Kalcio silikatų aptarimas ir savybės

Kalcio silikatai – kalcio ir silikato rūgšties druskos, kurių sudėtis gali būti išreiškiama moliniu CaO ir SiO<sub>2</sub> santykiu, dar vadinamu baziškumu. Kalcio silikatuose baziškumas kinta nuo 1 iki 3 [1-3]. 1.1 paveiksle [4] pavaizduotoje CaO ir SiO<sub>2</sub> dvinarėje fazių diagramoje matyti, kad pagrindiniai kalcio silikatai yra šie:

- kalcio silikatas (kalcio metasilikatas) CaSiO<sub>3</sub>, kurio (CaO/SiO<sub>2</sub> = 1),
- trikalčio disilikatas (kalcio piroasilikatas) Ca<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (CaO/SiO<sub>2</sub> = 1,5),
- dikalcio silikatas (kalcio ortosilikatas) Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> (CaO/SiO<sub>2</sub> = 2),
- trikalčio silikatas Ca<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub> (CaO/SiO<sub>2</sub> = 3).



1.1 pav. SiO<sub>2</sub>-CaO dvinarė fazių diagrama [3]

Apie kalcio metasilikatą plačiau aprašyta 1.2. skyriuje.

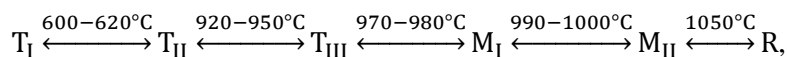
Trikalčio disilikatas Ca<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> turi dvi kristalografines atmainas – žematemperatūrį kilchoanitą ir aukštatemperatūrį rankinitą. Šie kalcio silikatai neturi didelio pramoninio pritaikymo, nes mažai hidratuojasi – lėtai kietėja vandeninėje terpėje, todėl plačiai tyrinėjamos jų kietinimo CO<sub>2</sub> aplinkoje galimybės [1, 5].

Dikalčio silikatui Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> būdingos šešios kristalografinės atmainos: γ (romboedrinė), β (monoklininė), α<sub>L</sub> (romboedrinė), α<sub>H</sub> (heksagoninė) ir α (heksagoninė). Iš jų γ atmaina (gamtinis mineralas – kalcio olivinas) labiausiai skiriasi savo kristaline sandara nuo kitų penkių ir nereaguoja su vandeniu, o tuo pačiu ir nekietėja, tačiau ji vienintelė yra stabili kambario temperatūroje. Norint



išvengti  $\gamma$  atmainos susidarymo, paprastai  $\beta$  atmaina staigiai aušinama, tačiau yra atrasta ir priedų – papildomų jonų, galinčių stabilizuoti  $\beta$  atmainą [1, 6, 7].

Trikalcio silikatas  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$  turi du pavadinimus, priklausomai nuo junginio prigimties: gamtinis mineralas vadinamas hatruritu, o sintetinis – alitu. Jam būdingos šešios kristalografinės atmainos:



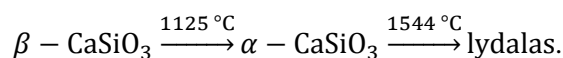
čia  $T_I$ ,  $T_{II}$  ir  $T_{III}$  – triklininės singonijos atmainos,  $M_I$  ir  $M_{II}$  – monoklininės sigonijos atmainos,  $R$  – romboedrinės singonijos atmaina [1, 7].

Trikalcio silikatas vandens aplinkoje hidratuojasi labai gerai, ko pasekoje bandiniai įgauna geras stiprumines savybes, todėl alito pagrindu sukurta pagrindinė šiuolaikinė rišamoji medžiaga – portlandcementis [7, 8].

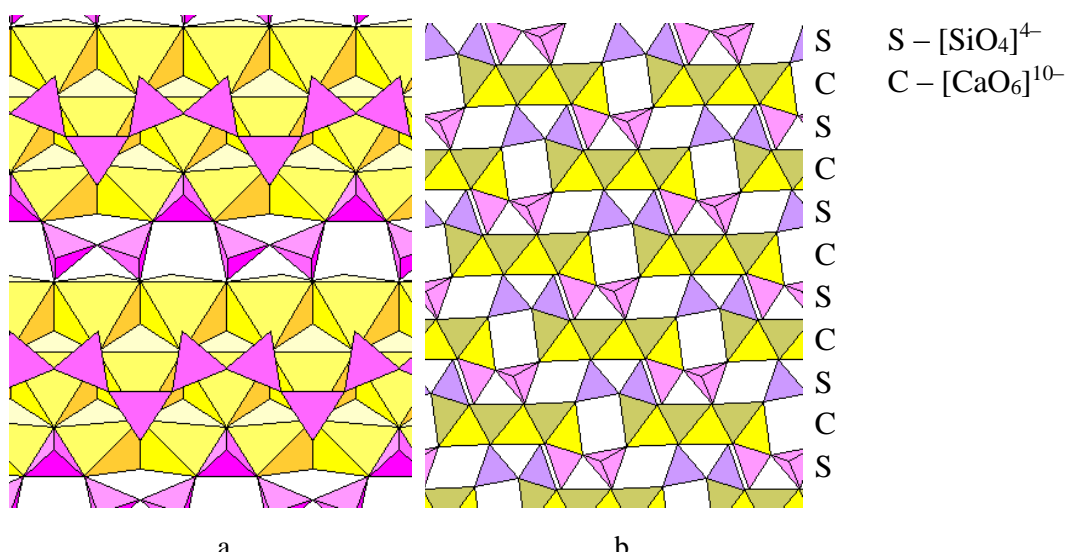
## 1.2. Volastonitas

### 1.2.1. Volastonito kristalų sandara

Volastonitas – mažiausio baziškumo kalcio silikatas (arba kalcio metasilikatas), kurio cheminė formulė –  $\text{CaSiO}_3$  ( $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ). Žinomos dvi jo kristalografinės atmainos:  $\alpha$  – aukštatemperatūris pseudovolastonitas lydosi  $1544^\circ\text{C}$  temperatūroje, o antroji –  $\beta$  – žematemperatūre atmaina – gamtinis mineralas – volastonitas, kuris persikristalizuoja į  $\alpha$  atmainą esant  $1125^\circ\text{C}$  temperatūrai:



$\beta$ -atmaina – volastonitas gali kristalizuotis dviejose kristalografinėse sistemose: triklininėje ir monoklininėje. Triklininės singonijos volastonitas sudarytas iš begalinių persisukančių  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  tetraedrų grandinių, kuriuose tetraedro padėtis kartojasi periodiškai – kas tris, todėl volastonitas priskiriamas inosilikatų grupei (žr. 1.2 pav.). Taip pat tetraedrai sujungti su kalcio jonais, kurių kiekvienas sujungtas su šešiais deguonies jonais. Monoklininės singonijos volastonito forma – paravolastonitas – skiriasi tik nedideliais pavienių grandinių nuokrypiais. Vandenyje volastonitas silpnai hidrolizuoja, šarminėje terpėje, veikiant garams, hidratuojasi ir lėtai kietėja. [1, 9-11].



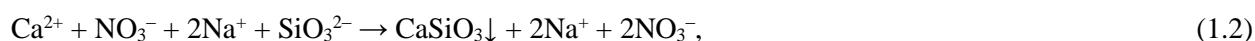
1.2 pav. Volastonito kristalo struktūra: a – pagal a ašį, b – pagal b ašį [10]

## 1.2.2. Volastonito sintezės metodai

Pramoninė sintetinio volastonito gamyba prasidėjo dar aštuntojo dešimtmečio viduryje [12], tačiau teoriškai jo susidarymą kietafazės reakcijos metu išaiškino Hedvall'as ir kt. 1931 metais [13] bei Janders'as 1934 metais [14]. Mokslininkai tyrė pradinių žaliavų, dalelių dydžio, molinio santykio ir priedų įtaką volastonito formavimuisi. Kaip žaliavos buvo naudojamos kalkės, kalcio karbonatas, gipsas, kalkakmenis ir silikagelis, gaunamas iš fosforo trąšų gamybos. Dalelių dydžio įtaką tyrė Kurczyk'as ir Wührer'is [15], o pagal Kurczyk'as [16] rekomenduojama kvarco dalelių dydį sumažinti iki 0,1 μm, t.y. savitasis paviršiaus plotas turi būti apie 2 m<sup>2</sup>/g. Taip pat autoriai tyrė molinio santykio įtaką ir nustatė, kad tinkamiausias yra 0,9. Susintetinti volastonitą iš gamtinių uolienu bandė Kotsis ir Balogh [17]. Po 1 h terminio apdorojimo 1300 °C temperatūroje jiems susidarė β-volastonitas su nedidele α-volastonito priemaiša.

Šiais laikais volastonitas dažniausiai gaminamas nusodinant jį iš tirpalų, kietafazės reakcijos būdu aukštoje temperatūroje, mikrobangų ir hidroterminės sintezės iš kietų medžiagų būdais.

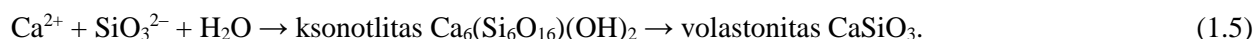
Nusodinimas iš tirpalų. Šio metodo esmė ta, kad, sureagavus ištirpusioms kalcio ir metasilikato druskoms, nusėda netirpus kalcio metasilikatas:



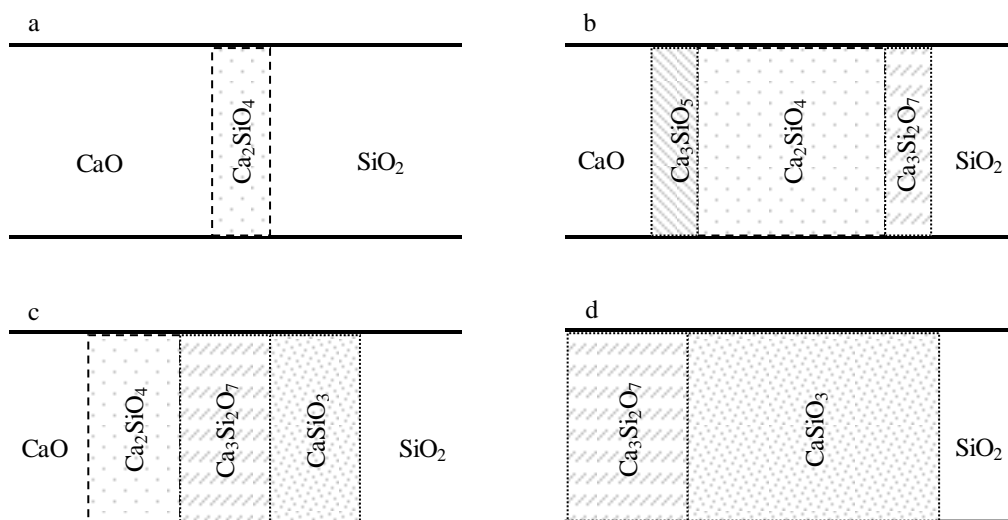
Lin'as ir kt. [18], taikydami nusodinimo metodą, susintetino nanovielų pavidalo volastonitą. Tam jie naudojo švarius kalcio nitrato tetrahidrato ir natrio silikato nonahidrato tirpalus, o numatytai struktūrai išgauti naudojo paviršiaus aktyviąsias medžiagas cetiltrimetilamonio bromidą (CTAB), *n*-pentanolį ir *n*-heksaną. Druskų tirpalų pH vertė amoniakiniu vandeniu pasiekta iki 10,8. Į natrio metasilikato tirpalą buvo supiltos paviršiaus aktyviosios medžiagos ir, maišant bei veikiant ultragarsu, gauta optiškai skaidri mikroemulsija. Į šią emulsiją vėliau buvo sulašintas kalcio nitrato tirpalas ir gauta suspensija-mikroemulsija buvo hidrotermiškai apdorojama 200 °C temperatūroje 18 h. Gauta suspensija buvo plauta distiliuotu vandeniu bei bevandeniu etanoliumi bei išdžiovinta ir išdegta 2 h 800 °C temperatūroje. Analogiškas eksperimentas [19] buvo atliktas be paviršiaus aktyviųjų medžiagų. Ištyrus susidarius junginius po hidroterminės sintezės, nustatyta, kad pirmuoju atveju reakcija vyko taip:



o antruoju atveju:



Kietafazė reakcija. Šios reakcijos metu susidaro volastonitas reaguojant visiškai sausoms medžiagoms aukštoje temperatūroje. CaO ir SiO<sub>2</sub> moliniam santykiui esant 1:1 ir esant 1200 °C temperatūrai, volastonito susidarymo schema pavaizduota 1.3 paveiksle.



1.3 pav. Volastonito susidarymo iš CaO ir SiO<sub>2</sub> kietafazės reakcijos metu schema

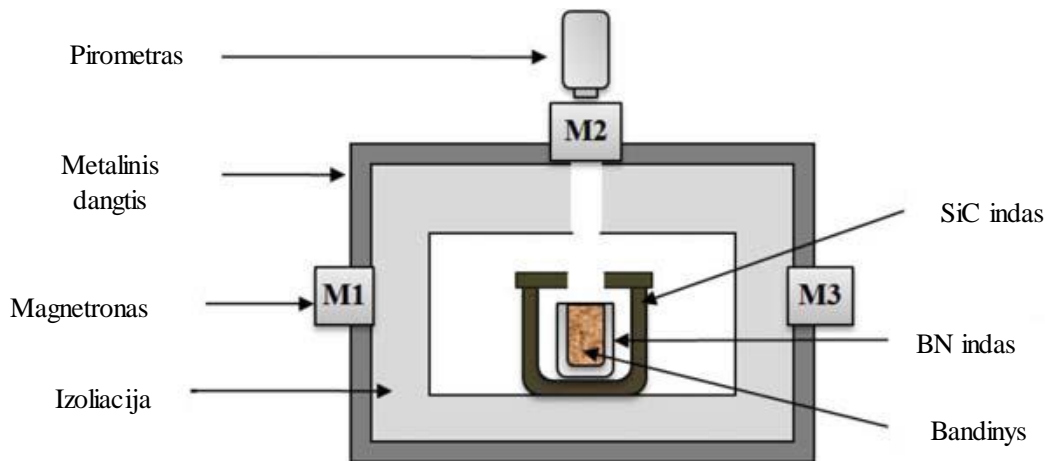
Pradžioje susidaro dikalcio silikatas Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> (žr. 1.3 pav. a), kurio dalelių paviršiuje dėl difuzijos ir komponentų sąveikos formuojasi papildomi trikalčio silikato Ca<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub> ir trikalčio disilikato Ca<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> sluoksniai (žr. 1.3 pav. b). Kadangi kalcio oksidas CaO difunduoja gerokai lėčiau negu silicio dioksidas, o trikalčio silikatas nestabilus žemesnėje negu 1250 °C temperatūroje, todėl jis persikristalizuoja į mažesnio baziškumo dikalcio silikatą ir trikalčio disilikatą. Po 4 h susidaro naujas metasilikato (volastonito) CaSiO<sub>3</sub> sluoksnis (žr. 1.3 pav. c). Jo kiekis greitai didėja ir jau po 8 h nuo reakcijos pradžios pasiekia ~65 %. Susidarant volastonitui, CaO difunduoja iš dikalcio silikato, kurio kiekis mažėja ir per 16 h minėtas junginys suyra, o produktuose Ca<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> išlieka stabilus (žr. 1.3 pav. d) [1].

Nour'as ir kiti [20] taikydami šį metodą iš marmuro atliekų ir silicio dioksido dulkių, susidarantių geležies pramonėje, susintetino volastonitą. Marmuro atliekose buvo 53,5 % CaO, o silicio dioksido atliekose gryno SiO<sub>2</sub> buvo 90,8 %. Eksperimentuose naudoti mišiniai, kurių molinis C/S santykis lygus 1, 0,89, 0,85 ir 0,8, o reakcijos temperatūra – nuo 1000 iki 1250 °C. Išanalizavus susidariusias medžiagas, nustatyta, kad, C/S santykiui esant 1, susidaro larnitas C<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> ir volastonitas. Esant mažesniui moliniam C/S santykiui, larnitas nebesusidarė, o geriausia volastonito išėiga pasiekta, kai C/S = 0,89 ir  $t = 1150$  °C.

Mikrobangų sintezės metodas – pradėtas plačiai taikyti apšiltinimo-izoliavimo medžiagoms, nes jis suteikia geresnes galimybes negu įprastas išdegimas krosnyje. Mikrobangos – tai elektromagnetinės spinduliuotės bangos, galinčios suriši nelaidžias elektrai medžiagas ir šildyti visą kūno tūrį. Toks mikrobangų sukuriamas šildymo būdas patogesnis negu konvekcinis šildymas, nes sušyla tik su mikrobangomis sąveikaujančios dalelės ir taip sutaupoma energijos. Taip pat šildymas visu tūriu suteikia medžiagai vientisumo [21-24].

Esant mikrobangų spinduliuotei, medžiagos įšyla priklausomai nuo savo dielektrinių savybių. Todėl atsiranda atrankiojo šildymo galimybė ir tuo pačiu galimybė susintetinti naujas medžiagas.

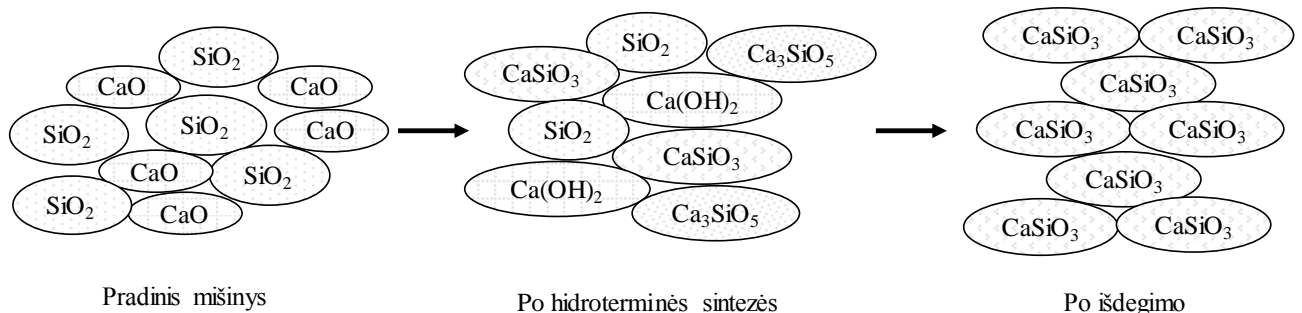
1.4 paveiksle pavaizduota mikrobangų krosnies sandara. Bandinys sudedamas į boro nitrido indą, o šis – į silicio karbido indą. Sintezė atliekama aliuminio oksidu izoliuotoje kameroje, o mikrobangų spinduliuotę skleidžia trys magnetronai. Bandinio temperatūrą matuoja infraraudonųjų spindulių pirometras. Visas krosnies korpusas uždengtas dar ir metaliniu dangčiu.



1.4 pav. Mikrobangų krosnies principinė schema

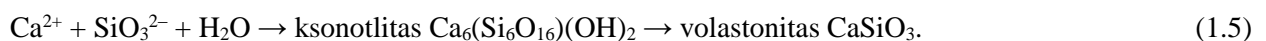
Vichaphund ir kt., taikydami mikrobangų sintezę, iš kalkių, gautų išdegant vištų kiaušinių lukštus, ir silicio dioksido susintetino volastonitą, kai C/S santykis lygus 1,25. Tai padaryti jiems pavyko sausą pradinį mišinį veikiant mikrobangomis 1100 °C temperatūroje 10 minučių [25].

Hidroterminė sintezė. Šis metodas panašus į nusodinimą iš tirpalų, tačiau šiuo atveju vandeninė suspensija sudaroma iš normaliomis sąlygomis netirpių kalcio oksido ir silicio dioksido, kurie, hidroterminio apdorojimo metu veikiant slėgiui ir temperatūrai, tirpsta terpėje ir reaguoja tarpusavyje. Po hidroterminės sintezės gauti produktai išdegami aukštoje temperatūroje, kad kalcio silikatų hidratai dehidratuotų. Principinė šio proceso schema pavaizduota 1.5 paveiksle [26].

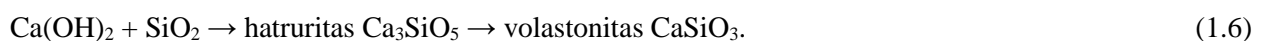


1.5 pav. Hidroterminės sintezės iš netirpių medžiagų principinė schema

Pei ir kiti [27] naudodami grynus CaO ir SiO<sub>2</sub> ir taikydami šį sintezės metodą susintetino volastonitą. Eksperimentui buvo pasirinktas žaliavų molinis C/S santykis lygus 1. Pradinis mišinys 220 °C temperatūroje apdorotas 12 h suspensiją maišant 10 aps./min greičiu. Gauti produktai buvo išdžiovinti ir išdegti 800 °C temperatūroje 1 h. Reakcija vyko tokia eiga:



Ismail'as ir kiti [26] atliko panašų eksperimentą, tik jie vietoje gryno SiO<sub>2</sub> naudojo ryžių lukštų pelenus, kuriuose SiO<sub>2</sub> sudarė 89,5 % masės. Žaliavų molinis C/S santykis taip pat buvo lygus 1. Hidroterminė sintezė buvo atlikta 135 °C temperatūroje 8 h 0,24 MPa slėgyje. Gauti produktai buvo parą džiovinti 90 °C temperatūroje, susmulkinti ir išdegti 950 °C temperatūroje 2 h. Po hidroterminės sintezės mišinyje dar buvo nesureagavusio Ca(OH)<sub>2</sub> ir kristobalito SiO<sub>2</sub>, kurie išdegant visiškai sureagavo, o pati reakcija vyko tokia seka:



### 1.2.3. Priedų įtaka volastonito susidarymui ir jo savybėms

Siekiant pagerinti volastonito sintezės išėigą ir fizikines savybes, į reakcijos mišinį įmaišoma įvairių priedų, galinčių padidinti kristališkumą, pakeisti volastonito susidarymą trukmės ir/ar temperatūros atžvilgiu, padidinti akytumą ir paviršiaus plotą.

Li ir kiti [28] sintetino volastonitą su cinko ir cirkonio priedais. Sintezė buvo atliekama nusodinimo iš tirpalų būdu, o cinkas ir cirkonis sudarė 5 % masės nuo sausų medžiagų ir buvo įmaišyti jų tirpių druskų pavidalu. Išdegus susidariusias nuosėdas 950 °C temperatūroje 0,5 h, buvo atlikta susidariusių produktų rentgeno difrakcinė analizė. Ištyrus gautus duomenis, nustatyta, kad, palyginus su sintezės be priedų analizės duomenimis, cinko priedas sureagavo su kalcio silikato faze susidarant kalcio-cinko silikatui ir sumažėjant volastonito smailių intensyvumui. Tuo tarpu cirkonis nereagavo su kalcio silikatu – sudarė cirkonio dioksido fazę, tačiau volastonito smailių intensyvumas žymiai padidėjo.

Ros-Tárraga ir kiti [29] tyrė volastonito susidarymą  $\text{Na}_2\text{O-K}_2\text{O-CaO-SiO}_2$  ir  $\text{MgO-K}_2\text{O-CaO-SiO}_2$  sistemose, kur  $\text{Na}_2\text{O/MgO}$  priedo buvo 2, o  $\text{K}_2\text{O}$  – 1 % nuo sausų medžiagų. Sintezė buvo atliekama nusodinimo būdu iš tirpių druskų ir vėliau atliekant kietafazę sintezę 950 °C temperatūroje. Atlikus gautų produktų rentgeno difrakcinę analizę, nustatyta, kad sistemoje su  $\text{Na}_2\text{O}$  susidarė volastonitas ir pseudovolastonitas, tačiau liko daug nesureagavusio  $\text{SiO}_2$ , o kitoje – su  $\text{MgO}$  – visi pradiniai junginiai sureagavo, o tikslinio produkto smailių intensyvumai buvo kur kas didesni.

Obradović ir kiti [2] tyrė organinių priedų, medvilnės vatos, nanoceliuliozės ir polimetilmetakrilato, įtaką sintetinio volastonito akytumui. Sintezė atlikta kietafazės reakcijos metodu iš organinio silicio komponento ir kalcio karbonato mikro-granulių, vėliau įmaišant akydario ir išdegant 900 °C temperatūroje. Išanalizavus gautų produktų RSDA kreives, nustatyta, kad visais atvejais susidarė  $\text{CaSiO}_3$  ir  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  mišinys. Geriausiai pradinės medžiagos sureagavo sistemoje su polimetilmetakrilatu, blogiau – su medvilnės vata, o naudojant, nanoceliuliozę, susidarė gerokai daugiau dvibazio negu vienbazio kalcio silikato.

Iļjina ir kiti [30], tyrė aliuminio fluorido gamybos atliekos – silikagelio – panaudojimą kalcio hidrosilikatų, kurių baziškumas artimas volastonito, hidroterminėje sintezėje ir gautų produktų terminį stabilumą. Nustatyta, kad fluorido jonų silikagelyje buvo ~10 %, o aliuminio ~5 %. Atlikus hidroterminę sintezę ir gautų produktų RSDA bei terminę analizes, nustatyta, kad dėl silikagelyje esančių aliuminio ir fluoro junginių, kartu su 1,13 nm tobermorito susidarė aliuminio jonų turintis kalcio aliumosilikato hidratas – katoitas, bei fluorido jonų turintis kalcio fluorosilikatas – kuspidas ir kalcio fluoridas. Ištyrus gautų produktų termines savybes, nustatyta, kad volastonito sintezės metu susidaro kalcio fluoroaluminatas – fluormajenitas, kalcio fluoridas sureaguoja, o kuspidas lieka stabilus.

### 1.2.4. Volastonito priedo taikymas cemente

Dėl išskirtinės pluoštinės nanostruktūros volastonitas taikomas įvairių jam giminingų silikatinių medžiagų, tokių kaip cementas [31-38] ar keramikos gamyboje [39-43]. Dalelės, kurių dydis mažesnis nei 25 μm laikomos mikropluoštais, 25-150 μm – milteliais, o virš 150 μm – pluoštais [31].

Wahab'as ir kiti [31] tyrė volastonito priedo įtaką portlandcemenčio kietėjimo procesui. Pakeitę 20 % portlandcemenčio volastonitu, nustatė, kad po 28 parų hidratacijos, bandinių lenkiamasis ir

gniuždomasis stipriai padidėjo atitinkamai 28 ir 45 %. Ištyrus 30 % smėlio pakeitimą volastonitu, nustatyta, kad rišamosios medžiagos rišimosi trukmė pailgėjo 60 %. Taip pat mokslininkai nustatė, kad didesnis portlandcemenčio pakeitimas volastonitu daro neigiamą įtaką rišamosios medžiagos stipruminėms savybėms, nes volastonitas nedalyvauja kietėjimo procese. Ransinchung'as ir kiti [32] atliko panašų tyrimą ir nustatė, kad volastonito milteliai pailgina rišimosi pradžią ir pabaigą atitinkamai 25 ir 27 %.

Soliman'as ir Nehdi [33] tyrė ankstyvąjį didelio stiprumo betono su volastonito ir susitraukimą mažinančiais priedais kietėjimą. Buvo nustatyta, kad volastonito priedas padidina tokio betono gniuždomąjį stiprį bei gerai sąveikauja su kitais susitraukimą mažinančiais priedais. Taip pat iširta, kad volastonito priedas sumažina ir vidinius cemento akmens įtempius kietėjimo metu, todėl sumažėja mikroįtrūkimų. Mokslininkai nustatė, kad didelio stiprumo betonas su volastonitu yra tankesnis, nes priedas sumažina akučių dydį, bei mažiau susitraukia džiūstant.

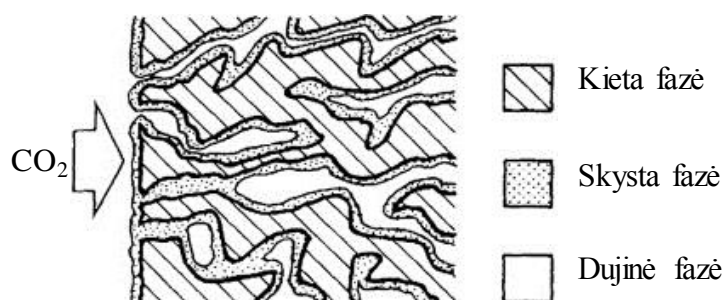
Kalla ir kiti [34] bei Mathur'as ir kiti [36] nustatė, kad cemento pakeitimas 55-60 % volastonito-pelenų mišiniu, sumažina cemento akmens susitraukimą džiūstant ir laidumą vandeniui. Analogiškus rezultatus gavo ir Hamedanimojarrad'as [37] bei Galea ir kiti [38], naudodami 4 μm dydžio volastonito daleles.

### 1.3. Cemento ir kalcio silikatų kietinimas anglies dioksido aplinkoje

#### 1.3.1. Karbonizacijos proceso pagrindai

Karbonizacija – karbonatų susidarymas, anglies rūgščiai išstumiant silpnesnes rūgštis iš jų druskų. Nors atmosferoje yra šiek tiek anglies dioksido, tačiau būdamas dujinės fazės CO<sub>2</sub> negali tiesiogiai reaguoti su sausais junginiais, todėl, kad taptų aktyviu, CO<sub>2</sub> turi pirmiau ištirpti vandenyje ir sudaryti karbonato joną CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>. Kalcio silikatai vandeninėje terpėje šiek tiek disocijuoja į Ca<sup>2+</sup> ir SiO<sub>3</sub><sup>2-</sup> jonus bei hidrolizuojasi į Ca(OH)<sub>2</sub> ir H<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>. Jei tame pačiame tirpale yra ir karbonato jonų, tai pastarieji išstums silikato jonus susidarant kalcio karbonatui ir silicio rūgščiai, nes anglies rūgšties disociacijos konstanta (25 °C) pK<sub>a</sub> = 4,5 · 10<sup>-7</sup>, o silicio rūgšties pK<sub>a</sub> = 1,3 · 10<sup>-10</sup>. Akytose silikatinėse struktūrose šie procesai vyksta vidinėse porose esančiame vandenyje – porų tirpale. 1.6 paveiksle pavaizduotas cemento akmens pjūvis ir jį sudarančių fazių schema [44].

