



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

**Metalų (Cr^{3+} , Co^{2+} ir Cu^{2+}) jonų įtaka kalcio hidrosilikatų
kristalizacijos procesams**

Baigiamasis magistro krypties studijų projektas

Inga Knabikaitė

Projekto autorė

Doc. dr. Anatolijus Eisinis

Vadovas

Kaunas, 2020



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

**Metalų (Cr^{3+} , Co^{2+} ir Cu^{2+}) jonų įtaka kalcio hidrosilikatų
kristalizacijos procesams**

Baigiamasis magistro krypties studijų projektas

Chemijos inžinerija (6211EX020)

Inga Knabikaitė

Projekto autorė

Doc. dr. Anatolijus Eisinis

Vadovas

Doc. dr. Edita Prichockienė

Recenzentė

Kaunas, 2020



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Inga Knabikaitė

Metalų (Cr^{3+} , Co^{2+} ir Cu^{2+}) jonų įtaka kalcio hidrosilikatų kristalizacijos procesams

Akademinio sąžiningumo deklaracija

Patvirtinu, kad mano, Ingos Knabikaitės, baigiamasis projektas tema „Metalų (Cr^{3+} , Co^{2+} ir Cu^{2+}) jonų įtaka kalcio hidrosilikatų kristalizacijos procesams“ 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.

Inga Knabikaitė

(vardą ir pavardę įrašyti ranka)

(parašas)



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Tvirtinu:
Cheminės technologijos fakulteto dekanas
prof. K. Baltakys

Suderinta:
Fizikinės ir neorganinės chemijos katedros
vedėja prof. dr. I. Ancutienė

Dekano potvarkis Nr. ST18-F-02-03

2020 m. balandžio mėn. 22 d.

Baigiamojo magistro projekto užduotis

Projekto tema Metalų (Cr^{3+} , Co^{2+} ir Cu^{2+}) jonų įtaka kalcio hidrosilikatų kristalizacijos procesams

Darbo tikslas ir uždaviniai Darbo tikslas – ištirti metalų (Cr^{3+} , Co^{2+} , Cu^{2+}) jonų įtaką kalcio hidrosilikatų kristalizacijos procesams, esant hidroterminės sintezės sąlygoms, bei išanalizuoti susidariusių junginių struktūrą ir adsorbcines savybes.

Darbo uždaviniai:

1. nustatyti pereinamųjų metalų (Cr^{3+} , Co^{2+} , Cu^{2+}) jonų prigimties ir jų koncentracijos, hidroterminės išlaikymo trukmės ir temperatūros, įtaką junginių susidarymui $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ ir $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ sistemose;
2. išanalizuoti susidarančių junginių sudėtį bei nustatyti jų terminį patvarumą;
3. įvertinti terminio apdorojimo įtaką produktų struktūros ypatybėms;
4. nustatyti susintetintų junginių adsorbcinę gebą Cr^{3+} jonams bei įvertinti adsorbentų struktūros stabilumą šio proceso metu.

Reikalavimai ir sąlygos Turi būti visos privalomos baigiamojo projekto sudėtinės dalys kaip nurodyta dekanu 2019 m. kovo 28 d. potvarkiu Nr. V25-02-02 patvirtintuose „Pirmosios pakopos Cheminė technologija ir inžinerija ir antrosios pakopos Chemijos inžinerija studijų programų baigiamųjų projektų rengimo ir gynimo metodiniuose reikalavimuose“.

Vadovas

Doc. dr. Anatolijus Eisinas

2019.09.02

(vadovo pareigos, vardas, pavardė, parašas)

(data)

Užduotį gavau:

Inga Knabikaitė

2019.09.02

(studento vardas, pavardė)

(parašas, data)

Knabikaitė, Inga. Metalų (Cr^{3+} , Co^{2+} ir Cu^{2+}) jonų įtaka kalcio hidrosilikatų kristalizacijos procesams. Magistro krypties studijų baigiamasis projektas. Vadovas doc. dr. Anatolijus Eisinis; Kauno technologijos universitetas, Cheminės technologijos fakultetas.

Studijų kryptis ir sritis (studijų krypčių grupė): chemijos inžinerija.

Reikšminiai žodžiai: kalcio hidroaliumosilikatai, kalcio hidrosilikatai, sunkieji metalai, pereinamieji metalai, metalų jonai, hidroterminė sintezė, savitasis paviršiaus plotas, adsorbcija.

Kaunas, 2020. 79 p.

Santrauka

Šiame darbe ištirta pereinamųjų metalų (Cr^{3+} , Co^{2+} , Cu^{2+}) jonų įtaka kalcio hidrosilikatų klasės junginių kristalizacijai $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ ir $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ sistemose, kurių $\text{CaO/SiO}_2 = 1,5$. Projekte vertinta hidroterminio apdorojimo trukmės, temperatūros, metalų jonų prigimties ir jų koncentracijos įtaka sistemose susidarantiems junginiams ir jų struktūros savybėms.

Nustatyta, kad sistemoje su Al^{3+} priedu $200\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje visi Cr^{3+} jonai terpiasi į susiformavusių KHS/KHAS struktūrą, tuo tarpu Cu^{2+} ir Co^{2+} geba dalyvauti įvairiose cheminėse reakcijose, formuodami vario oksidą, vario hidroksidą ir monticelitą. Todėl (dėl gebėjimo teptis į susidarančių junginių struktūrą bei plataus panaudojimo) tolimesni eksperimentai atlikti tik su Cr^{3+} jonų priedu.

$\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ sistemoje susidarančių junginių struktūrą ir savybes įtakojo tiek $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ tirpalo koncentracija, tiek hidroterminio apdorojimo trukmė, tiek temperatūra. Ištirta, kad aukštesnėje temperatūroje ($200\text{ }^\circ\text{C}$) visi Cr^{3+} jonai terpiasi į sintezės metu susidarančių junginių struktūrą, net esant didžiausiai metalo koncentracijai (15 g/l). Be to, didesnė chromo jonų koncentracija skatina pradinių žaliavų sureagavimą bei amorfinės struktūros junginių susidarymą. Tuo tarpu, žemesnėje temperatūroje ($150\text{ }^\circ\text{C}$) pradinės žaliavos reaguoja daug sunkiau ir identifikuojama chromo turinčių junginių: CaCr_3O_8 bei $\text{Ca}_5\text{Cr}_2\text{SiO}_{12}$, $\text{Ca}_5\text{Cr}_3\text{O}_{12}$ ir/arba $\text{Ca}_5\text{Cr}_3\text{O}_{4,5}$.

Minėti tyrimai apibūdinti RSDA, VTA, DSK, FT-IR, AAS ir S_{BET} instrumentinės analizės metodais.

Tiriant gautų junginių struktūrą, nustatyta, kad bandiniuose vyrauja cilindrinės formos poros, o didesnė (15 g/l) Cr^{3+} koncentracija didina nedegtų bandinių savitąjį paviršiaus plotą, kuris ženkliai sumažėja bandinius termiškai apdorojus. Be to, nustatyta, kad tirti bandiniai gali būti panaudojami adsorbiciniuose procesuose, nes iš modelinio vandeninio $1\text{ g Cr}^{3+}/\text{l}$ tirpalo sorbuojama daugiau nei 85% metalo jonų.

Knabikaite, Inga. The influence of metal (Cr^{3+} , Co^{2+} , Cu^{2+}) ions on calcium silicate hydrate crystallization processes. Master's Final Degree Project. Supervisor doc. dr. Anatolijus Eisinas; The Faculty of Chemical Technology, Kaunas University of Technology.

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

Keywords: calcium aliosilicate hydrates, calcium silicate hydrates, heavy metals, transition metals, metal ions, hydrothermal synthesis, specific surface area, adsorption

Kaunas, 2020, 79 p.

Summary

The influence of transition metal (Cr^{3+} , Co^{2+} , Cu^{2+}) ions on the crystallization of calcium silicate hydrates compounds in $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ and $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ systems ($\text{CaO/SiO}_2 = 1,5$) was investigated in this work. The project evaluated the influence of hydrothermal treatment duration, temperature, nature and concentration of metal ions for synthesized compounds and their properties.

It was found, that in the system with Al^{3+} additive at $200\text{ }^\circ\text{C}$ all Cr^{3+} ions are incorporated into the CSH/CSAH structure, while Cu^{2+} and Co^{2+} can participate in various chemical reactions to form copper oxide, copper hydroxide and monticellite. Therefore (due to the ability to interrupt into structure and its wide use), further experiments were performed only with the addition of Cr^{3+} ions.

The structure and properties of the formed compound in the $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ system were influenced by the concentration of $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ solution as well as the duration of hydrothermal treatment duration and temperature. It was studied that at higher temperature ($200\text{ }^\circ\text{C}$) all Cr^{3+} are incorporated into the structure of compounds formed during synthesis, even at the highest metal concentration (15 g/l). In addition, the higher concentration of chromium ions promotes reaction of raw materials and formation of amorphous structure compounds. Meanwhile, at lower temperature ($150\text{ }^\circ\text{C}$) the raw materials react heavier and chromium containing compounds are identified: CaCr_3O_8 and $\text{Ca}_5\text{Cr}_2\text{SiO}_{12}$, $\text{Ca}_5\text{Cr}_3\text{O}_{12}$ and / or $\text{Ca}_5\text{Cr}_3\text{O}_{4,5}$.

These studies are described by XRD, STA, DSC, FT-IR, AAS and S_{BET} instrumental analysis methods.

Analysing the structure of the obtained compounds, it was found that the samples are dominated by cylindrical pores. Even more, higher concentration (15 g/l) of Cr^{3+} increases the specific surface area of unburned samples, which significantly decreases after heat treatment. In addition, tasted samples can be used in adsorption processes, because more than 85 % of metal ions are sorbed from the aqueous solution, which concentration – $1\text{ g Cr}^{3+}/\text{l}$.

Turinys

Lentelių sąrašas.....	8
Paveikslų sąrašas.....	9
Santrumpų sąrašas.....	11
Įvadas	12
1. Literatūros apžvalga.....	13
1.1. Kalcio hidrosilikatų, kurių CaO/SiO_2 $0,8 \leq x \leq 2$, klasifikacija, susidarymas ir savybės ..	13
1.1.1. $\alpha, \beta, \gamma - \text{C}_2\text{S(H)}$ sintezė, savybės ir pagrindiniai panaudojimo būdai	15
1.2. Aliuminio kiekio įtaka hidroterminės sintezės metu susidarantiems produktams.....	18
1.3. Kitų metalų įtaka hidroterminės sintezės metu susidarantiems produktams	19
1.3.1. Pereinamųjų metalų gavybos išteklių ir Cu^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} esminės savybės bei taršos šaltiniai	19
1.3.2. Kalcio hidrosilikatų su įsiterpusiais metalų jonais panaudojimas adsorbciniams bei kataliziniams procesams	21
2. Medžiagos ir tyrimų metodai	27
2.1. Naudotos medžiagos	27
2.2. Tyrimų metodika	28
3. Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas	31
3.1. Cr^{3+} , Co^{2+} ir Cu^{2+} jonų įtaka hidroterminės sintezės metu $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ sistemoje susidarantiems junginiams	31
3.2. Cr^{3+} jonų įtaka hidroterminės sintezės metu $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ sistemoje susidarantiems junginiams.....	40
3.2.1. Izoterminio išlaikymo trukmės ir Cr^{3+} jonų koncentracijos įtaka susidarantiems junginiams, esant $200\text{ }^\circ\text{C}$ hidroterminio apdorojimo temperatūrai.....	40
3.2.2. Izoterminės išlaikymo trukmės ir temperatūros įtaka susidarantiems junginiams, kai pradinė Cr^{3+} tirpalo koncentracija – 1 arba 5 g/l	50
3.3. Sintezės produktų struktūra ir adsorbcinės savybės	52
4. Kalcio hidrosilikatų su įsiterpusiais Cr^{3+} jonais gamybos ir panaudojimo rekomendacijos	59
5. Darbuotojų sauga ir sveikata	61
Išvados	64
Literatūros sąrašas.....	65

Lentelių sąrašas

1.1 lentelė. Kalcio hidrosilikatų, kurių CaO/SiO_2 $0,8 \geq x \geq 2$, klasifikacija (pagal H. F. W. Taylor'ą ir R. M. Roy, papildyta pagal W. Kraus'ą ir G. Nolze bei I. G. Richardson'ą)	14
1.2 lentelė. Putų betono sugerties geba	24
1.3 lentelė. K(H)S dalyvavimo katalizės reakcijose pavyzdžiai ir jų pranašumas lyginant su analogiškais katalizatoriais	25
3.1 lentelė. Skystos terpės pH ir AAS analizė po sintezės, kai izoterminio išlaikymo temperatūra $200\text{ }^\circ\text{C}$, o Me^{x+} priedo koncentracija 10 g/l	32
3.2 lentelė. Junginių susidarymas $\text{CaO-SiO}_2\text{-Me(NO}_3)_x\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ sistemoje, esant skirtingai izoterminio išlaikymo trukmei.....	39
3.3 lentelė. Skystos terpės analizė prieš ir po sintezės, kai izoterminio išlaikymo trukmė $200\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje 1 h	41
3.4 lentelė. Sintezės produktų terminių efektų duomenys, kai izoterminio išlaikymo trukmė $200\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje 1 h	42
3.5 lentelė. Kalcio chromo oksido ir kalcio chromo silicio oksido RSDA etalonų informacija	46
3.6 lentelė. Sintezės produktų terminių efektų duomenys, kai izoterminio išlaikymo trukmė $200\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje 8 h	48
3.7 lentelė. Sintezės produktų terminių efektų duomenys, kai izoterminio išlaikymo trukmė $200\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje 72 h	49
3.8 lentelė. Sintezės produktų, kurie susidarė $\text{CaO-SiO-H}_2\text{O}$ sistemoje, kai izoterminio išlaikymo trukmė 1 h $200\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje, savitojo paviršiaus ploto parametrai.....	54
5.1 lentelė. Naudotų medžiagų informacija pagal REACH reglamentą	62
5.2 lentelė. Naudotų medžiagų informacija pagal REACH ir CLP reglamentus	62

Paveikslų sąrašas

2.1 pav. Reagentinio $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (a) ir jį išdegus $550\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje 1 h (b) RSDA kreivės. Čia: α – CaO ; β – $\text{Ca}(\text{OH})_2$	27
2.2 pav. Reagentinio $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (a) ir jį išdegus $475\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje 4 h (b) RSDA kreivės. Čia: γ – gibsitas.....	28
2.3 pav. Amorfinio SiO_2 RSDA kreivė.....	28
3.1 pav. Sintezės produktų RSDA kreivės, kurie susidarė $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ sistemoje, kai izoterminio išlaikymo trukmė 0 h (1, 3, 4 kr.) ir 4 h (2 kr.), $200\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje, o Me^{x+} koncentracija (1-2 – Cr^{3+} ; 3 – Co^{2+} ; 4 – Cu^{2+}) – 10 g/l. Čia: A – CSH (I) ir/ar CSH (II); C – kalcitas; P – portlanditas; T – tobermoritas; V – vario oksidas – Vh – vario hidroksidas.....	31
3.2 pav. Sintezės produktų DSK kreivės, kurie susidarė $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ sistemoje, kai izoterminio išlaikymo trukmė 0 h, $200\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje, o Me^{x+} koncentracija (a – Cr^{3+} ; b – Co^{2+} ; c – Cu^{2+}) – 10 g/l.....	34
3.3 pav. Sintezės produktų VTA (DSK - 1 kr. ir TGA - 2 kr.) kreivės, kurie susidarė $\text{CaO-SiO}_2\text{-Cr}(\text{NO}_3)_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ sistemoje, kai izoterminio išlaikymo trukmė 4 h, $200\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje, o Cr^{3+} koncentracija – 10 g/l.....	34
3.4 pav. Sintezės produktų RSDA kreivės, kurie susidarė $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ sistemoje, kai izoterminio išlaikymo trukmė 8 h, $200\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje, o Me^{x+} koncentracija (1 – Cr^{3+} ; 2 – Co^{2+} ; 3 – Cu^{2+}) – 10 g/l. Čia: A – CSH (I) ir/ar CSH (II); C – kalcitas; E – katoitas; D – kaolinitas ir/arba dickitas; M – monticelitas; T – tobermoritas; V – vario oksidas.....	35
3.5 pav. Sintezės produktų RSDA kreivės, kurie susidarė $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ sistemoje, kai izoterminio išlaikymo trukmė 16 h, $200\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje, o Me^{x+} koncentracija (1 – Cr^{3+} ; 2 – Cu^{2+}) – 10 g/l. Čia: A – CSH (I) ir/ar CSH (II); C – kalcitas; E – katoitas; K – kilchoanitas; S – skoititas; T – tobermoritas; V – vario oksidas.....	36
3.6 pav. Sintezės produktų VTA (DSK - 1 kr. ir TGA - 2 kr.) kreivės, kurie susidarė $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ sistemoje, kai izoterminio išlaikymo trukmė 16 h, $200\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje, o , o Me^{x+} koncentracija (a – Co^{2+} ; b – Cu^{2+} ; c – Cr^{3+}) – 10 g/l.....	37
3.7 pav. $700\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje išdegtų sintezės produktų RSDA kreivė, kuri susidarė $\text{CaO-SiO}_2\text{-Cr}(\text{NO}_3)_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ sistemoje, kai izoterminio išlaikymo trukmė 16 h, $200\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje, o Cr^{3+} koncentracija – 10 g/l. Čia: δ - kalcio chromatas.....	38
3.8 pav. Sintezės produktų RSDA kreivė, kurie susidarė $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ sistemoje, kai izoterminio išlaikymo trukmė 48 h, $200\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje, o Co^{2+} koncentracija – 10 g/l. Čia: A – CSH (I) ir/ar CSH (II); C – kalcitas; D – kaolinitas ir/arba dickitas; K – kilchoanitas; M – monticelitas; S – skoititas; T – tobermoritas; X - ksonotlitas.....	38
3.9 pav. Sintezės produktų RSDA kreivės, kurie susidarė $\text{CaO-SiO}_2\text{-Cr}(\text{NO}_3)_3\text{-H}_2\text{O}$ sistemoje, kai izoterminio išlaikymo trukmė 1h, $200\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje, o Cr^{3+} koncentracija, g/l: 1 – 0; 2 – 1; 3 – 5; 4 – 10; 5 – 15. Čia: A – CSH (I) ir/ar CSH (II); α – $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$; C – kalcitas; P – portlanditas; X – ksonotlitas.....	40
3.10 pav. Sintezės produktų VTA (DSK - 1 kr. ir TGA - 2 kr.) kreivės, kurie susidarė $\text{CaO-SiO}_2\text{-Cr}(\text{NO}_3)_3\text{-H}_2\text{O}$ sistemoje, kai izoterminio išlaikymo trukmė 1 h, $200\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje, o Cr^{3+} koncentracija, g/l: a) 1; b) 5; c) 10; d) 15.....	43
3.11 pav. $280\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje išdegtų sintezės produktų RSDA kreivės, kurie susidarė $\text{CaO-SiO}_2\text{-Cr}(\text{NO}_3)_3\text{-H}_2\text{O}$ sistemoje, kai izoterminio išlaikymo trukmė 1h, $200\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje, o Cr^{3+} koncentracija, g/l: 1 – 1; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 15. Čia: A – CSH (I) ir/ar CSH (II); α – $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$; C – kalcitas; P – portlanditas; R – kalcio chromatas; Ro – kalcio chromo oksidas; X – ksonotlitas.....	43
3.12 pav. $500\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje išdegtų sintezės produktų RSDA (a) ir FT-IR (b) kreivės, kurie susidarė $\text{CaO-SiO-H}_2\text{O}$ sistemoje, kai izoterminio išlaikymo trukmė 1 h $200\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje, o Cr^{3+} koncentracija, g/l: 1 – 1; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 15. Čia: C – kalcitas; R – kalcio chromatas.....	44
3.13 pav. $650\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje išdegtų sintezės produktų RSDA kreivės, kurie susidarė $\text{CaO-SiO}_2\text{-Cr}(\text{NO}_3)_3\text{-H}_2\text{O}$ sistemoje, kai izoterminio išlaikymo trukmė 1 h, $200\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje, o Cr^{3+} koncentracija, g/l: 1 – 1; 2 – 5; c – 10; d – 15. Čia: A – CSH (I) ir/ar CSH (II); K – kilchoanitas; p –	