Karbonato tipas (rūgštusis ar paprastas) priklauso nuo terpės pH: jei ji yra neutrali, tai susidarys hidrokarbonatas, o, jei stipriai šarminė, tai iš hidrokarbonato ilgainiui susidaro karbonatas. Kalcio karbonatas būna trijų kristalografinių formų: aragonitas, vateritas ir kalcitas. Pastarieji du dažniausiai randami cemento akmenyje. Teigiama, kad metastabilus vateritas persikristalizuoja į kalcitą. [44, 45].



1.6 pav. Cemento akmens porų schema [44]

Karbonizacijos procesą galima aprašyti šiomis cheminėmis lygtimis:



Karbonato jonas reaguoja su kalcio jonais porų vandenyje:



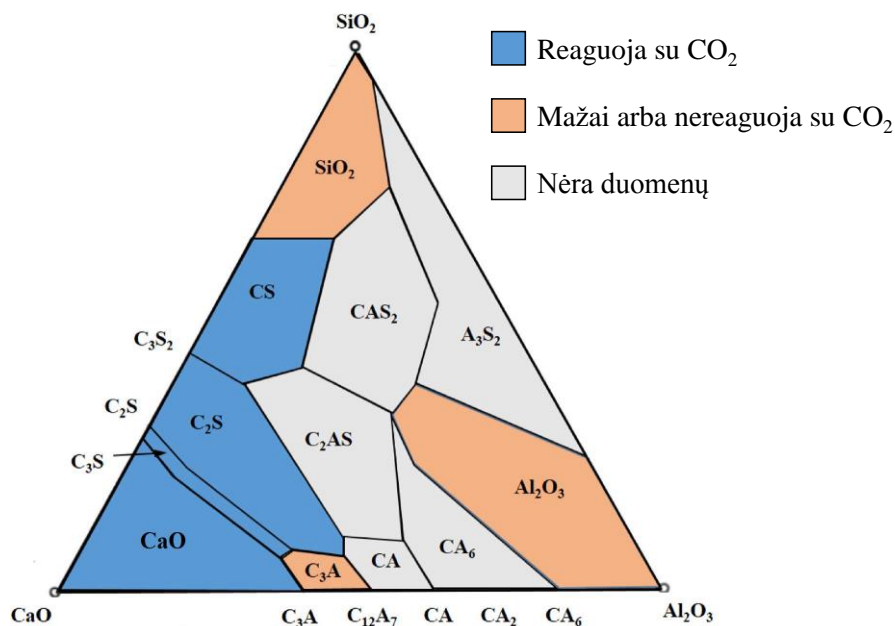
Ši reakcija sumažina kalcio jonų koncentraciją, o tai skatina tolimesnį kalcio hidroksido tirpimą. Kalcio karbonato tirpumas yra žymiai mažesnis už  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ :



Šis procesas vyksta kol sureaguoja visas  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Be jo cemento akmenyje yra kalcio hidrosilikatų ir etringito/monosulfato. Šie komponentai yra pusiausvyroje ir ją stabilizuoja aukšta terpės pH ir kalcio jonai porų tirpale. Kai visas kalcio hidroksidas sureaguoja dėl karbonizacijos, pH vertė mažėja ir ima irti kalcio hidrosilikatai. Monosulfatas skyla pH vertei nukritus iki 11,6, o etringitas – 10,6. Porų tirpalo pH tapus mažesnei už 9,2 (fenolftaleino spalvos pokyčio pH vertė), nebelineka pradinių kalcio junginių. Dauguma kalcio jonų būna nusodinti karbonatų pavidalu, tačiau šiek tiek  $\text{Ca}^{2+}$  jonų visada išlieka po silikatų karbonizacijos susidarantiame silikagelyje [44].

### 1.3.2. Portlandcemenčio mineralų karbonizacijos cheminiai procesai

Kalcio silikatai ir jų hidratai sudaro daugiau negu 60 % hidratuoto portlandcemenčio (PC) tūrio. Jie taip pat labiausiai nulemia mechanines betono savybes. 1.7 paveiksle pavaizduota trinarės  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  sistemos fazių ir  $\text{CO}_2$  aktyvumas. Pagrindinės reakcijos, vykstančios cemento rišimosi (hidratacijos) metu bei cemento akmens kietinimo  $\text{CO}_2$  aplinkoje pateiktos 1.2 lentelėje [45].



**1.7 pav.** Trinarės  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  sistemos fazių ir  $\text{CO}_2$  aktyvumas [45]. Čia:  $\text{C}_3\text{S} - \text{Ca}_3\text{SiO}_5$ ,  $\text{C}_2\text{S} - \text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ,  $\text{C}_3\text{S}_2 - \text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ ,  $\text{CS} - \text{CaSiO}_3$ ,  $\text{C}_3\text{A} - \text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ ,  $\text{CA} - \text{CaAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{C}_2\text{AS} - \text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ ,  $\text{CAS}_2 - \text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ,  $\text{A}_3\text{S}_2 - \text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$

**1.2 lentelė.** Cemento komponentų hidratacijos ir karbonizacijos reakcijos [45]

<b>Hidratacijos reakcijos:</b>	
$2\text{Ca}_3\text{SiO}_5 + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{Ca}(\text{OH})_2$	
$2\text{Ca}_2\text{SiO}_4 + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{Ca}(\text{OH})_2$	
$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6 + 3\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 26\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}_6\text{Al}_2\text{O}_6(\text{SO}_4)_3 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$	
$\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10} + 2\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 18\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}_8\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}(\text{SO}_4)_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	
<b>Karbonizacijos reakcijos:</b>	
$\text{Ca}_3\text{SiO}_5 + 3\text{CO}_2 + n\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{CaCO}_3 + \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	
$\text{Ca}_2\text{SiO}_4 + 2\text{CO}_2 + n\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CaCO}_3 + \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	
$\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{CO}_2 + \rightarrow 2\text{CaCO}_3 + 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	
$\text{CaSiO}_3 + \text{CO}_2 + n\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	
$\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	
$\text{Ca}_6\text{Al}_2\text{O}_6(\text{SO}_4)_3 \cdot 32\text{H}_2\text{O} + 3\text{CO}_2 \rightarrow 3\text{CaCO}_3 + 3\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{Al}(\text{OH})_3 + 9\text{H}_2\text{O}$	
<b>Bendroji kalcio silikatų karbonizacijos lygtis:</b>	
$\text{Ca}_x\text{Si}_y\text{O}_{(x+2y)} + x\text{CO}_2 + n\text{H}_2\text{O} \rightarrow x\text{CaCO}_3 + y\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	

Įprastos kalcio silikatų hidratacijos metu susidaro kalcio hidrosilikatai ( $x\text{CaO} \cdot y\text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ ) ir  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Pakankamai sudrėkintų  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  ir  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$  hidratacija įvyksta jau per kelias minutes ar valandas. Šio proceso metu greitas kalcio hidrosilikatų susidarymas sąlygoja cemento akmens sutvirtėjimą. Remiantis eksperimentų [46-55] (žr. 1.3 lentelę) duomenimis, terpėje esant dar ir ištirpusio anglies dioksido, vietoje kalcio hidroksido bei ilgainiui ir iš kalcio hidrosilikatų susidaro kalcio karbonatas, kalcito ir vaterito junginių pavidalu. Esant gamtinėms sąlygoms, vyksta ilgalaikė hidratuotų kalcio silikatų karbonizacija, kurios metu vietoje cemento akmeniui stiprumines savybes suteikiančių kalcio hidrosilikatų susiformuoja akytas ir silpnas kalcio karbonatas. Tuo tarpu, jei cementas patenka į didelio slėgio anglies dioksido terpę, tai kalcio silikatų paviršiuje susidaro tankus ir mechanines savybes gerinantis kalcio karbonatas. Trumpalaikės karbonizacijos metu klinkerio grūdėliai nesureaguoja iki galo, todėl, pasiekus proceso pusiausvyrą, cemento akmenį sudaro kalcio silikatų ir kalcio karbonato mišinys [48].

**1.3 lentelė.** Kalcio silikatų karbonizacijos eksperimentų rezultatai

Junginys	Šaltinis	Bandinio paruošimas	Reakcijos sąlygos	Karbonizacijos produktai
$\text{Ca}_3\text{SiO}_5$	[47]	sutankintas skiedinys, $V/K = 0,125$	50 % SD, 1-4 atm	gelis, panašus į KHS; kalcitas
	[49]	suspensija, $V/K = 0,025-0,4$	9-79,5 % SD; 1 atm	pirmiausiai KHS ir kalcitas, po to silikagelis ir kalcitas
	[50]	sausieji milteliai	100 % SD, 5 % $\text{CO}_2$ , 1 atm	amorfusis KHS-hidrokarbonatas, daugiausiai kalcitas, šiek tiek aragonito ir vaterito
	[51]	suspensija, $V/K = 0,4$	$t = 23-55 \text{ }^\circ\text{C}$ ; 1 atm	pirmiausia KHS, po to silikagelis su kalciumu, aragonitas ir kalcitas
$\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$	[47]	sutankintas skiedinys, $V/K = 0,125$	50% SD	gelis, panašus į KHS; kalcitas
	[49]	suspensija, $V/K = 0,025-0,4$	9-79,5 % SD; 1 atm	pirmiausiai KHS ir kalcitas, po to silikagelis ir kalcitas

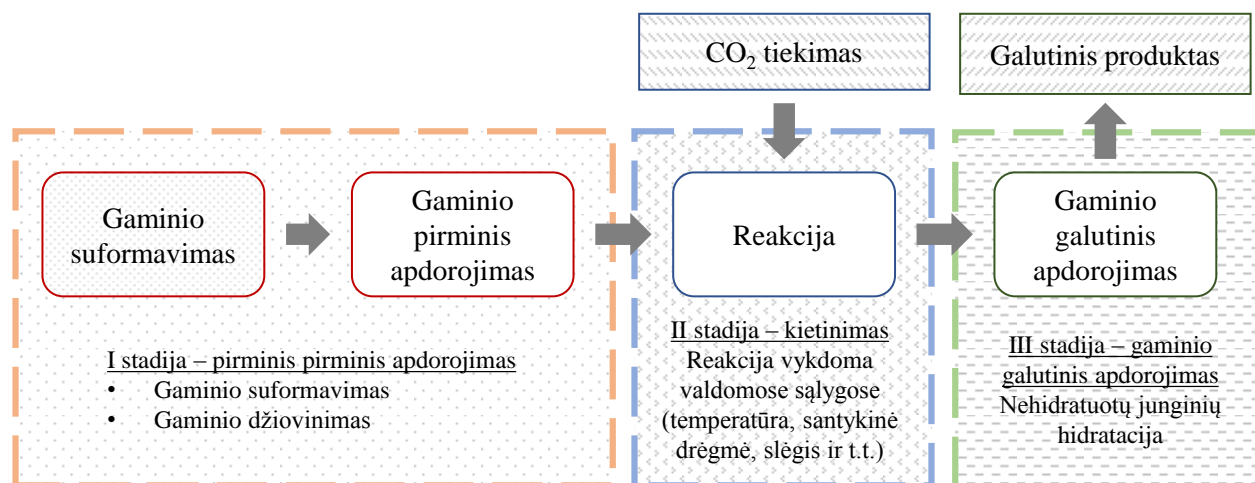


### 1.3 lentelės tęsinys

$\beta$ -Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	[50]	sausie milteliai	100 % SD, 5 % CO <sub>2</sub> , 1 atm	amorfine KHS-hidrokarbonatas, daugiausiai kalcitas, šiek tiek aragonito ir vaterito
	[52]	suspensija, V/K = 0,1	2 atm	polimerizuotas silikagelis, kalcitas
	[53]	sutankinta pasta, V/K = 0,15	2 atm	KHS, kalcitas
	[51]	suspensija, V/K = 0,4	t = 23-55 °C; 1 atm	pirmiausia KHS, po to silikagelis su kalcio jonais, aragonitas ir kalcitas
$\gamma$ -Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	[54]	pasta, sutankintas skiedinys, V/K = 0,202	1-55 atm	amorfine KHS-hidrokarbonatas, daugiausiai kalcitas, šiek tiek aragonito ir vaterito
	[50]	sausie milteliai	100 % SD, 5 % CO <sub>2</sub> , 1 atm	gelis, panašus į KHS; kalcitas, vateritas
	[53]	sutankinta pasta, V/K = 0,15	2 atm	Amorfine SiO <sub>2</sub> , kalcitas, vateritas
	[51]	suspensija, V/K = 0,4	t = 23-55 °C; 1 atm	pirmiausia KHS, po to SiO <sub>2</sub> su kalcio jonais, aragonitas ir kalcitas
CaSiO <sub>3</sub>	[54]	sutankintas skiedinys, V/K = 0,202	1-55 atm	mažabazis KHS, kalcitas
	[51]	suspensija, V/K = 0,4	t = 23-55 °C; 1 atm	pirmiausia KHS, po to silikagelis su kalcio jonais, kalcitas
Portland- cementis	[50]	suspensija, V/K = 0,1	2 atm	KHS-(hidro)karbonatas, polimerine silikagelis, kalcitas, aragonitas
	[55]	suspensija, V/K = 0,36	1,5 atm	amorfine KHS

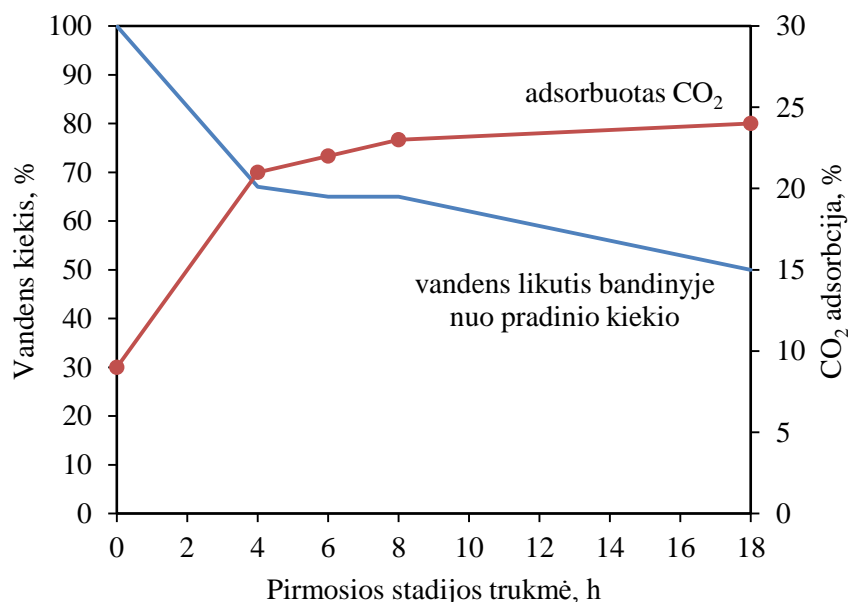
#### 1.3.3. Cemento karbonizacijos technologiniai procesai

Karbonizacijos technologiniai procesai priklauso nuo apdorojamų bandinių sudėties, jų savybių bei pasirinktos aplinkos parametrų. Vanduo yra būtina sudedamoji tiriamos sistemos dalis, tačiau jo kiekis turi būti tiksliai paskaičiuotas idealiam kietinimo atlikimui. Karbonizacijos laipsnis gali labai kisti kintant sudedamosioms dalims ir pirminio apdoravimo sąlygoms. Kietinimas CO<sub>2</sub> aplinkoje paprastai atliekamas trimis stadijomis, kurios pavaizduotos 1.8 pav [45].



1.8 pav. Cemento akmens kietinimo CO<sub>2</sub> aplinkoje atlikimo schema [45]

*I stadija – pirminis gaminio apdorojimas.* Ši stadija prasideda nuo gaminio suformavimo ir valdomo džiovinimo. Kadangi beveik visos esminės kietinimo metu vykstančios reakcijos vyksta vandens terpėje, tai gaminyje turi likti tam tikras vandens kiekis. Vandens perteklius visiškai užpildys poras ir CO<sub>2</sub> negalės patekti į gaminio vidų, o priešingai, dėl skystosios terpės nebuvimo – nevyks karbonizacija [56-58]. 1.9 pav. pavaizduota I-osios stadijos trukmės įtaka gaminio džiovinimui ir CO<sub>2</sub> adsorbcijai [59]. Iš grafiko matyti, kad ilgiau džiovinti gaminiai adsorbuoja daugiau CO<sub>2</sub>, tačiau po to, kai išgaruoja apie 40 % vandens, CO<sub>2</sub> adsorbcija nebekinta.



**1.9 pav.** Vandens kiekio ir adsorbuoto CO<sub>2</sub> kitimas cemento akmenyje pirmosios stadijos metu [59]

Išliejus gaminį, būtina nuimti liejimo formą, kad gaminyje galėtų džiuoti. Tai galima padaryti iš karto, jei buvo naudojamas sausas mišinys, ar sulaukus cemento sukietėjimo [59-64]. Greitas džiovinimas yra būtina sąlyga, kad vienu metu galėtų karbonizuotis tiek hidratuoti, tiek nehidratuoti cemento komponentai.

*II stadija – kietinimas CO<sub>2</sub> aplinkoje* – gali būti vykdomas reaktoriuose, kurių darbo režimas vykdomas statinėmis arba dinaminėmis sąlygomis. Nors pastarasis sunaudoja mažiau energijos, tačiau pirmasis yra efektyvesnis, nes reakcija vyksta didesniame CO<sub>2</sub> slėgyje [65].

Kietinimo greičiui didžiausią įtaką daro dalinis CO<sub>2</sub> slėgis [65, 66]. Karbonizacijos laipsnis greitai lėtėja mažėjant karbonizuotos bandinio vietos aktyvumui dėl karbonatų nusėdimo cemento dalelių paviršiuje. Laboratorijose dažniausiai palaikomas 1-5 atm slėgis [67]. Dažnai prieš tiekiant CO<sub>2</sub> išvakuojamas reakcijos indas, kad neliktų pašalinių dujų [59, 68-70]. Norint padidinti CO<sub>2</sub> difuziją, naudojamos grynos dujos, nors aplinkai draugiškesnis yra pramonės išmestų dujų naudojimas [71].

Daugelyje tyrimų portlandcemenčio pagrindu ruošti gaminiai kietinti kambario temperatūroje (20-25 °C). Temperatūra gali įtakoti reakcijos greitį daugeliu atžvilgiu. Aukšta temperatūra pagreitina CO<sub>2</sub> difuziją, bet sumažina jo tirpumą vandenyje, o taip pat pagreitina vandens garavimą. Reikia nepamiršti, kad kietinimas yra egzotermine reakcija ir temperatūra cemento akmenyje gali pakilti iki ~58 °C cemento akmenyje ir iki ~70 °C cemento pastoje [56, 72]. Padidinta aplinkos temperatūra gali

padidinti ir anksčiau minėtas temperatūras, o tai gali paveikti reakcijos produktų stabilumą ir bendras mechanines sukietintų gaminių savybes.

Įprasta santykinė drėgmė tinkamiausia optimaliai CO<sub>2</sub> difuzijai ir tuo pačiu karbonizacijai, todėl tyrimuose dažniausiai taikoma ~60-70 % SD. Didesnė nei 90 % SD naudojama padidintos aplinkos temperatūros kietinimo tyrimams norint prislopinti drėgmės iš gaminio garavimą [51].

*III stadija – galutinis gaminio apdorojimas.* Šios stadijos metu po karbonizacijos metu toliau hidratuojasi nesureagavę komponentai. Pirmosios stadijos metu sudarytas vandens stygius trečiojoje stadijoje turi būti kompensuotas, kad cemento akmuo visiškai sukietėtų. Tyrimai rodo, kad galutinis apdorojimas gerina gaminių mechanines savybes[48].

Karbonizacijos išeiga gali būti išreikšta CO<sub>2</sub> sunaudojimu (1.11) arba karbonizacijos laipsniu (1.12). Pastarojoje lygtyje naudojamas maksimalus su bandiniu reaguoti galinčio CO<sub>2</sub> kiekis apskaičiuojamas iš reakcijų lygčių stecheometriškai arba pagal Steinour'o formulę [73, 74]:

$$\text{CO}_2 \text{ sunaudojimas, \%} = \frac{\text{sureagavusio CO}_2 \text{ masė}}{\text{su CO}_2 \text{ galinčių reaguoti junginių masė}} \cdot 100 \% \quad (1.11)$$

$$\text{karbonizacijos laipsnis, \%} = \frac{\text{sureagavusio CO}_2 \text{ masė}}{\text{maksimali galinti sureaguoti CO}_2 \text{ masė}} \cdot 100\% \quad (1.12)$$

$$\text{CO}_2 \text{ max, \%} = 0,785(\text{CaO} - 0,7\text{SO}_3) \cdot 1,091\text{MgO} + 1,420\text{Na}_2\text{O} + 0,935\text{K}_2\text{O}, \quad (1.13)$$

čia: CaO, SO<sub>3</sub>, MgO, Na<sub>2</sub>O ir K<sub>2</sub>O – atitinkamų elementų oksidų masės dalis cemente procentais.

Cemento gaminiai atlieka savotišką CO<sub>2</sub> surinkimo vaidmenį. Buvo atlikta daug tyrimų, kiek cementas gali adsorbuoti CO<sub>2</sub> ilguoju laikotarpiu. Skandinavijos šalių tyrimas parodė, kad 33–57 % 2003 metais cemento gamybos metu išsiskyrusio CO<sub>2</sub> per 100 metų gali būti surinkta dėl savaiminės cemento gaminių karbonizacijos [75]. Kitas tyrimas parodė, kad nuo 1930 iki 2013 metų cemento gaminiai jau adsorbavo 4,5 Gt (gigatonų – 4,5 · 10<sup>15</sup> gramų) CO<sub>2</sub> ir tai sudaro 43 % per tą patį laikotarpį dėl cemento gamybos į aplinką išmesto CO<sub>2</sub> [76]. Priešingai negu gamtinė karbonizacija, kietinimas CO<sub>2</sub> aplinkoje sumažina jo kiekį per kelias valandas ar dienas.

#### 1.3.4. Sukietintų gaminių savybės

Paspartintas portlandcemenčio sustiprėjimas yra vienas iš kietinimo CO<sub>2</sub> aplinkoje privalumų. Tai siejama su greitu cemento tirpimo ir reagavimo su pakankamai karbonizuota porų skysta terpe. Kalcio hidrosilikatų ir karbonato nusėdimas vyksta vos prasidėjus karbonizacijai, o KHS iš esmės ir suteikia mechaninį patvarumą. Atsparumas gniuždymui kinta keičiant kietinimo sąlygas [47, 48, 55, 69, 76-78]. Tačiau jis išryškėja, kada gaminiai pradeda kietinti praėjus kuo trumpesniam laikui nuo gaminio suformavimo. Be kietinimo CO<sub>2</sub> aplinkoje per tą patį laiką PC vien dėl hidratacijos net nesukietėja [48, 69, 71]. Jei per 20 valandų gaminyje sunaudoja 8 % CO<sub>2</sub>, tai jis būna 40 % tvirtesnis už tiek laiko tik hidratuotą gaminį [55]. Cemento akmens kietinimo atveju sutvirtėjimas nėra toks akivaizdus [79].

Nors gaminio sutvirtėjimas kietinimo metu koreliuoja su CO<sub>2</sub> sunaudojimu, tačiau ši tendencija ne visuomet yra vienoda visais atvejais. Daug priklauso nuo gaminio paruošimo: vandens ir kietos medžiagos santykio, cemento ir užpildo santykio bei kietinimo sąlygų, tokių kaip slėgis, temperatūra, įrangos pobūdis ir pan. Nepaisant to, karbonizacija praktiškai visada pagerina gaminio mechanines

savybes jau per pirmą dieną praktiškai 20 %. Cemento akmenis lankstumas taip pat pagerėja, bet ne taip kaip pagerėja atsparumas gniuždymui [63, 79].

Perteklinė karbonizacija, kiek buvo iširta, neturi neigiamo poveikio gaminio tvirtėjimui, išskyrus tuos atvejus, kada naudojamas gana didelis vandens ir cemento santykis ( $V/K = 0,7$ ) [81]. Praktiškai visų mišinių, kurių  $V/K$  mažiau už 0,5, atveju karbonizacija rodė teigiamus pokyčius, net tada, kai ji trunka 28 dienas [59, 63, 77].

Cemento akmenis patvarumas pagerėja dėl sutankėjusios mikrostruktūros kietinant  $CO_2$  aplinkoje. Oro pralaidumas sumažėja ir elektrinė varža padidėja karbonizuotose vietose [62]. Taip pat dėl sutankėjimo padidėja atsparumas chloridams, nes, užakus kanalams tarp porų sunkiau vyksta jonų migracija [62, 82] bei padidėja atsparumas šaldant iki neigiamos temperatūros, nes, sumažėjus poroms, cemento akmuo mažiau išlaiko savyje vandens, kuris atšalęs išsiplečia ir gali ardyti akmenį [62]. Dėl karbonizacijos sumažėjusio kalcio hidroksido kiekio, padidėja atsparumas sulfatams [82].

Terpės pH sumažėjimas dėl karbonizacijos padidina plieninių konstrukcijų korozijos tikimybę. Smarkiai šarminės terpės neutralizavimas ir chlorido jonų buvimas ardo plieno pasyvuojančią dangą ir šis pradeda koroduoti [83]. Nors pH gali būti iš dalies vėl padidinta iki 12 dėl tinkamos hidratacijos trečiosios stadijos metu, tačiau dėl sumažėjusio  $Ca(OH)_2$  kiekio cemento akmuo tampa jautresniu ardančiai karbonizacijai. Taip pat sumažėjusi pH vertė padidina chlorido jonų judrumą [84]. Vis dėlto, dėl kietinimo metu sumažėjusio pralaidumo, karbonizuotas cemento akmuo turėtų būti atsparesnis ardančiam aplinkos poveikiui, tačiau tai dar nėra gerai iširta [45].

\*\*\*

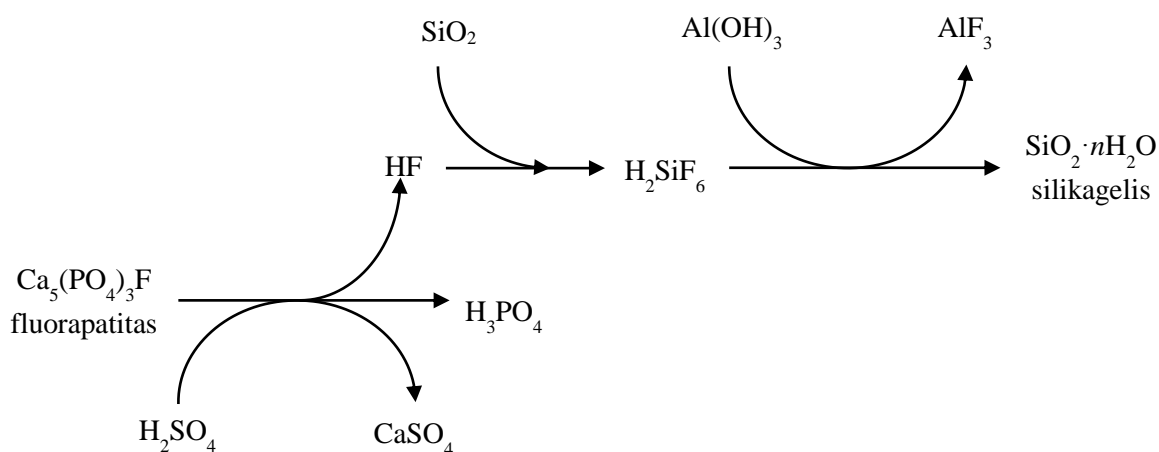
Apibendrinant literatūros šaltinių analizę, volastonitas yra mažiausio baziškumo kalcio silikatas, todėl jam pagaminti reikia mažiausiai kalcio oksido. Šio junginio sintezės metodų yra keturi: kietafazė sintezė, nusodinimas iš tirpalų, mikrobanginė sintezė ir hidroterminė sintezė, o jo fizikinėms savybėms ar morfologijai pagerinti naudojami įvairūs priedai. Kietafazės sintezės metu kalcio oksidas reaguoja su silicio dioksidu susidarant įvairaus baziškumo kalcio silikatams, kurie ilgainiui periskystalizuoja į volastonitą. Nusodinant iš tirpalų tirpios kalcio ir silikatų druskos reaguoja tarpusavyje susidarant tarpiniams junginiams, kurie išdegti taip pat persikystalizuoja į volastonitą. Dviem stadijomis pagrįsta ir hidroterminė sintezė, kurios metu reaguoja kalcio oksidas su silicio dioksidu vandens terpėje 100-220°C temperatūroje, tačiau čia tarpiniai junginiai yra kalcio hidrosilikatai, tokie kaip ksonotlitas, tobermoritas, girolitas ir kt. Mikrobangų sintezė pritaikoma visiems anksčiau paminėtiems metodams, nes pradinio mišinio šildymas mikrobangomis pagreitina žaliavų tarpusavio reakciją. Volastonitas dėl savo adatėlių formos kristalų plačiai taikomas kaip priedas cemente, keramikoje (biokeramikoje) ir kitose srityse, nes gaminiai pasižymi geresnėmis mechaninėmis savybėmis, padidėja atsparumas cheminiam poveikiui.

Pritaikius įprastoms rišamosioms medžiagoms karbonizacinį kietinimą gauti geri rezultatai, nes gaminiuose susidaro pagrindiniai junginiai – kalcio karbonatas ir amorfinis silicio dioksidas. Pagrindinis kietinimo  $CO_2$  aplinkoje privalumas – anglies dioksido sunaudojimas: kiek jo išsiskyrė skylant kalcio karbonatui rišamųjų medžiagų gamybos metu, tiek pat jo sugerama kietinimo metu, nes vyksta atvirkštinė kalcio silikatų susidarymo iš kalcio karbonato ir silicio dioksido reakcija. Volastonitui pagaminti reikia tris kartus mažiau kalcio oksido ir 400 °C žemesnės temperatūros nei cementui, todėl anglies dioksido aplinkoje sukietinto volastonito gaminiai yra perspektyvi ir aplinkai draugiškesnė alternatyva įprasto cemento gaminiams.

## 2. Naudotos medžiagos ir tyrimų metodika

### 2.1. Naudotos medžiagos

1. Aliuminio fluorida gamybos atlieka – silikagelis  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  gautas iš AB „Lifosa“, gaminant fosfatinės trąšas – vandenilio fluoridas absorbuojamas absorberiuose, kuriuose susidaro  $>15\%$  koncentracijos heksafluorsilicio rūgštis. Ši rūgštis priskiriama prie stipriųjų, todėl, norint ją neutralizuoti, panaudojama aliuminio fluorida gamyboje. Pastarasis naudojamas metalurgijoje kaip flusas. 2.1 paveiksle pavaizduota silikagelio susidarymo iš fluorapatito metu vykstančių reakcijų seka: fluorapatitas veikiamas sieros rūgštimi ir susidaro trys pagrindiniai produktai – gipsas ( $\text{CaSO}_4$ ), ortofosforo rūgštis ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) ir vandenilio fluoridas ( $\text{HF}$ ). Pastarasis absorbuojamas silicio dioksidu ir susidaro heksafluorsilicio rūgštis ( $\text{H}_2\text{SiF}_6$ ). Ši rūgštis neutralizuojama aliuminio hidroksidu ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) susidarant aliuminio fluorida trihidratui ( $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) ir silikageliui. Pažymėtina, kad gaminant 1 t aliuminio fluorida, susidaro 0,357 t silikagelio užteršto heksafluorsilicio rūgštimi ir aliuminio fluorida trihidratu [85-87].



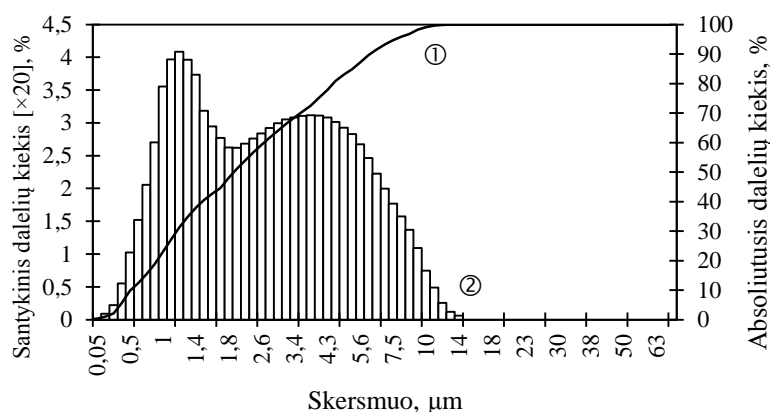
2.1 pav. Silikagelio susidarymo iš fluorapatito schema

Aliuminio fluorida gamybos atlieka – silikagelis  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (AB „Lifosa“): džiovintas  $25\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūroje 24 h, maltas 2,5 min, 950 aps./min greičiu planetariniu-vibraciniu diskiniu malūnu „Fritsch Pulverisette 9“ (Vokietija); tankis  $\rho = 2354\text{ kg/m}^3$ ; savitasis paviršiaus plotas  $S_{sav} = 1537\text{ m}^2/\text{kg}$ , drėgnis – 4,1 %.

2.1 lentelė. Sintzei naudoto užteršto silikagelio pagrindinių komponentų sudėtis. Si ir Al nustatyti rentgeno fluorescencinės analizės metodu,  $\text{F}^-$  nustatytas potenciometrinės analizės metodu

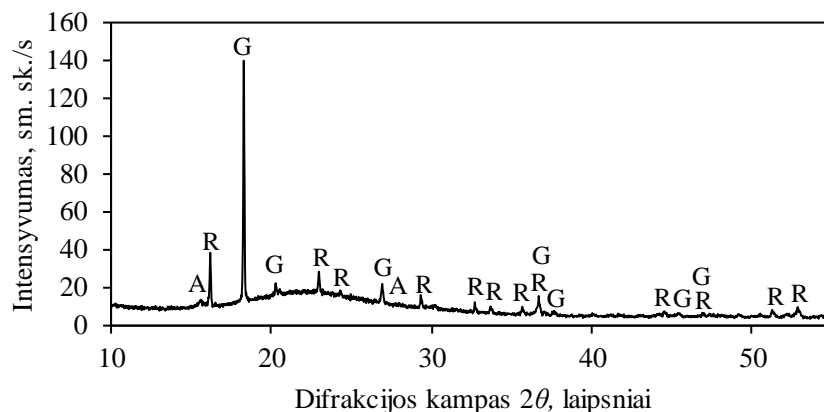
Komponentas	Si	Al	$\text{F}^-$
Kiekis, %	39,86	5,37	8,76

Silikagelio granulimetrinės analizės rezultatai pateikti 2.2 paveiksle. Ši medžiaga yra labai dispersiška, nes dalelių skersmuo neviršija  $15\text{ }\mu\text{m}$ , o vyrauja  $0,5\text{-}5,0\text{ }\mu\text{m}$  skersmens dalelės: jos sudaro ~75 % malinio.



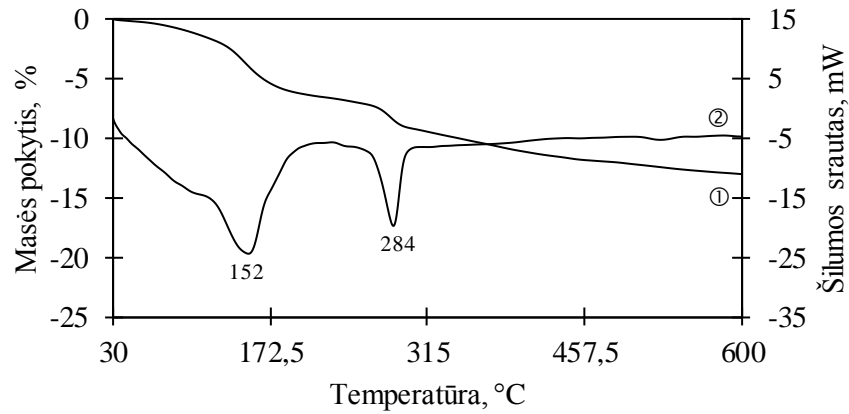
**2.2 pav.** Silikagelio dalelių integralinis (1 kr.) ir diferencinis (2 kr.) pasiskirstymas pagal skersmenis

2.3 paveiksle pateikta užteršto silikagelio RSDA kreivė. Nustatyta, kad jame yra šių kristalinių junginių: gibsito ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ , PDF Nr. 07-324), rosenbergito ( $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , PDF Nr. 35-0827) ir aliuminio hidroksifluorido ( $\text{Al}_2(\text{OH})_3\text{F}_3 \cdot 0,75 \text{H}_2\text{O}$ , PDF Nr. 74-0940). Banga 15–25 laipsnių intervale parodo, kad silikagelyje yra daug amorfinių junginių, greičiausiai  $\text{SiO}_2$ .



**2.3 pav.** Silikagelio RSDA kreivė. Čia: A – aliuminio hidroksifluoridas, R – rosenbergitas, G – gibsitai

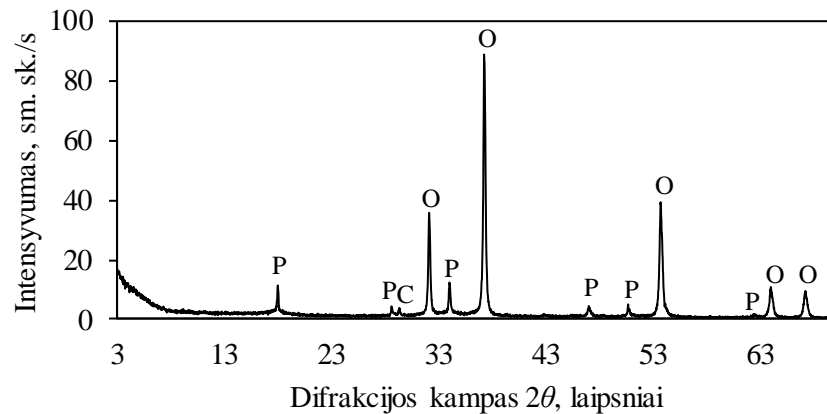
Silikagelio diferencinės skenuojamosios kalorimetrijos kreivėje (žr. 2.4 pav. 1 kr.) matyti du ryškūs endoterminiai efektai. Pirmasis, kurio smailės maksimumas yra  $152 \text{ }^\circ\text{C}$  temperatūroje būdingas rosenbergito dehidratacijai  $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{AlF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$  ir kristalinio vandens pašalinimui iš silikagelio, o antrasis ( $284 \text{ }^\circ\text{C}$ ), – aliuminio hidroksido ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) skilimui į aliuminio oksidą  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Šie efektai patvirtina rentgeno RSDA metodu nustatytą aliuminio hidroksido ir fluoro (rosenbergito) buvimą silikagelyje.



**2.4 pav.** Silikagelio VTA kreivės: 1 – TG, 2 – DSK

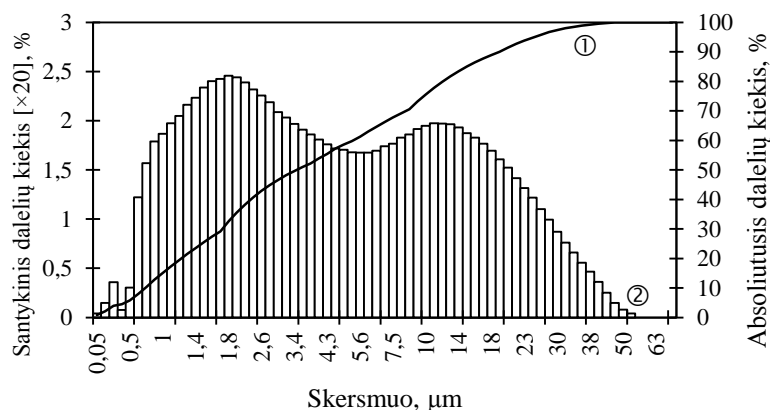
2. Kalcio oksidas CaO, gautas iš Ca(OH)<sub>2</sub> („Honeywell“, Vokietija; Ca(OH)<sub>2</sub> ≤ 96 %), jį išdegus 1 h 550 °C krosnyje „Snol 8,2/1100“ ir per 30 s sumalus 950 aps./min greičiu planetariniame-vibraciniame diskiniame malūne „Fritsch Pulverisette 9“ (Vokietija). Laisvo CaO kiekis (aktyvumas) – 94,22 %; gesinimosi trukmė – 2 min, tankis:  $\rho = 3300 \text{ kg/m}^3$ ; savitasis paviršiaus plotas  $S_{sav} = 587 \text{ m}^2/\text{kg}$ . Priemaišos: Cl<sup>-</sup>: ≤ 200 mg/kg, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>: ≤ 500 mg/kg, Fe<sup>3+</sup>: ≤ 500 mg/kg, K<sup>+</sup>: ≤ 200 mg/kg, Na<sup>+</sup>: ≤ 100 mg/kg.

Atlikus šios žaliavos RSDA analizę (žr. 2.5 pav.) nustatyta, kad vyrauja kalcio oksidas (CaO, PDF Nr. 04-0777). Be to, identifikuoti portlandito (Ca(OH)<sub>2</sub>, PDF Nr. 44-1481), susidariusio dėl aplinkoje esančios drėgmės, ir kalcito (CaCO<sub>3</sub>, PDF Nr. 72-1937) pėdsakai.



**2.5 pav.** Kalcio oksido RSDA kreivė. Čia: P – portlanditas, C – kalcitas, O – kalcio oksidas

Atlikus malto kalcio oksido granulimetrinę analizę, gauti rezultatai pateikti 2.6 paveiksle. Matyti, kad dalelių skersmuo neviršija 60 μm, o ir vyrauja 1,5–15 μm skersmens dalelės: jos sudaro ~70 % malinio.



2.6 pav. Kalcio oksido dalelių integralinis (1 kr.) ir diferencinis (2 kr.) pasiskirstymas pagal skersmenis

### 3. Kiti naudoti reagentai:

- HCl („Reachem Slovakia“, Slovakija, an. gr. ), tirpalas 1 mol/dm<sup>3</sup>;
- KOH („Reachem Slovakia“, Slovakija, 85,0 %), NaOH („Reachem Slovakia“, Slovakija, 99,0 %), (NH<sub>4</sub>)CO<sub>3</sub> („Lachema“, Čekija, ~83 %), sausos medžiagos;
- NaF („Reachem Slovakia“, Slovakija, 99,0 %), tirpalai 1000 ppm (2,2105 g/ dm<sup>3</sup>), 100 ppm (0,22105 g/ dm<sup>3</sup>), 10 ppm (0,0022105 g/ dm<sup>3</sup>);
- CH<sub>3</sub>COOH („Reachem Slovakia“, Slovakija, 99,9 %) + CH<sub>3</sub>COOK, buferinis tirpalas 3 mol/dm<sup>3</sup>;
- Acetonas (Rusija, an. gr.);
- Normalusis smėlis Cen-Normsand („Normensand“, Vokietija, atitinka standartus EN 196-1 ir ISO 679).

## 2.2. Tyrimų metodika

*Pradinio mišinio sudėties skaičiavimas, kai CaO ir SiO<sub>2</sub> molinis santykis lygus vienam*

Remiantis nustatyta silikagelio chemine sudėtimi (Si – 39,86 % (SiO<sub>2</sub> – 85,41 %); F<sup>-</sup> – 8,76 %; Al – 5,37 % (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 10,14 %), bei pradinių junginių molekulinėmis masėmis:

$$M(\text{CaO}) = 56 \text{ g/mol} \quad \omega(\text{CaO}) = 94,22 \% \quad -$$

$$M(\text{SiO}_2) = 60 \text{ g/mol} \quad \omega(\text{SiO}_2) = 85,41 \% \quad n(\text{SiO}_2) = 1,42 \text{ mol}$$

$$M(\text{Al}_2\text{O}_3) = 102 \text{ g/mol} \quad \omega(\text{Al}_2\text{O}_3) = 10,14 \% \quad n(\text{Al}_2\text{O}_3) = 0,099 \text{ mol}$$

apskaičiuojama bendra mišinio molinė masė:

$$M(\text{mišinio}) = \frac{n(\text{CaO})}{n(\text{SiO}_2)} \cdot M(\text{CaO}) + M(\text{SiO}_2) \cdot \frac{n(\text{SiO}_2)}{n(\text{SiO}_2)+n(\text{Al}_2\text{O}_3)} + M(\text{Al}_2\text{O}_3) \cdot \frac{n(\text{Al}_2\text{O}_3)}{n(\text{SiO}_2)+n(\text{Al}_2\text{O}_3)}, \quad (2.1)$$

$$M(\text{mišinio}) = 1 \cdot 56 \frac{\text{g}}{\text{mol}} + 60 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \cdot \frac{1,42 \text{ mol}}{1,42 \text{ mol} + 0,099 \text{ mol}} + 102 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \cdot \frac{0,099 \text{ mol}}{1,42 \text{ mol} + 0,099 \text{ mol}} = 118,74 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

Apskaičiuojama procentinė mišinio sudėtis:

$$\omega(\text{X}) = \frac{\frac{n(\text{X})}{n(\text{SiO}_2)+n(\text{Al}_2\text{O}_3)} \cdot M(\text{X})}{M(\text{mišinio})} \cdot 100\%, \quad (2.2)$$



$$\omega_{\text{mišinys}}(\text{CaO}) = \frac{\frac{n(\text{CaO})}{n(\text{SiO}_2) + n(\text{Al}_2\text{O}_3)} \cdot M(\text{CaO})}{M(\text{mišinio})} \cdot 100\% = \frac{1 \text{ mol} \cdot 56 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{118,74 \text{ mol}} \cdot 100\% = 47,16 \%,$$

$$\omega_{\text{mišinys}}(\text{SiO}_2) = \frac{\frac{n(\text{SiO}_2)}{n(\text{SiO}_2) + n(\text{Al}_2\text{O}_3)} \cdot M(\text{SiO}_2)}{M(\text{mišinio})} \cdot 100\% = \frac{0,935 \text{ mol} \cdot 60 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{118,74 \text{ mol}} \cdot 100\% = 47,23 \%,$$

$$\omega_{\text{mišinys}}(\text{Al}_2\text{O}_3) = \frac{\frac{n(\text{Al}_2\text{O}_3)}{n(\text{SiO}_2) + n(\text{Al}_2\text{O}_3)} \cdot M(\text{SiO}_2)}{M(\text{mišinio})} \cdot 100\% = \frac{0,0653 \text{ mol} \cdot 60 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{118,74 \text{ mol}} \cdot 100\% = 5,61 \%.$$

Įvertinamas CaO aktyvumas (94,22 %):

$$\begin{array}{ll} \omega_{\text{mišinys}}(\text{CaO}), \% & - \quad \text{aktyvumas}, \% \\ x & - \quad 100 \% \end{array}$$

$$47,16 \% \quad - \quad 94,22 \%$$

$$x \quad - \quad 100 \%$$

$$x = 50,06 \%,$$

kadangi CaO aktyvumas yra 94,22 %, tai mišiniui paruošti vietoje 47,16 g reikės 50,06 g CaO. Analogiškai įvertinamas ir SiO<sub>2</sub> kiekis silikagelyje:

$$\begin{array}{ll} \omega_{\text{mišinys}}(\text{SiO}_2), \% & - \quad \omega_{\text{silikagelyje}}(\text{SiO}_2), \% \\ \omega_{\text{mišinys}}(\text{silikagelio}), \% & - \quad \omega_{\text{silikagelyje}}(\text{silikagelio}), \% \end{array}$$

$$47,23 \% \quad - \quad 85,41 \%$$

$$y \quad - \quad 100 \%$$

$$y = 55,30 \% \text{ silikagelio.}$$

Vadinasi, norint paimti reikalingą SiO<sub>2</sub> kiekį, reikia 55,30 g silikagelio. Apskaičiuojama bendra CaO ir silikagelio masė:

$$m(\text{bendra}) = m(\text{CaO}) + m(\text{silikagelio}) = 50,06 \text{ g} + 55,30 \text{ g} = 105,36 \text{ g.}$$

Pagal bendrą kalcio oksido ir silikagelio mišinio masę CaO ir SiO<sub>2</sub> kiekiai perskaičiuojami į 100 %:

$$\omega_{\text{mišinys}}(\text{CaO}) = \frac{m(\text{CaO})}{m(\text{mišinio})} \cdot 100\% = \frac{50,06 \text{ g}}{105,36 \text{ g}} \cdot 100\% = 47,51\%,$$

$$\omega_{\text{mišinys}}(\text{silikagelio}) = \frac{m(\text{silikagelio})}{m(\text{mišinio})} \cdot 100\% = \frac{55,30 \text{ g}}{105,36 \text{ g}} \cdot 100\% = 52,49\%.$$

Norint įvertinti F<sup>-</sup> jonų kiekio įtaką mišinio sudėčiai, primama, kad fluorido jonai reaguos taip:



Apskaičiuotame reikalingo silikagelio kiekyje, t. y. 52,49 %, fluorido jonų yra

$$\begin{array}{ll} \omega_{\text{silikagelyje}}(\text{silikagelio}), \% & - \quad \omega_{\text{silikagelyje}}(\text{F}^-), \% \\ \omega_{\text{mišinys}}(\text{silikagelio}), \% & - \quad \omega_{\text{mišinys}}(\text{F}^-), \% \end{array}$$

$$100 \% \quad - \quad 8,76 \%$$

$$52,49 \% \quad - \quad z \%$$

$$z = 4,60 \%.$$

Apskaičiavus gaunama, kad mišinyje bus 4,60 % F<sup>-</sup> jonų. Pagal reakcijos lygtį, šis fluorida jonų kiekis sureaguos su:

$$M(\text{F}^-) = 19 \text{ g/mol},$$

$$M(\text{Ca}^{2+}) = 40 \text{ g/mol},$$

$$n(\text{F}^-) = \frac{m(\text{F}^-)}{M(\text{F}^-)} = \frac{4,59 \text{ g}}{19 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 0,24 \text{ mol},$$

$$n(\text{Ca}^{2+}) = n(\text{F}^-) : 2 = 0,12 \text{ mol},$$

$$m(\text{Ca}^{2+}) = n(\text{Ca}^{2+}) \cdot M(\text{Ca}^{2+}) = 0,12 \text{ mol} \cdot 40 \text{ g/mol} = 4,80 \text{ g Ca}^{2+} \text{ jonų.}$$

Ca<sup>2+</sup> jonų masė perskaičiuojami į CaO masę:

$M(\text{Ca}^{2+}), \text{ g/mol}$	–	$m(\text{Ca}^{2+}), \text{ g}$
$M(\text{CaO}), \text{ g/mol}$	–	$m(\text{CaO}), \text{ g}$

40 g/mol	–	4,80 g
----------	---	--------

56 g/mol	–	a g
----------	---	-----

$$a = 6,78 \text{ g CaO.}$$

Įvertinamas CaO aktyvumas:

$m(\text{CaO}), \text{ g}$	–	aktyvumas, %
$b$	–	100 %

6,78 g	–	94,22 %
--------	---	---------

$b$	–	100 %
-----	---	-------

$$b = 7,20 \text{ g CaO.}$$

Gautas CaO kiekis, reikalingas surišti F<sup>-</sup> jonus į CaF<sub>2</sub>, pridedamas prie anksčiau apskaičiuoto CaO kiekio:

$$m_{\text{bendra}}(\text{CaO}) = 47,51 \text{ g} + 7,20 \text{ g} = 54,71 \text{ g.}$$

Taigi, norint paruošti mišinį reikia:

0,5112x kalcio oksido ir

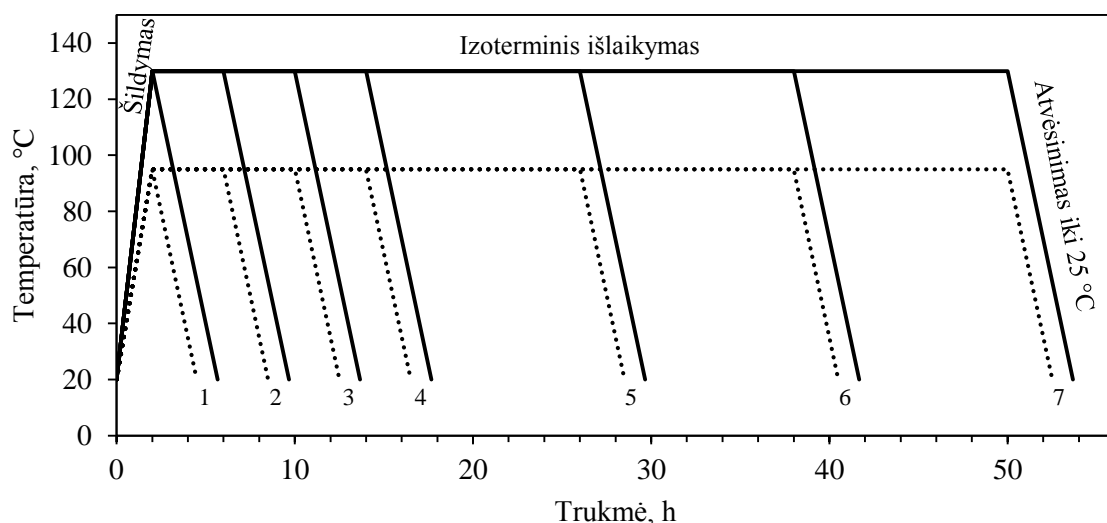
0,4888x silikagelio,

čia  $x$  – numatyta mišinio masė, g.

*Hidroterminės sintezės atlikimas*

Ruošiant kalkių ir silikagelio mišinį hidroterminėi sintezei, pasverti reikiami komponentų kiekiai supilti į sandarų plastikinį indą ir į jį įdėti 3 porcelianiniai malimo kūnai (homogenizavimo kokybei užtikrinti). Pradinio mišinio sudėtis atitiko  $\text{CaO}/(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3) = 1$  molinį santykį. Mišinys homogenizuotas 1 h (49 aps/min greičiu) įrenginiu „Turbula Type T2F“ (Šveicarija). Paruoštas mišinys užpiltas distiliuotu vandeniu, kad suspensijoje vandens ir kietųjų medžiagų santykis V/K būtų lygus 20, o bendras tūris – 300 cm<sup>3</sup>. Sintezė vykdyta suspensiją maišant 50 aps/min greičiu 600 cm<sup>3</sup>

talpos autoklave „Parr instruments“ (Vokietija), kai izoterminio išlaikymo temperatūra 95 ir 130 °C, o trukmė – 0; 4; 8; 12; 24; 36 ir 48 h.

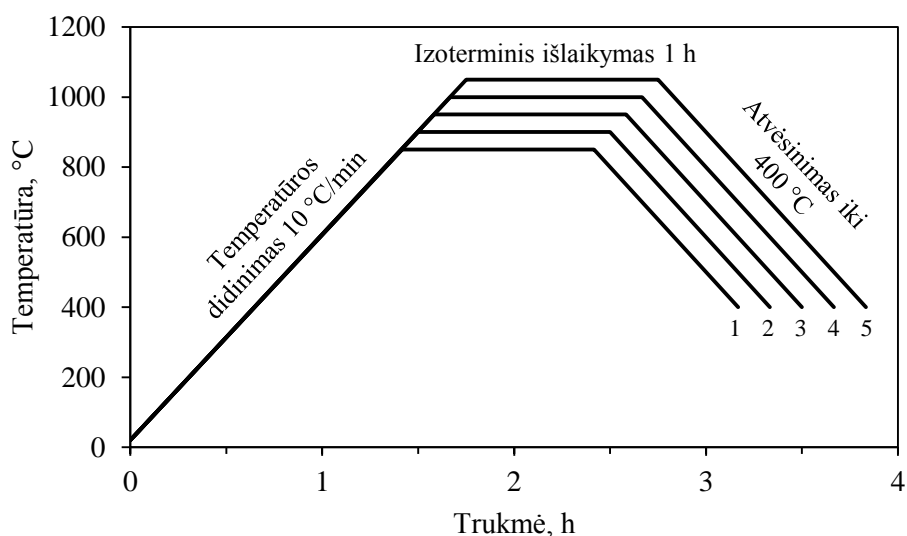


**2.6 pav.** Hidroterminės sintezės atlikimo 95 (punktyrinė linija) ir 130 °C temperatūroje (vientisa linija) šilumino režimo schema, kai izoterminio išlaikymo trukmė: 1 – 0 h, 2 – 4 h, 3 – 8 h, 4 – 12 h, 5 – 24 h, 6 – 36 h ir 7 – 48 h

Sintezės produktai buvo nufiltruoti vakuuminiu filtru ir praplauti acetonu (reakcijai sustabdyti ir sintezės produktų karbonizacijai sumažinti), išdžiovinti 80  $\pm$ 0,3 °C temperatūroje „Snol 30/200“ (Lietuva) džiovykloje per 24 h ir persijoti per sietą, kurio akučių dydis 100  $\mu$ m.

#### Kietafazės sintezės atlikimas

Visi hidroterminės sintezės produktai buvo išdegti 850, 900, 950, 1000 ir 1050 °C temperatūroje vamzdinėje „Nabertherm B 180“ (Vokietija) krosnyje, oro aplinkoje porcelianiniuose tigliuose. Temperatūros didinimo greitis: 10 °C/min, išlaikymas: 1 h.



**2.7 pav.** Hidroterminės sintezės produktų degimo (1 – 850 °C, 2 – 900 °C, 3 – 950 °C, 4 – 1000 °C ir 5 – 1050 °C) temperatūrinio režimo schema

### *Kietinimo atlikimas ir stiprio nustatymas*

Buvo paruošti sintetinio volastonito-normaliojo smėlio mišiniai kuriuose buvo 20, 25, 30 ir 35 % kietafazės sintezės produkto ir homogenizuoti 1 h (49 aps/min greičiu) įrenginiu „Turbula Type T2F“ (Šveicarija). Į gautus mišinius įpilta vandens santykiu vandens/rišamosios medžiagos = 0,35 ir išmaišyta iki tolygios tekstūros. 36 mm skersmens ir 36 mm aukščio cilindro formos bandiniams formuoti imta 65 g drėgno mišinio ir supresuoti 10, 12,5 ir 15 kN jėga 1,0 kN/s greičiu ir išlaikant 20 s presu „Form Test MEGA 10-400-50“ (Vokietija). Suformuoti bandiniai kietinti autoklave „Parr instruments“ (Vokietija), 24 h 45 °C temperatūroje 15 bar slėgyje CO<sub>2</sub> aplinkoje. Bandiniai po kietinimo buvo gniuždomi presu „Form Test MEGA 10-400-50“ 1,5 kN/s greičiu norint nustatyti jų stiprį.

### *F<sup>-</sup> jonų nustatymas silikagelyje*

1 g smulkiai sutrinto silikagelio 200 cm<sup>3</sup> talpos nikelio lėkštelėje sumaišytas su 10 g šarmų mišinio (5 masės dalys NaOH ir 7 masės dalys KOH). Lėkštelė su turiniu įdėta į smėlio vonelę ir kaitinant silpna dujinio degiklio liepsna medžiaga išlydyta. Dažnai maišant Ni viela turinys lėtai lydėtas 40 min (baigus lydymą, braukiant lėkštelės dugną, nebuvo jaučiama girgždėjimo). Nuimta Ni lėkštelė buvo lengvai sukiojama, kad jose esąs lydalas sustingtų ant vidaus sienelių. Įpylus ~150 cm<sup>3</sup> distiliuoto vandens, druskos ištirpintos. Po to pridėta 15 g chemiškai gryną (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> miltelių ir ištirpinti. Lėkštelė ant verdančio vandens vonios laikyta tol, kol tirpalas išgarintas iki visiškai sausų druskų (nebuvo NH<sub>3</sub> kvapo). Druskos užpiltos 150 cm<sup>3</sup> distiliuoto vandens ir vėl maišant ištirpintos karštoje smėlio vonioje. Karštas tirpalas su nuosėdomis supiltas į 250 cm<sup>3</sup> talpos matavimo kolbą, atsparią temperatūros svyravimui. Lėkštelės vidaus sienelės perplautos karštu vandeniu. Matavimo kolboje turinys šaltu vandeniu ataušintas iki kambario temperatūros ir praskiestas distiliuotu vandeniu iki atžymos. Turinys sumaišytas. Nusistojęs tirpalas nufiltruotas per tankų sausą filtrą. Surenkant filtratą, kolba du kartus plauta pirmaisiais 20-25 cm<sup>3</sup> filtrato kiekiais. Gautame filtrate F<sup>-</sup> kiekis nustatytas potenciometrinio titratoriumi „Mettler Toledo T 70“ naudojant selektyvų F<sup>-</sup> jonams elektrodą.