kalcio oksidas; R – kalcio chromatas; r – chromo silikatas; s – kalcio chromo silicio oksidas ir/ar kalcio chromo oksidas; O – kalcio olivinas; Y - pavlovskitas	45
3.14 pav. 1000 °C temperatūroje išdegtų sintezės produktų RSDA kreivės, kurie susidarė CaO-SiO ₂ -Cr(NO ₃) ₃ -H ₂ O sistemoje, kai izoterminio išlaikymo trukmė 1h, 200 °C temperatūroje, o Cr ³⁺ koncentracija, g/l: 1 – 1; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 15. Čia: h – kalcio chromato hidratas; L – belitas; O – kalcio olivinas; p – kalcio oksidas; s - kalcio chromo silicio oksidas ir/ar kalcio chromo oksidas; u – uravoritas; W - volastonitas.....	46
3.15 pav. Sintezės produktų RSDA kreivės, kurie susidarė CaO-SiO ₂ -Cr(NO ₃) ₃ -H ₂ O sistemoje, kai izoterminio išlaikymo trukmė 8 h, 200 °C temperatūroje, o Cr ³⁺ koncentracija, g/l: 1 – 0; 2 – 1; 3 – 5; 4 – 10; 5 – 15. Čia: A – CSH (I) ir/ar CSH (II); α – α-C ₂ SH; C – kalцитas; K – kilchoanitas; P – portlanditas; X – ksonotlitas.....	47
3.16 pav. Sintezės produktų RSDA kreivės, kurie susidarė CaO-SiO ₂ -Cr(NO ₃) ₃ -H ₂ O sistemoje, kai izoterminio išlaikymo trukmė 72 h, 200 °C temperatūroje, o Cr ³⁺ koncentracija, g/l: 1 – 0; 2 – 1; 3 – 5; 4 – 10; 5 – 15. Čia: A – CSH (I) ir/ar CSH (II); α – dvibazis kalcio hidrsilikatas; C – kalцитas; K – kilchoanitas; P – portlanditas; S – skoititas; Y – pavlovskitas; X – ksonotlitas.....	49
3.17 pav. Sintezės produktų RSDA kreivės, kurie susidarė CaO-SiO ₂ -H ₂ O sistemoje, kai izoterminio išlaikymo temperatūra 150 °C, Cr ³⁺ koncentracija – 1 g/l, o izoterminio išlaikymo trukmė, h: 1 – 1; 2 – 8; 3 – 72. Čia: A – CSH (I) ir/ar CSH (II); α – α-C ₂ SH; d – kalcio chromo oksidas; C – kalцитas; K – kilchoanitas; P – portlanditas; T - tobermoritas	50
3.18 pav. Sintezės produktų RSDA kreivės, kurie susidarė CaO-SiO ₂ -H ₂ O sistemoje, kai izoterminio išlaikymo temperatūra 150 °C, Cr ³⁺ koncentracija – 15 g/l, o izoterminio išlaikymo trukmė, h: 1 – 1; 2 – 8; 3 – 72. Čia: A – CSH (I) ir/ar CSH (II); C – kalцитas; s – kalcio chromo silicio oksidas ir/ar kalcio chromo oksidas	51
3.19 pav. Sintezės produktų N ₂ adsorbcijos izotermės BET koordinatėse, 77 K temperatūroje, esant 0,05 ≤ p/p ₀ ≤ 0,30, kurie susidarė CaO-SiO-H ₂ O sistemoje, kai izoterminio išlaikymo trukmė 1 h 200 °C temperatūroje: a) SIN0; b) SIN5; c) SIN15.....	53
3.20 pav. 500 °C temperatūroje išdegtų sintezės produktų N ₂ adsorbcijos izotermės BET koordinatėse, 77 K temperatūroje, esant 0,05 ≤ p/p ₀ ≤ 0,30, kurie susidarė CaO-SiO-H ₂ O sistemoje, kai izoterminio išlaikymo trukmė 1 h 200 °C temperatūroje: a) SIN0-500; b) SIN5-500; c) SIN15-500.....	53
3.21 pav. Nedegtų (a, c, e) ir 500 °C temperatūroje išdegtų (b, d, f) sintezės produktų N ₂ adsorbcijos ir desorbcijos izotermės, esant 77 K temperatūrai, kurie susidarė CaO-SiO-H ₂ O sistemoje, kai izoterminio išlaikymo trukmė 1 h 200 °C temperatūroje: a) SIN0; b) SIN0-500; c) SIN5; d) SIN5-500; e) SIN15; f) SIN15-500	55
3.22 pav. IUPAC histerezės kilpų klasifikacija.....	56
3.23 pav. Integralinės kinetinės kreivės, vaizduojančios Cr ³⁺ adsorbciją iš Cr(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O tirpalo (a) ir išskiriamo Ca ²⁺ kiekį į tirpalą (b), kai Cr ³⁺ koncentracija vandeniniame modulinaime tirpale – 1 g Cr ³⁺ /l.....	56
3.24 pav. Sintezės produktų, naudotų adsorbcijai, RSDA kreivės, kurie susidarė CaO-SiO ₂ -H ₂ O sistemoje 200 °C temperatūroje (a) ir buvo papildomai išdegti 500 °C temperatūroje (b). Modelinio vandeninio tirpalo koncentracija 1 g Cr ³⁺ /l, naudojami adsorbentai: a: 1 kr. – SIN5, 2 kr. – SIN15; b: 1 kr. – SIN5-500; 2 kr. – SIN15-500	57
4.1 pav. Kalcio hidrosiliaktų su įsiterpusiais Cr ³⁺ jonais panaudojimo Cr ³⁺ jonų adsorbcijai periodinio veikimo gamybos principinė schema. 1 – bunkeriai; 2 – talpyklos; 3 – svoriniai dozatoriai; 4 – tūriniai dozatoriai; 5, 11 – maišytuvai; 6 – siurbliai; 7 – autoklavas; 8 – būgninis vakuumfiltras; 9 – adsorberis; 10 – kamerinė krosnis; 12 – ciklonas; 13 – kaloriferis; 14 - kondensatorius	59

Santrumpų sąrašas

AAS – atominė absorbcinė spektrinė analizė
A/A+S – Al_2O_2 ir Al_2O_3 sumos su SiO_2 molinis santykis
C/S – CaO ir SiO_2 molinis santykis
DSK – diferencinė skenuojamoji kalorimetrija
RSDA – rentgeno spinduliuotės difrakcinė analizė
SEM – skenuojamoji elektroninė mikroskopija
TGA – termogravimetrinė analizė
VTA – vienalaikė terminė analizė
V/K – skystos ir kietos terpės masės santykis
FT-IR – Furjė transformacijos infraraudonųjų spindulių spektroskopija
HS – hidroterminė sintezė
MHS – hidroterminė sintezė mikrobangų reaktoriuje
 S_{BET} – savitasis paviršiaus plotas
KHA – kalcio hidroaliuminatai
KHAS – kalcio hidroaliumosilikatai
KHS-A – kalcio hidrosilikatai su įsiterpusiais aliuminio jonais
KHS – kalcio hidrosilikatai

Įvadas

Kalcio hidrosilikatai (KHS), tai – silicio rūgšties druskos, kurios yra vienos pagrindinių rišančiųjų junginių, susidarančių kietėjant cementiniam akmeniui, gaminant silikatinės plytas ar dujų silikatą ir nulemiančių jų eksploatacines savybes. Tačiau, dėl itin didelio paviršiaus ploto, gebos sorbuoti įvairių metalų jonus bei kitų struktūros ypatybių, plataus pritaikomumo ir ekonomiško, pastarieji junginiai vis dažniau naudojami adsorbentų ar katalizatorių gamyboje.

Nors daugelis KHS randami gamtoje, tačiau juos įmanoma susintetinti ir laboratorijoje, hidratuojant kalcio silikatų turinčius gaminius arba hidrotermiškai apdorojant CaO ir SiO₂ komponentų turinčias žaliavas. Pastarasis metodas patogus tuo, kad keičiant hidroterminio apdorojimo trukmę ir temperatūrą, mišinio sudėtį, žaliavų savitąjį paviršiaus plotą ir prigimtį, maišymo intensyvumą, įvairius sintezėje naudojamus priedus ir t. t., galima kontroliuoti KHS susidarymą ir susintetinti norimo molinio santykio, kristališkumo ar kitomis savybėmis pasižyminčius junginius.

Tai itin svarbu sintetinant KHS, kurie gali būti naudojami svarbiems technologiniams procesams. Manoma, kad dėl savo išskirtinių savybių, KHS galėtų būti plačiai naudojami adsorbcijos procesams vandenvalyje (sorbuojant sunkiųjų metalų jonus) bei kaip katalizatoriai įvairiose cheminėse reakcijose (pavyzdžiui, CO₂ dujų konversijoje). Galimybė keisti hidroterminės sintezės sąlygas bei naudoti įvairius priedus, sudaro prielaidą hidroterminį apdorojimą pritaikyti specialios paskirties adsorbentų ar katalizatorių sintezei. Be to, hidroterminės sintezės dėka sočiųjų vandens garų aplinkoje (aukšta temperatūra ir slėgis) gali reaguoti įprastomis sąlygomis nereaguojantys komponentai.

Tačiau, mokslinėje literatūroje pasigendama informacijos apie minėtų junginių susidarymo mechanizmus, kinetiką bei naujų fizikines ir chemines savybes, ypač, kai hidroterminės sintezės metu, be įprastų komponentų žaliavų, naudojami metalų jonų tirpalai. Al³⁺ poveikis hidroterminės sintezės metu CaO-SiO₂-H₂O sistemoje susidarantiems junginiams bei produktų panaudojimas gana plačiai ištirtas ir aprašytas. Visgi, kitų metalų įtaka KHS/KHAS junginių kristalizacijai ir panaudojimui tirta daug mažiau. Tačiau, literatūroje paskelbti duomenys leidžia teigti, kad Cr³⁺, Co²⁺ ir Cu²⁺ jonų panaudojimas junginių sintezei gali ženkliai praplėsti hidroterminės sintezės metu susidarančių junginių pritaikomumą.

Todėl šio *darbo tikslas* – ištirti metalų (Cr³⁺, Co²⁺, Cu²⁺) jonų įtaką kalcio hidrosilikatų kristalizacijos procesams, esant hidroterminės sintezės sąlygoms, bei išanalizuoti susidariusių junginių struktūrą ir adsorbcines savybes.

Darbo uždaviniai:

1. nustatyti pereinamųjų metalų (Cr³⁺, Co²⁺, Cu²⁺) jonų prigimties ir jų koncentracijos, hidroterminės išlaikymo trukmės ir temperatūros, įtaką junginių susidarymui CaO-SiO₂-Al₂O₃-H₂O ir CaO-SiO₂-H₂O sistemose;
2. išanalizuoti susidarančių junginių sudėtį bei nustatyti jų terminį patvarumą;
3. įvertinti terminio apdorojimo įtaką produktų struktūros ypatybėms;
4. nustatyti susintetintų junginių adsorbcinę gebą Cr³⁺ jonams bei įvertinti adsorbentų struktūros stabilumą šio proceso metu.

1. Literatūros apžvalga

1.1. Kalcio hidrosilikatų, kurių CaO/SiO_2 $0,8 \leq x \leq 2$, klasifikacija, susidarymas ir savybės

Kalcio hidrosilikatai (KHS) – tai silicio rūgšties druskos, o jų bendra formulė išreiškiama juos sudarančių komponentų tarpusavio santykiu [1]: $x\text{CaO} \cdot y\text{SiO}_2 \cdot p\text{H}_2\text{O}$ (čia: x , y , p – molių skaičius). Susintetinti KHS dėl įvairių savo struktūros ypatybių gali būti pritaikyti įvairių adsorbentų [2], katalizatorių ar termoizoliacinių medžiagų gamyboje [3]. Be to, pastarieji junginiai yra vieni pagrindinių rišančiųjų junginių, susidarančių kietėjant cementiniam akmeniui, gaminant silikatinę plytą ar dujų silikatą ir nulemiančių jų eksploatacines savybes [4; 5]. Didžioji dalis KHS yra randami gamtoje, tačiau gali būti susintetinti ir laboratorijoje.

Yra žinoma daugiau nei keturiasdešimt kristalinių KHS, kurių C/S kinta nuo 0,44 iki 3,00. Daugelis šių junginių randami tik gamtoje, dažnai, įvairių vulkaninių uolienų sudėtyje, tačiau – KHS įmanoma susintetinti ir laboratorijoje hidratuojant kalcio silikatų turinčius gaminius arba hidrotermiškai apdorojant CaO ir SiO_2 komponentu turinčias žaliavas [6]. Susintetintų KHS susidarymą sąlygoja: reakcijų trukmė, temperatūra, mišinio sudėtis (ji nusakoma *bazingumu*, t. y. moliniu CaO ir SiO_2 santykiu, kuris žymimas trumpiniu C/S), žaliavų savitasis paviršiaus plotas ir jų prigimtis, naudojami priedai, vandens ir kietųjų medžiagų santykis suspensijoje, maišymo intensyvumas ir kiti veiksniai [7].

KHS struktūra kinta nuo amorfinių, pusiau kristalinių iki kristalinių [8], todėl visi KHS yra suskirstyti į grupes, pagal jiems būdingas struktūros savybes. Šiuo metu labiausiai pripažinta yra H. F. W. Taylor'o (1964) ir R. M. Roy (1962) pasiūlyta klasifikacija [9], kurią papildė W. Kraus'as ir G. Nolze (1996 – aisiais) (10), o po to – I. G. Richardson'as (2008 – aisiais) [7]. Pažymėtina, kad KHS klasifikacija pildoma naujais duomenimis, kadangi ne visų KHS struktūros ištirtos bei aptinkama naujų šios grupės junginių. Remiantis šia klasifikacija išskirtos volostonito, tobermorito, dženito, girolito, $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ ir kitų hidroterminėmis sąlygomis susidarančių KHS grupės. 1.1 lentelėje pateikta kalcio hidrosilikatų klasifikacija, kai CaO/SiO_2 $0,8 \leq x \leq 2$.

Volastonito grupė priklauso ksonotlitas, fošagitas, hilebranditas, pektolitas ir volastonitas 1A (žr. 1.1 lent.). Svarbiausiais ir didžiausią praktinę vertę turintis junginys šioje grupėje – ksonotlitas. Jis susidaro natūraliomis sąlygomis gamtoje, taip pat hidroterminėmis sąlygomis kietinamuose silikatinuose dirbiniuose ir daro reikšmingą įtaką jų stiprumo savybėms [11]. Taip pat, susidaro kietėjant specializuoto giluminių gręžinių cemento betonui padidinto slėgio sąlygomis [12]. Dėl savo unikalios struktūros ir mažo tankio, ksonotlitas naudojamas šilumą izoliuojančių plokščių gamyboje [13] ar sorbciniuose procesuose [14; 15]. Jis taip pat lengvai susintetinamas hidroterminėmis sąlygomis 200 °C temperatūroje, apdorojant amorfinio SiO_2 ir Ca(OH)_2 mišinį, kai pradinis komponentų santykis atitinką molinį santykį ($C/S = 1$), o sintezės trukmė 6-8 h [16]. Minėtomis sąlygomis ksonotlitas gali būti susintetintas ir naudojant karbido šlamą, kuris prieš sintezę termiškai apdorojamas 800-1000 °C temperatūroje [17]. Kitas svarbus mineralas – volastonitas – mažiausio baziškumo kalcio silikatas (arba kalcio metasilikatas), kurio cheminė formulė – CaSiO_3 ($\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$) [18]. Volastonito sintezės atveju, hidroterminio apdorojimo metu gauti produktai ($C/S = 1$; temperatūra – 220 °C; apdorojimo trukmė – 12 h; produktas – ksonotlitas arba $C/S = 1$; 135 °C; 5 h; hatruritas) išdžiovinami ir išdegami (atitinkamai 1 h 800 °C ir 2 h 950 °C) [19;20].

1.1 lentelė. Kalcio hidrosilikatų, kurių CaO/SiO_2 $0,8 \geq x \geq 2$, klasifikacija (pagal H. F. W. Taylor'ą ir R. M. Roy, papildyta pagal W. Kraus'ą ir G. Nolze bei I. G. Richardson'ą)

Mineralo pavadinimas	Santykis	Cheminė formulė
	C/S	
1. Volastonito grupė		
Ksonotlitas	1,0	$\text{Ca}_6(\text{Si}_6\text{O}_{17})(\text{OH})_2$
Fošagitas	1,33	$\text{Ca}_4(\text{Si}_3\text{O}_9)(\text{OH})_2$
Hilebranditas	2,0	$\text{Ca}_2(\text{SiO}_3)(\text{OH})_2$
Pektolitas	1,0	$\text{Ca}_2\text{NaHSi}_3\text{O}_9$
Volastonitas 1A	1,0	CaSiO_3
2. Tobermorite grupė		
1,4 nm tobermoritas	0,83	$\text{Ca}_5(\text{Si}_6\text{O}_{16})(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
1,13 nm tobermoritas	0,75	$\text{Ca}_{4,5}(\text{Si}_6\text{O}_{16})(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Klinotobermoritas	0,83	$\text{Ca}_5(\text{Si}_6\text{O}_{17})(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
0,93 nm tobermoritas	0,83	$\text{Ca}_5(\text{Si}_6\text{O}_{16})(\text{OH})_2$
Oelitas	1,25	$\text{Ca}_{10}\text{B}_2\text{Si}_8\text{O}_{29} \cdot 12,5\text{H}_2\text{O}$
C-S-H (I)	$\leq 1,5$	$(\text{SiO}_3)_\infty$ ir Si_2O_7 (?)
3. Dženito grupė		
Dženitas	1,5	$\text{Ca}_9(\text{H}_2\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{OH})_8 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Metadžėnitas	1,5	$\text{Ca}_9(\text{Si}_6\text{O}_{18}\text{H}_2)(\text{OH})_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
C-S-H (II)	$> 1,5$	$(\text{SiO}_3)_\infty$ ir Si_2O_7 (?)
4. γ - Ca_2SiO_4 grupė		
γ - C_2S	2,0	γ - Ca_2SiO_4
Kilchoanitas	1,5	$\text{Ca}_6(\text{SiO}_4)(\text{Si}_3\text{O}_{10})$
C_8S_5 (pavlovskitas)	1,6	$\text{Ca}_8(\text{SiO}_4)_2(\text{Si}_3\text{O}_{10})$
5. Kiti KHS		
Kuspidas	2,0	$\text{Ca}_4(\text{F}_{1,5}(\text{OH}_{0,5})\text{Si}_2\text{O}_7$
Suolunitas	1,0	$\text{CaSiO}_{2,5}(\text{OH}) \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$
Afvilitas	1,5	$\text{Ca}_3(\text{SiO}_3\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
α - C_2SH	2,0	$\text{Ca}_2(\text{HSiO}_4)(\text{OH})$
Delaitas	2,0	$\text{Ca}_6(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{SiO}_4)(\text{OH})_2$
Kilaitas	1,6	$\text{Ca}_{6,4}(\text{H}_{0,6}\text{Si}_2\text{O}_7)_2(\text{OH})_2$
Poldervartitas	2,0	$\text{Ca}(\text{Ca}_{0,67}\text{Mn}_{0,33})(\text{HSiO}_4)(\text{OH})$
Rozengagnitas	1,0	$\text{Ca}_3\text{Si}_3\text{O}_8(\text{OH})_2$
Y-fazė	2,0	$\text{Ca}_6(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{OH})_6$
Fukalitas	2,0	$\text{Ca}_4(\text{Si}_2\text{O}_6)(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$
Katoito hidrogarnetas	0,94	$\text{Ca}_{1,46}\text{AlSi}_{0,55}\text{O}_6\text{H}_{3,78}$
Rustamitas	2,0	$\text{Ca}_{10}(\text{Si}_2\text{O}_7)_2(\text{SiO}_4)\text{Cl}_2(\text{OH})_2$
Skoititas	1,17	$\text{Ca}_7(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{CO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Tobermorito grupei priklauso 1,4 nm tobermoritas, 1,13 nm tobermoritas, kilnotobermoritas, 0,93 nm tobermoritas, oelitas ir C-S-H (I) (žr. 1.1 lent.). Pusiau kristaliniai ir kristaliniai tobermoritai formuojasi kietėjant portlandcemenčio akmeniui [21;22]. 1,13 nm tobermoritas yra pagrindinis KHS, susidarantis kietinant akytojo betono gaminius [23; 24]. Šis junginys dėl savo struktūros ypatybių, kaip ir ksonotlitas, gali būti naudojamas sunkiųjų metalų sorbcijai [25; 26]. Tobermoritas lengvai susintetinamas hidroterminėmis sąlygomis, naudojant amorfinio SiO₂ ir Ca(OH)₂ mišinį (C/S = 1) 180 °C temperatūroje per 9 h [27]. Literatūroje randama nemažai duomenų apie sėkmingą šio junginio hidroterminę sintezę, naudojant natūralias žaliavas: nuosėdinę uolieną trachitą [28] bei molio mineralus: kaolinitą ir metakaolinitą [29].

Dženito grupei priklauso dženitas, metadženitas ir C-S-H (II) (žr. 1.1 lent.). Dženitas randamas gamtoje [30], susidaro kietėjant cemento akmeniui [31;32] arba gali būti susintetintas hidoterminėmis sąlygomis 80 °C temperatūroje, apdorojant reagentinių medžiagų mišinį, kurio pradinis C/S santykis kinta nuo 1,2 iki 1,5 [33]. Hong'as ir kt. [34] teigia, kad šis junginys, susidaro hidroterminėmis sąlygomis 85 °C temperatūroje ir yra stabilus žemesnėje nei 150 °C temperatūroje. Pasak autorių, 150 °C temperatūroje pastarasis junginys persikristalizuoja į ksonotlotą ir avfilitą, o aukštesnėse negu 160 °C – į fošagitą ir avfilitą. Kitas tai pačiai grupei priklausantis junginys – C-S-H (II), vadinamas C-S-H geliu, kuris susidaro trikalčio silikato hidratacijos metu cemento akmenyje ir pasižymi struktūra, kuri būdinga dženitui [35].

γ-Ca₂SiO₄ grupei priklauso γ-C₂S, kilchoanitas ir pavlovskitas (žr. 1.1 lent.). Visi šios grupės mineralai yra bevandeniai (kalcio silikatai), tačiau susidaro hidroterminės sintezės metu, todėl priskiriami KHS. γ-C₂S (kalcio olivinas) yra viena iš penkių dikalcio silikato atmainų. Šis junginys yra nepageidaujamas portlandcemenčio klinkeryje dėl to, kad yra beveik hidrauliškai neaktyvus [36]. Kita vertus, tie patys autoriai teigia, kad Na₂O priedas ir labai intensyvus malimas (2000 aps./min) gali gerokai padidinti γ-Ca₂S hidraulinį aktyvumą. Esama duomenų, kad pastarasis junginys gali būti susintetinamas, naudojant hidroterminę sintezę, kurios metu pradinės žaliavos tiesiogiai sąveikauja su vandens garais [37]. Tokiu atveju, reakcijos kapsulės yra izoliuotos nuo vandens garų temperatūros kėlimo periodu, o reikiamas produktas gaunamas, kai C/S = 1,5–3, hidrotermiškai apdorojant 220 °C temperatūroje. Taip pat, kalcio olivinas gali būti gaunamas stechiometrinį reagentų mišinį (C/S = 2) hidrotermiškai termiškai apdorojus 100 °C temperatūroje 8 h, kurio metu susidarantys KHS, degimo metu 1450 °C temperatūroje persikristalizuoja į tikslinį produktą [38].

Kitų KHS grupei priklauso kuspidas, suolunitas, avfilitas, α-C₂SH, delaitas, kilaitas, poldervartitas, rozengagnitas, Y-fazė, fukalitas, katoito hidrogarnatas, rustamitas, skoititas (žr. 1.1 lent.). Randama mažai duomenų apie praktinį šių junginių pritaikomumą, išskyrus α-C₂SH, kuris susidaro kietinant silikatines plytas [6] bei yra vienas iš komponentų gaminant alternatyvias rišamąsias medžiagas [39].

1.1.1. α,β,γ – C₂S(H) sintezė, savybės ir pagrindiniai panaudojimo būdai

Portlandcementis – universaliausia ir plačiausiai taikoma rišamoji medžiaga pasaulyje, todėl dėl didelių gamybos apimčių ir technologinio proceso ypatybių ši gamybos šaka yra viena daugiausiai energijos vartojančių ir CO₂ į aplinką išskiriančių gamybos sričių [6]. Pastaraisiais metais dėl aplinkosauginių aspektų kyla vis didesnis susidomėjimas alternatyviaisiais cementais, kurių gamyba reikalauja mažiau energijos, išskiria mažiau aplinkai kenksmingų dujų, tačiau pasižymi panašiomis techninėmis savybėmis kaip ir portlandcementis. Belitinis (β-C₂S) cementas pramoniniu būdu gaminamas analogiškai kaip ir įprastas portlandcementis, tačiau pradinio mišinio C/S santykis yra

mažesnis (~2), todėl degant klinkerį, susidaro mažesnio baziškumo bevandeniai KHS bei yra sunaudojamas mažesnis pradinės CaO žaliavos – CaCO₃ kiekis, kurio skilimo produktas yra CO₂, o tai mažina bendra CO₂ dujų emisija. Be to, belitinis cementas susidaro 100-150 °C žemesnėje temperatūroje todėl taip pat papildomai mažėja CO₂ emisija. Šie gamybos bei sudėties pakeitimai, belitinio cemento gamybos atveju leidžia sutaupyti 15–20 % energijos sąnaudų lyginant su klasikinio portlandcemenčio gamyba [40–42].

Dar vienas dvibazis KHS, kurio savybėmis ir panaudojimo galimybėmis pastarąjį dešimtmetį palčiai tiriamos yra α -C₂SH. Pažymėtina, kad α -C₂SH ne tik didina gaminių ilgaamžiškumą ir atsparumą šalčiui, tačiau po mechaninio arba terminio apdorojimo pasižymi ir hidraulinėmis savybėmis. 2010 m. Karlsruorės technologijos universiteto mokslininkai paskelbė, kad su smėliu maltas dvibazis α -C₂SH pasižymi hidraulinėmis savybėmis. Šio junginio pagrindu buvo sukurta nauja alternatyvi medžiaga – „Celitement“, kur nanometrų dydžio CSH fazė gaunama jau gamybos metu, o ne kietėjant cementiniam akmeniui [43]. Medžiaga yra chemiškai atspari, dėl mažo kapiliarų porų kiekio sunkiai karbonizuojasi [44], tačiau kitos savybės yra artimos portlandcemenčiui.

Todėl neatsitiktinai dvibazių KHS susidarymo mechanizmai, jų terminio patvarumo intervalai ir įvairių priedo panaudojimo galimybės, norint valdyti skirtingų atmainų egzistavimo trukmės intervalus yra ypač aktualūs bei daugelio mokslininkų šiuo metu atliekamų tyrimo objektas.

β -C₂S arba belitas (Iarnitas) yra dvibazis KHS, susidarantis degant portlandcemenčio klinkeriui [45]. Pagrindinis belito gavimo būdas – kietafazis sukepimas. Laboratoriniams tyrimams smulkus kvarcas ir grynas CaO sumaišomas taip, kad C/S būtų lygis dviem. Supresuoti milteliai degami 4 h 1450 °C temperatūroje į mišinį pridėjus mineralinio H₃BO₄, kuris stabilizuoja β atmainą ir neleidžia persikristalizuoti į neaktyvią γ formą [46]. Kurokawa ir kt. [47] teigia, kad temperatūrą galima pažeminti iki 1300 °C ar net mažiau, naudojant nedidelius kiekius Fe, Mg, Na, K ir priemaišų, kurios taip pat veikia kaip cheminiai stabilizatoriai. Be to, β atmainą stabilizuoja ir labai greitas išdegto produkto aušinimas (greitis ne mažesnis nei 1000 °C/min) [48]. Be kietafazio sukepimo, β -C₂S gali būti gautas tarpinę medžiagą sintetinant zolių ir geliu metodu, o paskui susintetintą produktą apdorojant termiškai (940–1000 °C) [49; 50]. Naujesni tyrimai rodo, kad terminio apdorojimo temperatūra gali būti sumažinta net iki 700 °C, pirmiau paruoštą mišinį išdžiovinus mikrobangomis (10 min) [51]. Zolių ir gelių metodas leidžia susintetinti itin gryną β -C₂S, tačiau gali būti taikomas tik laboratoriniams tyrimams, nes reikalingas labai didelis pradinių medžiagų grynumas. Todėl kitas alternatyvus belito gamybos būdas – hidroterminė KHS sintezė, kurie po to, kaip ir zolių ir geliu atveju, degami palyginti žemoje temperatūroje. Georgescu ir kt. [52] naudojo stochiometrinį CaO ir SiO₂ mišinį, kurį 10 h hidrotermiškai apdorojo: 1) 95 °C, esant atmosferiniam slėgiui; 2) 195 °C, esant 16 atm slėgiui – o gauti sintezės produktai termiškai apdorojant 700–900 °C temperatūroje. Šiam sintezės metodui nereikia itin grynų medžiagų, nes tinka tokios pramonės atliekos kaip vandens užtvankų dumblas ar klinties dulkės [53].

Belitas sudaro 15–20 % klinkerio, pasižymi mažu hidrauliniu aktyvumu pradiniuose hidratacijos etapuose, tačiau turi teigiamos įtakos bandinių stiprumui vėlesniuose [54]. Tai yra perspektyvi alternatyvi rišamoji medžiaga dėl to, kad ją gaminant energijos sąnaudos ir CO₂ emisija yra kur kas mažesnė negu portlandcemenčio atveju [6]. Be to, iš jo pagamintos rišamosios medžiagos kietėja vandens ar biologinių skysčių aplinkoje, todėl gali būti naudojamos bioaktyvių dantų cementų gamyboje [55]. Kita svarbi savybė – atsparumas agresyviai cheminei aplinkai [56]. Taip pat,

literatūroje randama duomenų, kad ši medžiaga, dėl savo struktūros ypatybių, gali būti naudojama kaip sunkiųjų metalų adsorbicijai [57].

γ - C_2S arba kalcio olivinas susidaro kietfazio sukepimo metu arba hidroterminėmis sąlygomis [58]. Be ankščiau aptarto γ atmainos KHS gavimo būdo, randama ir kitų. Gou ir kt. [59] teigia, kad γ - Ca_2S gali būti gautas stechiometrinių reagentų mišinį ($CaO/SiO_2 = 2$) hidrotermiškai apdorojus $100\text{ }^\circ C$ temperatūroje 8 h ir gautą produktą išdegus $1450\text{ }^\circ C$ 2 h. Be to, Speakman'as ir kt. [60] nustatė, jog dikalcio silikatas hidroterminėmis sąlygomis, $150\text{--}160\text{ }^\circ C$ temperatūroje, esant 5–350 barų slėgiui, gali būti panaudojamas kitų KHS (kilchoanito ir pavlovskito) sintezei.

α - C_2SH gali būti gautas iš C-S-H (II) arba hidratuojant cemento mineralus (Ca_2SO_4 ir Ca_3SiO_5) [6]. Pastarojo būdo pavyzdžiu gali būti β - C_2S hidratacija $130\text{--}220\text{ }^\circ C$ temperatūroje sočiųjų vandens garų aplinkoje [61]. Iš reagentinio $CaCO_3$ ir amorfinio SiO_2 paruoštą mišinį išdegus $1000\text{ }^\circ C$ temperatūroje, kietfazio sukepimo reakcijos metu, susidaro grynas β - C_2S . Šį mišinį sumaičius su distiliuotu vandeniu santykiu $V/K = 20$ ir įdėjus į autoklavą, α - C_2SH pradeda susidaryti $130\text{ }^\circ C$ temperatūroje, o vieninteliu junginiu reakcijos mišinyje tampa po vienos paros izoterminio išlaikymo $150\text{ }^\circ C$ temperatūroje. Mokslininkai pabrėžia, kad žemesnėje nei $100\text{ }^\circ C$ temperatūroje junginių susidarymo reakcijos vyksta labai ilgai, o po vienos paros apdoravimo produktų mišinyje identifikuotas tik portlanditas ir C-S-H gelis. Darbe teigiama, kad padidinus temperatūrą iki $180\text{ }^\circ C$, α - C_2SH gali būti susintetintas per 4 h. Suspensijose ir silikatiniuose dirbiniuose pastarasis junginys susidaro per tarpinį junginį – C-S-H (II) $175\text{--}200\text{ }^\circ C$ temperatūroje ir yra stabilus tol, kol yra laisvo $Ca(OH)_2$. Esant SiO_2 pertekliui, α - C_2SH persikristalizuoja į mažesnio molinio santykio KHS. Taip pat, literatūroje randama duomenų, kad minėtas junginys gali būti susintetinamas tiesiogiai iš reagentinių medžiagų, vykdant hidroterminę sintezę [62]. Sintzei naudojant CaO ir amorfinio SiO_2 mišinį, kurio $C/S = 2$, α - C_2SH kartu su hilebrandito užuomazgomis reakcijos produktuose identifikuoti po 24 h izoterminio išlaikymo. Ilginant hidroterminio apdoravimo trukmę, minėtas KHS vis labiau persikristalizuoja į termodinamiškai patvaresnį junginį – hilebranditą (perėjimas visiškai baigiasi per 168 h $170\text{ }^\circ C$ temperatūroje ir 72 h – $200\text{ }^\circ C$). Nestecheometriiniame reagentinio CaO ir amorfinio SiO_2 mišinyje ($C/S = 1,75$) α - C_2SH kartu su pusiau kristalinės struktūros C-S-H (I) ir C-S-H (II) bei nesureagavusio portlandito likučiais identifikuotas po 4 h $200\text{ }^\circ C$ nemaišomoje suspensijoje [63]. Pasak autorių, α - C_2SH identifikuotas kaip vienintelis kristalinis junginys po 16 h ir yra stabilus iki 24 h, o paskui ima persikristalizuoti į bevandenį KHS – kilchoanitą. Hu ir kt. [64] teigia, jog α - C_2S hidroterminėmis sąlygomis yra stabilus $180\text{--}200\text{ }^\circ C$ temperatūroje net po 7 parų apdoravimo, o $230\text{ }^\circ C$ – jau po dviejų parų pradeda persikristalizuoti į džefejitą. Po 4 h hidroterminio apdoravimo $300\text{ }^\circ C$ produktuose identifikuotas tik α - C_2SH , kuris po 12 h visiškai persikristalizuoja į delaitą.

Yra žinoma, kad dėl savo struktūros ypatybių, hidrauliškai aktyvios yra α ir β atmainos, o γ – inertinė [65]. γ - C_2S kristaluose, skirtingai negu β - C_2S ar α - C_2SH , kalcio atomai yra išsidėsto tvarkingai kristalo plokštumose ir daugumos jų orbitalės yra pilnai užpildytos, kas sąlygoja kur kas didesnę stabilumą [6]. Dėl mažo reakcingumo, γ - C_2S gali būti taikoma medicinoje kaip dirbtinio kaulo pagrindas [66], tuo tarpu, α - C_2SH ir β - C_2S tampa pagrindinėmis alternatyviųjų cementų sudedamosiomis dalimis. Be to, visi aparti KHS pasižymi ne tik cementuojančiomis savybėmis, bet ir kitomis charakteristikomis, kurių viena svarbiausių – didelis paviršiaus plotas. Būtent todėl, plačiai pramonėje naudojami įvairūs KHS junginiai, gali būti pritaikyti ir kitiems technologiniams

procesams: metalų jonų įterpimui į struktūrą adsorbicijos ar sintezės metu, kaip nešikliai katalizės reakcijose ir pan.

1.2. Aliuminio kiekio įtaka hidroterminės sintezės metu susidarantiems produktams

75 % sausosios žemės paviršiaus sudaro silikatai, aluminatai ir aliumosilikatai, todėl nenuostabu, kad juose gausu ne tik pagrindinių cheminių elementų Ca, Al, Si, O, H [1], bet ir kitų. Visgi, aliuminio komponentą turintys priedai kelia kone didžiausią susidomėjimą, nes tai yra dažniausiai KHS gamybai naudojamų žaliavų sutinkama priemaiša [58].

Al^{3+} katijonas didesnis už Si^{4+} katijoną, todėl silikatuose Al^{3+} aptinkamas tiek tetraedrinėje (pakeičia Si^{4+} ir įeina į silicio ir deguonies kompleksą), tiek oktaedrinėje koordinacijoje (yra už silicio deguonies komplekso ribų). Al^{3+} taip pat gali iš dalies įsitempti į silicio deguonies kompleksą, iš dalies būti už jo ribų [67].

CaO- Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O sistemoje, priklausomai nuo hidroterminės sintezės sąlygų bei komponentų prigimties, gali susidaryti trijų skirtingų tipų junginių klasės, o jų bendra formulė išreiškiama juos sudarančių komponentų tarpusavio santykiu: $xCaO \cdot yMeO \cdot zH_2O$ (čia: MeO – SiO_2 ir/arba Al_2O_3 ; x, y, z – molių skaičius). Šioje sistemoje vyksta daug lygiagrečių ir nuoseklių reakcijų, kurioms galioja kinetiniai dėsniniai. Šios reakcijos, priklausomai nuo pradinės mišinio sudėties bei sintezės parametrų, lemia tetraedrinių ir/ar oktaedrinių aliuminio ir/ar silicio jonų susidarymą bei produktų sudėtį. Hidroterminėmis sąlygomis, minėtoje sistemoje, gali susidaryti kalcio hidroaluminatai (KHA), kalcio hidroaliumosilikatai (KHAS) bei kalcio hidrosilikatai su įsiterpusiais aliuminio jonais (KHS-A) [68]. Remiantis literatūriniais duomenimis, aliuminio turintys junginiai (KHA, KHAS ar KHS-A) hidroterminėje aplinkoje, nesusidaro tol, kol sistemoje yra daugiau nei 40 % silicio dioksido [69].

Kalcio hidrosilikatai su įsiterpusiais aliuminio jonais (KHS-A). Mišinyje, esant nedideliame Al_2O_3 kiekiui, jis įsiterpia į KHS struktūrą. Dažniausiai terpiasi į tobermorito $Ca_{10}[Si_{12}O_{31}](OH)_6 \cdot H_2O$ ir C-S-H kristalinę gardelę, tačiau gali įsiterpti ir į kitų: 0,9 nm klinotobermorito, pektolito, bustamito, hilebrandito, fošagito ir dženito [70]. Tokie junginiai vadinami – kalcio hidrosilikatai su įsiterpusiais aliuminio jonais [68]. Kalousek'as ir kt [71]. pirmieji nustatė, kad tobermorito struktūroje esančius silicio jonus gali pakeisti Al^{3+} jonai, ir ištyrė, kad toks pakeitimas vyksta tik besijungiančiuose tetraedruose. Pasak autoriaus, Al^{3+} jonų įsiterpimas į tobermorito kristalo gardelę vyksta dėl izomorfinių mainų, kai ($Al^{3+} + H^+$) gali pakeisti Si^{4+} . Literatūroje teigiama, kad į tobermorito struktūrą įsiterpę aliuminio jonai, didina junginio terminį stabilumą nuo 150 °C iki 250 °C [69]. Tuo tarpu Galvankova ir kt. [72] teigia, kad aliuminio priedai apsaugo tobermoritą nuo ankstyvojo persikristalizavimo į ksonotlitą.

Kalcio hidroaliumosilikatai (KHAS). Didėjant Al_2O_3 kiekiui, susidaro kalcio hidroaliumosilikatai: $Ca_3Al_2(SiO_4)_{3-x}(OH)_{4x}$ ($x > 0$), kurie priklauso hidrogranatų grupės junginiams [68]. Baltakys ir kt. (73) nustatė, kad Al_2O_3 priedas keičia kalcio hidrosilikatų sintezės mechanizmą ir produktų stabilumą izoterminio išlaikymo metu. Be to, reakcijos pradžioje priedai mažina $Ca(OH)_2$ tirpumą ir lėtina dvibazių KHS susidarymą, tačiau skatina KHAS kristalizaciją.

Kalcio hidroaluminatai (KHA). Esant dar didesniame Al_2O_3 kiekiui, susidaro kalcio hidroaluminatai: $Ca_3Al_2(SiO_4)_{3-x}(OH)_{4x}$ ($x = 0$), kurie taip pat priklauso hidrogranatų grupės junginiams. Dažniausiai identifikuojamas ir sparčiausiai susidarantis mineralas – katoitas (C_3AH_6). Klimesch'as ir kt. [74]

nustatė, kad minėto mineralo kiekis sintezės produktuose didėja, didėjant Al_2O_3 kiekiui mišinyje, tačiau jau po 2 h izoterminio išlaikymo, susidaręs hidrogranatas tampa metastabilus ir pradeda persikristalizuoti į kitus KHAS.

Aliuminį sunku priskirti KHS priemaišoms, nes tai yra plačiausiai ištirtas ir dažniausiai gamtoje susidarančių mineralų sudėtyje esantis metalas, kuris turi svarbios reikšmės įvairių KHS kristalizacijai. Kitų katijonų daroma įtaka nėra plačiai ištirta, tačiau, manoma, kad dėl panašių savybių, jie gali elgtis analogiškai kaip Al^{3+} , Si^{4+} ar Ca^{2+} jonai bei taip keisti įvairias KHS/KHAS savybes.

1.3. Kitų metalų įtaka hidroterminės sintezės metu susidarantiems produktams

Pagrindinės žaliavos Lietuvoje: kvarciniai smėliai, žvyras, dolomitai, klintis, opoka, anhidritas, gipsas, moliai, priemoliai ir priesmėliai. Juose gausu magnio, kalio, natrio, geležies, rūtenio, titano, sunkiųjų metalų ir kitų elementų priemaišų [75]. Tačiau, šiais laikais, vis labiau atsižvelgiant į aplinkosauginius aspektus, todėl žaliavoms naudojamos tokios pramoninės atliekos kaip austrių kiautų pelenai, vandens valymo įrenginių dumblas, biomasė ar aukštakrosnių šlakas [76; 77], kuriuose taip pat gausu pašalinių elementų, kurie veikia įvairių KHS susidarymą, kokybę, struktūrą ir savybes. Tad nepastovi sudėtis ir gausus į KHS kristalų gardelę galinčių įsiterpti pašalinių elementų kiekis apsunkina jų struktūros ir savybių tyrimą [58] bei kelia didelį mokslinį susidomėjimą.

KHS yra skirtingos struktūros druskos, į kurių sudėtį įeina rūgštinių savybių turintis SiO_2 oksidas, kuris KHS struktūroje gali būti pakeistas įvairias katijonais. Silikatuose be Si^{4+} katijonų, dar būna: Ti^{4+} , Al^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ ir t. t. [67]. Kai kurie katijonai, pavyzdžiui, Al^{3+} , B^{3+} ir Be^{2+} , gali eliminuoti silicį silicio deguonies radikale, t.y. izomorfiškai iš dalies jį pakeisti ir įeiti į silicio-deguonies komplekso sudėtį [67]. Dauguma minėtų katijonų, esančių silikatų sudėtyje, pavyzdžiui, šarminių metalų (Li^+ , Na^+ , K^+), šarminių žemių metalų (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Be^{2+}), metalų (Fe^{2+} , Mn^{2+} , Ti^{2+} , Zr^{2+} ir kt.), į silicio deguonies kompleksą neįsiterpia, o išsidėsto už jo ribų. Jie neutralizuoja galinius deguonies atomus silicio deguonies komplekse ir jungia šiuos kompleksus tarpusavyje. Silikatuose daugelio metalų koordinacinis skaičius paprastai lygus 6. O koordinacinis daugiašonis yra oktaedras. Būtent tokios koordinacijos dažniausiai yra Li, Mg, Ca, Ti, Sr, Mn, Zn. Šių tetraedrų matmenys gerokai viršija silicio deguonies tetraedrų matmenis, o tai lemia jų išsidėstymą už komplekso ribų [67].

Būtent todėl, įvairios skirtingų metalų konfigūracijos ir savybės, cheminis aktyvumas reakcijose su KHS, priklausomai nuo aplinkoje vyraujančių sąlygų, keičia įvairių mineralų sudėtį, struktūrą bei kitas savybes. Šiuo metu pasigendama literatūrinių duomenų apie kitų metalų įtaką KHS susidarymui, tačiau randama keletas pavyzdžių, kurie atskleidžia tokios sintezės svarbą gautų produktų panaudojimui, o tai skatina mokslinį susidomėjimą šiuo tiriamuoju objektu.

1.3.1. Pereinamųjų metalų gavybos išteklių ir Cu^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} esminės savybės bei taršos šaltiniai

Pereinamieji metalai – tipiški metalai, kurių elektronai ir orbitalės linke sudaryti metališkuosius ryšius, kurie lemia aukštas metalų lydymosi temperatūras, gerą laidumą elektrai, vidutinį arba labai didelį kietumą. Didžiąją pereinamųjų metalų grupę sudaro sunkieji metalai, kurių tankis didesnis nei 5000 kg/m^3 , o santykinė atominė masė didesnė nei 40.

Pereinamųjų metalų šaltiniai skirstomi į gamtinius ir antropogeninius. Gamtiniams priskiriami dirvodarinių uolienuų dūlėjimo ir vulkanų veiklos padariniai. Nuosėdinės kilmės uolienose metalų koncentracija mažėja tokia tvarka: skalūne: $Mn > Zn > Cr > Ni > Cu$; kilntyse, kalkakmenyje ir smiltainyje vyrauja Mn. Vulkanų išsiveržimų metu, kartu su toksiškomis SO_2 ir H_2S dujomis išmetama Al, Zn, Mn, Pb, Ni, Cu, Hg. Pastebėta, kad vulkaninės kilmės uolienos turi didesnes sunkiųjų metalų (Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Sn, Hg, Pb) koncentracijas nei nuosėdinės uolienos. Antropogeninės taršos šaltiniams priskiriama žemės ūkio (trąšos, pesticidai), metalurgijos (metalų kasyba, liejyba), energetikos gamybos, kuro deginimo, elektronikos produkcijos bei atliekų šalinimo darbai [78–82].

Nors daugelis pereinamųjų metalų (Cu, Zn, Mn, Fe, Ni, Mo, Co, Se) yra svarbūs kaip struktūriniai ir kataliziniai baltymų komponentai, fermentų kofaktoriai bei dalyvauja įvairiose fiziologinėse reakcijose, tačiau didėjant minėtųjų metalų koncentracijai jų toksiškumas didėja [79; 83].

Vieni svarbiausių pereinamųjų metalų yra varis, kobaltas ir chromas. Jie ne tik vieni labiausiai aplinką teršiančių elementų, nes yra naudojami daugelyje chemijos pramonės sričių, todėl randami nuotekų vandenyse ir kitose atliekose. Tačiau ir vieni naudingiausių, kadangi jų turintys junginiai yra nepakeičiami ir plačiai naudojami adsorbicijos ar katalizatorių junginių gamyboje.

Vario atominė masė 63,54, tankis 8960 kg/m^3 . Jis labai laidus elektrai ir šilumai. Tai redoksiškai aktyvus metalas (elektronų akceptorius), kuris prisijungia elektronus redukcijos reakcijų metu. Varis gamtoje yra vienas iš judresnių elementų, ypač rūgščioje ir oksidacinėje terpėje, o šarminėje redukciniame terpėje – nejudrus. Periodinėje lentelėje jis priklauso I B grupei. Varis gali būti dviejų oksidacinių formų: vienvalentis ir divalentis. Būdamas divalentis (Cu^{2+}) jis yra izomorfiškas Zn^{2+} , Mg^{2+} ir Fe^{2+} jonams. Varis yra būtinas augalams mikroelementas, tačiau jo reikia mažo kiekio: 5–20 ppm [78; 79].