### *Aktyvaus CaO nustatymas*

Analitinėmis svarstyklėmis pasvertas 1 g 0,0001 g tikslumu medžiagos, kuris subertas į 250 cm<sup>3</sup> talpos kūginę kolbutę, užpiltas 150 cm<sup>3</sup> distiliuoto vandens ir įmesti 5 stikliniai karoliukai. Kolbutė per asbesto tinklėlį kaitinta 5 min. Stebėta, kad kolbutėje esanti suspensija neužvirtų. Suspensiją ataušinus, vidinės kolbutės sienelės nuplautos distiliuoto vandens srovele. Į suspensiją įlašinus 2–3 lašus fenolftaleino tirpalo ir nuolat maišant, titruota 1 mol/dm<sup>3</sup> HCl, kol dings rausva spalva. Tirpalas laikytas nutitruotu, kai praėjus 5 minutėms po titravimo jis neparausta.

Aktyvaus CaO kiekis apskaičiuojamas pagal 2.4 formulę:

$$x = \frac{V \cdot n \cdot 2,804}{m} \% ; \quad (2.4)$$

čia  $x$  – CaO aktyvumas, %,  $V$  – titravimui sunaudoto HCl kiekis, cm<sup>3</sup>,  $n$  – HCl koncentracija (1 mol/dm<sup>3</sup>),  $m$  – tyrimui paimtų kalkių masė, g.

### *Rentgeno spinduliuotės fluorescencinė analizė RSFA*

Bandinių elementinė analizė atlikta rentgeno spinduliuotės fluorescenciniu spektrometru „Bruker X-ray S8 Tiger WD“ (Vokietija). Naudotas rodžio (Rh) vamzdelis, antodinė įtampa U<sub>a</sub> iki 60 kV, srovės

stipris  $I$  iki 130 mA. Presuoti bandiniai buvo matuoti helio atmosferoje. Matavimai atlikti naudojant SPECTRA Plus QUANT EXPRESS metodą.

#### *Rentgeno spinduliuotės difrakcinė analizė RSDA*

Rentgeno spinduliuotės difrakcinė analizė atlikta difraktometru „Bruker AXS D8 Advance“ (Vokietija). Naudota: spinduliuotė –  $\text{CuK}_\alpha$ , filtras – Ni, detektoriaus judėjimo žingsnis  $0,02^\circ$ , intensyvumo matavimo trukmė žingsnyje – 0,5 s, antodinė įtampa  $U_a = 40 \text{ kV}$ , srovės stipris  $I = 40 \text{ mA}$ . Rentgeno difrakcinės analizės matavimų tikslumas  $2\theta = 0,01^\circ$ .

Rentgeno spinduliuotės difrakcinė analizė yra neardomasis instrumentinis tyrimo metodas, plačiai taikomas neorganinių (tame tarpe silikatų ir kitų mineralų, keraminės šukės, cemento ir jo hidratacijos produktų, ceolitų), organinių medžiagų, vaistų, katalizatorių, metalų ir jų lydinių bei kitų medžiagų kristalinei struktūrai apibūdinti, t. y. cheminiams junginiams ir jų atmainoms identifikuoti bei kiekybinei junginių analizei, monokristalų ir polikristalinių medžiagų kristalų gardelės struktūrai ir jos defektams, kristalitų dydžiui nustatyti. Informacijos kiekis, gaunamas rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės metu, priklauso nuo bandinio mikrostruktūros būsenos (kristališkumo laipsnio, struktūros defektų, kristalitų dydžio, tekstūros), kristalinės gardelės struktūros sudėtingumo (atomų skaičiaus kristalinėje gardelėje bei jos tūrio) ir nuo eksperimento duomenų kokybės (instrumento eksploatacinių savybių bei duomenų užrašymo statistikos). Rentgeno spinduliuotė yra elektromagnetinės bangos, kurių bangos ilgių diapazonas apima sritį nuo ultravioletinės iki  $\gamma$  – spinduliuotės, t. y. nuo 10 nm iki 0,01 nm. Difrakcinėje analizėje paprastai naudojama spinduliuotė, kurios bangos ilgis  $\lambda = 0,07 - 0,23 \text{ nm}$ . Šis dydis labai artimas atstumams tarp atomų medžiagoje ir pačių atomų dydžiams. Todėl rentgeno spinduliuotė, sąveikaudama su medžiagos atomų elektronais, difraguoja ir konstruktyviai bei destruktvyviai interferuoja. Rentgenografinė analizė remiasi Wulff'o ir Braggo lygtimi (2.5), kuri nusako priklausomybę tarp rentgeno spindulio kritimo ir atspindžio kampo  $\theta$ , jo bangos ilgio  $\lambda$  bei tarpplokštuminio atstumo  $d$ :

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin \theta \quad (2.5)$$

čia  $n$  – sveikasis skaičius (1; 2; 3 ir t.t.), vadinamas spektro arba atspindžio eilės numeriu.

Jei ši lygybė tenkinama, atsispindėję rentgeno spindulių pluošteliai užregistruojami rentgeno aparatu. Kokybinės rentgenofazinės analizės tikslas yra nustatyti, kokių kristalinių fazių yra tiriamojoje medžiagoje. Pradedant identifikuoti junginius pirmiausia nustatomi kampai  $\theta$  bei juos atitinkantys tarpplokštuminiai atstumai  $d$  ir kiekvienos smailės intensyvumas. Šių parametrų vertės ir difrakcinių maksimumų intensyvumas  $I$  lyginamas su etaloninėmis rentgenogramomis. Analizė labai supaprastėja, jeigu žinoma bent apytikslė medžiagos cheminė arba mineralinė sudėtis. Analizei parenkamos 3-5 smailės, kurių intensyvumai didžiausi.

#### *Vienalaikė terminė analizė VTA*

VTA atlikta „LINSEIS STA PT-1000“ (Vokietija) terminiu analizatoriumi. DSK–TGA parametrai: temperatūros didinimo greitis –  $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ , temperatūros intervalas –  $25-945 \text{ }^\circ\text{C}$ , etalonas – tuščias platinos tiglio, atmosfera krosnyje – azotas  $\text{N}_2$ , bandinio masė – 10 mg. Matavimų tikslumas  $\pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Termogravimetrinė analizė (TGA) – instrumentinės analizės metodas, kuriuo matuojama ir užrašoma kaitinamos medžiagos masės priklausomybė nuo temperatūros ir laiko, esant tam tikram temperatūriniam režimui specifinėje krosnies dujų aplinkoje. Termogravimetrinės analizės metodas

taikomas tada, kai dėl įvairių cheminių arba fizikinių pokyčių bandinys išskiria lakias medžiagas arba sąveikauja su aplinka, t. y. reakcijos metu tiriamosios medžiagos masė sumažėja arba padidėja.

Diferencinė skenuojamoji kalorimetrija (DSK) – instrumentinės analizės metodas, pagrįstas energijos, reikalingos tiriamojo ir etaloninio bandinio temperatūroms suvienodinti, matavimu esant tam tikram temperatūriniam režimui specifinėje dujų aplinkoje. Kai tiriamojoje medžiagoje prasideda su šilumos pokyčiu susijęs procesas, vienam iš bandinių perduodama daugiau energijos, kad temperatūrų skirtumas tarp jų išliktų artimas nuliui, o matuojamas elektros kiekis, reikalingas temperatūroms sulyginti ( $\Delta P = d(\Delta Q)/d\tau$ ). Ši energija yra entalpijos ar šiluminės talpos kitimo bandinyje matas. Šiuo metodu galima nustatyti: savitąją šilumą, lydymosi temperatūrą, entalpijos pokytį, skilimo efektus, kristalizacijos temperatūrą ir t.t.

#### *Granulimetrinė analizė*

Pradinių medžiagų dalelių dydis ir granulometrija nustatyta lazeriniu granulimetru CILAS 1090 LD (CILAS, Prancūzija) 0,05 – 500  $\mu\text{m}$  intervale. Dispersinė fazė – suspaustas oras (2,5 bar), kietų dalelių pasiskirstymas oro sraute 12 – 15 %, matavimo trukmė 15 s. Iš gautų matavimo duomenų buvo apskaičiuotas savitasis paviršiaus plotas.

#### *FT-IR spektrinė analizė*

Infraraudonųjų spindulių spektrinė analizė atlikta spektrometru „Perkin Elmer FT-IR System“ (JAV). Analizei naudota vakuuminėje presformoje supresuota tabletė (1 mg medžiagos sumaišytas su 200 mg KBr). Tirta infraraudonojo spektro pagrindiniame diapazone nuo 4000 iki 400  $\text{cm}^{-1}$ .

Infraraudonojo spektro molekulinė absorbcinė spektrinė analizė yra pagrindinis metodas, kai reikia identifikuoti ir nustatyti organinių ir kai kurių neorganinių junginių struktūrą. Norint identifikuoti junginį, pirmiausia užregistruojamas jo spektras, po to nustatomi spektre esančių absorbcijos juostų bangos skaičiai ir absorbcijos juostų intensyvumas, kuris dažniausiai žymimas taip: *ii* – labai intensyvus, *i* – intensyvus, *v* – vidutinio intensyvumo, *m* – mažo intensyvumo. Gauti rezultatai lyginami su lentelių, spektrų atlasų duomenimis, nepamirštant apie galimus juostų poslinkius. Analizuojant spektrus, reikia atkreipti dėmesį į tai, jog būdingosios absorbcijos juostos nebuvimas yra tikresnis įrodymas, kad struktūrinės grupės nėra, negu įrodymas, kad grupė yra, jei ta absorbcijos juosta randama; ne visas juostas spektre galima interpretuoti; išvados, gautos iš spektrų, daugiau ar mažiau yra pagrįstos spėjimais. Spektrais pagrįstas įrodymas yra tikslus tik tuomet, kai identifikuojamos medžiagos visos spektro dalys sutampa su žinomo junginio spektru. Tikslingiausia infraraudonojo spektro absorbcijos juostas pradėti analizuoti nuo didesnių bangos skaičių srities, t. y. pradėti nuo mažesnių bangos ilgių. Didesnių bangos skaičių srityje įvairių grupių absorbcijos juostos yra savitesnės negu mažesnių bangos skaičių srityje.

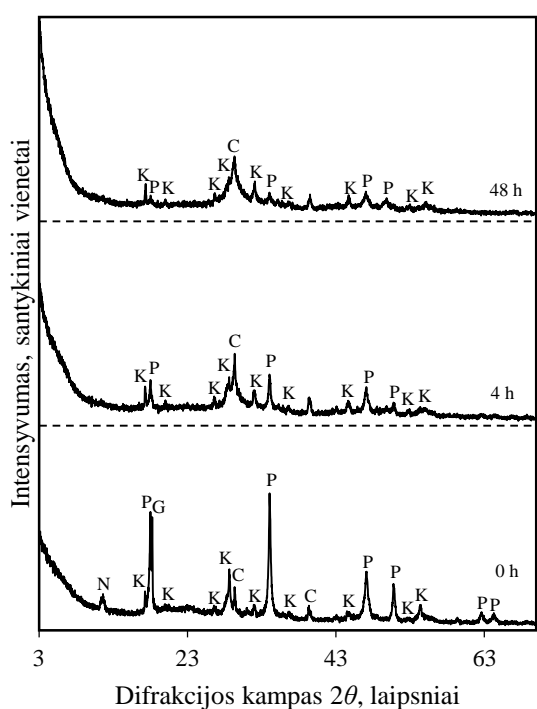
#### *Tankio nustatymas*

Bandinių piltinis tankis nustatytas automatiniu tankio matuokliu Ultrapyc 1200e. (Quantachrome instruments, JAV). Analizei naudotos helio dujos. Dujų piknometro kalibravimas atliktas naudojant mažą (7,0699  $\text{cm}^3$ ) sferą. Analitinėmis svarstyklėmis 0,1 mg tikslumu pasverta tiriamoji medžiaga suberiama į 10  $\text{cm}^3$  tūrio bandinio celę, kuri įleidžiama į palyginamąją celę, esančią dujų piknometro viduje. Pasverto bandinio tūris turi sudaryti bent  $\frac{1}{3}$  viso celės tūrio, bet ne daugiau kaip  $\frac{1}{2}$ . Bandinio tankis ir tūris pateikiami kaip trijų matavimų aritmetinis vidurkis. Tankio matavimo nuokrypis yra lygus  $\pm 0,003$  %.

### 3. Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas

#### 3.1. Volastonito prekursorių hidroterminė sintezė

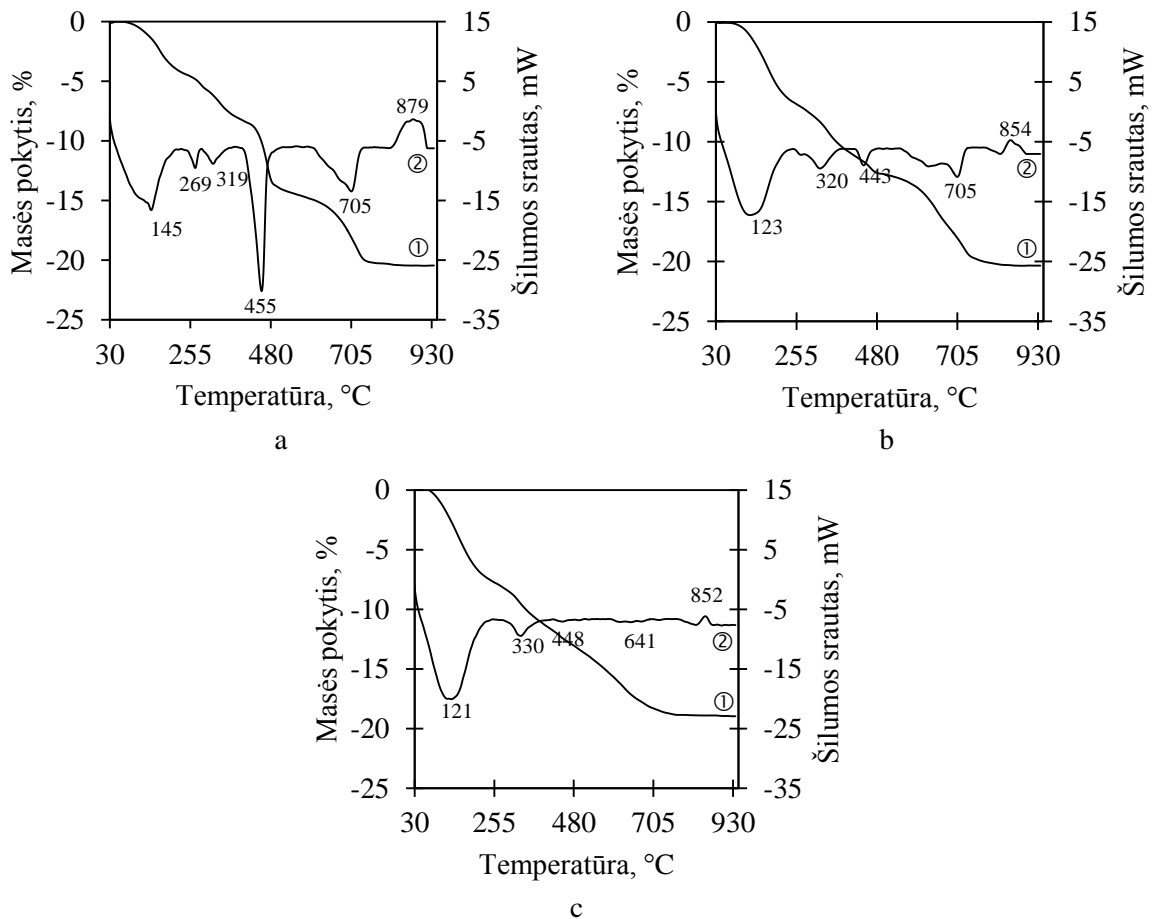
Kalcio oksido ir silikagelio suspensijos sintezės 95 °C temperatūroje produktų rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės rezultatai (žr. 3.1 pav.) parodė, kad tik sušildžius suspensiją (išlaikymo trukmė – 0 h) susidarė katoitas ( $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$ , PDF Nr. 24-0217,  $d = 0,2295; 0,2039; 0,5130; 0,2810; 0,3358$  nm) ir kalcio karboaluminato hidratas ( $3\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{CaCO}_3\cdot 11\text{H}_2\text{O}$ , PDF Nr. 54-0848,  $d = 0,94100; 0,2507; 0,3800; 0,2700; 0,2152$ ). Taip pat mišinyje buvo nesureagavusių pradinių žaliavų: portlandito ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , PDF Nr. 04-0733,  $d = 0,2628; 0,4900; 0,1927$  nm) ir gibsito ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ , PDF Nr. 07-324,  $d = 0,4850$ ), o dėl karbonizacijos susidarė kalцитas ( $\text{CaCO}_3$ , PDF Nr. 17-1743). Ilginant sintezę iki 4 apdoravimo valandų, RSDA kreivėje nebeliko gibsito ir kalcio karboaluminato hidrato smaيليų, sumažėjo portlandito smailes. Toliau vykstant sintezei, pastebimas tik portlandito smaيليų mažėjimas, bet ir po 48 mineralo vis dar yra, vadinasi portlanditas 95 °C temperatūroje visiškai nesureaguoja. Taigi, ši temperatūra yra per žema tiksliniams produktams gauti.



**3.1 pav.** Hidroterminės sintezės produktų RSDA kreivės, kai sintezės temperatūra 95 °C.

Čia K – katoitas, G – gibsitas, C – kalцитas, P – portlanditas, N – kalcio karboaluminato hidratas

RSDA rezultatus patvirtino ir papildė VTA tyrimai. Po 0 h išlaikymo DSK kreivėje (žr. 3.2 pav., a) 269 °C temperatūroje esantis endoterminis efektas yra priskiriamas gibsito skilimui, 319 °C temperatūroje – katoito skilimui, 455 °C temperatūroje – portlandito skilimui, 600-700 °C intervale esantis endoterminis efektas, kurio maksimumas yra 705 °C temperatūroje, būdingas kalцитo skilimui, o 850–890 °C temperatūros intervale (maksimumas – 854 °C) platus, „išplaukęs“, bukas egzoterminis efektas. Literatūros duomenimis, toks profilis yra būdingas pusiaukristaliniam C-S-H(II) tipo kalcio hidrosilikatui. Taigi, darytina prielaida, kad šiose sąlygose susidaro ne vienbaziai, kaip turėtų būti pagal mišinių stecheometrines sudėtį, o dvibaziai kalcio hidrosilikatai.



**3.2 pav.** Sintezės 95 °C temperatūroje produktų TG (1) ir DSK (2) kreivės, kai išlaikymo trukmė, h: a – 0; b – 4; c – 48

Pailginus izoterminio išlaikymo trukmę iki 4 h (žr. 3.2 pav., b), nustatyti tam tikri pakitimai: 269 °C temperatūroje nebėra smailės, būdingos gipsito skilimui, todėl galima teigti, kad jis sureagavo, o portlandito skilimui būdingas efektas sumažėjo nuo  $-238,79 \text{ J/g}$  ( $-5,67 \%$  pokytis TG kreivėje atitinka 23,31 % portlandito) iki  $-21,14 \text{ J/g}$  ( $-1,15 \%$  TG kreivėje – 4,73 % portlandito). Pastebimas ir kalcio hidrosilikatų persikristalinimo į volastonitą smailės profilio pakitimas: ji susiaurėjo, maksimumas pasislinko į 854 °C temperatūrą, o dešinėje atšakoje galima pastebėti nedidelį vingį. Visa tai leidžia teigti, kad hidroterminės sintezės metu per 4 h susidaro mažiau mišinio stecheometrinės sudėties neatitinkančio C-S-H(II) ir daugiau sudėtį atitinkančio C-S-H(I).

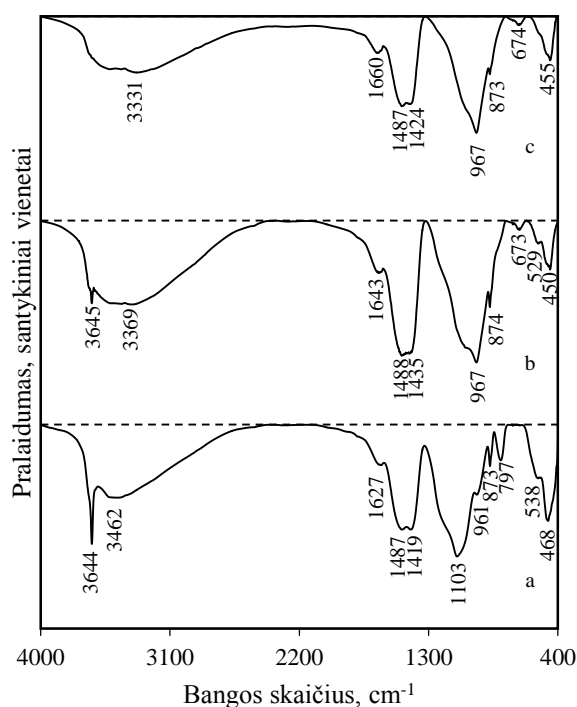
Tęsiant hidroterminę sintezę iki 48 h (3.2 pav., c), pagrindiniai pokyčiai DSK kreivėje buvo portlandito skilimui būdingo efekto sumažėjimas iki  $-2,34 \text{ J/g}$  ( $-0,98 \%$  TG kreivėje – 4,03 % portlandito) ir persikristalinimui į volastonitą egzoterminio efekto smailės susiaurėjimas. Įvertinus šios smailės profilio pokyčių hidroterminės sintezės metu, galima daryti prielaidą, kad visas reakcijos pradžioje susidaręs C-S-H(II) per 48 h pereina į C-S-H(I).

Remiantis termogravimetrinės analizės rezultatais (žr. 3.2 pav., 1 kr.), nustatyta, kad hidroterminės sintezės 95 °C temperatūroje produktai (po 0, 4 ir 48 h) 80-250 °C temperatūros intervale, kuriame vyksta tiek amorfinės, tiek kristalinės struktūros kalcio silikatų hidratų dehidratacija, netenka atitinkamai 4,24, 6,99 ir 8,05 masės procentų.



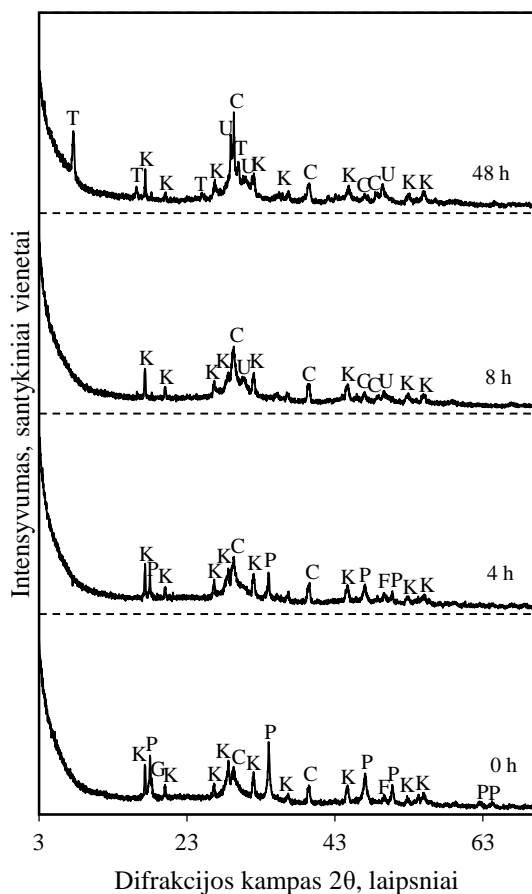
Ilginant izoterminio išlaikymo trukmę, kalcito skilimo šiluminio efekto vertė mažėja atitinkamai  $-153,09 \text{ J/g}$  po 0 h,  $-132,19 \text{ J/g}$  po 4 h ir  $-12,75 \text{ J/g}$  po 48 h, todėl galima teigti, kad ilginant izoterminio išlaikymo trukmę, susidaro stabilesni ir atsparesni karbonizacijai produktai.

Hidroterminės sintezės  $95 \text{ }^\circ\text{C}$  temperatūroje produktų (po 0, 4 ir 48 h izoterminio išlaikymo) FT-IR spektruose (žr. 3.3 pav.) nustatytos susidariusių junginių plačios, struktūrinių  $\text{OH}^-$  grupių valentinių virpesių, absorbcijos juostos  $3100\text{-}3800 \text{ cm}^{-1}$  intervale ir mažo intensyvumo vandens molekulių deformacinių virpesių juostos ties  $1627\text{-}1660 \text{ cm}^{-1}$ . Ryški smailė  $967\text{-}1103 \text{ cm}^{-1}$  būdinga valentiniams asimetriniams O-SiO jungties virpesiams. Mažo intensyvumo smailė ties  $668\text{-}685 \text{ cm}^{-1}$  žymi valentinius simetrinius Si-O-Si virpesius, o deformacinius O-Si-O virpesius – smailė ties  $449\text{-}453 \text{ cm}^{-1}$ . Intensyvios smailės  $1400\text{-}1490 \text{ cm}^{-1}$  ir  $873\text{-}874 \text{ cm}^{-1}$  intervale būdingos valentiniams  $\text{C-O}_3^{2-}$  ryšio virpesiams. Smailė ties  $3644\text{-}3645 \text{ cm}^{-1}$  būdinga portlandito valentiniams OH virpesiams. Šios smailės intensyvumo mažėjimas atitinka jo kiekio mažėjimą ilginant sintezės trukmę, analogiškai kaip ir RSDA ir VTA kreivėse. Ryški smailė ties  $1103 \text{ cm}^{-1}$  būdinga amorfiniam  $\text{SiO}_2$  (žr. 3.3 pav. a) [20], o ties  $967 \text{ cm}^{-1}$  – pusiaukristaliniam C-S-H (žr. 3.3 pav., b ir c) [88]. Pagal šios smailės poslinkį ir peties ties  $1040 \text{ cm}^{-1}$  sumažėjimą galima teigti, kad, ilginant izoterminį išlaikymą,  $\text{SiO}_2$  sureaguoja ir pereina į pusiaukristalinį C-S-H(I) ir C-S-H(II).



**3.3 pav.** Sintezės  $95 \text{ }^\circ\text{C}$  temperatūroje produktų FT-IR analizės kreivės

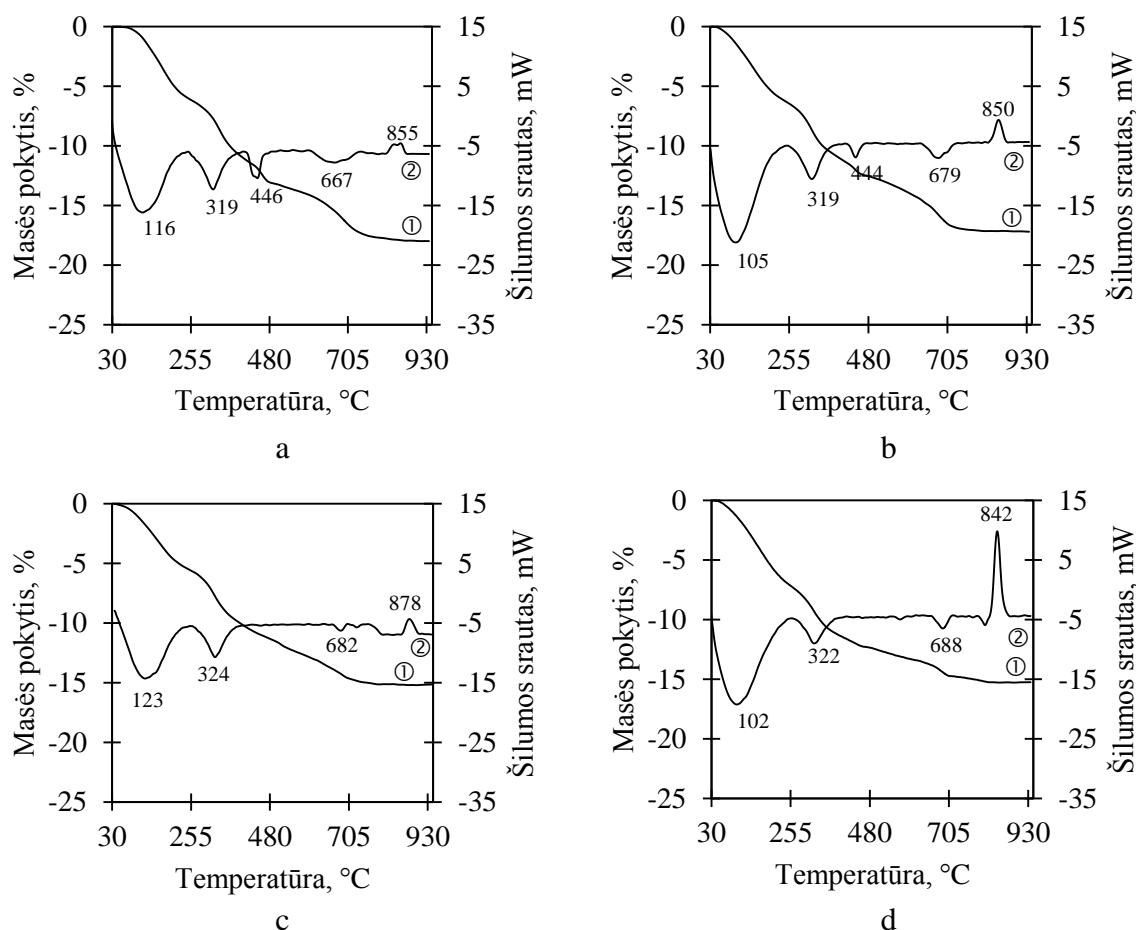
Kalcio oksido ir silikagelio suspensijos hidroterminės  $130 \text{ }^\circ\text{C}$  temperatūroje sintezės produktų rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės rezultatai (žr. 3.4 pav.) parodė, kad tik sušildžius suspensiją (0 h) susidarė katoitas  $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$  ir fluoritas ( $\text{CaF}_2$ , PDF Nr. 01-1274,  $d = 0,1932$ ;  $0,3155$ ;  $0,1647 \text{ nm}$ ), kurie išliko stabilūs visą tirtą trukmės intervalą. Taip pat mišinyje buvo nesureagavusių pradinių žaliavų: portlandito  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ir gibsito  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , o dėl karbonizacijos susidarė kalcitas  $\text{CaCO}_3$ . Ilginant sintezę iki 4 hidroterminio apdorojimo valandų, RSDA kreivėje nebeliko gibsito smailių, sumažėjo portlandito smailės intensyvumas.