Varis gamtoje randamas grynas arba įvairių junginių (vario sulfido, vario prito, malachito, kuprito) sudėtyje. Visos vario druskos yra nuodingos [84].

Metalas, būdamas labai laidus elektrai, plačiai naudojamas elektros pramonėje – elektros laidams, kabeliams gaminti. Naudojami vario lydiniai su cinku – žalvariai, su alavu – bronzos, su nikeliumu – melchioras ir kt. Pagrindiniai antropogeniniai vario šaltiniai yra fosforo ir organinės trąšos, kurios plačiai naudojamos žemės ūkyje, fungicidai ir baktericidai, dirvožemio kalkinimui skirtos medžiagos. Varis taip pat išsiskiria iš metalurgijos pramonės (vario apdirbimo metu, geležies ir plieno gamybos metu) bei deginant anglį [78; 79; 84].

Kobalto atominė masė 59, tankis 8900 kg/m^3 . Daugiausia metalas egzistuoja II oksidacinio laipsnio, tačiau taip pat gali būti I (amfoterinis oksidas), III, IV laipsnių.

Gryno kobalto Žemėje nerandama. Jis aptinkamas rūdose, tačiau išgaunamas kartu su kitais metalais, dažniausiai – nikeliumu ir variu. Pagrindinės kobalto rūdos: kobaltitas, eritritas, glaukodotas ir skuteriditas.

Į aplinką Co patenka apdorojant specialų atsparų ugniai bei mechaniniam poveikiui legiruotą plieną iš metalo apdorojimo ir įrankių gamybos, su energetinių įmonių suodžiais. Jis panaudojamas dažų (keramikai ir stiklui), sausų galvaninių elementų gamyboje [85].

Chromo atominė masė 52, tankis 7200 kg/m³. Tai yra metalas, turintis oksidacinių savybių. Chromas dažniausiai randamas III oksidacijos laipsnio, bet taip pat yra aptinkamas 0, II, ir VI. Oksidacijos laipsnis yra labai svarbus vertinant šio metalo mobilumą. Trivalentis chromas (Cr³⁺) yra stabiliausias. Jis susijungia su ligandais, turinčiais deguonies ir azoto. Trivalentis chromas (Cr³⁺) greitai ir specifiskai adsorbuojamas Fe ir Mn oksidų ir molio mineralų. Adsorbcija didėja, didėjant dirvožemio pH ir organinės medžiagos kiekiui dirvožemyje [79].

Chromo Žemės plutoje randama nedaug (0,03 % Žemės plutos masės). Gamtoje jis dažniausiai aptinkamas chromito (FeOCr₂O₃) pavidalu. Ore chromo aptinkama nuo 0,6 iki 1100 mg/m³ [84]. Didesnės chromo koncentracijos yra kenksmingos augalams, gyvuliams ir žmogui. Ypač kenksmingi divalenčiai, trivalenčiai ir šešiavalenčiai chromo junginiai [86].

Chromas dažniausiai naudojamas nerūdijančio plieno gamyboje ir geležies gamybos pramonėje. Jis reikalingas odos apdirbimo ir tekstilės pramonėje, dažų ir chemijos pramonėje, taip pat, popieriaus ir trąšų gamyboje. Pagrindinis chromo šaltinis yra atmosferos išskyros nuo plieno gamybos ir anglį deginančių jėgainių [78; 79], taip pat, nuotekų dumblas, fosforo ir organinės trąšos [84].

Dėl išvardintų priežasčių bei atsižvelgiant į ES direktyvas, rekomenduojama keisti gamybos procesus teršalų mažinimo kryptimi, naudoti pažangiausias gamybos ir atliekų rekuperavimo technologijas. Siekiant šių tikslų, chemijos pramonės, naftos perdirbimo, vandenvalos įmonių šiuolaikinėse technologijose sunaudojami didelį sorbentų ir katalizatorių kiekiai. Jie yra nepamainomi tiek pagrindinėse gamybos technologijose, tiek utilizuojant ir rekuperuojant gamybos atliekas. Vieni iš tokių yra kalcio hidrosilikatai su įsiterpusiais metalų jonais.

1.3.2. Kalcio hidrosilikatų su įsiterpusiais metalų jonais panaudojimas adsorbciniams bei kataliziniams procesams

Sintetiniai kalcio hidrosilikatai yra plačiai naudojami tiek adsorbciniams, tiek ir kataliziniams procesams. Visuotinai pripažįstama, kad specialiai pagaminti sintetiniai adsorbentai / katalizatoriai yra kur kas efektyvesni, nes, keičiant hidroterminės sintezės sąlygas, galima valdyti šių medžiagų tekstūrą, paviršiaus struktūrą ir savybes. Tai sudaro prielaidą hidroterminį apdorojimą pritaikyti specialios paskirties adsorbentų ar katalizatorių sintezei. Be to, hidroterminės sintezės dėka, sočiųjų vandens garų aplinkoje (aukšta temperatūra ir slėgis), gali reaguoti įprastomis sąlygomis nereaguojantys komponentai, o tai lemia kristalinių junginių susidarymą. Todėl šių sintetinių kalcio hidrosilikatų sintezei gali būti naudojamos technogeninės žaliavos, kuriose yra sunkiųjų metalų, nes šie hidroterminio proceso metu terpiasi į tikslinį sintezės produktą ir yra „surišami“ į stabilius junginius. Taigi, tokiu būdu gauti sintetiniai kalcio hidrosilikatai su įsiterpusiais metalų jonais, kurie pasižymi ne tik geromis adsorbcinėmis ir (arba) katalitinėmis savybėmis, bet ir papildomai sintezės metu yra utilizuojamos technogeninės atliekos, užterštos sunkiaisiais metalais.

Kitas svarbus veiksnys, dėl didėjančių energetinių poreikių (~ 80 %) prognozuojama, kad CO₂ emisija 2050 metais padidės beveik 50 %. Šiuo metu, įmonėse sunaudojami dideli katalizatorių kiekiai, kurie yra brangūs, nes aktyviais komponentais naudojami taurieji metalai (Pt, Pd, Au). Be to, šių katalizatorių naudojimą limituoja mažas terminis atsparumas, nes dėl anglies priedo sudujinimo didesnėje nei 600 °C temperatūroje, jie praranda aktyvumą. Naujos kartos didelio selektyvumo ir našumo adsorbentų ir katalizatorių kūrimas, neabejotinai, yra svarbi ir aktuali problema.

Vienas iš tokių procesų yra sausasis reformingas ($\text{CO}_2 + \text{CH}_4 \rightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$). Dėl mažos kainos, itin didelio paviršiaus ploto, gerų sorbcinių savybių ir aukšto terminio stabilumo, minėtai reakcijai atlikti, pastaraisiais metais didelis dėmesys kreipiamas KHS pagrindą turintiems katalizatoriams [87; 88]. Lee ir kt. [89] aprašė, kad cemento klinkeris su įsiterpusiais nikelio jonais yra puikus katalizatorius sausajai glicerolio refomingo reakcijai, kurios metu gaunamas aukštas glicerolio konversijos laipsnis: 70-80 %. Pažymėtina, kad šis katalizatorius ne tik skatina reakcijos vyksmą, tačiau leidžia antrą kartą panaudoti cemento pramonės atliekas. Sheng'as ir kt. [90] nanokatalizei Ni įterpė trimis skirtingais būdais: tiesioginės sintezės metu, įterpiant Ni į bevandenio kalcio silikato nanolakštus, jonų mainų reakcija bei Ni nusodinimu ant nanolakštų degimo metu. Visais trimis būdais gauti gaminiai charakterizuoti panašia chemine sudėtimi, dideliu paviršiaus plotu ir atsparumu temperatūrai. Visgi, geriausiu katalitiniu aktyvumu pasižymėjo antruoju būdu pagamintas katalizatorius, kuris turėjo didžiausią elektronų skaičių struktūros paviršiuje. Tuo tarpu, Turan'as ir kt. [87] benzeno reformingui naudojo į KHS įterpdamas ne tik nikelio oksidą, bet ir Al_2O_3 , kuris dar labiau padidino itin plono katalizatoriaus sluoksnio paviršiaus plotą. Be to, mokslininkai pabrėžia, kad lygindami analogiškus kitų autorių darbus, pastebėjo, jog šis būdas pasižymi daug mažesniais ekonominiais kaštais.

Kita aktuali tema – užterštų nuotekų valymas. Sunkiųjų metalų jonai yra stabilūs ir sudaro neįrančius aplinkos teršalus, nes natūraliomis sąlygomis jų neįmanoma suardyti ar sunaikinti. Jų toksiškumas kenkia ne tik vandens florai ir faunai, bet gali turėti įtakos ir sausojo pasaulio gyvybės psichinei ir centrinei nervų sistemai, pakenkti kraujo sudėčiai, plaučiams, inkstams, kepenims ir kitiems gyvybiškai svarbiems organams. Nedažnas, tačiau pasikartojantis kontaktas su kai kuriais sunkiaisiais metalais ar jų junginiais gali sukelti vėžį [91].

Siekdami pašalinti toksiškus sunkiuosius metalus iš nuotekų, mokslininkai pritaikė šiuos sunkiųjų metalų šalinimui:

- 1) cheminis nusodinimas [92];
- 2) jonų mainai [93; 94];
- 3) sorbcija [95-98];
- 4) membraninis metodas [99];
- 5) mikrofiltracija [100];
- 6) atvirkštinė osmozė [101];
- 7) ultragarso metodas ir floatacija [102];
- 8) koaguliacija ir sedimentacija [92; 102].

Daugeliui išvadintų metodų būdingi tam tikri apribojimai, pavyzdžiui, mažas našumas, neekonomiškumas, jautrumas įvairiems šalutiniams veiksniams, didelis susidarančių šalutinių produktų keikis ir pan. [103]. Pavyzdžiui, Co^{2+} redukcija (cheminis nusodinimas) borohidridu yra sudėtingas procesas, priklausantis nuo terpės pH ir temperatūros [92], o metalų šalinimui iš nuotekų, naudojant jonų mainų metodą, pastebėta, kad šį procesą limituoja metalų tarpusavio konkurencingumas (t. y. geležies pašalinimas yra mažesnis, jei yra kobalto, ir atvirkščiai) [93], Co^{2+} pašalinimas iš vandeninių tirpalų universaliais jonų mainų adsorbentais (jonų mainų derva, aktyvuota anglimi) gali būti gana brangus [104]. Tuo tarpu, įvairių metalo jonų šalinimas membraniniais metodais, mikrofiltracija ar atvirkštine osmoze yra technologiškai sudėtingi procesai, be to, labai atrankūs metalo jonams ir pasižymintys gana maža išeiga. Co^{2+} , Ni^{2+} ir Cu^{2+} metalų jonų šalinimas koaguliacijos arba floatacijos metu, reikalauja nekintančio pH terpės ir pastovios terpės sudėties [102].

Todėl šiandien didelį susidomėjimą kelia sunkiųjų metalų šalinimas pigesniais sorbentais. Tam naudojamas kanapių pluoštas, saulėgražų biomasė, žali migdolų lukštai, molis, įvairios pramoninės atliekos ir pan. [105–109]. Tačiau šių medžiagų sorbcinė geba maža, o bendras procesas labai priklauso nuo pH, dalelių dydžio jų pasiskirstymo, porų dydžio, jų kiekio ir t. t. [110].

Puikiu *adsorbento* pavyzdžiu galėtų būti, vieni plačiausiai ištirtų KHAS junginių – ceolitai. Pagal struktūrą jie priklauso karkasinės sandaros aliumosilikatams. Juose tetraedrai susijungę visomis keturiomis viršūnėmis, suformuodami begalinį, trimatį karkasą, su jame esančiomis tuštumomis, todėl 50 % ceolitų tūrio sudaro ertmės, tuštumos ir kanalai. Juose patalpinti dideli katijonai (Ca, Na, K), kurie gali keistis katijonais su supančiu tirpalu [111]. Daugelio ceolitų erdvės yra susijungusios į ilgos ir plačios formos kanalus ir kinta atsižvelgiant į mineralų formą. Šie kanalai (nuo 0,28 iki 0,80 nm) leidžia lengvai judėti būdingiems jonams ir molekulėms į struktūrą ir iš jos. Todėl į juos gali laisvai patekti vandens bei kitos polinės molekulės tokios, kaip NH₃, SO₂, H₂S, CO₂, ir pan. [111]. Dėl specifinės struktūros ceolitai turi nemažai naudingų savybių: absorbcinių – efektyviai absorbuoja įvairias medžiagas iš dujų mišinių ir tirpalų; molekulinį sietų – sorbuoja tik atitinkamo dydžio molekules; katijoninių – silpnai prijungti katijonai vidiniuose porų ir atvirų kanalų paviršiuose gali būti pakeičiami kitais katijonais; katalitinių – kristalinės gardelės porose esančių molekulių aktyvacijos energija kai kuriose reakcijose sumažėja. Be to, unikali ceolitų savybė – atsparumas aukštomis temperatūroms, agresyvioms terpėms, jonizuojančio spinduliavimo poveikiui, selektyvumas šarminių, žemės šarminių ir kai kurių sunkiųjų metalų stambiems katijonams.

KHS panaudojimas gana plačiai ištirtas, tačiau nepraranda susidomėjimo ir šiomis dienomis, nes atrandamos vis naujos junginių savybės. Pavyzdžiui, Guangxia [110] ir kt. nustatė, kad C-S-H (I) gali būti ekonomiškai, efektyvus bei plačiame pH intervale naudojamas sorbentas, kurio gardelėje geba įsitvirtinti arba izomorfiškai kaistis Co²⁺ ir Ca²⁺ jonai. Coleman'as ir kt. [112] tyrime aprašė, kad tobermoritas su įsiterpusiais aliuminio jonais yra puikus sorbentas vandeninėje terpėje esantiems Co²⁺, Cd²⁺ ir Zn²⁺ jonams. Zadavičiūtė [113] teigia, kad pastaraisiais metais išaugo susidomėjimas ir KHS – girolitu (NaCa₁₆Si₂₄O₆₀(OH)₈·14H₂O arba Ca₁₆Si₂₄O₆₀(OH)₈·14H₂O). Viena iš priežasčių yra tai, kad girolito struktūroje atstumas tarp sluoksnių yra 2,2 nm ir dėl to šis junginys pasižymi geromis adsorbcinėmis savybėmis, t. y. pakankamai didele adsorbcine geba kitiems elementams. Nustatyta, kad didėjant reakcijos temperatūrai nuo 25 °C iki 45 °C, Cr³⁺ ir Cu²⁺ jonų terpmasis į adsorbento struktūrą mažėja, o adsorbuotų Co²⁺ jonų kiekis nežymiai padidėja. Taip pat, nustatyta, kad sintetiniai silikatiniai junginiai vienu metu adsorbuoja skystoje terpėje esančius visus katijonus – Zn²⁺, Cu²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Mn²⁺, Fe³⁺, Cr³⁺.

Apskirtai, hidratuotas cementas (kurio didžiąją dalį sudaro KHS) yra vienas labiausiai pritaikomų rišiklių sunkiųjų metalų šalinimui [91]. Reakcijų su sunkiaisiais metalais metu, susidaro labai mažo tirpumo junginiai, kurių dėka išvalomas vanduo, nes reakcijos produktai labai stabilūs ir bėgant laikui metalų jonai iš produktų nėra išplaunami. Svatovskaya ir kt. [114] aprašytuose tyrimuose teigiama, kad naudojant kalcio silikatų ar kalcio hidrosilikatų suspensijas arba kietus gaminius, galima išvalyti sunkiųjų metalų jonų vandeninius tirpalus (žr. 1.2 lent.).

1.2 lentelė. Putų betono sugerties geba sunkiųjų metalų jonama

Sunkiojo metalo jonas	Putų betono tankis, g/m ³		
	300	500	700
	Sunkiųjų metalų adsorbcijos geba, mg/g		
Mn (II)	2,35	2,34	2,35
Fe (II)	2,76	2,76	2,76
Ni (II)	2,23	2,14	2,12
Cu (II)	2,25	2,24	2,25
Cr (III)	2,25	2,25	2,24
Cd (II)	2,55	2,54	2,53

Kitas svarbus aspektas – *KHS panaudojimas adsorbcijai, o vėliau – katalizei*. Kalcio hidrosilikatai gali būti naudojami ne tik kaip adsorbentai nuotekų valymui nuo organinių ir neorganinių teršalų, bet ir kaip nešikliai įvairiose katalizės reakcijose. Apie sunkiųjų metalų taršą, jų šalinimo būdus sorbcija ir produktų panaudojimą katalizei rašė Shao su kolegomis [115]. Autoriai teigia, kad šis sorbcijos būdas tinkamiausias sunkiųjų metalų valymui dėl plataus pritaikymo, lengvo panaudojimo ir žemos kainos. Lyginant su kitais adsorbentais, KHS yra vertinami dėl gero biologinio suderinimo, mažo toksiškumo, lengvo ir didelių išlaidų nereikalaujančio paruošimo bei, žinoma, adsorbcijos pajėgumo, kuris užtikrina didelį sunkiųjų metalų jonų pašalinimo kiekį iš pramoninių nuotekų [116]. Būtent todėl Shao ir kt. panaudojo gamybos atliekas, plieno šlaką, kad sukurtų KHS nanokompozitą, skirtą efektyviai sunkiųjų metalų adsorbcijai. Nanokompozitas labai gerai sorbavo Cu (II), Zn (II) ir Pb (II) (adsorbcijos talpa atitinkamai 244, 273 ir 508 mg/g). Toliau atlikti tyrimai parodė, kad KHS, turinčius sunkiųjų metalo jonų, galima paversti perspektyviais fotokatalizatoriais metileno mėlynojo skaidymui (išeiga 150 min ultravioletinėje šviesoje – 90 %). Toks KHS panaudojimas užtikrina ne tik ekologišką atliekų šalinimą, nuotekų valymą, bet ir tolimesnį produktų panaudojimą svarbiems kataliziniams procesams.

Mokslinėje literatūroje randama ir vis daugiau darbų, kada KHS tiesiogiai naudojami *katalizei*. Kai kurių katalizių pavyzdžiai pateikiami 1.3 lentelėje.

Pastebima, kad literatūrinių šaltinių pateikiamuose pavyzdžiuose dažnai kalbama ne tik apie kalcio, tačiau ir kitų metalų (hidro) sliktų adsorbcines ir katalitines savybes. Makashina ir jo komanda tyrė 1,3-butadieno tiesioginę sintezę iš etanolio, naudojant magnio silikatų katalizatorius, kurių sudėtyje yra pereinamojo metalo (oksido). Įrodyta, kad magnio-silicio dvigubos sistemos modifikavimas, naudojant nuoseklią impregnavimo pakopą, žymiai padidina etanolio konversijos koeficientą ir 1,3-butadieno išėigą. Turint Cu ir Ag modifikatorius, esant visiškai etanolio konversijai, išėiga siekė 55 mol % [121]. HaO ir kt. [122] aprašė *Fenton* tipo mangano silikato tuščiavidurius nanovamzdelius katalizatorius, sintetintus efektyviu hidroterminės sintezės būdu. Svarbiausias tokio tipo katalizatorių privalumas – mangano silikato jonų difuzijos greitis, kuris ir lemia katalizinį aktyvumą. Neužpildytos tuščiavidurių vamzdelių atviros galūnės ir plonos mezoporinės sienos padeda sutrumpinti jonų difuzijos kelią. Be to, daugybė stacionarių mažų nanostruktūrų suteikia didesnę specifinį paviršiaus plotą ir porų tūrį nei didelės nanodalelės, taigi yra daugiau aktyvių adsorbcijos ir katalizės centrų. Mangano hidrosilikatas yra labai efektyvūs katijoninių dažų adsorbcijai ir katalitiniam skaidymui (98,1 % metileno mėlynos kataliziškai suskyla per 45 min, esant 25 °C aplinkos temperatūrai, ir per 2 min, esant 60 °C temperatūrai).

1.3 lentelė. K(H)S dalyvavimo katalizės reakcijose pavyzdžiai ir jų pranašumas lyginant su analogiškais katalizatoriais

Trumpa informacija apie reakciją ir katalizatorių	Aptariamo katalizatoriaus teigiamos savybės	Kitų, tą pačią funkciją atliekančių, katalizatorių neigiamos savybės
Fenolio ir formaldehido reakcija, sintetinant bisfenolį F (4,4'-; 2,4'- ir 2,2' izomerų mišinys), kai katalizatorius KHS (Ca/Si = 3) [117].	Kieti KHS katalizatoriai pasižymi aukštu selektyvumu 2,2'- izomerui (94,67 %), lengvu paruošimu, žemesne kaina ir lengvesniu atskyrimu nuo sintezės produktų.	Įprastai bisfenolio F sintezei naudojami homogeniniai katalizatoriai – skystos rūgštys (HCl, H ₃ PO ₄ , H ₂ SO ₄ ir pan.), bet jos yra brangesnės, jas sunku atskirti nuo sintezės produktų.
Alkilinimo reakcija, naudojant amoniaką ir alkoholius pirminių aminų sintezei, kai katalizatorius bevandenis silikatas, su įsiterpusiais Ni jonais [118].	Ni-CaSiO ₃ tinka pirminei aminų sintezei gana švelniomis sąlygomis. Taip pat pastebėta, kad šis kompozitas yra tinkamas ir kitų (antrinių, tretinių) aminų sintezei, pasižymi nebrangia gamyba iš komercinių medžiagų, lengvu regeneruojamu, daugkartiniu panaudojimu.	Įvairiuose literatūros šaltiniuose rašoma, kad šiai sintezei naudojami taurieji ar retieji metalai (Ru, Ir, Pd, Au, Pt, Ag), tačiau jie katalizuoja tik specifines reakcijas (pavyzdžiui, negali būti panaudoti ir pirminių, ir antrinių aminų sintezei), reikalauja aukštos temperatūros (> 200 °C), H ₂ ir NH ₃ slėgio. Be to, jie yra itin brangūs, katalizatorius sunku atkurti ar perdribti.
Acetaldehido gamyba iš etanolio, kai katalizatorių sudaro varis ir kalcio silikatas [119].	Dėl didelio silikatų paviršiaus ploto, gero Cu pasiskirstymo substrato paviršiuje ir katalitinių savybių, nustatyta, kad pastarasis katalizatorius yra aplinkai draugiškas preparatas, skirtas acetaldehido gamybai (išeiga – 95 %).	Paprastai šiai sintezei naudojami chromo turintys katalizatoriai, pavyzdžiui, Cr ₂ O ₃ . Junginyje Cr ³⁺ yra netoksiškas, tačiau įvairių pramoninių procesų metu gali susidaryti toksiškas jonas – Cr ⁶⁺ .
Baeyer-Villiger ketonų ir aldehidų oksidacija, sintetinat esterius ir laktonus, kai katalizatorius – natūralus, aplinkai draugiškas mineralas [120].	Natūralus kalcio silikatas – hektoritas yra paprasto naudojimo, nebrangus, efektyvus ir aplinkai draugiškas katalizatorius, kurio dėka gaunamas ε-kaprolaktonas.	Dažniausiai šioms reakcijoms naudojamos įvairios peroskirūgštys, tačiau jų vartojimas yra susijęs su neigiamu poveikiu aplinkai, nes reagentai yra sprogūs, be to, proceso metu, sukuriama didelis kiekis nuodingų, rūgščių atliekų.

Tuo tarpu, Bodalyov'as ir kt. [123] nagrinėjo pirmąjį titano dioksido atominio sluoksnio nusodinimo ciklą iš titano tetrachlorido vandeninės terpės ant nanostukrūros magnio hidrosilikato Mg₃Si₂O₅(OH)₄. Pagrindinis būdas gaminant nanokompozitą – plono sluoksnio auginimas ant substrato nanodalelių arba ant poringo substrato. Stipriausias ryšys gaunamas, kai auginamosios plėvelės ir sluoksnio funkcinės grupės sureaguoja chemiškai. Silikatinis substratas nanovamzdelį daro termiškai ir chemiškai stabilu, o hidroksilo grupės, esančios karkaso išorėje, gali reaguoti su halogenidais bei kitais elementais. Taigi, šį paviršių galima modifikuoti atitinkamais junginiais, išlaikant bendrą nanovamzdelio struktūrą ir morfologiją. Ši metodologija gali būti naudojama kompozitinių dalelių gamybai, kurios taikomos bet kokioms lakiųjų chlorido junginių reakcijoms su matricoje esančiomis hidroksilo grupėmis. Tikėtina, kad tokia sintezė gali būti pritaikyta sudėtinių medžiagų, katalizatorių, adsorbentų, jutiklių, membranų ir kitų struktūrų gamybai. Neseniai sukurtos naujos sorbentų rūšys, tokios kaip kristaliniai titano silikatai, tunelinio tipo titano silikatai t. t., pasižymi dideliu atrankumu įvairiems radionuklidams [124]. Kristaliniai titano silikatai labai atrankūs Cs⁺ ir Sr²⁺ jonams skystose terpėse su didele Na⁺ koncentracija. Kristalo karkase pakeitus Ti atomą į Nb, labai pasikeičia minėtų jonų atrankumas. Nb atomų įterpimas karkase padidina Cs⁺ jonų sorbcijos gebą ir sumažina Sr²⁺ jonų atrankumą. Titano junginiai, tokie kaip titano silikatai ir titano dioksidas, kuris taip pat yra žinomas kaip puikus sorbentas daugeliui radionuklidų ir pasižymi

kataliziniu aktyvumu, yra puikūs oksidatoriai [125]. Jie gali būti taikomi oksidaciniam atliekų degimui [126]. Šalpokaitės tyrime [127], titano silikatų savitasis paviršiaus plotas apskaičiuotas taikant BET metodą, kito nuo 120 iki 726 m²/g, bendras porų tūris – nuo 0,20 iki 0,90 cm³/g, priklausomai nuo sintezės sąlygų, o mikroporų tūris – nuo 0,02 iki 0,09 m³/g, efektinis porų spindulys – nuo 2,5 iki 15,5 nm. Kaip minėta, kristaliniai titano silikatai labai atrankūs Cs⁺ jonams skystose terpėse su didele Na⁺ koncentracija, o kristalo karkase, pakeitus Ti atomą į Nb, labai pasikeičia minėtų jonų atrankumas.

Suprantama, kad, parenkant skirtingas gamybos technologijas ar naudojant įvairius metalus (hidro) silikatų sintezei, įmanoma gauti platų spektrą junginių, kuriuos galima efektyviai naudoti sorbcijai ir sudėtingoms katalizės reakcijoms. Visgi, specifinių (titano, mangano ir pan.) (hidro) silikatų sintezė reikalauja brangių žaliavų, sudėtingų technologinių metodų ir kitų išteklių lyginant su kalcio hidrosilikatų gamyba hidroterminės sintezės metu. Todėl pastarosios medžiagos tampa ekonomiškai, ekologiškai, inovatyvia ir paprasta alternatyva aptartų procesų vykdymui.

Apibendrinant literatūros duomenų apžvalgą galima teigti, kad hidroterminės sintezės metu susidarantys junginiai CaO-SiO₂-H₂O sistemoje, kai naudojamas pereinamųjų metalų priedas, yra verti nagrinėti mažiausiai dėl keturių priežasčių:

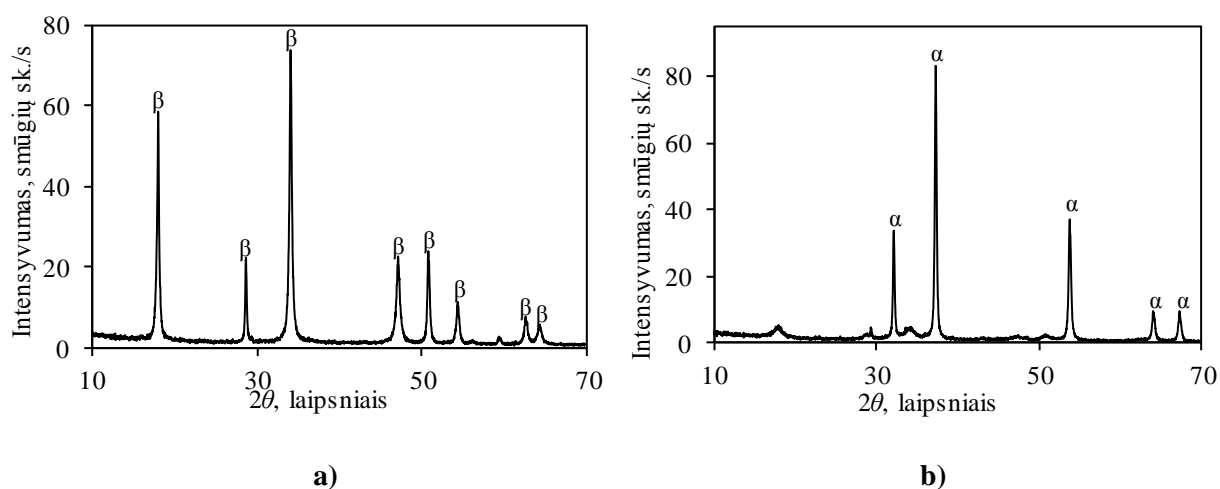
- 1) susidaro patvarūs produktai, kurie lengvai kristalizuojasi arba sudaro amorfinės struktūros junginius;
- 2) keičiant tam tikrus sintezės parametrus (temperatūrą, slėgį, metalų tirpalų koncentraciją ir pan.) galima lengvai valdyti sintezės mechanizmą, o iš tam tikro pradinio mišinio, gali susidaryti skirtingi junginiai, kurie formuojasi ne stochiometriškai ir nėra to paties molinio santykio (C/S);
- 3) pereinamųjų metalų jonai sintezės metu gali sudaryti atskirus junginius arba teptis į sintezės metu susidarančių junginių struktūrą;
- 4) hidroterminės sintezės produktai gali būti panaudojami pereinamųjų metalų adsorbiniams bei kataliziniams procesams vykdyti.

Dėl šių priežasčių (sintezės galimybių ir panaudojimo) pasigendama informacijos apie minėtų junginių susidarymo mechanizmus, kinetiką bei naujų fizikines ir chemines savybes. Nors mokslinėje literatūroje gana gausu informacijos apie Al³⁺ jonų poveikį CaO-SiO₂-H₂O sistemoje susidarantiems junginiams, tačiau pereinamųjų metalų (Cr³⁺, Co²⁺, Cu²⁺) daroma įtaka KHS/KHAS produktų kristalizacijai ir jų panaudojimui tirta daug mažiau. Tačiau literatūroje paskelbti duomenys leidžia teigti, kad šių metalų panaudojimas KHS sintezei gali ženkliai praplėsti susidarančių junginių pritaikomumą.

2. Medžiagos ir tyrimų metodai

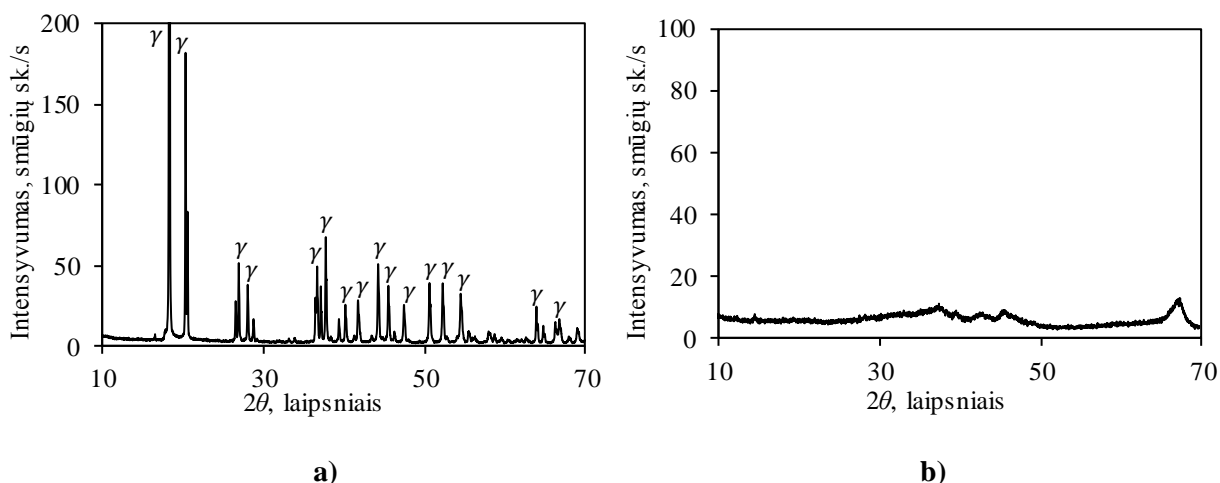
2.1. Naudotos medžiagos

Kalcio oksidas gautas išdegus reagentinį $\text{Ca}(\text{OH})_2$ („Honeywell“, Vokietija) 1 h 550°C temperatūroje ir sumalus jį 30 s 600 aps./min greičiu vibraciniame diskiniame malūne „Pulserisette 9“ bei persijotas per sieta, kurio akučių dydis $80\ \mu\text{m}$. CaO savitasis paviršiaus plotas $S_{\text{pav}} = 1890\ \text{m}^2/\text{kg}$; $\text{CaO}_{\text{laisvas}} = 93\%$. Reagentinio (žr. 2.1 pav., a, PDF 48-1467; $d - 0,241; 0,170; 0,278; 0,080; 0,145\ \text{nm}$) ir išdegto kalcio hidroksido (žr. 2.1 pav., b, PDF 76-571; $d - 0,263; 0,491; 0,193; 0,180; 0,311\ \text{nm}$) rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės (RSDA) kreivės pateiktos 2.1 paveiksle. Dalis kalcio oksido sureaguoja su ore esančia drėgme, todėl po degimo taip pat identifikuojami portlanditui būdingi maksimumai.



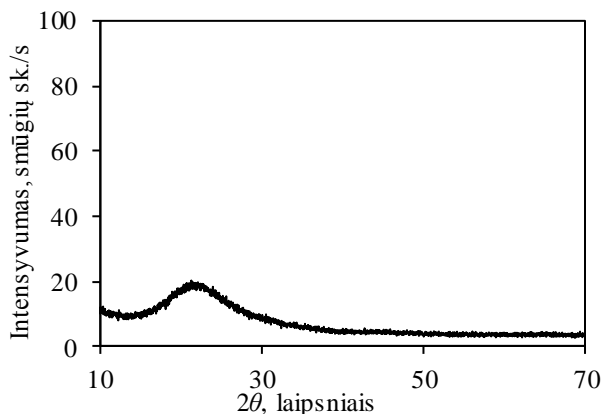
2.1 pav. Reagentinio $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (a) ir jį išdegus 550°C temperatūroje 1 h (b) RSDA kreivės. Čia: α – CaO ; β – $\text{Ca}(\text{OH})_2$

Amorfinis aliuminio oksidas buvo gautas išdegus reagentinį $\text{Al}(\text{OH})_3$ – gibsitą („Honeywell“, Vokietija) 4 h 475°C temperatūroje ir sumalus 30 s 600 aps./min greičiu vibraciniame diskiniame malūne „Pulserisette 9“ ir persijotas per sieta, kurio akučių dydis $80\ \mu\text{m}$. Al_2O_3 savitasis paviršiaus plotas $S_{\text{pav}} = 650\ \text{m}^2/\text{kg}$. RSDA patvirtino, kad reagentiniame aliuminio hidrokside vyrauja gibsitas (žr. 2.2 pav., a, PDF 70-2038; $d - 0,485; 0,438; 0,433; 0,239; 0,205\ \text{nm}$), kuris po degimo pilnai suskyla ir susidaro amorfinis aliuminio oksidas (žr. 2.2 pav., b).



2.2 pav. Reagentinio $\text{Al}(\text{OH})_3$ (a) ir jį išdegu 475 °C temperatūroje 4 h (b) RSDA kreivės. Čia: γ - gibsitas

Amorfinis silicio oksidas („Einecs“ Rusija). Reagentinis $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ maltas 3 min 900 aps./min greičiu vibraciniame diskiniame malūne „Pulserisette 9“ ir persijotas per sietą, kurio akučių dydis 80 μm . SiO_2 savitasis paviršiaus plotas $S_{\text{pav}} = 2073 \text{ m}^2/\text{kg}$; kaitmenys – 6,39 %. Amorfinio SiO_2 RSDA kreivėje stebimas tik šiam junginiui būdingas bukis 15–35 ° intervale (žr. 2.3 pav.)



2.3 pav. Amorfinio SiO_2 RSDA kreivė

Pereinamųjų metalų druskų tirpalai:

- Chromo nitrato tirpalas ($c = 1, 5, 10, 15 \text{ g Cr}^{3+}/\text{dm}^3$), pagamintas ištirpinus distiliuotame vandenyje $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ granules („Eurochemiclas“, grynumas 99 %);
- Kobalto nitrato tirpalas ($c = 10 \text{ g Co}^{2+}/\text{dm}^3$), pagamintas ištirpinus distiliuotame vandenyje $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ granules („Eurochemicals“, ES);
- Vario nitrato tirpalas ($c = 10 \text{ g Cu}^{2+}/\text{dm}^3$), pagamintas ištirpinus distiliuotame vandenyje $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ granules („Eurochemicals“, Čekija).

2.2. Tyrimų metodika

Pradinių mišinių paruošimas. Ruošiant žaliavų mišinį sintezei, buvo apskaičiuoti reikiami CaO , Al_2O_3 ir $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ kiekiai ($\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1,5$, kai $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 = 0,08$ ir $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1,5$), kurie supilti į sandarius plastmasinius indus. Mišinio homogenizavimui į indą įdėti 3 porcelianiniai malimo kūnai, kurie užtikrino sumaišymo kokybę. Indas patalpintas į homogenizavimo įrenginį „TURBULA TYPE 2 F“. Mišiniai homogenizuoti 45 min 49 aps./min greičiu. Gauto mišinio RSDA rezultatai parodė, kad mišinio paruošimo metu pradiniai komponentai tarpusavyje nesureaguoja.

Hidroterminė sintezė. Homogenizuoti pradiniai mišiniai užpilti distiliuotu vandeniu arba pereinamųjų metalų nitrato druskos tirpalu, kad suspensijose skystos terpės ir kietųjų medžiagų santykis V/K būtų lygus 10. Sintezės vykdytos 25 mL talpos PTFE induose, sudėtuose į autoklavą „Parr instruments“ (Vokietija), kai sočiųjų vandens garų temperatūra 200 °C, viršslėgis 10 barų (argono dujų), o izoterminio išlaikymo trukmė – 1, 4, 8, 24, 72 h. Sintezės metu sočiųjų vandens garų temperatūra buvo pasiekta per 2 h. Gauti produktai nufiltruoti, praplauti acetonu, kad mažiau karbonizuotųsi, džiovinti maždaug 80 °C temperatūroje 24 h. Tuomet sutrinti grūstuvėje ir persijoti per sietą, kurio akučių dydis 80 μm .

Rentgeno spinduliuotės difrakcinė analizė (RSDA). Šia analize galima tirti įvairios fazinės būsenos junginius – miltelius, plonas dangas ir kietuosius kūnus. RSDA galima identifikuoti mineralus, jų

junginius ar atmainas, taip pat, ji naudojama kiekybinei junginių sintezei, monokristalų ir polikristalų gardelės struktūrai bei jos defektams, kristalų dydžiui nustatyti.

Tyrimas atliktas difraktometru „Bruker AXS“ (Vokietija). Naudota spinduliuotė – $\text{CuK}\alpha$, filtras – Ni; detektatoriaus judėjimo žingsnis – $6^\circ/\text{min}$, antodinė įtampa – $U_a = 40 \text{ kV}$, srovės stipris – $I = 40 \text{ mA}$, skenavimo tipas – 2 teta/teta. Rentgeno difrakcinės spinduliuotės analizės skenavimo intervalas – $2\theta = 3\text{--}70^\circ$.

Vienalaikė terminė analizė (VTA). Tyrimo metodas susideda iš dviejų analizių: difrakcinės skenuojamosios kalorimetrijos (DSK) ir termogravimetro (TGA), – kurios dažniausiai naudojamos išmatuoti gautų produktų terminį stabilumą bei jų masės nuostolius pastariesiems transformuojantis. DSK – kalorimetrija, kai matuojama energija, reikalinga tiriamojo ir etaloninio bandinio temperatūroms suvienodinti, esant tam tikram temperatūriniam režimui specifinėje dujų aplinkoje. Šiuo metodu galima nustatyti savitąją šilumą, lydymosi temperatūrą, entalpijos pokytį, skilimo efektus, kristalizacijos temperatūrą ir t. t. TGA – terminės analizės metodas, kuriuo matuojama ir užrašoma kaitinamos medžiagos masės priklausomybė nuo temperatūros ar laiko, esant tam tikram temperatūriniam režimui specifinėje krosnies dujų aplinkoje. Šiuo metodu galima tirti: masės pokyčius, skilimo temperatūrą, dehidrataciją, koroziją, oksidaciją ir redukciją, terminį stabilumą, reakcijos kinetiką, medžiagos grynumą.

Analizė atlikta „LINSEIS STA PT1000“ (Vokietija) terminiu analizatoriumi. DSK-TGA parametrai: naudota S tipo termopora, temperatūros kėlimo greitis – $15^\circ\text{C}/\text{min}$, temperatūros intervalas – $30\text{--}950^\circ\text{C}$, etalonas – tuščias Pt tiglis, atmosfera krosnyje – oras.

Furjė transformacijos infraraudonųjų spindulių spektroskopija (FT-IR). Tai molekulinės spektrometrijos metodika, skirta tiksliai bandinių cheminės sudėties analizei, cheminių junginių indentifikavimui bei jų tyrimams. Metodika pagrįsta infraraudonosios srities (IR) elektromagnetinės adsorbcijos ant skystos, kietos ar dujinės medžiagos spektrui gauti.

FT-IR analizė atlikta „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 cm^{-1} . Infraraudonojo spektro molekulinė absorbcinė spektrinė analizė yra pagrindinis metodas, kai reikia identifikuoti ir nustatyti organinių ir kai kurių neorganinių junginių struktūrą.

Absorbcinė spektrinė analizė (AAS). Me^{x+} katijonų koncentracija tiriamuose tirpaluose nustatyta AAS būdu „Perkin Elmer“ (Vokietija) firmos prietaisu „AASIN“. Atliekant AAS kiekybinę analizę, registruojama tam tikro bangos ilgio elektromagnetinės spinduliuotės optinio tankio A priklausomybė nuo nustatomojo elemento koncentracijos c . Įprastinei analizei visuomet sudaromi gradavimo grafikai. Tam tikslui kiekvienam nustatomajam elementui paruošiama serija etaloninių, žinomos koncentracijos tirpalų, kurie įpurškiami į liepsną, ir išmatuojamos optinio tankio vertės. Iš gautų duomenų sudaromas kiekvieno nustatomojo elemento gradavimo grafikas koordinatėse „Nustatomojo elemento koncentracija c – optinis tankis A “. Paskui išmatuojamas tiriamojo tirpalo optinis tankis ir pagal gradavimo grafikų tieses apskaičiuojamos nustatomųjų elementų koncentracijos.

Pradinių medžiagų savitasis paviršiaus plotas. Naudotų medžiagų savitasis paviršiaus plotas nustatytas lazeriniu granulometru „CILAS 1090 LD“. Dispersinė fazė – suslėgtas oras (2500 mbar), kietųjų dalelių pasiskirstymas oro sraute – 12–15 %, matavimo trukmė – 15 s.

Savitojo paviršiaus nustatymas (S_{BET}). Savitais paviršiaus plotas – akytos ar smulkiadispersės medžiagos vienetinės masės ar vienetinio tūrio paviršiaus plotas. Tai – dviejų fazių sąlyčio paviršiaus plotas (S_{sav} , m²/g), tenkantis 1 g ar 1 cm³ medžiagos ir gali būti apskaičiuojamas pagal lygtį:

$$S_{sav} = \frac{S}{m} \quad (2.1)$$

Čia: S – medžiagos paviršiaus plotas, m²; m – medžiagos masė, g

Bandinių savitojo paviršiaus plotas nustatytas Brunauerio, Emmeto ir Tellerio (BET) metodu. Matavimai atlikti „Kelvin 1042 Sorptometer (Costech Instruments)“ prietaisu, naudojant azoto adsorbcijos izotermę 77 K temperatūros aplinkoje.

Medžiagų terminis stabilumas. Medžiagų terminiam patvarumui ištirti, susintetinti junginiai išdegti aukštatemperatūrinėse krosnyse „Nobetherm Model L5/11“, temperatūros intervalas 25–1200 °C, temperatūros didinimo greitis – 8,3 °C/min.

Cr³⁺, Co²⁺, Cu²⁺ jonų adsorbcija. Adsorbcija vykdyta termostatuojamame adsorberyje „Grant SUB 14“ 25 °C temperatūroje, nuolat nemaišant 1 g Cr³⁺/l koncentracijos 50 ml tirpalus. Adsorbcijos trukmė – 1, 5, 45, 60 min. Į kiekvieną tirpalą įberta 0,5 g adsorbento.

Tirpalų pH matavimas. pH-metru – „Hanna instruments“ (Hi 9321, microprocessor pH meter) su stiklo elektrodo, kurio matavimų tikslumas yra pH ± 0,01.