**3.4 pav.** Hidroterminės sintezės produktų RSDA kreivės, kai sintezės temperatūra 130 °C,  
Čia K – katoitas, G – gibsitai, C – kalcitas, P – portlanditas, U – kuspidas, T – 1,13 nm tobermoritas, F – fluoritas

Toliau ilginant sintezės trukmę, portlandito smailių nebeliko po 8 valandų. Po 8 sintezės valandų pradeda susidaryti kuspidas ( $\text{Ca}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{F}_2$ , PDF Nr. 76-0624,  $d = 0,3056; 0,2874; 0,2898; 0,3263; 0,2890$  nm). Po 24 valandų kartu su kitais sintezės produktais identifikuojamas 1,13 nm tobermoritas ( $\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ , PDF Nr. 19-1364,  $d = 0,3080; 1,1300; 0,2980; 0,2820; 0,1842$  nm).

Hidroterminės sintezės 130 °C temperatūroje RSDA rezultatus patvirtino ir papildė VTA tyrimai. Po 0 h išlaikymo DSK kreivėje (žr. 3.5 pav., a): 319 °C temperatūroje esantis endoterminis efektas yra būdingas katoito skilimui, 455 °C temperatūroje – portlandito skilimui, 600–700 °C intervale esantis endoterminis efektas, kurio maksimumas yra 667 °C temperatūroje, būdingas kalcito skilimui, o 815–880 °C temperatūros intervale (maksimumas – 855 °C) egzoterminis efektas būdingas pusiau kristalinių kalcio hidrosilkatų persikristalinimui į volastonitą. Ši smailė turi dvi viršūnes ir jos profilis panašus į 95 °C temperatūroje per 0 h susintetinto produkto DSK kreivėje esančią analogišką smailę, tačiau dabar ji siauresnė ir pasislinkusi į žemesnės temperatūros pusę. Tai leidžia daryti prielaidą, kad per 0 h 130 °C temperatūroje C-S-H(II) susidaro mažiau negu 95 °C temperatūroje. Kitas reikšmingas skirtumas palyginus su sinteze 95 °C temperatūroje: mažesnė portlandito skilimui būdingo efekto vertė:  $-42,09 \text{ J/g}$  ( $-1,76 \%$  TG kreivėje atitinka 7,24 % portlandito); nėra gibsitai skilimui būdingo endoterminio efekto.



**3.5 pav.** Sintezės 95 °C temperatūroje produktų TG (1) ir DSK (2) kreivės, kai išlaikymo trukmė, h: a – 0; b – 4; c – 8; d – 48

Pailginus izoterminio išlaikymo trukmę iki 4 h (žr. 3.5 pav., b), nustatyti pakitimai: portlandito skilimui būdingas efektas sumažėjo iki  $-15,64 \text{ J/g}$  ( $-1,02 \%$  pokytis TG kreivėje atitinka 4,19 % portlandito) ir kalcio hidrosilikatų persikristalinimo į volastonitą smailės profilio pakitimas: ji susiaurėjo, todėl galima daryti prielaidą, kad hidroterminės sintezės metu per 4 h 130 °C temperatūroje jau nesusidaro mišinio stecheometrinės sudėties neatitinkančio C-S-H(II).

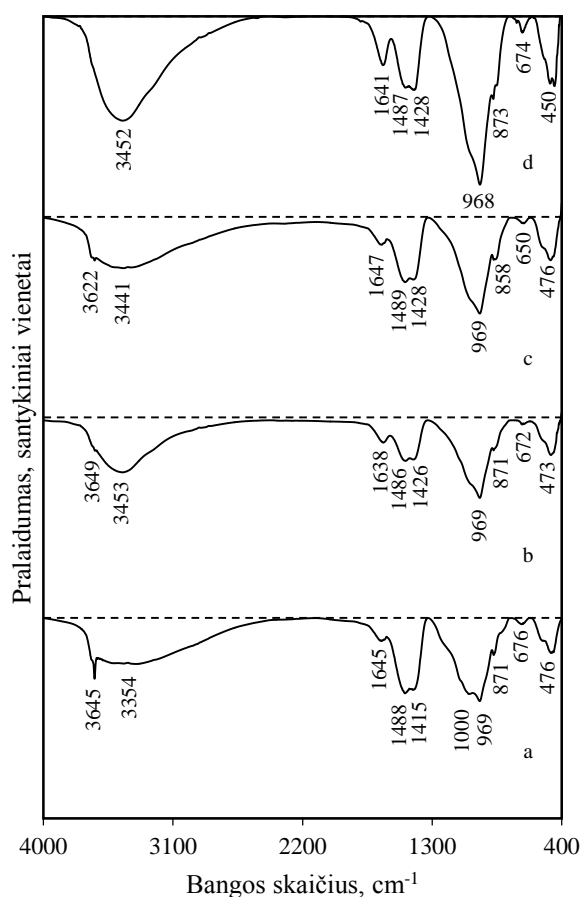
Tęsiant hidroterminę sintezę iki 8 h (3.5 pav., c), DSK kreivėje nenustatytas endoterminis efektas, būdingas portlandito skilimui, todėl galima teigti, kad 130 °C temperatūroje visas portlanditas sureaguoja per 8 h.

Toliau ilginant hidroterminę sintezę iki 48 h (3.5 pav., d), DSK kreivėje nustatytas pusiau kristalinių kalcio hidrosilikatų persikristalizavimui į volastonitą smailės pokytis: ji žymiai aukštesnė ir maksimumas pasislinko į 842 °C. Tai reiškia, kad produkte pradeda vyrauti C-S-H(I) tipo kalcio hidrosilikatas ir jo kristalų gardelės tvarkumas gerokai padidėja.

Ilginant izoterminio išlaikymo trukmę, kalcito skilimą nusakančio endoterminio efekto vertė nuosekliai mažėja: atitinkamai  $-50,49 \text{ J/g}$  po 0 h,  $-37,87 \text{ J/g}$  po 4 h,  $-19,33 \text{ J/g}$  po 8 h ir  $-19,01 \text{ J/g}$  po 48 h, todėl galima teigti, kad ilginant izoterminio išlaikymo trukmę, susidaro stabilesni ir atsparesni karbonizacijai junginiai.

Hidroterminės sintezės 130 °C temperatūroje produktų (po 0, 4, 8 ir 48 h izoterminio išlaikymo) FT-IR spektruose (žr. 3.6 pav., a, b, c ir d) nustatytos susidariusių junginių plačios, struktūrinių OH<sup>-</sup>

grupių valentinių virpesių, absorbcijos juostos 3100-3800  $\text{cm}^{-1}$  intervale ir mažo intensyvumo vandens molekulių deformacinių virpesių juostos ties 1627-1660  $\text{cm}^{-1}$ . Ryški smailė 969-972  $\text{cm}^{-1}$  būdinga valentiniams asimetriniams O-Si-O jungties virpesiams. Mažo intensyvumo smailė ties 668-685  $\text{cm}^{-1}$  žymi valentinius simetrinius Si-O-Si virpesius, o deformacinius O-Si-O virpesius – smailė ties 449-453  $\text{cm}^{-1}$ . Intensyvios smailės 1400-1490  $\text{cm}^{-1}$  ir 873-874  $\text{cm}^{-1}$  intervale būdingos valentiniams C-O<sub>3</sub><sup>2-</sup> ryšio virpesiams. Smailė ties 3644-3645  $\text{cm}^{-1}$  būdinga portlandito valentiniams OH<sup>-</sup> virpesiams. Šios smailės mažėjimas ir išnykimas atitinka portlandito surišimą sintezės metu, analogiškai kaip ir RSDA ir VTA kreivėse. Ryški smailė ties 1000  $\text{cm}^{-1}$  būdinga amorfiniam SiO<sub>2</sub> (žr. 3.6 pav., a), o ties 968-969  $\text{cm}^{-1}$  – pusiau kristaliniam C-S-H (žr. 3.6 pav., a, b, c ir d). Sprendžiant pagal smailių intensyvumą, jau po 0 h izoterminio išlaikymo didelė dalis amorfinio SiO<sub>2</sub> sureagavo ir iškart susidarė pusiau kristaliniai C-S-H(I) ir C-S-H(II). Palyginimui, esant 95 °C temperatūrai po 0 h, smailės ties 968  $\text{cm}^{-1}$  nebuvo. Vadinasi, esant 130 °C temperatūrai pusiau kristaliniai C-S-H susidaro greičiau. Pailginus izoterminį išlaikymą iki 48 h (žr. 3.6 pav., d), nustatytas struktūrinių OH<sup>-</sup> grupių valentinių virpesių, absorbcijos juostos 3100-3800  $\text{cm}^{-1}$  intervale ir smailės ties 968  $\text{cm}^{-1}$  suintensyvėjimas. Tai sietina su 1,13 nm tobermorito ir kuspido buvimu reakcijos mišinyje.



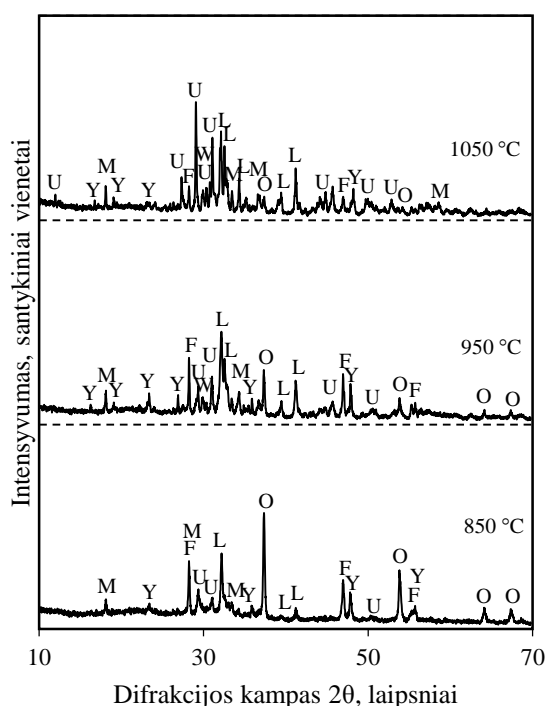
**3.6 pav.** Sintezės 130 °C temperatūroje produktų FT-IR analizės kreivės, kai išlaikymo trukmė, h: a – 0; b – 4; c – 8; d – 48

Taigi, 130 °C temperatūroje reakcijos vyksta gerokai sparčiau: visiškai sureaguoja kalcio hidroksidas, atitinkamai po 8 ir 48 sintezės valandų pradeda kristalintis kuspidas ir 1,13 nm tobermoritas.

### 3.2. Kietafazė sintezė

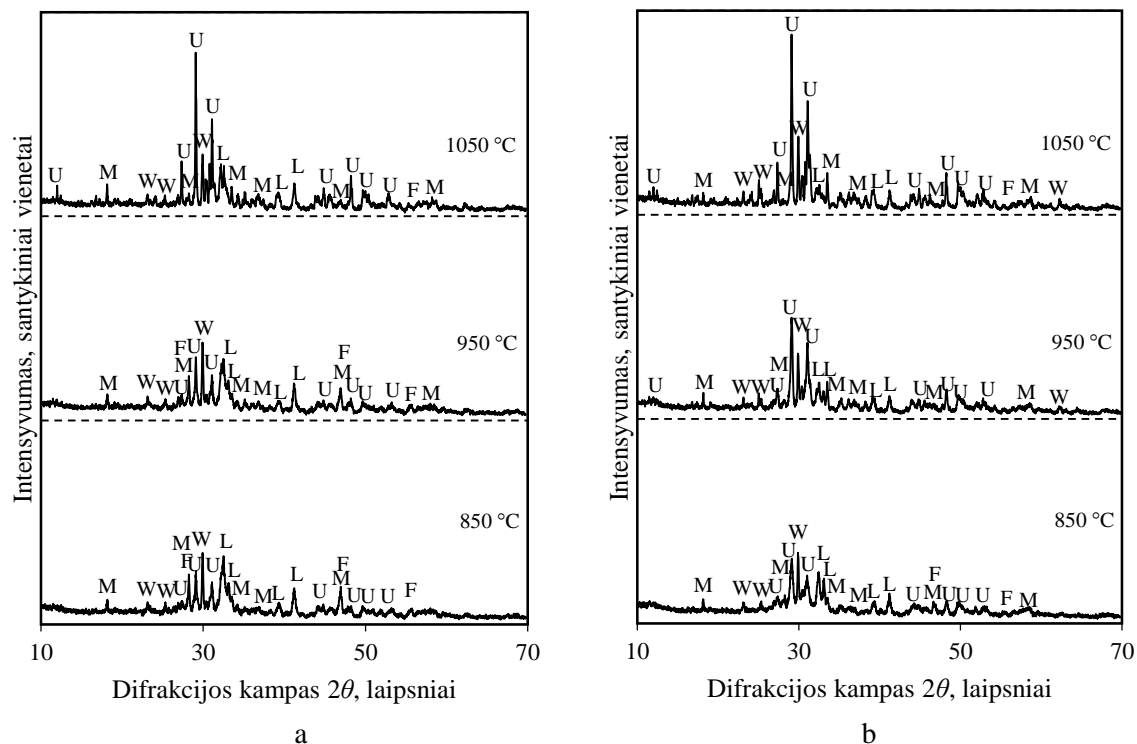
Visi hidroterminės sintezės produktai buvo išdegti 850, 900, 950, 1000 ir 1050 °C temperatūroje ir užrašytos gautų medžiagų RSDA kreivės.

Degant 95 °C hidrotermiškai neišlaikytos suspensijos (0 h trukmės) produktus (žr. 3.5 pav.), visuomet lieka kalcio oksido (CaO, PDF Nr. 02-6758), tačiau, keliant degimo temperatūrą, jo smailių intensyvumas mažėja. Be kalcio oksido, identifikuoti larnitas ( $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ , PDF Nr. 33-0302,  $d = 0,2780; 0,2745; 0,2788; 0,2735; 0,2620$ ), kuspidas ( $\text{Ca}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{F}_2$ , PDF Nr. 13-0410,  $d = 0,3062; 0,2943; 0,3259; 0,2900; 0,2873$ ), fluormajenitas ( $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}\text{F}_2$ , PDF Nr. 87-2492,  $d = 0,4887; 0,2677; 0,2992; 0,2443; 0,2185$ ), kumtiubeitas ( $\text{Ca}_5\text{SiO}_4\text{F}_2$ , PDF Nr. 61-0550) ir fluoritas  $\text{CaF}_2$ . Didinant degimo temperatūrą, fluorito smailių intensyvumas mažėja, o kuspido ir larnito – didėja. Larnito susidarymą galima paaiškinti tuo, kad hidroterminės sintezės produkte buvo didelis kiekis C-S-H(II) tipo kalcio hidrosilikato (žr. 3.2 pav., a), kuris degimo metu pirmiausia pereina į dvibazį silikatą. Tik vėliau, didinant degimo temperatūrą, jis palaipsniui prisijungia produkte esantį laisvą  $\text{SiO}_2$ , todėl bandiniuose, išdegtuose aukštesnėje nei 850 °C temperatūroje, jau identifikuojamas ir volastonitas ( $\text{CaSiO}_3$ , PDF Nr. 42-0550,  $d = 0,2981; 0,3323; 0,3089; 0,3519; 0,3843$ ).



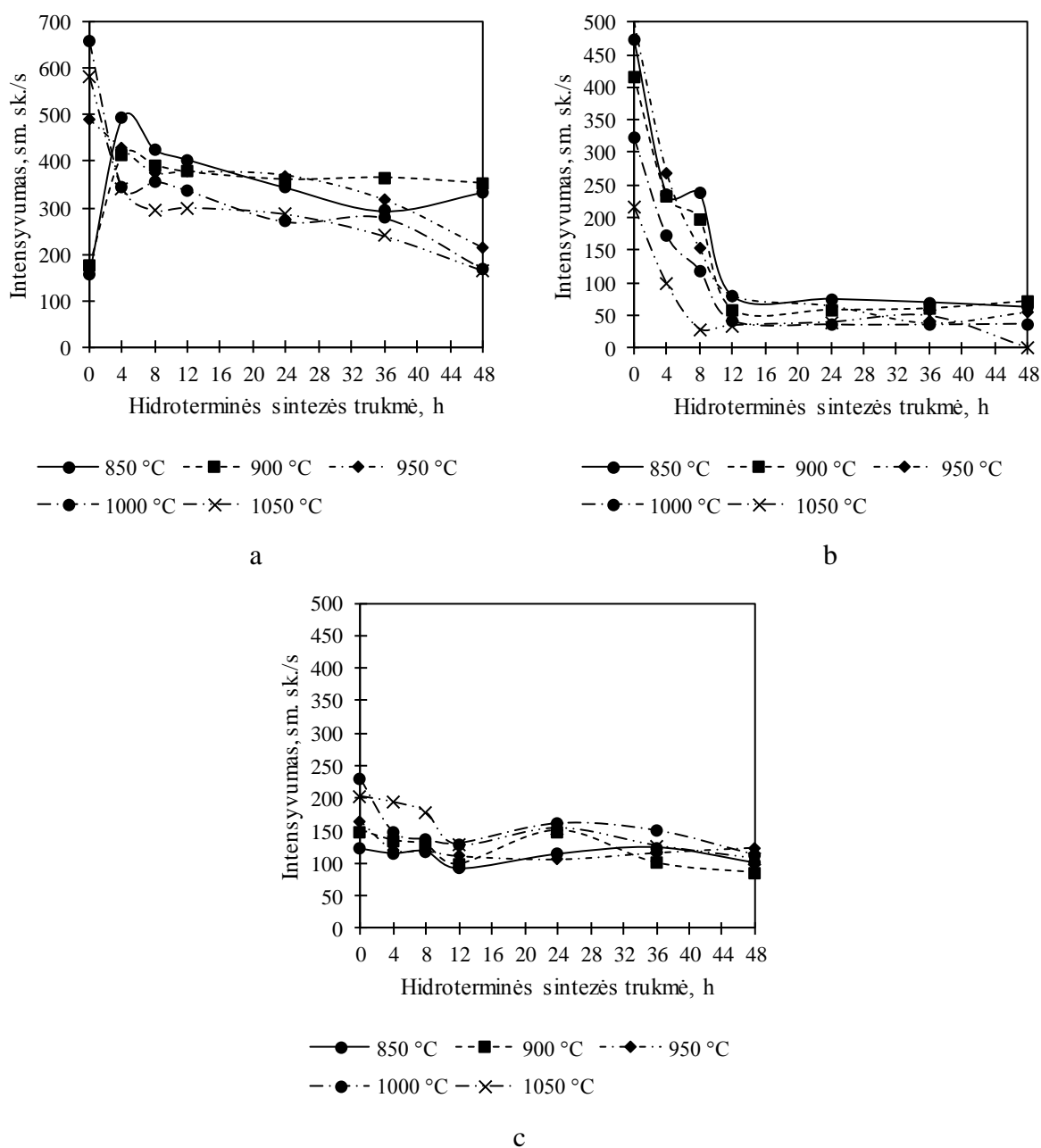
**3.7 pav.** Degtų 95 °C 0 h hidroterminės sintezės produktų RSDA kreivės  
Čia: M – fluormajenitas,  
Y – kumtiubeitas, O – kalcio oksidas,  
U – kuspidas, W – volastonitas,  
F – fluoritas, L – larnitas

Nustatyta, kad degtų produktų mineralinei sudėčiai didelės įtakos turi ir pradinės sintezės 95 °C temperatūroje trukmė. Degant 4 valandų sintezės produktą (žr. 3.8 pav.), pastebėta, kad neliko kumtiubeito ir kalcio oksido smailių, tačiau padidėjo volastonito smailių intensyvumas. Palyginus išdegtų 4 h ir 48 h sintezės produktų RSDA kreives (žr. 3.8 pav. a ir b), pastebėta, kad pailginus sintezės trukmę, po degimo sumažėjo larnito smailių intensyvumas, vadinasi geriau sureagavo  $\text{SiO}_2$ . Tai susiję su tuo, kad šiame prekursoriuje yra ne tik C-S-H(II), bet ir C-S-H(I) tipo kalcio hidrosilikatų (žr. 3.8 pav. b).



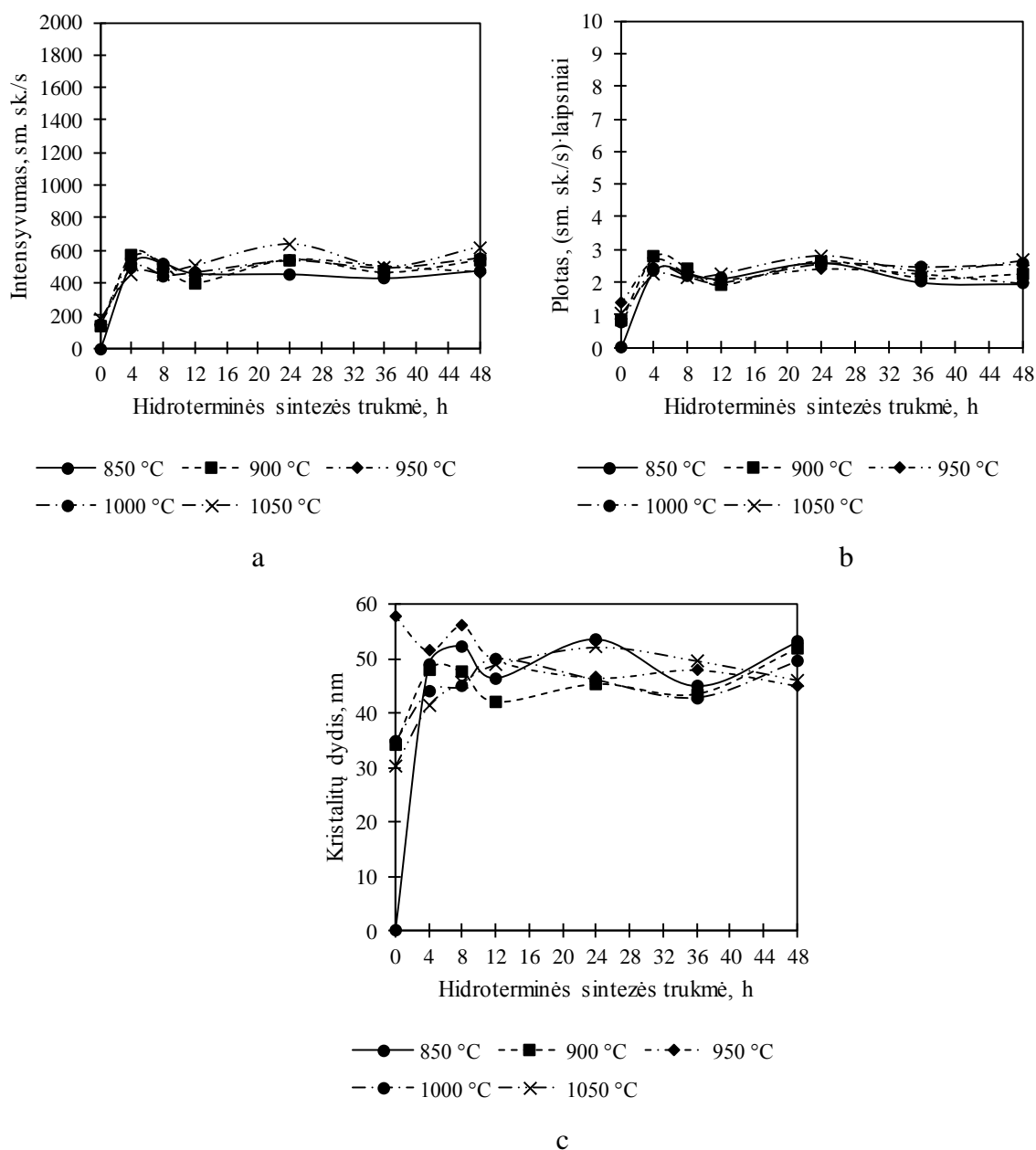
**3.8 pav.** Degtų 95 °C a – 4 h ir b – 48 h hidroterminės sintezės produktų RSDA kreivės  
 Čia M – fluormajenitas, U – kuspidas, W – volastonitas, F – fluoritas, L – larnitas

Larnito (žr. 3.9 pav. a) smailės intensyvumas kinta priklausomai tiek nuo hidroterminės sintezės trukmės, tiek nuo degimo temperatūros. Intensyviausios larnito smailės nustatytos 0 h izoterminio išlaikymo ir aukštesnės nei 900 °C degimo temperatūros bandiniuose: intensyvumas svyruoja tarp 400 ir 600 sm. sk./s. Ilginant izoterminio išlaikymo trukmę, intensyvumas sumažėja ir svyruoja tarp 200 ir 300 sm. sk./s. Fluoritui (žr. 3.9 pav. b), kaip ir larnito atveju, būdinga ta pati tendencija, tačiau smailių intensyvumo pokytis ryškesnis: jei 0 h ir 850–950 °C trukmės bandiniuose fluorito smailės intensyvumas svyruoja tarp 400 ir 500 sm. sk./s, tai 48 h trukmės atveju intensyvumas nesiekia 100 sm. sk./s. Fluormajenito (žr. 3.9 pav. c) smailių intensyvumai nepriklauso nei nuo hidroterminės sintezės trukmės, nei nuo degimo temperatūros: visais atvejais smailės intensyvumas svyruoja apie 100 sm. sk./s. Panaši analogija pastebima ir tarp hidroterminės sintezės produktų nustatomam katoitui.



**3.9 pav.** Junginių pagrindinių smailių intensyvumo priklausomybė nuo hidroterminės sintezės 95 °C temperatūroje trukmės ir degimo temperatūros: a – larnito ( $d = 0,2783$  nm), b – fluorito ( $d = 0,3156$  nm), c – fluormajenito ( $d = 0,4890$  nm)

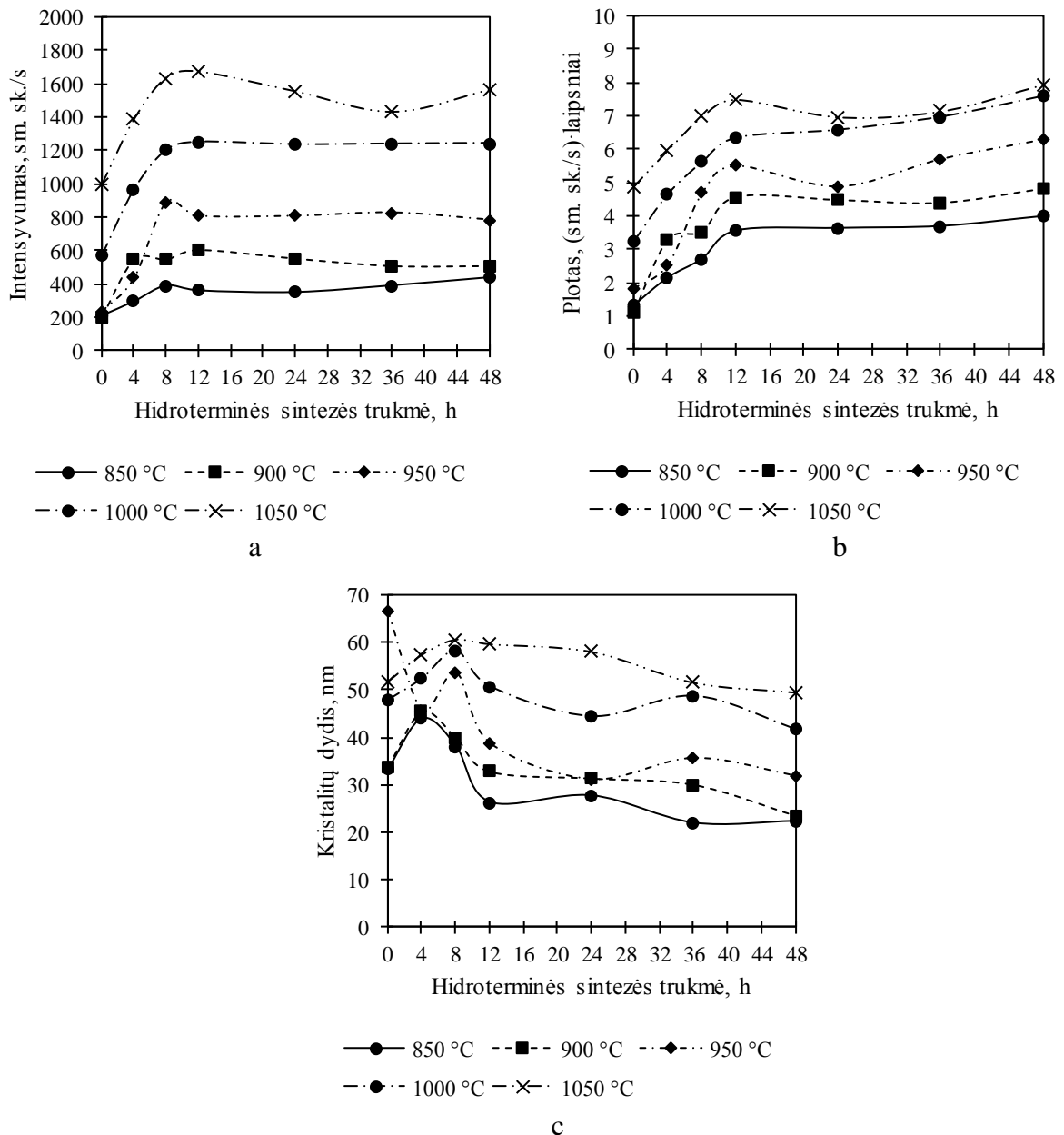
Išmatavus pagrindinės volastonito smailės ( $d = 0,298$  nm) intensyvumus (žr. 3.10 pav. a), nustatyta, kad volastonito pagrindinė smailės intensyvumas 0 h izoterminio išlaikymo bandiniuose nesiekia 200 sm. sk./s, o visų ilgesnių trukmės bandiniuose intensyvumas svyruoja apie 500 sm. sk./s. Panaši tendencija būdinga ir šios smailės plotui (žr. 3.10 pav. b): 0 h bandinių smailės plotas svyruoja apie 1 sm. sk./s-laips., o ilgesnių trukmių – apie 2 sm. sk./s-laips. Visų bandinių kristalitų dydis (žr. 3.10 pav. c) yra tarp 30 ir 60 nm. Remiantis tuo, kad kristalitų dydis, smailių intensyvumas ir plotas visais atvejais yra panašus (išskyrus 0 h izoterminį išlaikymą), galima teigti, kad 95 °C temperatūroje, nepriklausomai nuo izoterminio išlaikymo ir degimo temperatūros, susidaro panašus volastonito kiekis.



**3.10 pav.** Pagrindinės volastonito smailės ( $d = 0,298 \text{ nm}$ ) parametrų priklausomybė nuo hidroterminės sintezės izoterminio išlaikymo  $95 \text{ }^\circ\text{C}$  temperatūroje trukmės ir degimo temperatūros: a –intensyvumas, b – plotas, c – kristalitų dydis

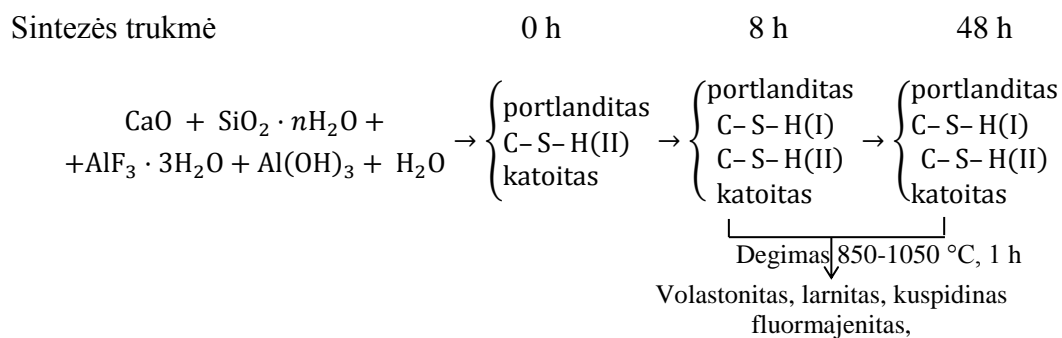
Išmatavus pagrindinės kuspido smailės intensyvumą (žr. 3.11 pav. a), nustatyta, kad kuspido pagrindinė smailės intensyvumas kinta priklausomai nuo degimo temperatūros, kitaip negu volastonito atveju. Kai degimo temperatūra buvo  $850 \text{ }^\circ\text{C}$ , smailių intensyvumas svyravo apie  $400 \text{ sm. sk./s}$ , o, padidinus temperatūrą iki  $1050 \text{ }^\circ\text{C}$ , svyravo apie  $1500 \text{ sm. sk./s}$ . Analogiškai kinta ir šios smailės plotas:  $0 \text{ h}$  izoterminio išlaikymo bandiniuose nesiekia  $200 \text{ sm. sk./s}$ , o visų ilgesnių trukmės bandiniuose intensyvumas svyruoja apie  $500 \text{ sm. sk./s}$ . Panaši tendencija būdinga ir šios smailės plotui (žr. 3.11 pav. b), tačiau jo dydis priklauso ir nuo hidroterminės sintezės trukmės: bandinių smailės plotas kinta nuo  $\sim 1 \text{ sm. sk./s}$ ·lajpsniai. ( $0 \text{ h}$ ,  $850 \text{ }^\circ\text{C}$ ) iki  $\sim 6,5 \text{ sm. sk./s}$ ·lajpsniai. ( $48 \text{ h}$ ,  $1050 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Visų bandinių kristalitų dydis (žr. 3.11 pav. c) yra tarp  $30$  ir  $60 \text{ nm}$ . Remiantis tuo, kad kristalitų dydis visais atvejais yra panašus, galima daryti prielaidą, kad kuspido kristališkumas ir kiekis mišinys labiau priklauso nuo degimo temperatūros ir mažiau nuo hidroterminės sintezės trukmės.



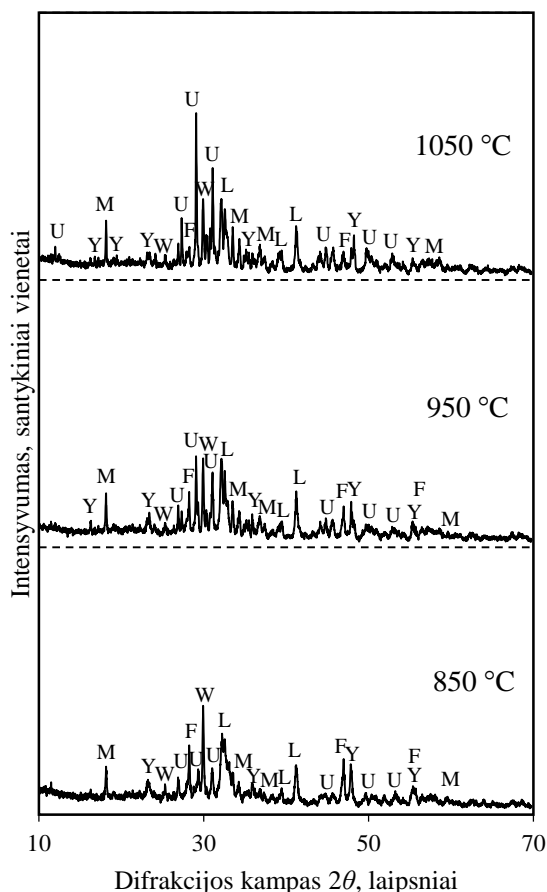


**3.11 pav.** Pagrindinės kuspido smailės ( $d = 0,307$ ) parametų priklausomybė nuo hidroterminės sintezės izoterminio išlaikymo 95 °C temperatūroje trukmės ir degimo temperatūros a –intensyvumas, b – plotas; c – kristalitų dydis

Apibendrinant sintezės 95 °C ir degimo 850-1050 °C temperatūroje vykstančius cheminius procesus, galima sudaryti tokią schemą:



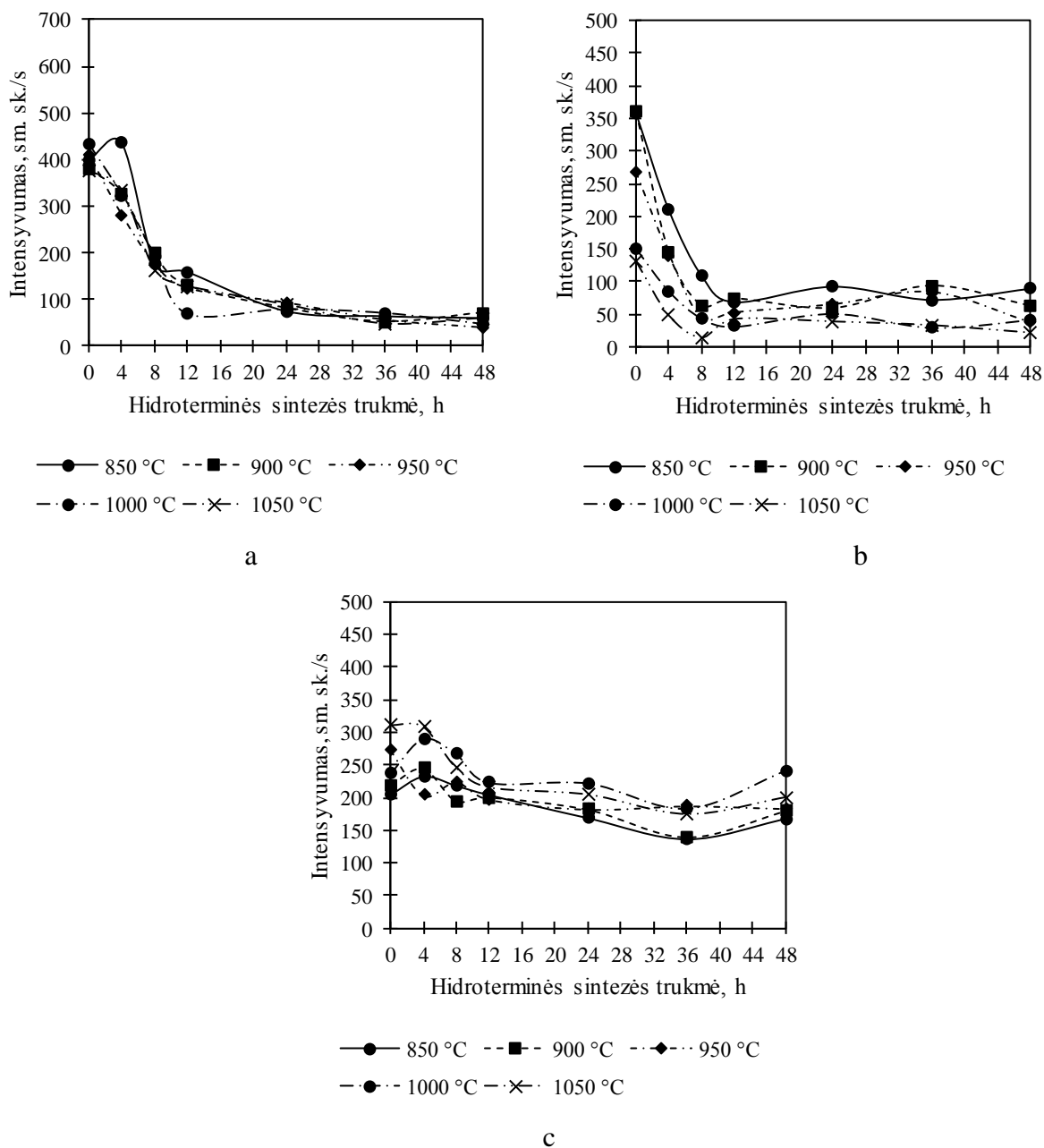
Analizuojant bandinių, kurie gauti išdegus 130 °C temperatūroje 0 h sintetintus prekursorius, RSDA kreives (žr. 3.12 pav.), matyti, kad kaip ir 95 °C sintezės atveju, pagrindiniai mišinio komponentai tokie patys: kuspidas, larnitas, fluormajenitas, volastonitas, kumtiubeitas ir nesureagavęs kalcio oksidas. Pažymėtina, kad pastarojo kiekiai kur kas mažesni negu 95 °C sintezės degimo produktuose. Taip pat pastebėta, kad, išdegus 130 °C hidroterminės sintezės produktus, larnito  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  smailės buvo mažesnio intensyvumo, o volastonito  $\text{CaSiO}_3$  – didesnio. Tuo tarpu kuspido ir fluormajenito smailių intensyvumai išliko tokie patys kaip ir 95 °C sintezės atveju.



**3.12 pav.** Degtų 130 °C 0 h hidroterminės sintezės produktų RSDA kreivės  
Čia M – fluormajenitas,  
Y – kumtiubeitas, O – kalcio oksidas,  
U – kuspidas, W – volastonitas,  
F – fluoritas, L – larnitas

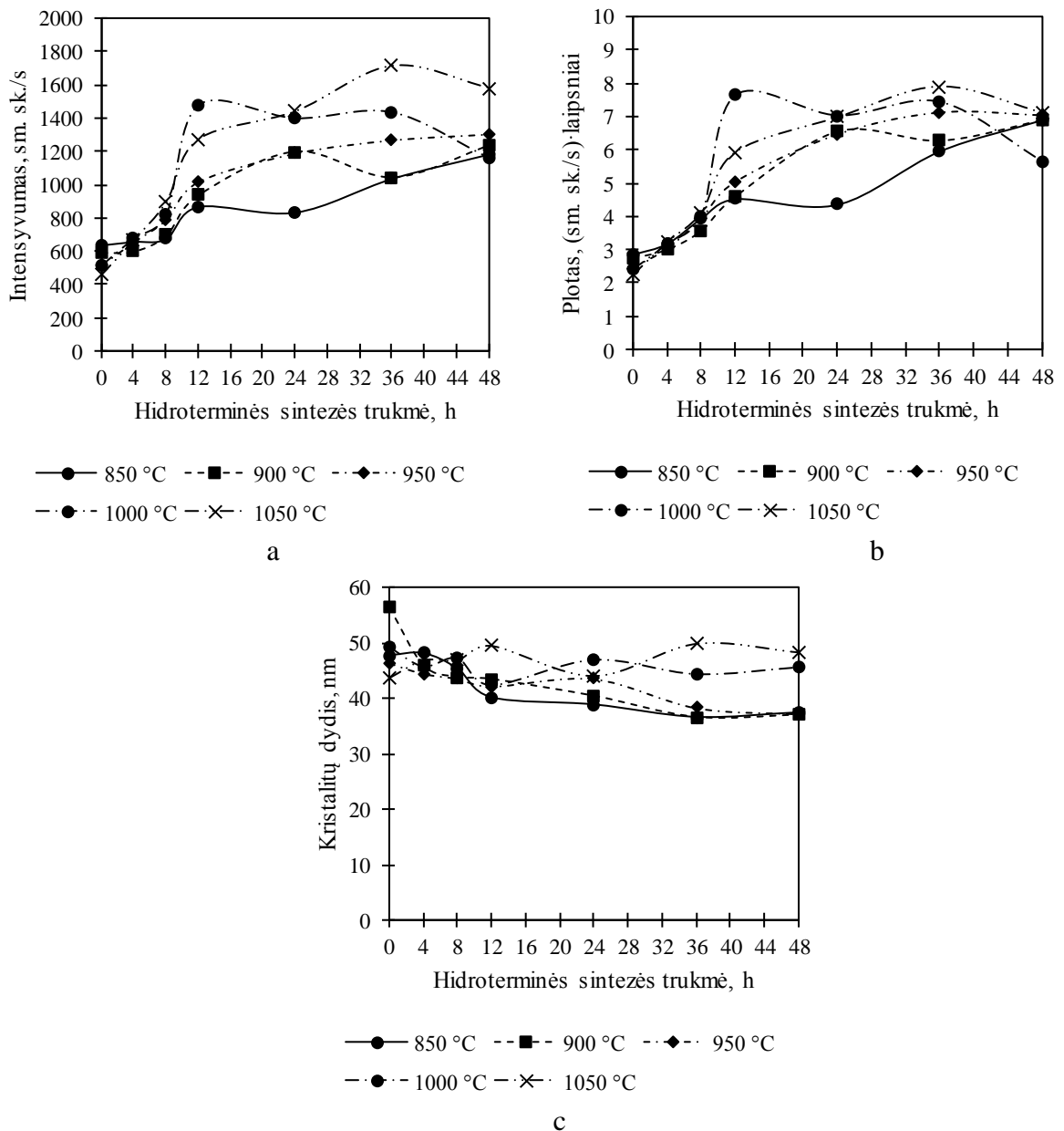
Didinant degimo temperatūrą, pastebimos tos pačios tendencijos kaip ir hidroterminės sintezės 95 °C temperatūros bandinių atveju: kuspido smailės intensyvėja, o fluorito mažėja. Volastonito, fluormajenito, kumtiubeito ir larnito smailės nekinta.

Larnito (žr. 3.13 pav. a) smailių intensyvumas 130 °C hidroterminės sintezės atveju yra mažesnis negu bandiniuose 95 °C atveju, tačiau bendra tendencija tokia pati: po 0 h izoterminio išlaikymo intensyvumas kinta tarp 300 ir 400 sm. sk./s, po 48 h izoterminio išlaikymo – nesiekia 100 sm. sk./s. Remiantis larnito smailių intensyvumo pokyčiu, galima teigti, kad 130 °C temperatūra palankesnė volastonito sintezei, nes susidaro mažiau dvibazio kalcio silikato. Fluoritui (žr. 3.13 pav. b), kaip ir larnito atveju, būdinga ta pati tendencija, tačiau smailių intensyvumo pokytis ryškesnis: jei po 0 h ir 850–950 °C trukmės bandiniuose fluorito smailės intensyvumas svyruoja tarp 300 ir 400 sm. sk./s, tai 48 h trukmės atveju intensyvumas nesiekia 100 sm. sk./s. Fluormajenito (žr. 3.13 pav. c) smailių intensyvumai, kaip ir hidroterminės sintezės 95 °C atveju, nepriklauso nei nuo hidroterminės sintezės trukmės, nei nuo degimo temperatūros, tačiau, padidinus hidroterminės sintezės temperatūrą iki 130 °C fluormajenito smailių intensyvumai svyruoja apie 200 sm. sk./s.



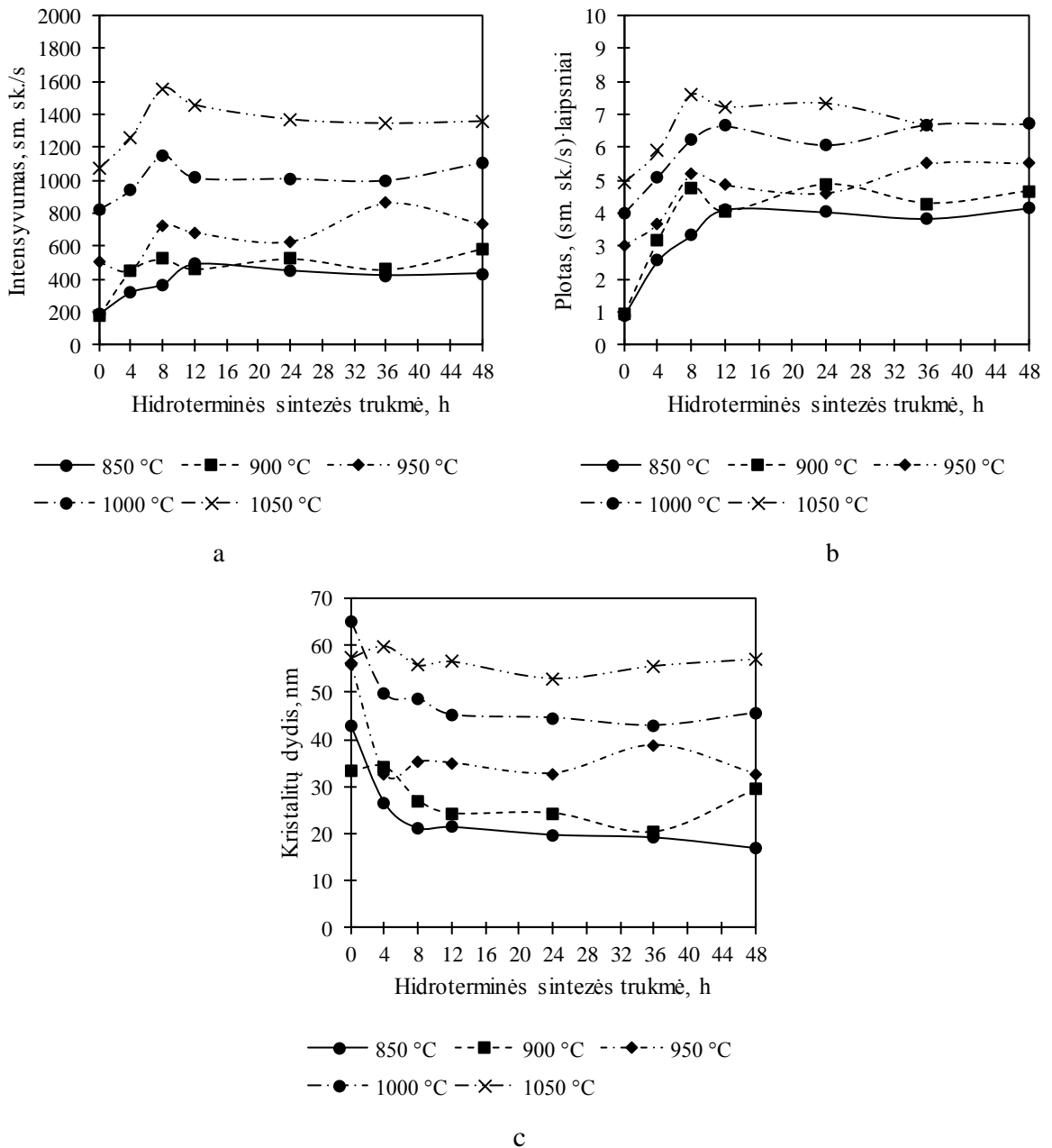
**3.13 pav.** Junginių pagrindinių smailių intensyvumo priklausomybė nuo hidroterminės sintezės 130 °C temperatūroje trukmės ir degimo temperatūros: a – larnito ( $d = 0,2783$  nm), b – fluorito ( $d = 0,3156$  nm), c – fluormajenito ( $d = 0,4890$  nm)

Išmatavus pagrindinės volastonito smailės ( $d = 0,298$  nm) intensyvumus (žr. 3.14 pav. a), nustatyta, kad volastonito pagrindinė smailės intensyvumas 0 h izoterminio išlaikymo bandiniuose nesiekia 500 sm. sk./s, o pailginus izoterminio išlaikymo trukmę iki 48 h, intensyvumas padidėja iki 1200 sm. sk./s-laips. Panaši tendencija būdinga ir šios smailės plotui (žr. 3.14 pav. b): 0 h bandinių smailės plotas svyruoja apie 2 sm. sk./s-laips., o ilgesnių trukmių – padidėja iki ~7 sm. sk./s-laips. Visų bandinių kristalitų dydis (žr. 3.14 pav. c) yra tarp 40 ir 50 nm. Remiantis tuo, kad kristalitų dydis visais atvejais yra panašus, o smailių intensyvumas ir plotas yra didesni nei po hidroterminės sintezės 95 °C temperatūroje, galima teigti, kad 130 °C temperatūra palankesnė volastonito prekursorių sintezei.



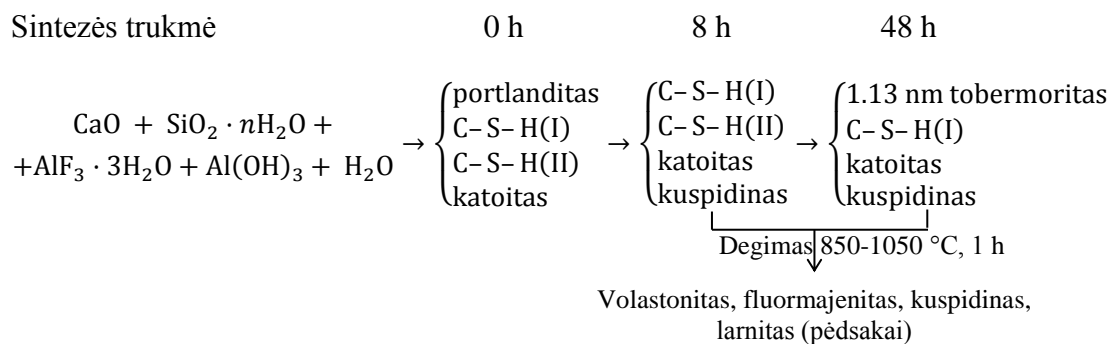
**3.14 pav.** Pagrindinės volastonito smailės ( $d = 0,2980$  nm) parametų priklausomybė nuo hidroterminės sintezės izoterminio išlaikymo  $130$  °C temperatūroje trukmės ir degimo temperatūros: a –intensyvumas, b – plotas, c – kristalitų dydis

Išmatavus pagrindinės kuspido smailės intensyvumą (žr. 3.15 pav. a), nustatyta, kad kuspido pagrindinė smailės intensyvumo pokyčiui būdinga tokia pat tendencija, kaip ir hidroterminės sintezės  $95$  °C hidroterminės sintezės atveju: intensyvumas didėja didinant degimo temperatūrą, tačiau pačios intensyvumo vertės labai panašios į hidroterminės sintezės  $95$  °C temperatūroje: nuo  $\sim 200$  sm. sk./s iki  $\sim 1400$  sm. sk./s. Analogiška tendencija būdinga ir šios smailės plotui (žr. 3.15 pav. b), tačiau ir čia jo dydis priklauso ir nuo hidroterminės sintezės trukmės: bandinių smailės plotas kinta nuo  $0,89$  sm. sk./s·laips. ( $0$  h,  $850$  °C) iki  $6,67$  sm. sk./s·laips. ( $48$  h,  $1050$  °C). Visų bandinių kristalitų dydis (žr. 3.15 pav. c) yra tarp  $30$  ir  $60$  nm. Remiantis nustatytais parametrais, galima daryti prielaidą, kuspido kiekis mišinyje nepriklauso nuo hidroterminės sintezės temperatūros.



**3.15 pav.** Pagrindinēs kuspido smailēs ( $d = 0,307 \text{ nm}$ ) parametru priklausomybē nuo hidroterminēs sintezēs izoterminio išlaikymo  $130 \text{ }^\circ\text{C}$  temperatūroje trukmēs ir degimo temperatūros a –intensyvumas, b – plotas; c – kristalitų dydis

Apibendrinant hidroterminēs sintezēs  $130 \text{ }^\circ\text{C}$  temperatūroje vykstančias cheminius procesus galima sudaryti tokią schemą:



### 3.3. Kietinimas anglies dioksido aplinkoje

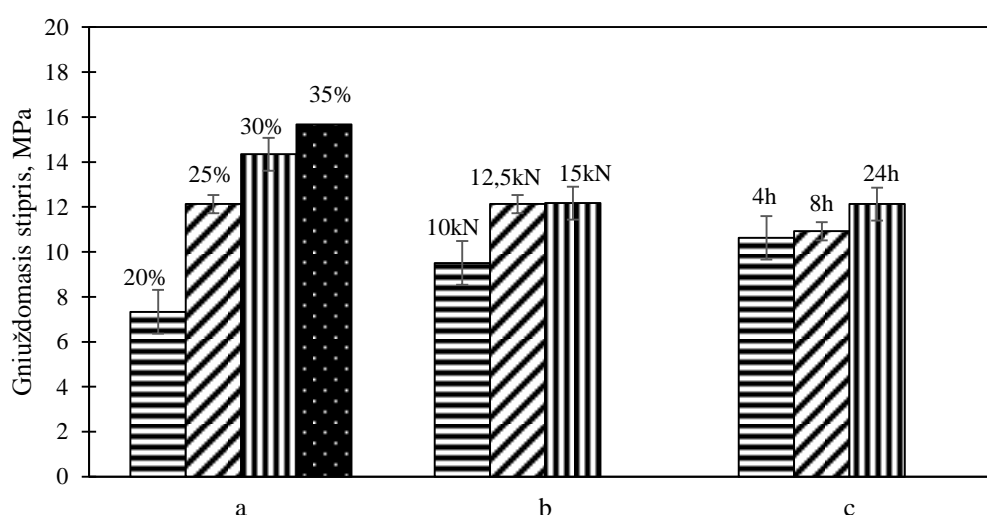
Siekiant ištirti susintetinto volastonito panaudojimą kaip alternatyvią rišamąją medžiagą, nuspręsta ištirti jo kietėjimą CO<sub>2</sub> aplinkoje. Eksperimentui atlikti naudotos dvi sintetinio volastonito rūšys: pirmoji V1 – po 8 h hidroterminės sintezės 130 °C ir išdegus 900 °C bei antroji V2 – po 24 h hidroterminės sintezės 130 °C ir išdegus 900 °C. Pirmoji rūšis pasirinkta, nes nustatyta, 8 h yra trukmė, per kurią sureaguoja visas portlanditas, o antroji, nes po 24 hidroterminio išlaikymo valandų susidarė 1,13 nm tobermoritas, ir, išdegus tos sintezės produktus, gautas mažiausias ir po ilgesnių sintezės trukmių mažai kintantis larnito kiekis. Dalis bandymo sąlygų buvo pasirinktos iš kito darbo [88]: tai CO<sub>2</sub> dujų slėgis – 15 bar ir temperatūra slėgiminės kameros viduje – 45 °C. Bandinių pagrindo skersmuo ir aukštis buvo 36 mm, o plotas 1000 mm<sup>2</sup>.

**3.1 lentelė.** Kietinimui CO<sub>2</sub> aplinkoje naudotos sintetinio volastonito rūšys

Rūšis	Sintezės trukmė, h	Sintezės temperatūra, °C	Degimo temperatūra, °C	Degimo trukmė, h
V1	8	130	900	1
V2	24			

Bandymai su V1 buvo atlikti keičiant tris parametrus: pradinio mišinio sudėtį, presavimo slėgį ir kietinimo trukmę.

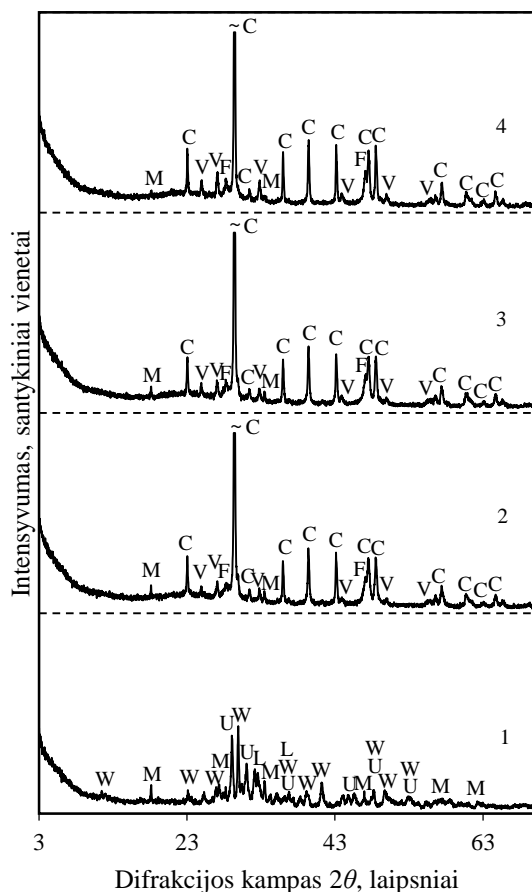
Tiriant bandinių stiprumo priklausomybę nuo V1 kiekio (žr. 3.18 pav. a), nustatyta, kad, didinant rišamosios medžiagos kiekį bandiniuose, jų mechaninis stiprumas didėja: didinant V1 kiekį nuo 20 iki 35 %, gniuždomasis stipris padidėjo dvigubai: nuo 7,34 iki 15,68 MPa. Visiems kitiems tyrimams bandiniuose V1 buvo 25 %, o smėlio – 75 % (standartinis mišinys 1:3). Tiriant priklausomybę nuo presavimo jėgos (žr. 3.18 pav. b), nustatyta, kad bandinių gniuždomasis stipris padidėjo trečdaliu: nuo 9,51 MPa (10 kN) iki 12,17 MPa (15 kN). Analogiška priklausomybė nustatyta ir ištyrus priklausomybę nuo kietinimo trukmės (žr. 3.18 pav. c), tik čia gniuždomojo stiprio vertė padidėjo tik 14 %: nuo 10,64 MPa (4 h) iki 12,13 MPa (24 h).