Aktyvus CaO nustatymas. Analitinėmis svarstyklėmis pasverta 1 g išdegto kalcio hidroksido, kuris subertas į 250 cm³ talpos kūginę kolbutę, užpiltas 150 cm³ vandens ir įmesta 5-10 stiklinių karoliukų. Kolbutė per asbesto tinklę kaitinta 5 minutes. Ataušinus suspensiją, įlašinta 2–3 lašai fenoltaleino tirpalo ir, nuolat maišant, titruota 1 N HCl rūgštimi, kol dingio indikatoriumi būdinga avietinė spalva. Aktyvus CaO kiekis (X, %) bandinyje apskaičiuotas taip:

$$X = \frac{N \cdot V \cdot 28,4}{G} \quad (2.2)$$

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

Kaitmenų nustatymas. Analitinėmis svarstyklėmis pasverta 1 g amorfinio silicio dioksido, kuris subertas į iškaitintą tiglį. Jame medžiaga 90 min kaitinta iki pastovios masės 1000 °C temperatūroje. Ataušintas tiglis pasvertas, o kaitmenys (K) apskaičiuoti pagal formulę:

$$K = \frac{(m - m_1)}{m} \cdot 100 \% \quad (2.3)$$

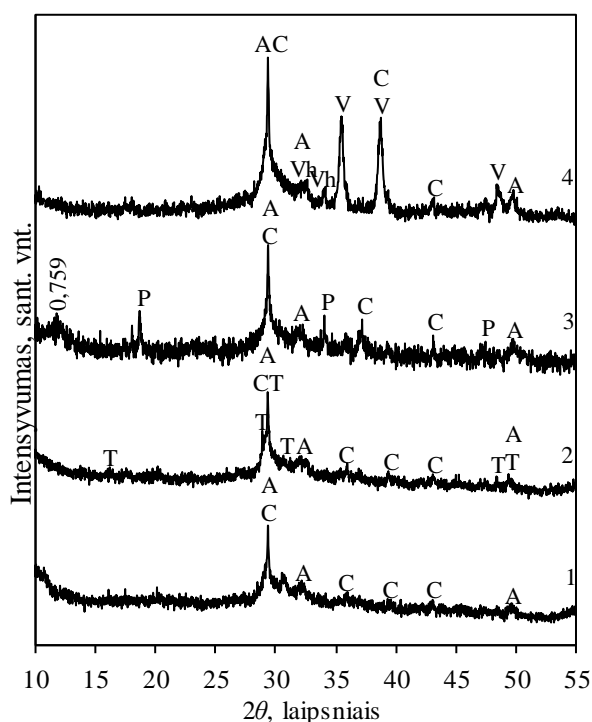
Čia: m – pradinė bandinio masė, g; m₁ – bandinio masė po kaitinimo, g.

3. Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas

3.1. Cr^{3+} , Co^{2+} ir Cu^{2+} jonų įtaka hidroterminės sintezės metu $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ sistemoje susidarantiems junginiams

Kaip aptarta literatūros apžvalgoje, aliuminis – viena dažniausiai pasitaikančių priemaišų (tarp žaliavų, naudojamų KHS gamybai) $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ sistemoje. Metalas geba dalyvauti įvairiose cheminėse reakcijose, susidarant CSH-A, CSAH bei CAH, todėl tapo svarbu išsiaiškinti aliuminio ryšį su Cr^{3+} , Co^{2+} ar Cu^{2+} jonais. Yra žinoma, kad aliuminis keičia KHS susidarymo mechanizmą, tačiau randama gana mažai informacijos, kaip minėtas metalas elgiasi sistemoje, kurioje yra kitų metalų priemaišų. Todėl, norint įsitikinti, kad tarp sintezės produktų nesusidaro toksiški, tirpūs ar kiti nepageidaujami junginiai, buvo siekta ištirti $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ sistemą su aliuminio ir pereinamųjų metalų priedais bei nustatyti, kuris metalas turi daugiausiai įtakos sistemoje susidarantiems produktams. Tolimesnėje eksperimento dalyje, įvertinta parinkto metalo koncentracijos, izoterminio išlaikymo trukmės bei temperatūros įtaka $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ sistemoje.

RSDA nustatyta, kad $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ sistemoje skirtingų metalų jonai (Cr^{3+} , Co^{2+} , Cu^{2+}) stipriai keičia susidarantių produktų sudėtį, esant skirtingai hidroterminės sintezės išlaikymo trukmei (0-72 h, 200 °C, 10 barų viršslėgis).

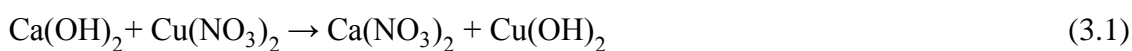


3.1. pav. Sinezės produktų RSDA kreivės, kurie susidarė $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ sistemoje, kai izoterminio išlaikymo trukmė 0 h (1, 3, 4 kr.) ir 4 h (2 kr.), 200 °C temperatūroje, o Me^{x+} koncentracija (1-2 – Cr^{3+} ; 3 – Co^{2+} ; 4 – Cu^{2+}) – 10 g/l. Čia: A – CSH (I) ir/ar CSH (II); C – kalcitas; P – portlanditas; T – tobermoritas; V – vario oksidas – Vh – vario hidroksidas

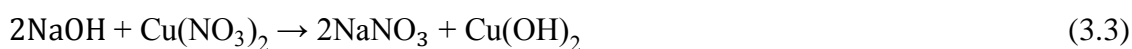
Ištirta, kad net *temperatūros didinimo iki 200 °C metu*, pradeda vykti cheminės reakcijos, nes temperatūros kėlimo procesas gana ilgas – 2 h. Pirmiausia, reakcija vyko tarp kalcio turinčių junginių ir silicio dioksido, nes visomis eksperimentinėmis sąlygomis formuojasi pusiau kristalinės struktūros C-S-H (I) ir/ arba C-S-H (II) (PDF 34-2 ir/arba 33-306; atstumas tarp atominių plokštumų d – 0,304; 0,279; 0,182 nm) (žr. 3.1 pav.). Taip pat, pažymėtina, kad, minėtomis sąlygomis, $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$

H₂O mišiniuose su chromo ir vario priedais, kalcio turinčios žaliavos sureagavo visiškai (žr. 3.1 pav. 1, 4 kr.), kai tuo tarpu CaO-SiO₂-Al₂O₃-H₂O mišinyje su kobalto jonais identifikuojami portlanditui (Ca(OH)₂; PDF 44-1481; *d* – 0,263; 0,492; 0,180 nm) būdingi difrakciniai maksimumai (žr. 3.1 pav. 3 kr.).

Taipogi nustatyta, kad visi Cr³⁺ ir Co²⁺ jonai terpėsi į amorfinių ar pusiau kristalinės struktūros produktų struktūrą, nes RSDA neidentifikuoti šių metalų jonų turintys jungiai (žr. 3.1 pav., 1 ir 3 kr.). Tai patvirtino ir AAS analizė, kuri parodė, kad skystoje terpėje po sintezės sunkiųjų metalų koncentracija neviršijo 1 %. Ta pati tendencija vyravo visomis eksperimentinėmis sąlygomis (izoterminio išlaikymo trukmei didėjant iki 72 h) (žr. 3.1 lent.). Cu²⁺ jonai skystoje terpėje po sintezės taip pat neidentifikuoti, tačiau tarp sintezės produktų matomi difrakciniai maksimumai, būdingi vario turintiems junginiams: vario hidroksidui (Cu(OH)₂; PDF 35-505; *d* – 0,263; 0,373; 0,227 nm) ir vario oksidui (CuO; PDF 4-7-1375; *d* – 0,232; 0,252; 0,253 nm) (žr. 3.1 pav., 4 kr.). Pastebėta, kad CuO sintezės produktuose identifikuojamas visomis hidroterminės sintezės sąlygomis. Vario oksido susidarymas gali būti paaiškintas kelių žingsnių empirine reakcija: pirmiausia, mainų reakcijos metu susidaro vario hidroksidas, kuris hidroterminės sintezės metu skyla į vario oksidą:



Panašius rezultatus aprašė Quirino ir kt. (126), kurie vario oksidą sintetino hidroterminės sintezės sąlygomis mikrobangų reaktoriuje:



RSDA duomenis patvirtina ir pH vertės (žr. 3.1 lent.).

3.1 lentelė. Skystos terpės pH ir AAS analizė po sintezės, kai izoterminio išlaikymo temperatūra 200 °C, o Me^{x+} priedo koncentracija 10 g/l

Izoterminio išlaikymo trukmė, h	pH				Skystoje terpėje likęs Me ^{x+} jonų kiekis, %		
	Be	Cr ³⁺	Co ²⁺	Cu ²⁺	Cr ³⁺	Co ²⁺	Cu ²⁺
0	12,76	8,82	11,83	11,80	0	0	0
4	12,83	9,31	11,98	11,51	0	0	0
8	12,67	8,93	11,79	11,48	0	0	0
16	12,73	8,50	11,79	11,43	0,2	0	0
24	12,52	9,39	11,58	11,39	0,3	0	0
48	12,48	8,86	11,18	11,32	0,8	0	0
72	12,07	8,62	11,13	11,20	1,1	0	0

Sistemoje be metalų jonų priedo terpė – stipriai šarminė. Remiantis ankstesniais darbais [73; 129] žinoma, kad analogiško eksperimento metu, izoterminio išlaikymo trukmei esant 0-8 h, susidaro pusiau amorfinės struktūros KHS ir portlanditas, kurie ir lemia aukštą pH vertę, o vėliau tai priklauso

¹ HS – hidroterminė sintezė

² MHS – hidroterminė sintezė mikrobangų reaktoriuje

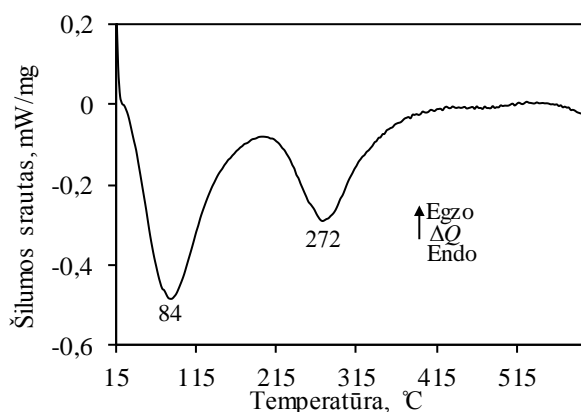
nuo kristalinės struktūros KHS. Analizuojant sistemą su Cr^{3+} jonų priedu, pastebėta, kad pH vertės daug žemesnės. Tai patvirtina RSDA, nes difraktogramoje neidentifikuoti portlandito likučiai, susidaro rūgštinių savybių junginių (žr. 3.1 pav. 1, 2 kr.). Tuo tarpu, sistemose su Co^{2+} ir Cu^{2+} jonų priedais, pH vertės artimesnės grynai sistemai. Taip yra todėl, kad po 0–4 h izoterminio išlaikymo sistemoje su Co^{2+} vyrauja portlanditas, o vėlesnėse eksperimento stadijose susidaro daug kristalinės struktūros junginių, kurių pagrindą sudaro Ca^{2+} , Co^{2+} ; sistemoje su Cu^{2+} pH auštą vertę visomis eksperimentinėmis sąlygomis labiausiai palaiko vario oksidas.

Svarbu pastebėti, kad visuose tirtuose mišiniuose nedidelis kiekis aliuminio priedo terpėsi į pusiau kristalinės struktūros C-S-H tipo junginius, nes RSDA neidentifikuojami aliuminio junginiais (KHA, KHAS) būdinti difrakciniai maksimumai (žr. 3.1 pav.). Tikėtina, kad sunkiųjų metalų jonų priedai lėtina minėtų junginių kristalizaciją, nes sistemoje be metalų priedo, KHAS susidaro jau temperatūros didinimo metu [73; 129].

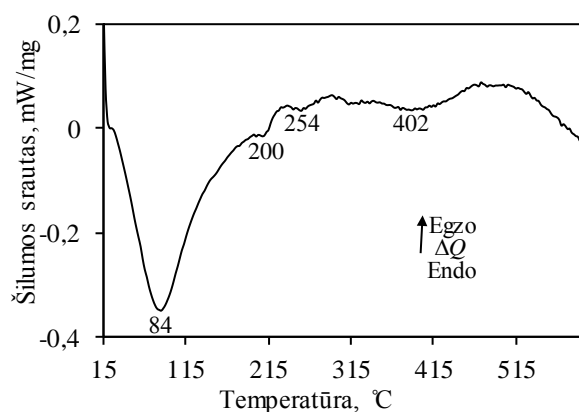
Be to, kurtu su aptartais junginiais, sintezės produktuose randamas ir karbonizacijos produktas – kalcitas (CaCO_3 ; PDF 3-670; d – 0,292; 0,186; 0,185 nm). CO_2 galėjo patekti iš aplinkos ruošiant suspensiją ir/arba sintezės produktų džiovinimo metu [130].

Minėtus rezultatus patvirtino DSK. Visuose tirtuose mėginiuose matomas didelio intensyvumo endoterminis efektas ties ~ 85 °C temperatūra, kuris priskiriamas kristalinio vandens pašalinimui iš amorfinės ar pusiau kristalinės struktūros KHS [131–133] (žr. 3.2 pav.). Įdomūs rezultatai gauti sistemoje su chromo jonais, kur stebimas endoterminis efektas prie 272 °C temperatūros (žr. 3.2 pav., a). Remiantis literatūriniais duomenimis, minėtas efektas gali būti priskirtas KHA, KHAS arba chromatų terminiams virsmams [132–134]. Kaip bebūtų, remiantis RSDA sistemoje nesudaro jokių kristalinės struktūros junginių (neskaitant kalcito, kuris termiškai stabilus iki ~ 650 °C temperatūros). Tad, manoma, kad sistemoje formuojasi amorfinės struktūros produktai.

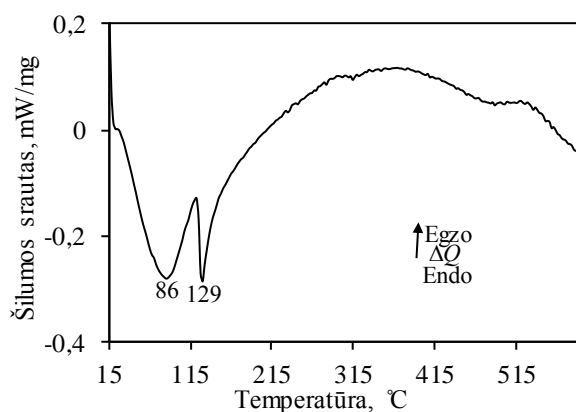
Nežymus endoterminis efektas 380–480 °C temperatūriniam intervale patvirtina, kad mišiniuose su Co^{2+} priedu, sistemoje lieka nesureagavęs portlanditas (žr. 3.2 pav., b) [71; 133]. Tuo tarpu, didelio intensyvumo endoterminis efektas ties 129 °C, patvirtina vario hidoksido skilimą (žr. 3.2 pav., c) (134). Kiti mažo intensyvumo terminiai virsmai 200–300°C temperatūriniam intervale gali būti priskirti aliuminio arba amorfinių struktūrą turintiems junginių cheminiams pokyčiams [132; 133].



a)



b)

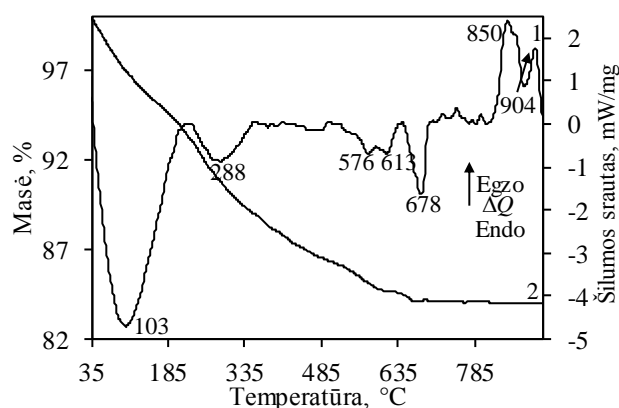


c)

3.2 pav. Sintezės produktų DSK kreivės, kurie susidarė CaO-SiO₂-Al₂O₃-H₂O sistemoje, kai izoterminio išlaikymo trukmė 0 h, 200 °C temperatūroje, o Me^{x+} koncentracija (a – Cr³⁺; b – Co²⁺; c – Cu²⁺) – 10 g/l

Ilginant *izoterminio išlaikymo trukmę iki 4 h*, pastebėta, kad mineralinė susidarančių produktų sudėtis sistemose su Co²⁺ arba Cu²⁺ išliko tokia pati (tik galutinai sureagavo portlanditas). Tuo tarpu, sistemoje su Cr³⁺ identifikuojami difrakciniai maksimumai būdingi kitam KHS – 1,1 nm tobermoritui (Ca₅Si₆O₁₇(OH)·5H₂O; PDF 19-52; *d* – 0,309; 0,300; 0,281 nm) (žr. 3.1 pav., 2 kr.). Svarbu paminėti, kad tobermorito molinis santykis (CaO/SiO₂ = 0,83) yra 1,8 karto mažesnis nei pradinio mišinio (CaO/(SiO₂+Al₂O₃) = 1,5). Šie rezultatai skiriasi nuo kitų autorių gautų rezultatų, kurie dirbo su panašiomis sistemomis [69; 129] ir kuriuose plačiai išnagrinėtas KHS susidarymas, kai C/S kinta nuo 1,5 iki 2. Pavyzdžiui, šiuose darbuose [129; 130] buvo identifikuoti: hilebranditas (Ca₂SiO₃(OH)₂), α-C₂SH (Ca₂SiO₄·H₂O), kilchoanitas (Ca₃Si₂O₇), ir kiti KHS, tačiau apie 1,1 nm tobermoritą neužsimenama. Taip pat, remiantis literatūra, minėtas junginys formuojasi tik tokiuose mišiniuose, kuriuose C/S varijuoja 0,75–1 ribose ir hidroterminėmis sąlygomis yra nestabilus temperatūroje, aukštesnėje nei 150 °C. Todėl tikėtina, kad chromo ir aliuminio jonai stabdo didesnio molinio santykio KHS formavimąsi ir stabilizuoja 1,1 nm tobermoritą.

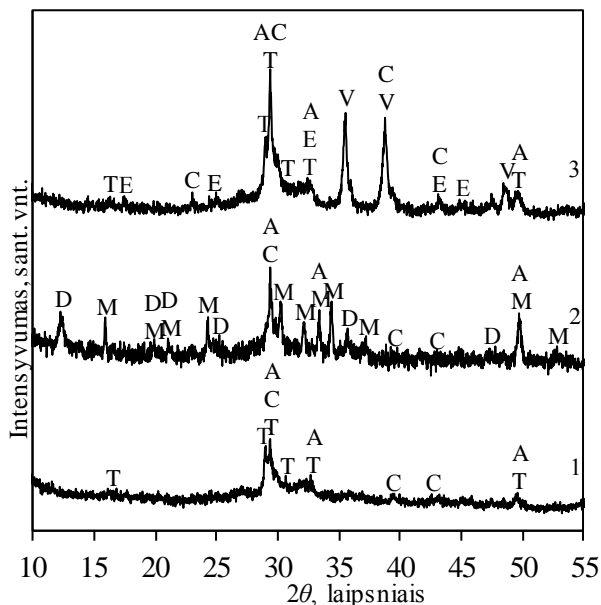
Mažesnio molinio santykio KHS susidarymas patvirtintas VTA: DSK kreivėje pirmasis endoterminis efektas (~ 103 °C) priskiriamas adsorbcinio vandens pasišalinimui (žr. 3.3 pav.).



3.3 pav. Sintezės produktų VTA (DSK – 1 kr. ir TGA – 2 kr.) kreivės, kurie susidarė CaO-SiO₂-Cr(NO₃)₃-Al₂O₃-H₂O sistemoje, kai izoterminio išlaikymo trukmė 4 h, 200 °C temperatūroje, o Cr³⁺ koncentracija – 10 g/l

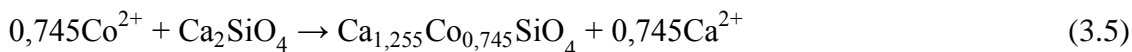
Sekantis endoterminis efektas ties 288 °C, kaip ir prieš tai aptartame paveiksle (žr. 3.2 pav., a), priskiriamas junginių skilimui, kurie neidentifikuojami RSDA (žr. 3.1 pav., 1, 2 kr.). Endoterminiai efektai 550–700 °C temperatūriniame intervale gali būti priskiriami amorfinių junginių terminiams virsmams ir kalcito skilimui. Be to, identifikuojami du egzoterminiai efektai aukštesnėje nei 800 °C temperatūroje, kurie patvirtina volastonito kristalizaciją iš pusiau kristalinės struktūros KHS: C-S-H (I) (850 °C) ir C-S-H (II) (904 °C) (žr. 3.3 pav.). Svarbu paminėti, kad dėl Al^{3+} ir Cr^{3+} jonų terpmosi į C-S-H (I) ir C-S-H (II) struktūrą, aptarti egzoterminiai efektai, lyginant su kitų autorių pateikta informacija [130], pasislinko į aukštesnių temperatūrinių verčių pusę.

Pastebėta, kad *ilginant hidroteterminės sintezės išlaikymo trukmę iki 8 h*, sistemoje su Cr^{3+} jonų priedu susidaro tie patys junginiai (žr. 3.1 pav. 2 kr. ir 3.4 pav. 1 kr.). Tuo tarpu, Co^{2+} ir Cu^{2+} turinčiuose mišiniuose stebimi ryškūs pokyčiai – susidaro aliuminio turintys junginiai: katoitas ($Ca_3Al_{2.85}O_{2.55}(OH)_{9.45}$; PDF 4-17-1504; $d - 0,279; 0,228; 0,202$ nm), kaolinitas ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$; PDF 58-2005; $d - 0,358; 0,234; 0,436$ nm) ir/arba dickitas ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$; PDF 58-2002; $d - 0,358; 0,239; 0,446$ nm) (žr. 3.4 pav. 2, 3 kr.).