**3.18 pav.** V1 bandinių stiprumo gniuždamo priklausomybė nuo: a – rišamosios medžiagos kiekio, b – presavimo jėgos, c – kietinimo trukmės

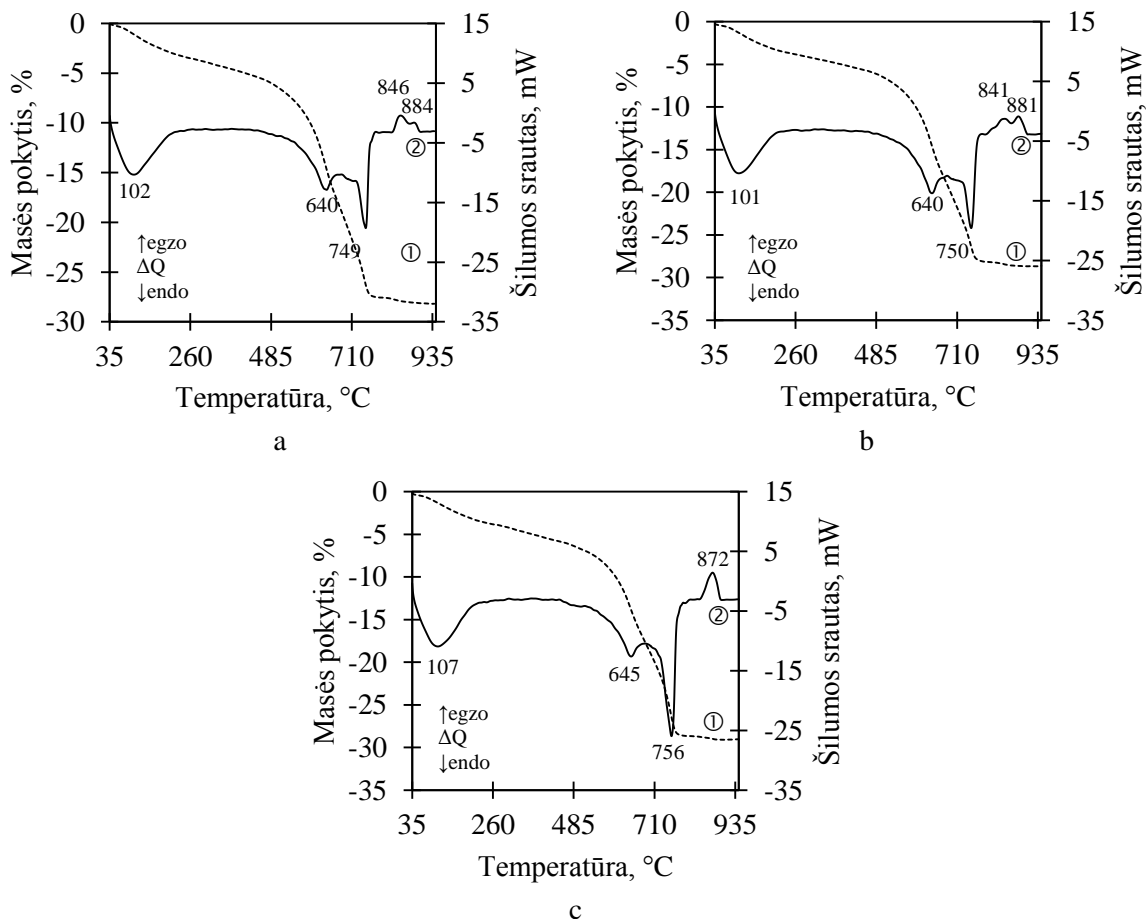
Ištyrus gryno V1 mineralinės sudėties pokytį po kietinimo (žr. 3.19 pav.) nustatyta, kad po kietinimo pagrindinis komponentas buvo dvi kalcio karbonato CaCO<sub>3</sub> atmainos: kalcitas (PDF Nr. 07-8659,

$d = 0,3035; 0,1875; 0,2284; 0,1912; 0,2094$  nm) ir vateritas (PDF Nr. 67-0200,  $d = 0,2721; 0,3292; 0,1820; 0,4229; 0,3574$  nm). Vaterito susidarymas šioje sistemoje yra žalingas, nes jis yra purus ir mažina gaminių gniuždomąją stiprį. Taigi, ateityje reikia ieškoti priedų arba kietinimo sąlygų, kad vaterito susidarytų kaip galima mažiau, Taip pat buvo identifikuotas fluormajenitas  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}\text{F}_2$  ir fluoritas  $\text{CaF}_2$ . Po kietinimo neliko volastonito, larnito ir kuspido. Tikėtina, kad kietinant kuspidas suskilo ir iš jo susidarė fluoritas, kalcitas ir amorfinis silicio dioksidas.



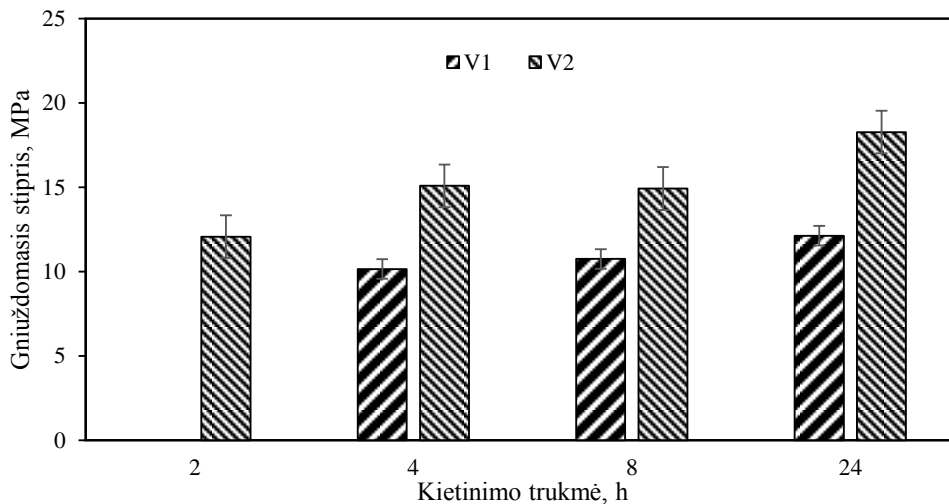
**3.19 pav.** V1 RSDA kreivės: 1 – prieš kietinimą  $\text{CO}_2$  aplinkoje, 2 – po 4 h, 3 – po 8 h, 4 – po 24 h kietinimo  $\text{CO}_2$  aplinkoje  $45^\circ\text{C}$ , 15 bar  
Čia: W – volastonitas, M – fluormajenitas, U – kuspidas, L – larnitas, C – kalcitas, V – vateritas, F – fluoritas

RSDA duomenims patvirtinti buvo atlikta gryno sukietinto V1 VTA (žr. 3.20 pav.). Visų bandinių DSK kreivėse identifikuoti endoterminiai efektai ( $100-110^\circ\text{C}$ ) būdingi drėgmės pašalinimui. Dvigubas endoterminis efektas, kurio maksimumai yra  $640-645$  ir  $749-750^\circ\text{C}$  priskiriami kalcio karbonato skilimui, tačiau pirmasis maksimumas būdingas vaterito, o antrasis – kalcito skilimui. 24 h kietintos rišamosios medžiagos DSK kreivėje (žr. 3.20 pav. c) kalcito skilimo šiluminis efektas yra didesnis nei kitų trukmių (žr. 3.20 pav. a ir b), o masės pokytis panašus, todėl galima teigti, kad ilginant kietinimo trukmę susidaro daugiau kalcito ir mažiau vaterito. Ankstyva ( $\sim 500^\circ\text{C}$ ) masės kalcio karbonato skilimo pradžia leidžia daryti prielaidą, kad susidarė amorfinis kalcio karbonatas, analogiškai kaip [51, 90] darbuose Egzoterminis efektas ( $846-884^\circ\text{C}$ ) priskiriamas volastonito formavimuisi iš kalcito skilimo metu susidariusio kalcio oksido ir silicio dioksido.



**3.20 Pav.** V1 po kietinimo CO<sub>2</sub> aplinkoje 45 C, 15 bar VTA kreivės (1 – TG, 2 – DSK): a – 4 h, b – 8 h, c – 24 h

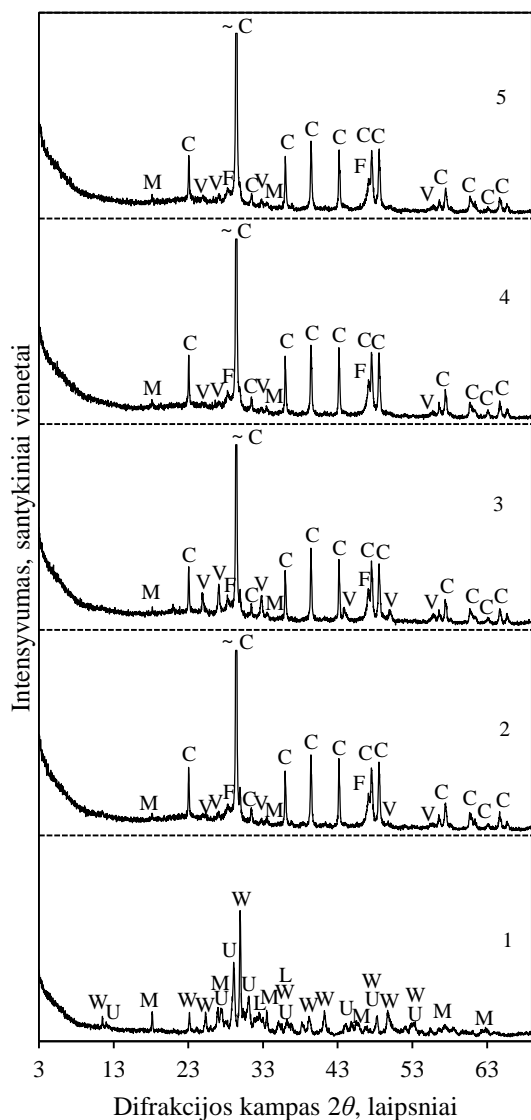
V2 kietinimo anglies dioksido aplinkoje tyrimui buvo keičiama tik eksperimento trukmė: nuo 2 iki 24 h izoterminio išlaikymo. Bandiniai šiam tyrimui buvo paruošti analogiškai kaip ir su V1: naudojant 25 % V2 ir 75 % standartinio smėlio. Atlikus eksperimentą, nustatyta, kad bandinių su V2 gniuždomasis stipris padidėjo 1,5 karto: nuo 12,08 MPa (2 h) iki 18,27 MPa (24 h) (žr. 3.21 pav.). Palyginus šias vertes su analogišku V1 tyrimu, nustatyta, kad bandinių su V2 gniuždomojo stiprio vertės yra 1,4-1,5 karto didesnės nei bandinių su V1. Atsižvelgiant į tai, galima daryti išvadą, kad pailginus volastonito prekursoriaus hidroterminės sintezės trukmę 3 kartus (nuo 8 iki 24 h), bandinių gniuždomasis stipris padidėjo 1,5 karto.



**3.21 pav.** V1 ir V2 bandinių stiprumo gniuždant priklausomybė nuo kietinimo trukmės

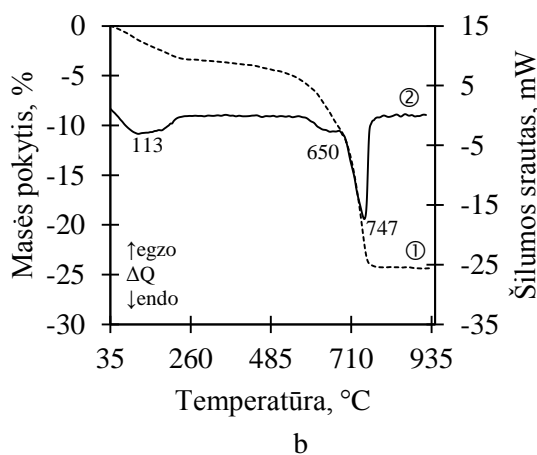
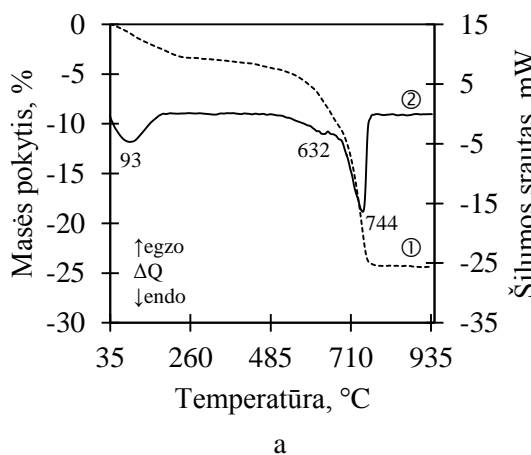


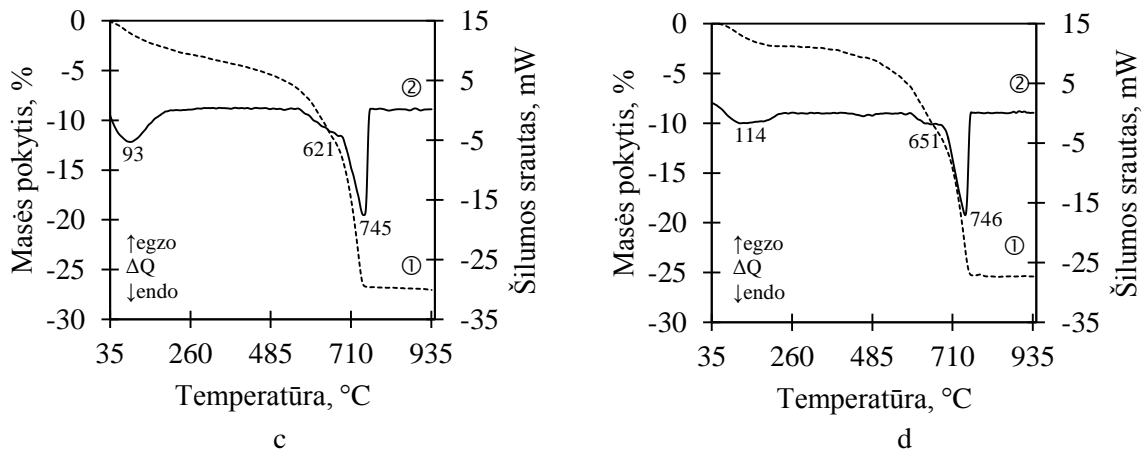
Ištirus gryno V2 RSDA kreives prieš ir po kietinimo (žr. 3.22 pav.), nustatyta, kad po kietinimo susidarė analogiški junginiai, kaip ir sukietinto V1 atveju: kalcitas, vateritas ir fluoritas. Tačiau šio eksperimento metu susidarė kur kas mažiau vaterito, todėl galima daryti prielaidą, kad tai buvo viena priežasčių, kodėl bandiniai su V2 buvo stipresni už bandinius su V1.



**3.22 pav.** V2 RSDA kreivės: 1 – prieš kietinimą CO<sub>2</sub> aplinkoje, 2 – po 4 h, 3 – po 8 h, 4 – po 24 h kietinimo CO<sub>2</sub> aplinkoje  
Čia W – volastonitas, M – fluormajenitas, U – kuspidas, L – larnitas, C – kalcitas, V – vateritas, F – fluoritas

Atlikus sukietinto V2 bandinių VTA (žr. 3.23 pav.), gautos šiek tiek kitokios DSK kreivės palyginus su V1 bandiniais – čia buvo tik viena ryški endoterminio kalcio karbonato skilimo smailė 744-747 °C intervale, tačiau ir šiuose bandiniuose susidarė amorfinis kalcio karbonatas.





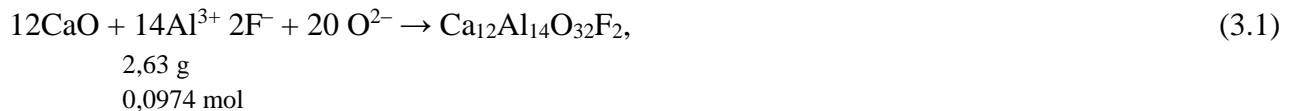
**3.23 pav.** Gryno V2 po kietinimo 45 °C, 15 bar VTA kreivės (1 – TG, 2 – DSK): a – 2 h, b – 4 h, c – 8 h ir d – 24 h

### 3.4. Karbonizacijos laipsnio skaičiavimas

Remiantis anglies dioksido aplinkoje sukietintų V1 ir V2 bandinių TG duomenimis ir 1.12 (žr. 19 p.) formule galima apskaičiuoti jų karbonizacijos laipsnį. Šiai sistemai taikyti 1.13 (žr. 19 p.) lygtį nėra tikslinga, nes ji sudaryta atsižvelgiant į įprastus cemento komponentus, tokius kaip turinčius sulfato jonų. Įvertinus bandinių sudėtį bei eksperimentines sąlygas 1.13 lygtis buvo pakoreguota. Nustatyta, kad po karbonizacijos liko nesureagavę fluormajenitas ir fluoritas, todėl pagal šių junginių stecheometrinę sudėtį buvo atlikti tokie skaičiavimai:

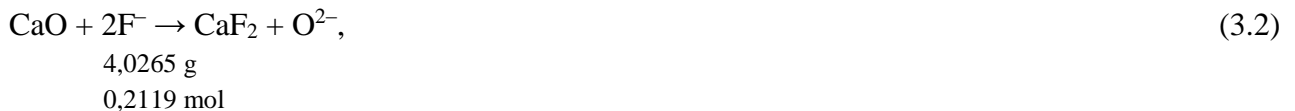
silikagelio ir CaO masės dalys pradiniam mišinyje buvo atitinkamai 48,88 % ir 51,12 %. Pačiame silikagelyje buvo 5,37 %  $Al^{3+}$  ir 8,76 %  $F^-$  jonų, tai 100 g mišinio jų buvo atitinkamai 2,63 ir 4,29 g.

Fluormajenitas buvo vienintelis junginys su  $Al^{3+}$  jonais, tačiau jame buvo ir  $F^-$  jonų:



reakcijoje dalyvaujant 0,0974 mol  $Al^{3+}$  jonų, tai kartu dalyvaus 0,0835 mol (4,6756 g) CaO ir 0,0139 mol (0,2644 g)  $F^-$ .

Fluorite buvo surišti likę (4,29 g – 0,2644 g = 4,0256 g)  $F^-$  jonai:



kartu su 0,2119 mol  $F^-$  jonų dalyvaus 0,106 mol (5,9338 g) CaO.

Iš viso į nesikarbonizuojančius junginius buvo surišta 4,6756 g + 5,9338 g = 10,6094 g CaO. Įvertinus darbe naudoto CaO aktyvumą (94,22 %), mišinyje yra 48,08 g aktyvaus CaO, vadinasi, surištojo CaO masė sudaro 22,07 % viso aktyvaus CaO ir 77,93 % (37,47 g) CaO gali dalyvauti karbonizacijos procese.

Nvertinant  $SiO_2$ , karbonizacijos lygtį galima užrašyti taip:



vardinasi mišinys gali reaguoti su 0,669 mol (29,44 g) CO<sub>2</sub>. Šis sureagavusio CO<sub>2</sub> kiekis sudarytu 22,74 % karbonizuoto mišinio masės.

1.13 lygtis išvesta taip:

$$CO_{2(max)}, \% = \frac{M(CO_2)}{M(CaO)} \cdot \left( m(CaO) - \frac{M(CaO)}{M(SO_3)} m(SO_3) \right) + \frac{M(CO_2)}{M(MgO)} m(MgO) + \frac{2 \cdot M(CO_2)}{M(Na_2O)} m(Na_2O) + \frac{2 \cdot M(CO_2)}{M(K_2O)} m(K_2O),$$

šia lygtimi apskaičiuojama kiek CO<sub>2</sub> gali prisijungti cemento komponentai ir įvertinama, kiek CaO nesikarbonizuos dėl CaSO<sub>4</sub> susidarymo. Vadovaujantis šios lygties sudarymo metodika ir šiame darbe susidarančiais su CO<sub>2</sub> nereaguojančiais junginiais (fluormajenitu ir kalcio fluoridu) galima pakoreguoti 1.13 lygtį:

$$CO_{2(max)}, \% = \frac{M(CO_2)}{M(CaO)} \cdot \left( m(CaO) - \frac{14 \cdot M(CaO)}{12 \cdot M(Al^{3+})} m(Al^{3+}) - \frac{M(CaO)}{2 \cdot M(F^-)} \left( m(F^-) - \frac{2 \cdot M(F^-)}{12 \cdot M(Al^{3+})} m(Al^{3+}) \right) \right),$$

$$CO_{2(max)}, \% = \frac{M(CO_2)}{M(CaO)} \cdot \left( m(CaO) - \frac{14 \cdot M(CaO)}{12 \cdot M(Al^{3+})} m(Al^{3+}) - \left( \frac{M(CaO)}{2 \cdot M(F^-)} m(F^-) - \frac{M(CaO)}{2 \cdot M(F^-)} \cdot \frac{2 \cdot M(F^-)}{12 \cdot M(Al^{3+})} m(Al^{3+}) \right) \right),$$

$$CO_{2(max)}, \% = \frac{M(CO_2)}{M(CaO)} \cdot \left( m(CaO) - \frac{14 \cdot M(CaO)}{12 \cdot M(Al^{3+})} m(Al^{3+}) - \left( \frac{M(CaO)}{2 \cdot M(F^-)} m(F^-) - \frac{M(CaO)}{12 \cdot M(Al^{3+})} m(Al^{3+}) \right) \right),$$

$$CO_{2(max)}, \% = \frac{M(CO_2)}{M(CaO)} \cdot \left( m(CaO) - \frac{14 \cdot M(CaO)}{12 \cdot M(Al^{3+})} m(Al^{3+}) - \frac{M(CaO)}{2 \cdot M(F^-)} m(F^-) + \frac{M(CaO)}{12 \cdot M(Al^{3+})} m(Al^{3+}) \right),$$

$$CO_{2(max)}, \% = \frac{M(CO_2)}{M(CaO)} \cdot \left( m(CaO) - \frac{13 \cdot M(CaO)}{12 \cdot M(Al^{3+})} m(Al^{3+}) - \frac{M(CaO)}{2 \cdot M(F^-)} m(F^-) \right). \quad (3.5)$$

Atlikus skaičiavimus, 1.13 lygtis modifikuota taip:

$$CO_{2(max)}, \% = 0,7857(CaO - 1,6296Al^{3+} - 1,4737F^-), \quad (3.6)$$

čia CaO – kalcio oksido, Al<sup>3+</sup> – aliuminio ir F<sup>-</sup> – fluorido jonų kiekiai pradiniam mišinyje, %.

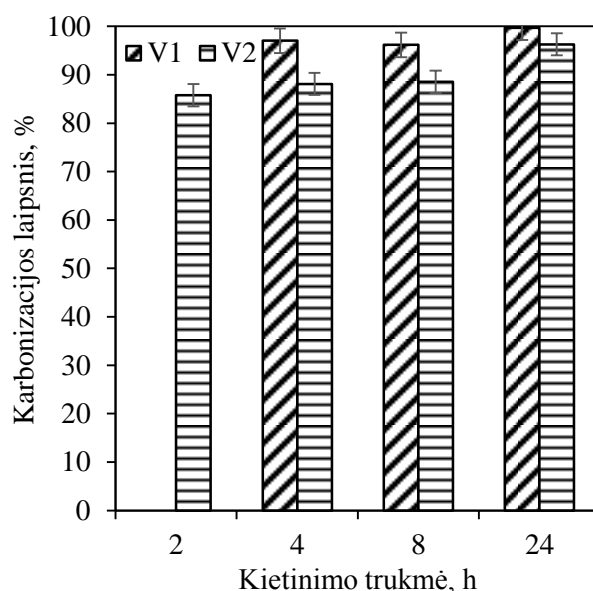
Žinant maksimalų ir išsiskyrusio iš bandinių CO<sub>2</sub> (pagal TG kreives) kiekius galima apskaičiuoti karbonizacijos laipsnį. Tam, kad būtų galima palyginti skaičius, reikia perskaičiuoti, kokią karbonizuoto mišinio masės dalį sudaro CO<sub>2(max)</sub>:

$$\frac{m(CO_{2(max)})}{100 \text{ g} + m(CO_{2(max)})} \cdot 100\% = \frac{29,44 \text{ g}}{100 \text{ g} + 29,44 \text{ g}} \cdot 100\% = 22,4 \%,$$

vardinasi, didžiausias masės pokytis TG kreivėse gali būti 22,4 %, ir karbonizacijos laipsnis apskaičiuotas taip:

$$\text{karbonizacijos laipsnis} = \frac{\text{masės pokytis TG kreivėje, \%}}{22,4 \text{ \%}} \cdot 100 \%. \quad (3.7)$$

Karbonizacijos laipsnio priklausomybė nuo kietinimo trukmės pateikta 3.24 paveiksle. Nustatyta, kad didesnė šio parametro vertė būdinga V1 bandiniams. Tai galima paaiškinti mažesniu V1 kristališkumu, didesniu akytumu ir mažesniu tankiu, todėl karbonizacija vyko efektyviau. Nepaisant skirtumų tarp V1 ir V2 karbonizacijos laipsnio verčių, svarbu pastebėti, kad su anglies dioksidu sureaguoja visas su juo galintis reaguoti CaO kiekis, kai kituose darbuose [51, 91] šis laipsnis mažesnis ir tai labiausiai susiję su storesnės CO<sub>2</sub> nelaidžios kalcio karbonato dangos susidarymu kalcio silikato dalelių paviršiuje.

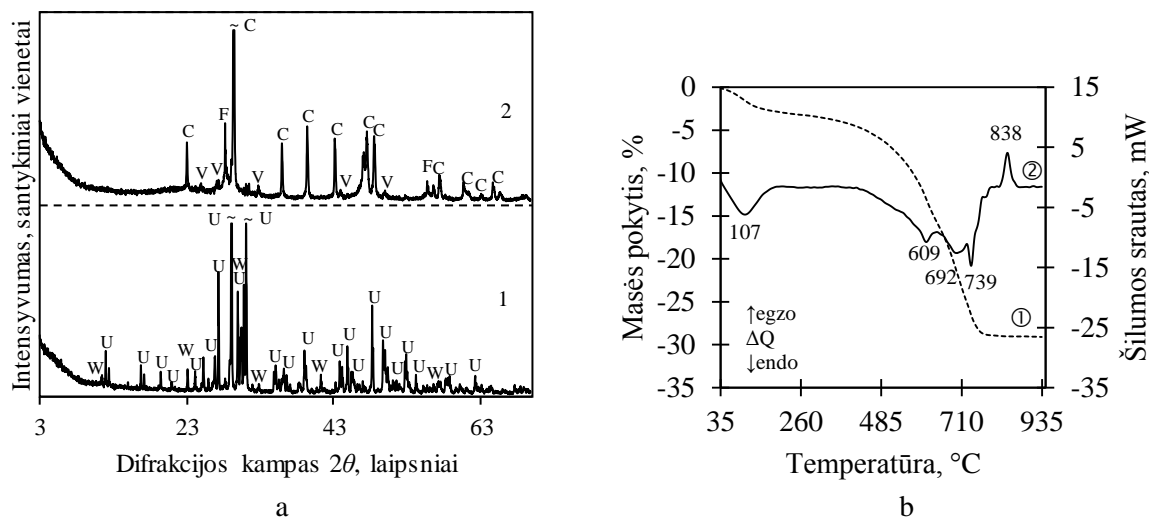


3.24 pav. V1 ir V2 karbonizacijos laipsnio priklausomybė nuo kietinimo trukmės

### 3.5. Kuspido karbonizacijos tyrimas

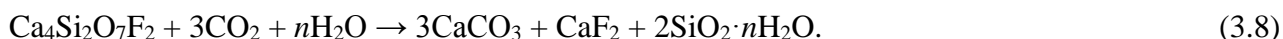
Remiantis RSDA duomenimis, visuose išdegtuose hidroterminės sintezės produktuose kartu su volastonitu buvo identifikuoti reikšmingi kiekiai kuspido  $\text{Ca}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{F}_2$ , susidarancio silikagelio priemaišoms reaguojant su kalcio oksidu. Tiriant volastonito kietinimą anglies dioksido aplinkoje kuspidas nebuvo identifikuotas po bandinių reakcijos su  $\text{CO}_2$ . Deja literatūros šaltinių, kuriuose būtų minima kuspido karbonizacija nėra, todėl buvo atliktas gryno kuspido kietinimas anglies dioksido aplinkoje. Šiam tyrimui buvo susintetintas kuspidas dvistadijiniu būdu iš  $\text{CaO}$ , amorfinio  $\text{SiO}_2$  ir  $\text{CaF}_2$ , pirmiausiai atliekant hidroterminę sintezę  $200\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūroje 24 h maišant suspensiją, ir vėliau išdegus gautus prekursorius  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūroje 1 h. Gauto kuspido RSDA kreivė pavaizduota 3.25 paveikslo a dalyje (1 kreivė). Šalia tikslinio junginio buvo identifikuoti volastonito pėdsakai. Iš sintetinio kuspido buvo paruošta tabletė (vandens/kietų medžiagų santykis = 0,35, presavimo jėga – 12,5 kN) ir kietintas 15 bar  $\text{CO}_2$  aplinkoje 24 h esant  $45\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūrai. Karbonizuoto kuspido RSDA duomenys pateikti 3.25 paveikslo a dalyje (2 kreivė): po reakcijos, vietoje kuspido, identifikuoti kalcitas, vateritas ir fluoritas.

Karbonizuoto kuspido RSDA rezultatams papildyti buvo atlikta VTA (žr. 3.25 pav. b). DSK kreivėje identifikuoti keturi endoterminiai efektai:  $103\text{ }^\circ\text{C}$  – būdingas adsorbcinio vandens pašalinimui, o kitiems trims ( $609$ ,  $692$  ir  $739\text{ }^\circ\text{C}$ ) paaiškinti karbonizuoto kuspido bandiniai buvo išdegti atitinkamose temperatūrose. Nustatyta, kad  $609\text{ }^\circ\text{C}$  – vaterito skilimas, o  $692$  ir  $739\text{ }^\circ\text{C}$  – dvigubas kalcito skilimas. Kaip ir karbonizuoto volastonito atveju, taip ir šiuo susidarė amorfinis kalcio karbonatas. Egzoterminis efektas  $383\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūroje atitinka kalcio silikatų susidarymą.