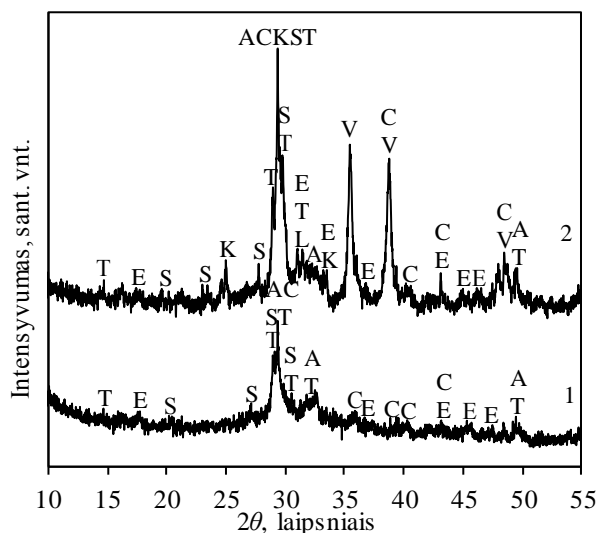
3.4 pav. Sintezės produktų RSDA kreivės, kurie susidarė $CaO-SiO_2-Al_2O_3-H_2O$ sistemoje, kai izoterminio išlaikymo trukmė 8 h, 200 °C temperatūroje, o Me^{x+} koncentracija (1 – Cr^{3+} ; 2 – Co^{2+} ; 3 – Cu^{2+}) – 10 g/l. Čia: A – CSH (I) ir/ar CSH (II); C – kalcitas; E – katoitas; D – kaolinitas ir/arba dickitas; M – monticelitas; T – tobermoritas; V – vario oksidas

Paiškėjo, kad kristalinės struktūros KHS susidarymas yra sudėtingas procesas, kurį lemia daug veiksnių, nes mažo intensyvumo difrakciniai maksimumai, būdingi 1,1 nm tobermoritui, identifikuoti tik sistemose su Cr^{3+} ar Cu^{2+} metalų jonų priedu (žr. 3.4 pav., 1, 3 kr.). Tuo tarpu, sistemoje su Co^{2+} , dėl stiprios kobalto ir kalcio silikato (tikriausiai olivino) reakcijos, susidarė kalcio kobalto silikatas – monticelitas ($Ca_{1.255}Co_{0.745}SiO_4$; PDF 4-14-9775; $d - 0,261; 0,183; 0,295$ nm) (žr. 3.4 pav., 2 kr.). Minėto junginio stechiometrinių susidarymą aiškina reakcija:



Svarbu paminėti, kad natūraliai monticelitas formuojasi jonų mainų reakcijos metu, o junginio struktūrą atvaizduoja cheminė formulė: $Ca_{(x-y-z)}Mg_yFe_zSiO_4$ ($x < 2$) [137].

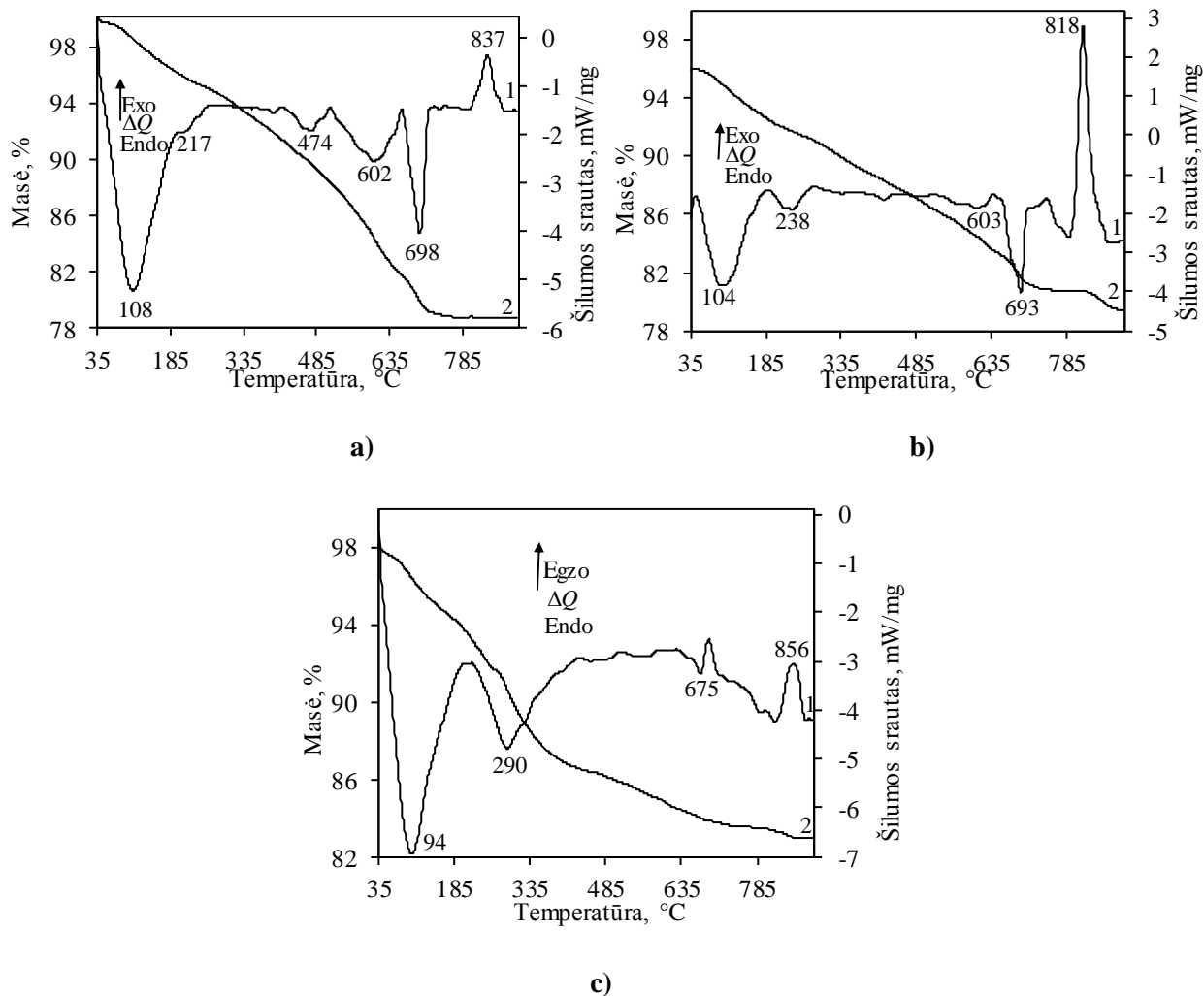
Be to, sistemoje su Co^{2+} metalų jonais susidarę junginiai išliko stabilus izoterminio išlaikymo trukmę ilginant nuo 8 iki 16-24 h. Visgi, sistemose Cr^{3+} ir Cu^{2+} jonų priedais stebimi kitokie rezultatai: RSDA identifikuotos katoito ir skoitito ($\text{Ca}_7\text{Si}_6(\text{CO}_3)\text{O}_{18}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$; PDF 31-261; $d = 0,302$; $0,299$; $0,320$ nm) junginių užuomazgos (žr. 3.5 pav.). Svarbu paminėti, kad skoititas yra karbonizavęs KHS [138]. Manoma, kad tiriamą sistemą gali paveikti distiliuotame vandenyje ištirpęs arba ore esantis CO_2 , kuris su KHS kontaktuoja hidroterminės sintezės arba džiovavimo metu [139]. Šie rezultatai patvirtino Števela ir kt. [140] paskelbtus tyrimus, kurie parodė, kad skoititas hidroterminėmis sąlygomis $200\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ formuojasi sistemoje, kai C/S santykis yra lygus 1,2, 1,6 arba 2,0. Taip pat, panašius rezultatus pateikė Pytel'is [141], kuris nagrinėjo skoitito sintezę $\text{CaO-SiO}_2\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ sistemoje.



3.5 pav. Sintezės produktų RSDA kreivės, kurie susidarė $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ sistemoje, kai izoterminio išlaikymo trukmė 16 h, $200\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje, o Me^{x+} koncentracija (1 – Cr^{3+} ; 2 – Cu^{2+}) – 10 g/l. Čia: A – CSH (I) ir/ar CSH (II); C – kalцитas; E – katoitas; K – kilchoanitas; S – skoititas; T – tobermoritas; V – vario oksidas

Pažymėtina, kad po 16 h izoterminio išlaikymo, kartu su minėtais junginiais, sistemoje su Cu^{2+} priedu, identifikuotas būdingojo C/S santykio ($\text{C/S} = 1,5$) KHS – kilchoanitas ($\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$; PDF 29-370; $d = 0,288$; $0,267$; $0,305$ nm) (žr. 3.5 pav., 2 kr.). Remiantis literatūra [130], grynas ($> 95\%$) kilchoanitas gali būti susintetintas hidroterminėje aplinkoje, $200\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje, $1,5\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ sistemoje, izotermiškai išlaikant 48 h. Kituose šaltiniuose minima [69; 142], kad minėtas junginys taip pat gali formotis iš $\beta\text{-C}_2\text{S}$, $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ (hidroterminės sintezės metu) arba hidratuojantis cementui $200\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje.

Gauti RSDA rezultatai parvirtinti VTA duomenimis, tiriant bandinius 16 h išlaikytus izoterminėje aplinkoje. Bandiniuose su Co^{2+} priedu stebimi 5 endoterminius ir 1 egzoterminį virsmą (žr. 3.6 pav., a). Pirmi 2 endoterminiai efektai priskiriami drėgmės pasišalinimui ir KHS dehidratacijai. Tuo tarpu, terminiai virsmai ties $474\text{ }^\circ\text{C}$ ir $602\text{ }^\circ\text{C}$ gali būti priskirti dickito ir kaolinito skilimui. Remiantis literatūra [143; 144], abiejų minėtų junginių dehidratacija vyksta $400\text{--}550$ ir $600\text{--}700\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūrinuose intervaluose, todėl endoterminiai efektai negali būti priskirti konkrečiam junginiui. Paskutinis endoterminis efektas ($698\text{ }^\circ\text{C}$) priskiriamas calcito terminiam virsmui. Galiausiai, egzoterminis efektas ties $837\text{ }^\circ\text{C}$ byloja apie pusiau kristalinės struktūros KHS egzistavimą, nes iš jų formuojasi volastonitas (žr. 3.6 pav., a).

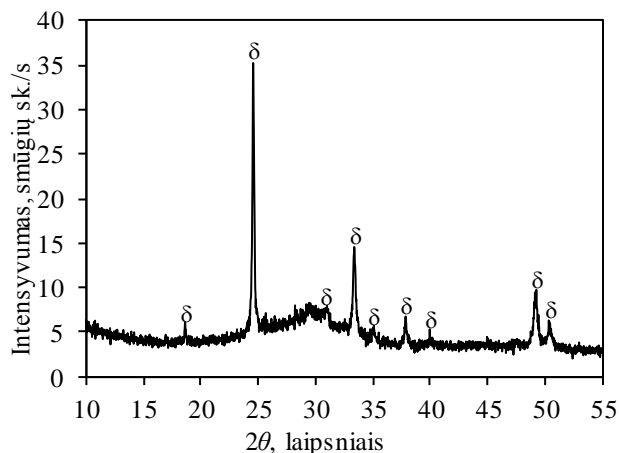


3.6 pav. Sintezės produktų VTA (DSK – 1 kr. ir TGA – 2 kr.) kreivės, kurie susidarė $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ sistemoje, kai izoterminio išlaikymo trukmė 16 h, 200 °C temperatūroje, o, o Me^{x+} koncentracija (a – Co^{2+} ; b – Cu^{2+} ; c – Cr^{3+}) – 10 g/l

Sistemos su vario priedu VTA rezultatai skiriasi nuo aptartos, kurioje priedu naudoti kobalto jonai (žr. 3.6 pav., a, b). DSK kreivėje aiškus endoterminis efektas ties 238 °C priskiriamas katoito dehidratacijai [145] (žr. 3.6 pav., b, 1 kr.). Be to, nėra jokių ryškesnių efektų 300–650 °C temperatūriniame intervale. Temperatūroje, didesnėje nei 650 °C identifikuoti trys terminiai virsmai, bylojantys apie skoitito ir kalcito skilimą (603, 693 °C) bei volastonito iš C-S-H (I) (818 °C) susidarymą (žr. 3.6 pav., b, 1 kr.). Pažymėtina, kad pastarojo proceso entalpija (87,82 J/g) yra 4,2 karto didesnė nei sistemoje su Co^{2+} priedu (21,05 J/g). Taip gali būti todėl, kad dalis kalcio oksido ir silicio dioksido reaguoja su kobalto jonais (formuodami monticelitą), tad susidaro mažesnis kiekis pusiau kristalinių KHS.

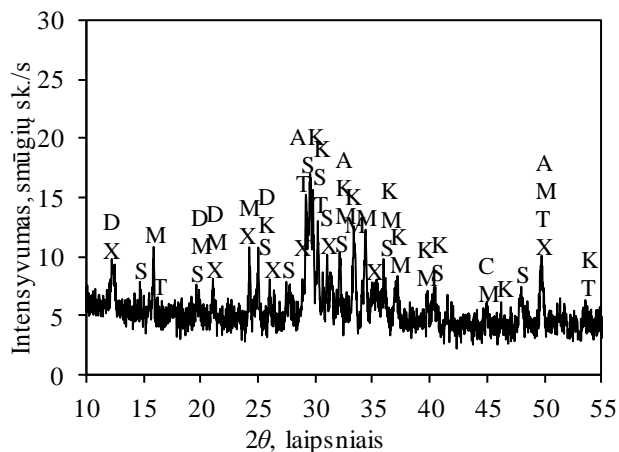
Panašios VTA kreivės gautos ir nagrinėjant bandinius, kurių sintezei naudotas Cr^{3+} priedas, izoterminio išlaikymo trukmė – 16 h (žr. 6.3 pav., c), kaip ir tų, kurie sintetinti tik 4 h (žr. 3.3 pav.). Vienintelis skirtumas – terminiai virsmai 500–700 °C temperatūriniame intervale: po 16 h identifikuojamas tik vienas endoterminis efektas (žr. 6.3 pav., c, 1 kr.). Norint nustatyti šio terminio virsmo prigimtį, bandinys buvo 1 h degtas 700 °C temperatūroje. Degto bandinio RSDA rezultatai parodė, kad degimo metu susidarė kristalinis chromo turintis junginys – kalcio chromatas (CaCrO_4 ; PDF 1-87-1647; d - 0,361; 0,268; 0,1855 nm) (žr. 3.7 pav.). Apibendrinus šiuos degimo metu gautus

bei VTA rezultatus (minėto efekto metu kinta bandinio masė), galima teigti, kad sintezės metu susidaro amorfinės struktūros kalcio chromato hidratai, kurie degimo metu skyla ir susidaro kristalinės struktūros kalcio chromatas.



3.7 pav. 700 °C temperatūroje išdegtų sintezės produktų RSDA kreivė, kuri susidarė $\text{CaO-SiO}_2\text{-Cr(NO}_3)_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ sistemoje, kai izoterminio išlaikymo trukmė 16 h, 200 °C temperatūroje, o Cr^{3+} koncentracija – 10 g/l. Čia: δ – kalcio chromatas

Pastebėta, kad sistemose su Cr^{3+} ir Cu^{2+} priedais, likusiomis eksperimentinėmis sąlygomis (48-72 h) formuojasi tie patys junginiai. Tuo tarpu $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ sistemoje su kobalto jonais, kartu su ankščiau aptartais mineralais (tobermoritu, kaolinitu ir/arba dickitu, monticelitu, C-S-H (I) ir/arba C-S-H (II)), susidaro nauji kristalinės struktūros KHS – kilchoanitas, skoititas ir ksonotlitas ($\text{Ca}_6\text{Si}_6\text{O}_{17}(\text{OH})_2$; PDF 4-16-1649; d – 0,305; 0,324; 0,280 nm) (žr. 3.8 pav.).



3.8 pav. Sintezės produktų RSDA kreivė, kurie susidarė $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ sistemoje, kai izoterminio išlaikymo trukmė 48 h, 200 °C temperatūroje, o Co^{2+} koncentracija – 10 g/l. Čia: A – CSH (I) ir/ar CSH (II); C – kalcitas; D – kaolinitas ir/arba dickitas; K – kilchoanitas; M – monticelitas; S – skoititas; T – tobermoritas; X – ksonotlitas

Tad aptariant visus duomenis, nustatyta, kad lėto (2 h) temperatūros kėlimo greičio iki 200 °C metu, vyksta intensyvi reakcija tarp pradinių žaliavų (CaO , SiO_2 ir Al_2O_3), nes visose sistemose susidarė C-S-H (I) ir/arba C-S-H (II) (žr. 3.2 lent.). Tai pat pastebėta, kad visomis eksperimentinėmis sąlygomis skystoje terpėje po sintezės metalų koncentracija neviršijo 1,1 % (žr. 3.1 lent.), kas patvirtino, jog hidroterminės sintezės metu sunkieji metalai geba įsiterpti į KHS/KHAS struktūrą arba savarankiškai formuoti junginius.

Pažymėtina, kad sistemoje su Cr^{3+} jonų priedu, visi chromo jonai įsiterpė į kristalinės ar amorfinės struktūros produktus, nes RSDA neidentifikuoti chromo junginiams būdingi difrakciniai maksimumai. O degimo rezultatai parodė, kad $\sim 700\text{ }^\circ\text{C}$ susidaro kalcio chromatas. Tuo tarpu, sistemoje su Cu^{2+} priedu formuojasi vario oksidas, kuris išlieka stabilus visomis eksperimentinėmis sąlygomis. Pastarasis junginys formuojasi dviejų žingsniu reakcijos metu: pirmiausia susidaro vario hidroksidas, kuris aukštesnėje nei $150\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje skyla į vario oksidą. Sistemoje su Co^{2+} jonų priedu, dėl stiprios kobalto ir kalcio silikatų sąveikos, taip pat formuojasi kobalto turintis junginys – kalcio kobalto silikatas (monticelitas) (žr. 3.2 lent.).

Galima apibendrinti, kad abu faktoriai: pereinamojo metalo prigimtis ir sintezės trukmė, turi didelę įtaką hidroterminėms sąlygomis $200\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ sistemoje susidarančių junginių sintezei (žr. 3.2 lent.). Aiškiai matoma, kad Cr^{3+} terpiasi į susiformavusių junginių struktūrą, tuo tarpu Cu^{2+} ir Co^{2+} geba dalyvauti įvairiose cheminėse reakcijose, formuojant vario oksidą, vario hidroksidą ir monticelitą.

3.2 lentelė. Junginių susidarymas $\text{CaO-SiO}_2\text{-Me}(\text{NO}_3)_x\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ sistemoje, esant skirtingai izoterminio išlaikymo trukmei

Me^{x+} Trukmė, h	Cr^{3+}	Co^{2+}	Cu^{2+}
0	C-S-H (I)/(II)	C-S-H (I)/(II) Portlanditas	C-S-H (I)/(II) Vario oksidas Vario hidroksidas
4	C-S-H (I)/(II) Tobermoritas		C-S-H (I)/(II) Kaolinitas/dickitas Monticelitas
8		C-S-H (I)/(II) Tobermoritas Katoitas Skoititas	C-S-H (I)/(II) Vario oksidas Katoitas Tobermoritas
16	C-S-H (I)/(II) Tobermoritas Katoitas Skoititas		C-S-H (I)/(II) Kaolinitas/dickitas Monticelitas Kilchoanitas Skoititas Ksonotlitas
24		C-S-H (I)/(II) Tobermoritas Katoitas Skoititas	C-S-H (I)/(II) Vario oksidas Katoitas Tobermoritas Kilchoanitas Skoititas
48	C-S-H (I)/(II) Tobermoritas Katoitas Skoititas		C-S-H (I)/(II) Kaolinitas/dickitas Monticelitas Kilchoanitas Skoititas Ksonotlitas
72		C-S-H (I)/(II) Tobermoritas Katoitas Skoititas	

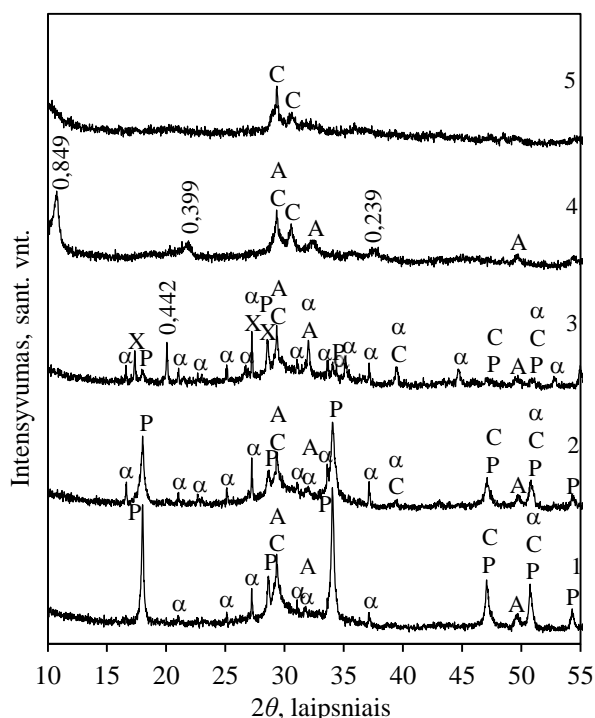
Tirtomis sąlygomis, visus aptartus metalų jonus galima lengvai įterpti į KHS struktūrą ar suformuoti nekenksmingus junginius, o vėlesniuose etapuose naudoti literatūroje apžvelgtiems procesams: adsorbicijai, katalizei arba adsorbicijai ir katalizei. Tačiau, dėl Cr^{3+} jonų išskirtinumo, veikiant KHS (formuojasi ne tik kristalinės, bet ir amorfinės struktūros junginiai į kurių gardelę terpiasi visi Cr^{3+} jonai) nuspręsta, detaliau ištirti minėto metalo jonų priedo daromą įtaką produktų susidarymui

sistemoje be aliuminio priedo (CaO-SiO₂-H₂O). Kaip minėta anksčiau, aliuminis CaO-SiO₂-H₂O sistemoje yra priemaiša, todėl norint išsiaiškinti tikrąją sunkiųjų metalų įtaką KHS susidarymui įvairiomis sąlygomis, nuspręsta atsisakyti šalutinių veiksnių, kurie galėtų trukdyti tirti gryną sistemą. Sprendimą, pasirinkti Cr³⁺ priedą įtakojo ir tai, kad, atliekant literatūrinę apžvalgą, pastebėta, kad įvairūs chromo junginiai gana stipriai neigiamai veikia gyvąją gamtą, tačiau, dėl plataus panaudojimo įvairiems procesams pramonėje, šio metalo turinčių produktų atsisakyti būtų sunku. Tad būtina ieškoti inovatyvių būdų chromo turinčių junginių utilizavimui ar antriniam panaudojimui.