**3.25 pav.** a – sintetinio kuspidino RSDA kreivės: 1 – prieš karbonizaciją, 2 – po; b – karbonizuoto kuspidino VTA kreivės: 1 – TG, 2 – DSK

Remiantis gautais RSDA ir VTA duomenimis, galima teigti, kad kuspidino karbonizacija vyksta taip:



Pagal šią reakcijos lygtį galima daryti išvadą, kad kuspidas kaip ir kalcio silikatai karbonizuojasi susidarant kalcitui, prisidedančiam prie bandinių gniuždomojo stiprio, ir amorfiniam silicio dioksidui tačiau čia papildomai susidaro inertiškas ir netirpus kalcio fluoridas.

Apibendrinant kuspidino karbonizacijos tyrimą, galima teigti, kad aliuminio fluorida gamybos atlieka – silikagelis, turintis aliuminio ir fluorida jonų, gali būti naudojamas kaip silicio dioksido šaltinis volastonito, kuris vėliau bus panaudotas kaip anglies dioksido aplinkoje kietinama rišamoji medžiaga, gamybai, nes  $\text{F}^-$  jonai surišami į netirpų ir termiškai stabilų kuspidiną, kuris dalyvauja karbonizacijos procese kaip ir kalcio silikatai.

## Išvados

1. Nustatyta, kad  $\text{AlF}_3$  gamybos atlieka – silikagelis yra tinkama dvistadijinei volastonito sintezei. Išnagrinėta, kad hidroterminėmis sąlygomis apdorojant  $\text{CaO}$ -užteršto silikagelio- $\text{H}_2\text{O}$  mišinius,  $130\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūroje per 8 h sureagavo kalcio hidroksidas, o silikagelyje esančios priemaišos ( $\text{Al}^{3+}$  ir  $\text{F}^-$  jonai) buvo surištos į chemiškai stabilius, kontroliuojamos struktūros ir savybių junginius – katoitą ir kuspidiną.
2. Ištirta, kad temperatūros didinimas nuo  $900$  iki  $1050\text{ }^\circ\text{C}$  neturi ženklios įtakos kietafazio sukepimo metu susidarancio volastonito kristališkumui (pagrindinės smailės plotas  $6\text{-}7\text{ }\mu\text{m}$  sk./s-laipsn.) ir kristalitų dydžiui ( $40\text{-}55\text{nm}$ ). Pastarojo junginio savybes ir struktūros patvarumą lemia prekursorių mineralinė sudėtis. Pažymėtina, kad  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  turi neigiamą įtaką volastonito kristalizacijai.  $850\text{-}1050\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūros intervale kartu su tiksliniu produktu susidarė maži kiekiai fluormajenito, kuspidino ir larnito.
3. Kietinant sintetinio volastonito bandinius anglies dioksido aplinkoje, volastonitas ir larnitas sureagavo visiškai ir sudarė kelias kalcio karbonato atmainas: kalcitą, vateritą ir amorfinį  $\text{CaCO}_3$ . Nustatyta, kad karbonizuojantis kuspidinui be kalcio karbonato ir amorfinio silicio dioksido susidarė ir kalcio fluoridas, tuo tarpu fluormajenitas liko stabilus.
4. Anglies dioksido aplinkoje sukietinti sintetinio volastonito-smėlio bandinių gniuždomasis stipris ( $7\text{-}18\text{ MPa}$ ) labiausiai priklauso nuo rišamosios medžiagos kiekio, nes padidinus nuo  $20$  iki  $35\%$ , gniuždomasis stipris padidėjo dvigubai ( $7\text{-}15\text{ MPa}$ ). Pažymėtina, kad volastonito gamybai naudotų prekursorių kristalų tvarkumas ir mineralinė sudėtis taip pat turi įtakos bandinių mechaninėms savybėms: ilginant volastonito prekursoriaus hidroterminės sintezės trukmę, padidėja sintetinio mineralo-smėlio bandinių gniuždomasis stipris.

## Literatūros sąrašas

1. BALANDIS, A., PACAUSKAS, E., VAICKELIONIS, G., VALANČIUS, Z.. *Silikatų chemija: mokomoji knyga*. Kaunas: Technologija, 2010, ISBN 9789955257813.
2. OBRADOVIĆ, N., FILIPOVIĆ, S., MARKOVIĆ, MITRIĆ, S. M., RUSMIROVIĆ, J., MARINKOVIĆ, A., ANTIĆ, V., PAVLOVIĆ, V. Influence of different pore-forming agents on wollastonite microstructures and adsorption capacities. *Ceramics International*. 2017, 43, 7461-7468. Prieiga per: doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.03.021>.
3. RASHID, R. A., SHAMSUDIN, R., HAMID, M. A. A., JALAR, A. Low temperature production of wollastonite from limestone and silica sandthrough solid-state reaction. *Journal of Asian Ceramic Societies*. 2014, 2, 77-81. Prieiga per: doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jascer.2014.01.010>.
4. WHITE, J. F., LEE, J., HESSLING, O., GLASER, B. Reactions Between Liquid CaO-SiO<sub>2</sub> Slagsand Graphite Substrates. *Advances in Molten Slags, Fluxes, and Salts: Proceedings of the 10th International Conference on Molten Slags, Fluxes and Salts 2016. Metallurgical and Materials Transactions B*. 2016, 565-572. Prieiga per: doi: <http://dx.doi.org/10.1007/s11663-016-0788-5>.
5. ASHRAF, W., OLEK, J. Carbonation activated binders from pure calcium silicates: Reaction kinetics and performance controlling factors. *Cement and Concrete Composites*. 2018, 93, 85-98. Prieiga per: doi: <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2018.07.004>.
6. KOUMPOURI, D., ANGELOPOULOS, G. N. Effect of boron waste and boric acid addition on the production of low energy belite cement. *Cement and Concrete Composites*. 2016, 68, 1-8. Prieiga per: doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2015.12.009>.
7. LUDWIG, H.-M., ZHANG, W. Research review of cement clinker chemistry. *Cement and Concrete Research*. 2015, 78, 24-37. Prieiga per: doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.05.018>.
8. AÏTCIN, P.-C. Portland cement. In: *Science and Technology of Concrete Admixtures*. Woodhead Publishing, 2016, pp. 27-51. ISBN 978-0-08-100693-1. Prieiga per: doi: <https://doi.org/10.1016/C2015-0-00150-2>.
9. MAZZUCATO, E., GUALTIERI, A. F. Wollastonite polytypes in the CaO-SiO<sub>2</sub> system. *Physics and Chemistry of Minerals*. 2000, 27(8), 565-574. Prieiga per: doi: <https://doi.org/10.1007/s002690000095>.
10. OHASHI, Y. Polysynthetically-twinned structures of enstatite and wollastonite. *Physics and Chemistry of Minerals*. 1984, 10(5), 217-229. Prieiga per: doi: <https://doi.org/10.1007/BF00309314>.
11. YANG, H., PREWITT, C. T. On the crystal structure of pseudowollastonite (CaSiO<sub>3</sub>). *American Mineralogist*. 1999, 84, 929-932. Prieiga per: doi: <https://doi.org/10.2138/am-1999-5-628>.
12. BALKEVICH, V. L., PERES, F. S., KOGOS, A. Y. U., KLIGER, A. B., FISHMAN, M. A. Synthesizing wollastonite from natural siliceous carbonate compositions. *Steklo I Keramika*. 1985, 42(1), 20-21. Prieiga per: doi: <https://doi.org/10.1007/BF00703982>.
13. HEDVALL, J. A., GARPING, E., LINDEKRANTZ, N., NELSON, L. The role of ions and crystallographic transformation reactions in the solid state. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. 1931, 197, 399-421.

14. JANDER, W. The course of reactions in the solid state. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. 1934, 47, 235–238.
15. KURCZYK, H. G., WÜHRER, J. Synthetic wollastonite and its use in ceramic bodies. *Interceram*. 1971, 20(2), 119-125.
16. KURCZYK, H. G. Synthetic diopside and wollastonite—new raw materials for ceramic, *Ceramurgia*. 1978, 8, 128–140.
17. KOTSIS, I., BALOGH, A. Synthesis of wollastonite. *Ceramics International*. 1989, 15, 79-85. Prieiga per: doi: 10.1016/0272-8842(89)90018-7.
18. LIN, K., CHANG, J., LU, J. Synthesis of wollastonite nanowires via hydrothermal microemulsion methods. *Materials Letters*. 2006, 60, 3007-3010. Prieiga per: doi: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2006.02.034>.
19. LIN, K., CHANG, J., CHEN, G., RUAN, M., NING, C. A simple method to synthesize single-crystalline  $\beta$ -wollastonite nanowires. *Journal of Crystal Growth*. 2007, 300, 267-271. Prieiga per: doi: <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2006.11.215>.
20. NOUR, W. M. N., MOSTAFA, A. A., IBRAHIM, D. M. Recycled wastes as precursor for synthesizing wollastonite. *Ceramics International*. 2008, 34, 101–105. Prieiga per: doi: 10.1016/j.ceramint.2006.08.019.
21. CLARK, D. E., FOLZ, D. C., FOLGAR, E. C., MAHMOUD, M. M. *Microwave solution of ceramic engineering*. Massachusetts: John Wiley & Sons, Inc. 2005. ISBN 9781574982244.
22. ATONG, D., CLARK, D. E. Ignition behavior and characteristic of microwave—combustion synthesized  $\text{Al}_2\text{O}_3$ –TiC powders. *Ceramics International*. 2004, 30, 1909-1912. Prieiga per: doi: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2003.12.044>.
23. ATONG, D., CLARK, D. E. Microwave-induced combustion synthesis of TiC– $\text{Al}_2\text{O}_3$  composites. *Ceramic Engineering and Science Proceedings*. 1999, 20, 111-118. Prieiga per: doi: <https://doi.org/10.1002/9780470294567.ch14>
24. ATONG D, CLARK DE. Synthesis of TiC– $\text{Al}_2\text{O}_3$  composites using microwave induced self-propagating high temperature synthesis (SHS). *Ceramic Engineering and Science Proceedings*. 1998, 19, 415-421. Prieiga per: doi: <https://doi.org/10.1002/9780470294499.ch49>.
25. VICHAPHUND, S., KITIWAN, M., ATONG, D., THAVORNITI, P. Microwave synthesis of wollastonite powder from eggshells. *Journal of the European Ceramic Society*. 2011, 31, 2435-2440. Prieiga per: doi: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2011.02.026>.
26. ISMAIL, H., SHAMSUDIN, R., HAMID, M. A. A. Effect of autoclaving and sintering on the formation of  $\beta$ -wollastonite. *Materials Science and Engineering C*. 2016, 58, 1077-1081. Prieiga per: doi: <https://doi.org/10.1016/j.msec.2015.09.030>.
27. PEI, L. Z., YANG, L. J., YANG, Y., FAN, C. G., YIN, W. I., CHEN, J., ZHANG, Q. F. A green and facile route to synthesize calcium silicate nanowires. *Materials Characterization*. 2010, 61(11), 1281-1285. Prieiga per: doi: <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2010.07.002>.
28. LIA, H. C., WANGA, D. G., CHEN, C. Z. Effect of zinc oxide and zirconia on structure, degradability and in vitro bioactivity of wollastonite. *Ceramics International*. 2015, 41, 10160-10169. Prieiga per: doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.04.117>.
29. ROS-TÁRRAGA, P., MURCIANO, A., MAZÓN, P., GEHRKE, S. A., DE AZA P. N. In vitro behaviour of sol-gel interconnected porous scaffolds of doped wollastonite. *Ceramics International*. 2017, 43, 11034-11038. Prieiga per: doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.05.146>.



30. ILJINA, A., BALTAKYS, K., BANKAUSKAITE, A., EISINAS, A., KITRYS, S. The stability of formed CaF<sub>2</sub> and its influence on the thermal behavior of C–S–H in CaO–silica gel waste–H<sub>2</sub>O system. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2016, 127, 221-228. Prieiga per: doi: 10.1007/s10973-016-5412-z.
31. WAHAB, M. A., LATIF, I. A., KOHAIL, M., ALMASRY, A. The use of Wollastonite to enhance the mechanical properties of mortar mixes. *Construction and Building Materials*. 2017, 152, 304-309. Prieiga per: doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.07.005>.
32. RANSINCHUNG, G. D., KUMAR, R. N. B. Investigations on pastes and mortars of ordinary portland cement admixed with wollastonite and microsilica, *Journal of Materials in Civil Engineering*. 2010, 22, 305-313. Prieiga per: doi: [http://dx.doi.org/10.1061/\(ASCE\)MT.1943-5533.0000019](http://dx.doi.org/10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0000019).
33. SOLIMAN, A. M., NEHDI, M. L. Effects of shrinkage reducing admixture and wollastonite microfiber on early-age behavior of ultra-high performance concrete. *Cement & Concrete Composites*. 2014, 46, 81-89. Prieiga per: doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2013.11.008>.
34. KALLA, P., MISRA, A., GUPTA, R. C., CSETENYI, L., GAHLOT, V., Arora, A. Mechanical and durability studies on concrete containing wollastonite–fly ash combination. *Construction and Building Materials*. 2013, 40, 1142-1150. Prieiga per: doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.09.102>.
35. MISRA, A., ARORA, A. N., KALLA, P., PANCHAL, H. Strength, absorption and permeability characteristics of concrete containing wollastonite. *Indian Concrete Institute Journal*. 2011, 12(2), 17-22.
36. MATHUR, R., MISRA, A. K., GOEL, P. Influence of wollastonite on mechanical properties of concrete. *Journal of Scientific and Industrial Research*. 2007, 66, 1029-1034.
37. HAMEDANIMOJARRAD, P. Development of High Performance Shrinkage Resistant Concrete, Using Novel Shrinkage Compensating by Pedram Hamedanimojarrad, PhD Thesis, Univ. Technol. Sydney. (2012).
38. GALEA, N. L., HAMEDANIMOJARRAD, P., VESSALAS, K., THOMAS, P. S. Assessment of wollastonite microfibre on drying shrinkage behaviour of cement-based composites. *From Materials to Structures: Advancement Through Innovation - Proceedings of the 22<sup>nd</sup> Australasian Conference on the Mechanics of Structures and Materials, ACMSM 2012, Sydney, Aust. 11-14 December 2012*. 2012, 499–504.
39. YOON, S.-D., LEE, J.-U., LEE, J.-H., YUN, Y.-H., YOON, W.-J. Characterization of Wollastonite Glass-ceramics Made from Waste Glass and Coal Fly Ash. *Journal of Materials Science & Technology*. 2013, 29(2), 149-153. Prieiga per: doi: <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2012.12.002>.
40. GARCIA, E., MIRANZO, P., SAINZ, M. A. Thermally sprayed wollastonite and wollastonite-diopside compositions as new modulated bioactive coatings for metal implants. *Ceramics International*. 2018, 44(11), 12896-12904. Prieiga per: doi: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.04.100>.
41. HE, D., ZHONG, H., GAO, C. Effect of TiO<sub>2</sub> doping on crystallization, microstructure and dielectric properties of CBS glass-ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*. 2019. Prieinama internete nuo 2019-05-16. Prieiga per: doi: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.05.152>.

42. SAADALDIN, S. A., RIZKALLA, A. S. Synthesis and characterization of wollastonite glass–ceramics for dental implant applications. *Dental Materials*. 2014, 30(3), 364-371. Prieiga per: doi: <https://doi.org/10.1016/j.dental.2013.12.007>.
43. SOLONENKO, A. P., BLESMAN, A. I., POLONYANKIN, D. A. Preparation and *in vitro* apatite-forming ability of hydroxyapatite and  $\beta$ -wollastonite composite materials. *Ceramics International*. 2018, 44(15), 17824-17834. Prieiga per: doi: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.06.251>.
44. LAGERBLAD, B. Carbon dioxide uptake during concrete life cycle – State of the art. Swedish Cement and Concrete Research Institute. 2005. Prieiga per: [https://www.researchgate.net/publication/285309293\\_Carbon\\_dioxide\\_uptake\\_during\\_concrete\\_life\\_cycle\\_-\\_State\\_of\\_the\\_art](https://www.researchgate.net/publication/285309293_Carbon_dioxide_uptake_during_concrete_life_cycle_-_State_of_the_art).
45. ZHANG, D., GHOULEH, Z., SHAO, Y. Review on carbonation curing of cement-based materials. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*. 2017, 21, 119–131. Prieiga per: doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcou.2017.07.003>.
46. BERGER R., YOUNG J., LEUNG K. Acceleration of hydration of calcium silicates by carbon dioxide treatment. *Nature*. 1972, 240(97), 16–18. Prieiga per: doi: <https://doi.org/10.1038/physci240016a0>.
47. YOUNG J., BERGER R., BREESE J. Accelerated curing of compacted calcium silicate mortars on exposure to CO<sub>2</sub>. *Journal of the American Ceramic Society*. 1974, 57(9), 394–397. Prieiga per: doi: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1974.tb11420.x>.
48. KLEMM, W., BERGER, R. Accelerated curing of cementitious systems by carbon dioxide: part I. Portland cement. *Cement and Concrete Research*. 1972, 2(5), 567-576. Prieiga per: doi: [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(72\)90111-1](https://doi.org/10.1016/0008-8846(72)90111-1).
49. GOODBRAKE, C. J., YOUNG, J. F., BERGER, R. L. Reaction of hydraulic calcium silicates with carbon dioxide and water. *Journal of the American Ceramic Society*. 1979, 62(9–10), 488-491. Prieiga per: doi: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1979.tb19112.x>.
50. GOTO, S., SUENAGA, K., KADO, T., FUKUHARA, M. Calcium silicate carbonation products. *Journal of the American Ceramic Society*. 1995, 78(11), 2867-2872. Prieiga per: doi: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1995.tb09057.x>
51. ASHRAF, W., OLEK, J. Carbonation behavior of hydraulic and non-hydraulic calcium silicates: potential of utilizing low-lime calcium silicates in cement-based materials. *Journal of Materials Science*. 2016, 51(13), 6173-6191. Prieiga per: doi: <https://doi.org/10.1007/s10853-016-9909-4>.
52. SHTEPENKO, O., HILLS, C., BROUGH, A., THOMAS, M. The effect of carbon dioxide on  $\beta$ -dicalcium silicate and Portland cement. *Chemical Engineering Journal*. 2006, 118(1), 107-118. Prieiga per: doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2006.02.005>.
53. CHANG, J., FANG, Y., SHANG, X. The role of  $\beta$ -C<sub>2</sub>S and  $\gamma$ -C<sub>2</sub>S in carbon capture and strength development. *Materials and Structures*. 2016, 49, 10, 4417-4424. Prieiga per: doi: <https://doi.org/10.1617/s11527-016-0797-5>.
54. BUKOWSKI, J., BERGER, R. L. Reactivity and strength development of CO<sub>2</sub> activated non-hydraulic calcium silicates. *Cement and Concrete Research*. 1979, 9(1), 57-68. Prieiga per: doi: <https://doi.org/10.1617/s11527-016-0797-5>.
55. ROSTAMI, V., SHAO, Y., BOYD, A. J., HE, Z. Microstructure of cement paste subject to early carbonation curing. *Cement and Concrete Research*. 2012, 42(1), 186-193. Prieiga per: doi: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2011.09.010>.

56. SHI, C., HE, F., WU, Y. Effect of pre-conditioning on CO<sub>2</sub> curing of lightweight concrete blocks mixtures. *Construction and Building Materials*. 2012, 26(1), 257-267. Prieiga per: doi: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2011.06.020>.
57. ZHANG, D., SHAO, Y. Early age carbonation curing for precast reinforced concretes. *Construction and Building Materials*. 2016, 113, 134-143. Prieiga per: doi: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.03.048>.
58. MORSHED, A. Z., SHAO, Y. Influence of moisture content on CO<sub>2</sub> uptake in lightweight concrete subject to early carbonation. *Journal of Sustainable Cement-Based Materials*. 2013, 2(2), 144-160. Prieiga per: doi: <https://doi.org/10.1080/21650373.2013.797373>.
59. EL-HASSAN, H., SHAO, Y., GHOULEH, Z. Effect of initial curing on carbonation of lightweight concrete masonry units. *Aci Materials Journal*. 2013, 110(4), 441-450.
60. FANG, Y., CHANG, J. Rapid hardening  $\beta$ -C<sub>2</sub>S mineral and microstructure changes activated by accelerated carbonation curing. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2017, 129(2), 681-689. Prieiga per: doi: <https://doi.org/10.1007/s10973-017-6165-z>.
61. EL-HASSAN, H., SHAO, Y., GHOULEH Z. Reaction products in carbonation-cured lightweight concrete. *Journal of Materials in Civil Engineering*. 2013, 25(6), 799-809. Prieiga per: doi: [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)MT.1943-5533.0000638](https://doi.org/10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0000638).
62. ROSTAMI, V., SHAO, Y., BOYD, A. J. Carbonation curing versus steam curing for precast concrete production. *Journal of Materials in Civil Engineering*. 2011, 24(9), 1221-1229. Prieiga per: doi: [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)MT.1943-5533.0000462](https://doi.org/10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0000462).
63. JANG, J., LEE, H. Microstructural densification and CO<sub>2</sub> uptake promoted by the carbonation curing of belite-rich Portland cement. *Cement and Concrete Research*. 2016, 82, 50-57. Prieiga per: doi: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2016.01.001>.
64. MO, L., ZHANG, F., DENG, M. Mechanical performance and microstructure of the calcium carbonate binders produced by carbonating steel slag paste under CO<sub>2</sub> curing. *Cement and Concrete Research*. 2016, 88, 217-226. Prieiga per: doi: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2016.05.013>.
65. KASHEF-HAGHIGHI, S., GHOSHAL, S. CO<sub>2</sub> sequestration in concrete through accelerated carbonation curing in a flow-through reactor. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2009, 49(3), 1143-1149. Prieiga per: doi: <https://doi.org/10.1021/ie900703d>.
66. SHI, C., LIU, M., OU, Z. Factors affecting kinetics of CO<sub>2</sub> curing of concrete. *Journal of Sustainable Cement-Based Materials*. 2012, 1(1-2), 24-33. Prieiga per: doi: <https://doi.org/10.1080/21650373.2012.727321>.
67. AHMAD, S., ASSAGGAF, R. A., MASLEHUDDIN, M., AL-AMOUDI, O. S. B., KOLAWOLE, S., SYED, A., ALI, I. Effects of carbonation pressure and duration on strength evolution of concrete subjected to accelerated carbonation curing. *Construction and Building Materials*. 2017, 136, 565-573. Prieiga per: doi: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.01.069>.
68. MONKMAN, S., SHAO, Y. Integration of carbon sequestration into curing process of precast concrete. *Canadian Journal of Civil Engineering*. 2010, 37(2), 302-310. Prieiga per: doi: <https://doi.org/10.1139/L09-140>.
69. TU, Z., Guo, M., Poon, C. S., Shi, C. Effects of limestone powder on CaCO<sub>3</sub> precipitation in CO<sub>2</sub> cured cement pastes. *Cement and Concrete Composites*. 2016, 72, 9-16. Prieiga per: doi: <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2016.05.019>.

70. ZHAN, B. J., POON C. S., SHI C. J. Materials characteristics affecting CO<sub>2</sub> curing of concrete blocks containing recycled aggregates. *Cement and Concrete Composites*. 2016, 67, 50-59. Prieiga per: doi: <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2015.12.003>.
71. SHAO, Y., ZHOU, X., MONKMAN, S. A new CO<sub>2</sub> sequestration process via concrete products production. *2006 IEEE EIC Climate Change Conference*. 2006. Prieiga per: doi: <https://doi.org/10.1109/EICCCC.2006.277189>
72. MONKMAN, S. A., SHAO, Y. Assessing the carbonation behavior of cementitious materials. *Journal of Materials in Civil Engineering*. 2006, 18(6), 768-776. Prieiga per: doi: [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0899-1561\(2006\)18:6\(768\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0899-1561(2006)18:6(768))
73. TAYLOR, H. F. W. *Cement Chemistry*. Thomas Telford Publishing, 1997. ISBN 978-0727725929.
74. HUNTZINGER, D. N., GIERKE, J. S., KAWATRA, S., EISELE, T. Carbon dioxide sequestration in cement kiln dust through mineral carbonation. *Environmental Science and Technology*. 2009, 43(6), 1986-1992. Prieiga per: doi: <https://doi.org/10.1021/es802910z>.
75. PADE, C., GUIMARAES M. The CO<sub>2</sub> uptake of concrete in a 100 year perspective. *Cement and Concrete Research*. 37 (9) (2007) 1348–1356. Prieiga per: doi: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2007.06.009>.
76. XI, F., DAVIS, S. J., CIAIS, P., CRAWFORD-BROWN, D., GUAN, D., PADE, C., SHI, T., SYDDALL, M., LV, J., JI, L., BING, L., WANG, J., WEI, W., YANG, K.-H., LAGERBLAD, B., GALAN, I., ANDRADE, C., ZHANG, Y., LIU, Z. Substantial global carbon uptake by cement carbonation. *Nature Geoscience*. 2016, 9(12), 880-883. Prieiga per: doi: <https://doi.org/10.1038/ngeo2840>.
77. ZHANG, D., CAI X., SHAO Y. Carbonation curing of precast fly ash concrete. *Journal of Materials in Civil Engineering*. 2016, 28(11). Prieiga per: doi: [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)MT.1943-5533.0001649](https://doi.org/10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0001649).
78. SHAO, Y., LIN, X. Early-age carbonation curing of concrete using recovered CO<sub>2</sub>. *Concrete International*. 2011, 33(9), 50-56.
79. SHAO, Y., MIRZA, M. S., WU, X. CO<sub>2</sub> sequestration using calcium-silicate concrete. *Canadian Journal of Civil Engineering*. 2006, 33(6), 776–784. Prieiga per: doi: <https://doi.org/10.1139/105-105>.
80. JUNIOR, A. N., FILHO, R. D. T., FAIRBAIRN, E. M. R., DWECK, J. The effects of the early carbonation curing on the mechanical and porosity properties of high initial strength Portland cement pastes. *Construction and Building Materials*. 2015, 77, 448-454. Prieiga per: doi: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.12.072>.
81. ZHANG, D., SHAO, Y. Effect of early carbonation curing on chloride penetration and weathering carbonation in concrete. *Construction and Building Materials*. 2016, 123, 516-526. Prieiga per: doi: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.07.041>.
82. AZAR, A. Improved Resistance to Thaumasiaite Formation in Cement Pastes by Early Age Carbonation. McGill University. Montreal. 2013. Prieiga per: [http://digitool.Library.McGill.CA:80/R/-?func=dbin-jump-full&object\\_id=119533&silos\\_library=GEN01](http://digitool.Library.McGill.CA:80/R/-?func=dbin-jump-full&object_id=119533&silos_library=GEN01)
83. BÖHNI, H. *Corrosion in Reinforced Concrete Structures*. Woodhead Publishing, 2005. ISBN 9781855737686

84. HILSDORF, H., KROPP, J. *Performance Criteria for Concrete Durability vol. 12*. CRC Press, 2004. ISBN 9780419198802.
85. KALNAITIENĖ, D. *Paraiška taršos integruotos prevencijos ir kontrolės leidimui pakeisti*. 2015.
86. DREVETON, A. Manufacture of Aluminium Fluoride of High Density and Anhydrous Hydrofluoric Acid from Fluosilicic Acid. *Procedia Engineering*. 2012, 46, 255-265. Prieiga per: doi: <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2012.09.471>.
87. DREVETON, A. Economic aspects of utilizing fluosilicic acid as raw material for the manufacture of hydrofluoric acid and aluminium fluoride. *Procedia Engineering*. 2014, 83, 279-285. Prieiga per: doi: <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2014.09.006>.
88. ŠIAUČIŪNAS, R., BALTAKYS, K., BALTUŠNIKAS, A. Silikatinių medžiagų instrumentinė analizė. Kaunas, Vitae Litera, 2007. ISBN 978-9955-686-36-1.
89. ŠMIGELSKYTĖ, A., ŠIAUČIŪNAS, R., WAGNER, M., URBONAS, L. Synthesis of rankinite from natural Ca-Si rocks and its hardening in CO<sub>2</sub> atmosphere. *Romanian Journal of Materials*. 2019, 49(1), 111-119.
90. HUBER, M., STARK, W. J., LOHER, S., MACIEJEWSKI, M., KRUMEICH, F., BAIKER, A. Flame synthesis of calcium carbonate nanoparticles. *Chemical Communication*. 2005, 5, 648-650. Prieiga per: doi: <https://doi.org/10.1039/b411725e>.
91. ASHRAF, W., OLEK, J., TIAN, N. Multiscale characterization of carbonated wollastonite paste and application of homogenization schemes to predict its effective elastic modulus. *Cement and Concrete Composites*. 2016, 72, 284-298. Prieiga per: doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2016.05.023>.

## **Padėka**

Dėkoju vadovui prof. dr. Kęstučiui Baltakiui, recenzentui prof. dr. Raimundui Šiaučiūnui ir dokt. Agnei Šmigelskytei už pagalbą, vertingus patarimus bei pastabas atliekant eksperimentus ir rašant baigiamąjį magistro projektą.

### **Tyrimų rezultatų pristatymas konferencijose**

1. Gineika Andrius, Raimundas Šiaučiūnas. Aplinkai draugiško cemento iš volastonito sintezė ir savybės. Studentų mokslinė konferencija „Chemija ir cheminė technologija 2018“. 2018 gegužės 18 d., Klaipėdos universiteto Jūros technologijų ir gamtos mokslų fakultetas, Klaipėda, Lietuva.
2. Gineika Andrius, Raimundas Šiaučiūnas. The Synthesis of Wollastonite from Silica Gel Waste. „BaltSilica 2018“ 8<sup>th</sup> International Conference on Silicate Materials. 2018 May 30<sup>th</sup>-June 1<sup>st</sup>, Faculty of Materials Science and Applied Chemistry, Riga, Latvia.