3.2. Cr³⁺ jonų įtaka hidroterminės sintezės metu CaO-SiO₂-H₂O sistemoje susidarantiems junginiams

3.2.1. Izoterminio išlaikymo trukmės ir Cr³⁺ jonų koncentracijos įtaka susidarantiems junginiams, esant 200 °C hidroterminio apdoravimo temperatūrai

Nustatyta, kad hidroterminės sintezės sąlygomis, CaO-SiO₂-H₂O sistemoje, kurioje žaliavų molinis santykis C/S = 1,5, po 1 h izoterminio išlaikymo 200 °C temperatūroje, priklausomai nuo Cr³⁺ jonų koncentracijos, tarp sintezės produktų identifikuojamas pusiau kristalinės struktūros C-S-H (I) ir/arba C-S-H (II) bei stebimos susidariusio α-C₂SH (Ca₂SiO₄·H₂O; PDF 29-373; *d* – 0,327; 0,242; 0,422 nm) užuomazgos (žr. 3.9 pav.). Taip pat nustatyta, kad nepilnai sureaguoja pradinė žaliava – portlanditas, o sintezės produktai linkę karbonizuotis, nes identifikuoti difrakciniai maksimumai būdingi kalcitui.



3.9 pav. Sinezės produktų RSDA kreivės, kurie susidarė CaO-SiO₂-Cr(NO₃)₃-H₂O sistemoje, kai izoterminio išlaikymo trukmė 1h, 200 °C temperatūroje, o Cr³⁺ koncentracija, g/l: 1 – 0; 2 – 1; 3 – 5; 4 – 10; 5 – 15. Čia: A – CSH (I) ir/ar CSH (II); α – α-C₂SH; C – kalcitas; P – portlanditas; X – ksonotlitas

Norint nustatyti Cr³⁺ jonų įtaką produktų susidarymui CaO-SiO₂-H₂O sistemoje, pradinė suspensija buvo ruošiama naudojant skirtingos koncentracijos Cr(NO₃)₃ tirpalus (žr. 3.3 lent.). Pastebėta, kad didėjant minėto tirpalo koncentracijai spartėja portlandito sureagavimo laipsnis. Ištirta, kad net mažiausios koncentracijos tirpalo panaudojimas, kuriame Cr³⁺ jonų koncentracija – 1 g/l, pastebimai

sumažina nesureagavusio portlandito kiekį (pagrindinio difrakcinio maksimumo ($d = 0,492$ nm) intensyvumas sumažėjo nuo 23,2 iki 13,3 smūgių sk./s) sintezės produktuose bei spartina α -C₂SH kristalizavimąsi (pagrindinė smailės ($d = 0,327$ nm) intensyvumas padidėjo nuo 4,4 iki 6,5 smūgių sk./s) (žr. 3.9 pav., 1,2 kr.).

Padidinus metalo koncentraciją iki 5 g/l matoma, kad chromo jonai skatina kristalinių produktų susidarymą, nes kartu su identifikuotais junginiais, pastebimi ksonotlitui būdingi difrakciniai maksimumai, taip pat identifikuota difrakcinė smailė ($d = 0,442$ nm), kuri neatitinka jokiam PDF-4 duomenų bazėje indeksuotam junginiui (žr. 3.9 pav., 3 kr.). Mokslinėje literatūroje [146] rašoma, kad 180 °C temperatūroje, hidroterminėje aplinkoje ksonotlitas (C/S = 1) formuojasi lengvai ir yra dominuojanti fazė iki 300 °C temperatūros. Chan'as ir kt. [147] teigia, kad, ksonotlitas susidaro, kai C/S = 1, o hidroterminio apdorojimo temperatūra – 180 °C, trukmė – 20 h. Ksonotlitas savo struktūra panašus į tobermoritą. Pastarasis buvo identifikuotas sistemoje su Cr³⁺ ir Al³⁺ jonų priedu (žr. 3.1 pav., 2 kr.). Ksonotlitas, taip pat, mažesnio C/S santykio, pradeda susidaryti iš C-S-H (I) žemesnėje (120–140 °C), tačiau nesunkiai susintetinamas ir aukštesnėje (185 °C) temperatūroje, kurią didinat ir sistemoje nesant aliuminio jonų priedu – transformuojasi į ksonotlitą [146; 148–150]. Tampa aišku, jog didesnis C/S santykis, šiek tiek aukštesnė temperatūra bei Cr³⁺ jonai skatina mažesnio C/S (C/S ≤ 1) junginių susidarymą.

Palaispniui didinat Cr³⁺ jonų koncentraciją (10-15 g/l) pastebima, kad galutinai sureaguoja pradinės žaliavos, tačiau formuojasi pusiau kristalinės (identifikuotos trys difrakcinės smailės ($d = 0,849$; 0,399; 0,239 nm), kurios neatitinka jokiam PDF-4 duomenų bazėje indeksuotam junginiui) (žr. 3.9 pav., 4 kr.) ar amorfinės struktūros junginiai (žr. 3.9 pav., 5 kr.), kurių identifikavimui RSDA metodas netinkamas. Pažymėtina, kad kartu su portlandito sureagavimu, nebeidentifikuojamas ir α -C₂SH, kuris mišiniuose stabilus tik kartu su Ca(OH)₂ [151].

Kaip ir sistemoje su aliuminio priedu, taip ir šioje – RSDA neidentifikuoti kristaliniai chromo jonų turintys junginiai. Tačiau minėti jonai gali terptis į kitų kristalinių junginių struktūra ir/arba sudaryti amorfinės struktūros sintezės produktus.

3.3 lentelė. Skystos terpės analizė prieš ir po sintezės, kai izoterminio išlaikymo trukmė 200 °C temperatūroje 1 h

Prieš sintezę		Po sintezės	
Cr ³⁺ koncentracija, g/l	pH	Skystoje terpėje likęs Cr ³⁺ jonų kiekis, %	pH
0	6,55	-	11,25
1	2,88	0,106	11,75
5	2,34	0,005	11,55
10	2,08	0,004	8,93
15	1,93	0,001	7,75

Todėl, norint įvertinti chromo jonų kiekį sintezės produktuose, buvo sudarytas chromų jonų medžiagų balansas, matuojant šių jonų koncentracija po sintezės gautoje skystoje terpėje. Atlikti matavimai parodė, kad visi Cr³⁺ jonai įsiterpė į sintezės produktų struktūrą (žr. 3.3 lent.), nes pastarųjų jonų koncentracija skystoje terpėje po sintezės neviršijo 0,1 %, visomis tirtomis sąlygomis. Be to, Cr(NO₃)₃ tirpalas stipriai rūgštino žaliavų mišinį (pH ~ 2–3), tačiau jau po 1 h hidroterminės sintezės pH analizė parodė, kad, net esant didžiausiai Cr³⁺ koncentracijai, terpė – šarminė, o Cr³⁺ jonų

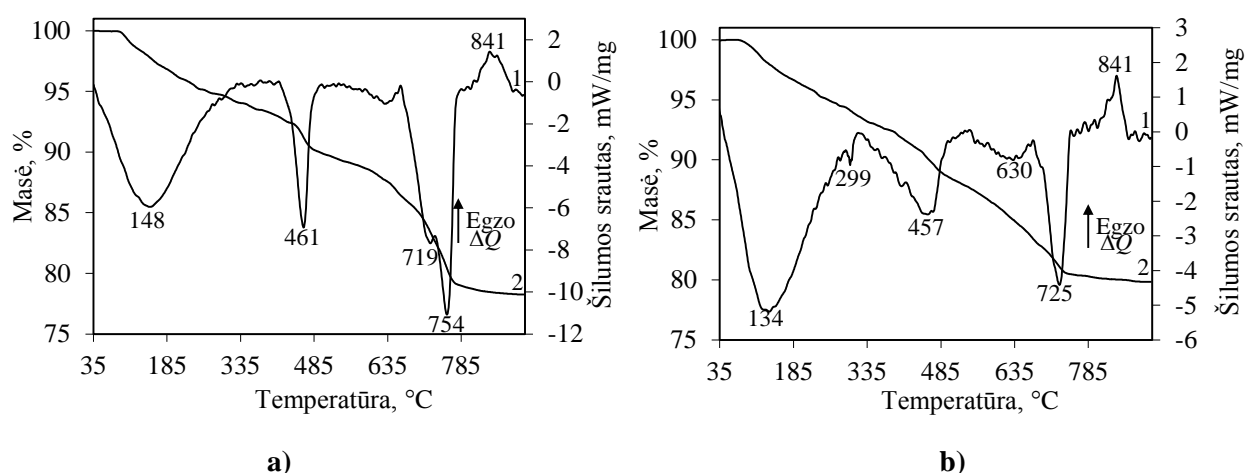
koncentracija mažesnė nei 0,001 g/l. Svarbu pastebėti, kad pH vertės po sintezės daug aukštesnės nei sistemoje su Al₂O₃ priedu (žr. 3.1 lent. ir 3.3 lent.). Taip yra todėl, kad mišiniuose su maža chromo jonų koncentracija (1–5 g/l), portlanditas, kuris turi didžiausią įtaką pH vertei, lieka nesuragavęs.

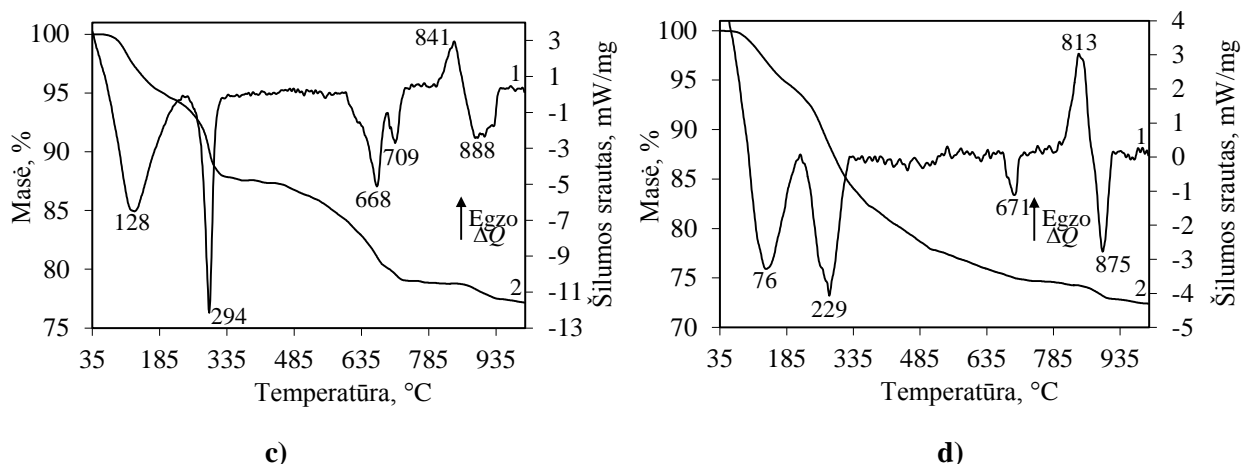
Norint įvertinti Cr³⁺ jonų įtaka sintezės produktų terminėms savybėms buvo atlikta VTA analizė, kurios rezultatai pateikti 3.4 lentelėje ir 3.10 paveiksle.

3.4 lentelė. Sintezės produktų terminių efektų duomenys, kai izoterminio išlaikymo trukmė 200 °C temperatūroje 1 h

Cr ³⁺ koncen- tracija, g/l	Terminių efektų temperatūriniai intervalai, °C											
	30–200		200–350		400–500		650–750		800–850		850–930	
	TG, %	DSK, J/g	TG, %	DSK, J/g	TG, %	DSK, J/g	TG, %	DSK, J/g	TG, %	DSK, J/g	TG, %	DSK, J/g
0	2,39	260,04	–	–	1,67	104,54	7,68	248,87	0,06	42,01	–	–
1	5,18	210,68	–	–	2,98	83,64	9,61	274,79	0,46	34,54	–	–
5	5,58	210,60	0,74	2,28	4,78	77,89	7,03	87,95	0,19	20,36	–	–
10	6,02	210,99	5,62	115,44	–	–	4,08	85,96	1,04	30,97	1,25	64,45
15	6,63	123,91	9,05	93,99	–	–	0,53	12,15	0,73	45,15	0,95	28,03

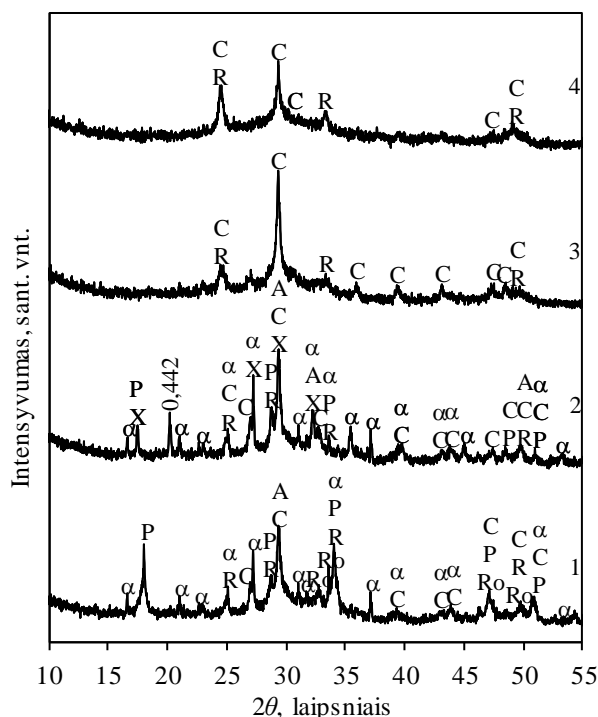
Kaip įprasta, visuose DSK kreivėse 50–150 °C temperatūriniame intervale, stebimas endoterminis efektas, kuris būdingas adsorbcinio ir tarpfluoksninio vandens pasišalinimui iš sintezės produktų (3.10 pav., a–d). Nustatyta, kad didėjant Cr³⁺ koncentracijai, didėja masės nuostoliai (nuo 2,4 iki 6,6 %), tačiau mažėja sunaudojamos energijos kiekis (nuo 260,0 iki 123,9 J/g) (žr. 3.4 lent.), kas byloja apie mažesnę tarpfluoksninio vandens kiekį sintezės produktuose, kuris būdingas C-S-H tipo kalcio hidrosilikatamas. Taip pat stebimas minėto efekto vidutinės temperatūros poslinkis į žemesnę temperatūros sritį nuo 148 iki 76 °C, šis faktas patvirtina, kad didėjant Cr³⁺ priedo kiekiui, mažėja pusiau kristalinių KHS kiekis (žr. 3.4 lent. ir 3.10 pav.).





3.10 pav. Sintezės produktų VTA (DSK – 1 kr. ir TGA – 2 kr.) kreivės, kurie susidarė $\text{CaO-SiO}_2\text{-Cr(NO}_3)_3\text{-H}_2\text{O}$ sistemoje, kai izoterminio išlaikymo trukmė 1 h, 200 °C temperatūroje, o Cr^{3+} koncentracija, g/l: a) 1; b) 5; c) 10; d) 15

Produktų DSK kreivėse stebimas endoterminis efektas 200–300 °C temperatūros intervale, kai sintezė vykdyta su Cr^{3+} jonais, kurių koncentracija buvo nuo 5 iki 15 g/l. Didėjant minėtų jonų koncentracijai, masės nuostoliai minėtame intervale taip pat didėja nuo ~ 0,74 iki ~ 9,05 % (žr. 3.4 lent.). Todėl tikėtina, kad šio endoterminio efekto prigimtis yra susijusi su chromo turinčių junginių terminiais pokyčiais / virsmis. Norint patikrinti šia hipotezę susintetintų produktai papildomai buvo išdegti 280 °C temperatūroje (žr. 3.11 pav.).



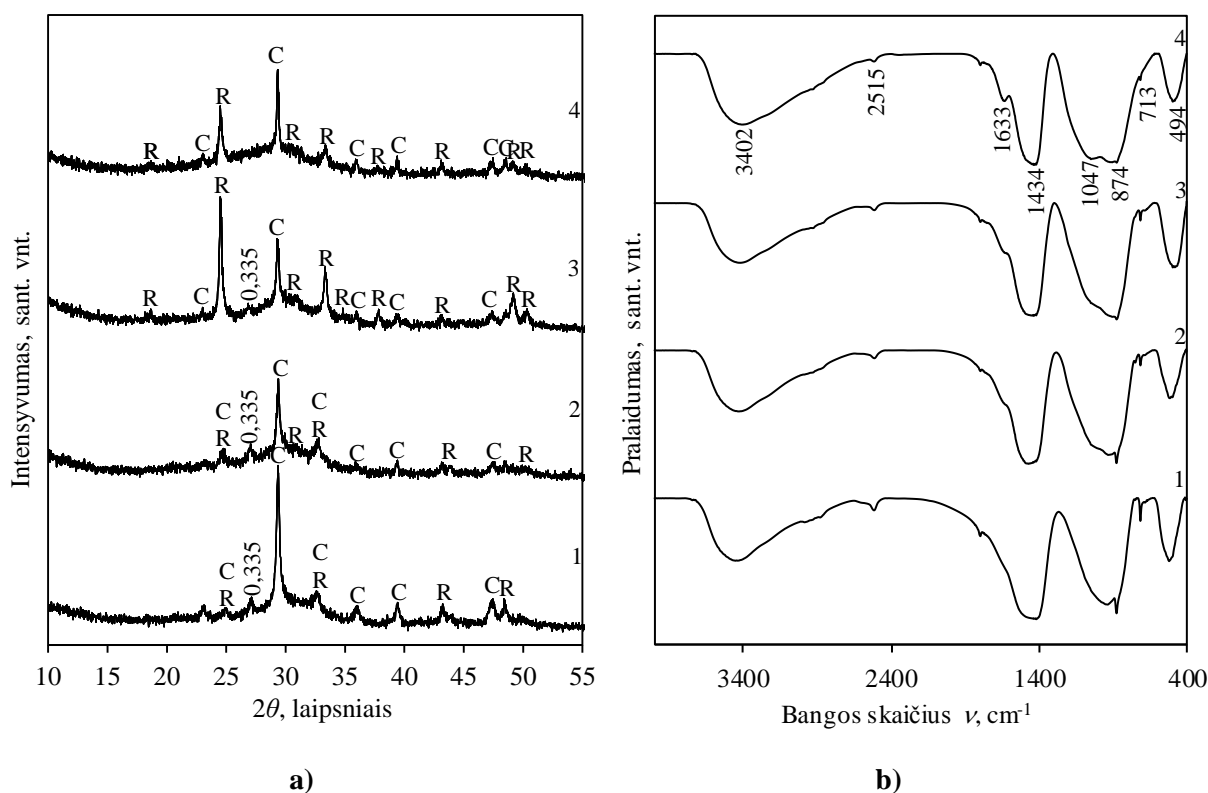
3.11 pav. 280 °C temperatūroje išdegtų sintezės produktų RSDA kreivės, kurie susidarė $\text{CaO-SiO}_2\text{-Cr(NO}_3)_3\text{-H}_2\text{O}$ sistemoje, kai izoterminio išlaikymo trukmė 1h, 200 °C temperatūroje, o Cr^{3+} koncentracija, g/l: 1 – 1; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 15. Čia: A – CSH (I) ir/ar CSH (II); α – $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$; C – kalcitas; P – portlanditas; R – kalcio chromatas; Ro – kalcio chromo oksidas; X – ksonotlitas

Pastebėta, kad šioje temperatūroje formuojasi chromo turintis junginys – kalcio chromatas. Šio junginio difrakcinių maksimumų intensyvumas didėja, didėjant Cr^{3+} koncentracijai mišinyje.

Pažymėtina, kad, esant mažiausiai Cr^{3+} koncentracijai, susidaro labai nedaug kalcio chromato ir identifikuotos kalcio chromo oksidui būdingos difrakcinių maksimumų vertės ($\text{Ca}_3\text{Cr}_3\text{O}_8$; PDF 4-21-2689; $d = 0,265; 0,192; 0,270$ nm) (žr. 3.11 pav., 1 kr.).

Literatūroje teigiama, kad Cr^{3+} oksidacija į Cr^{6+} vyksta, kai sistemoje yra CaO, kuris pažemina oksidacijos temperatūrą iki 200–400 °C [135]. Mao ir kt. [135] patvirtina, kad kalcio chromatas yra linkęs susidaryti iš tarpinio produkto – chromo-kalcio hidroksido hidrato, kur chromas hidrato sudėtyje yra Cr (III), o po oksidacijos tampa – Cr (VI). Kadangi RSDA neidentifikuojami chromo junginiams būdingi difrakciniai maksimumai, manoma, pas minėto metalo jonai terptasi į amorfinės struktūros produktus. Be to, literatūroje pastebima, kad chromas gali terptis ir į pusiau kristalinės struktūros junginius C-S-H (I) ir/ar C-S-H (II) [152; 153].

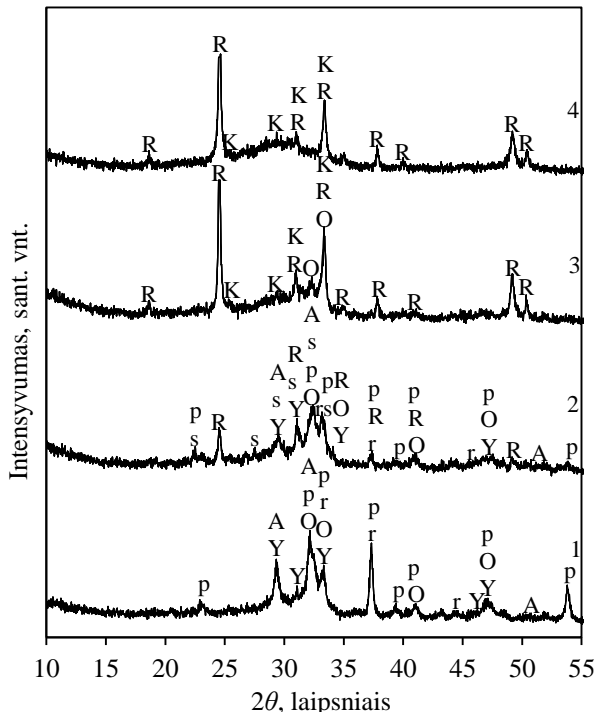
Sekantis endoterminis efektas ties 400–500 °C priskiriamas portlandito ir $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ dehidracijai, kuris stebimas bandiniuose, kai priedo kiekis yra 1 bei 5 g/l (žr. 3.10 pav. a, b). Literatūroje teigiama, kad šie junginiai produktų mišiniuose egzistuoja kartu, o jų skilimo temperatūra panaši [39]. Tai patvirtina ir 500 °C temperatūroje išdegtų bandinių RSDA rezultatai, kuriuose minėti junginiai neidentifikuojami (žr. 3.12 pav., a). Tuo tarpu, analizuojant bandinių VTA rezultatus, kai buvo naudojamos didesnės chromo koncentracijos stebimas ryškus TG kreivės pokytis 400–500 °C temperatūros intervale, tačiau DSK kreivėje terminis efektas šiame intervale neidentifikuotas (žr. 3.10 pav., c, d). Todėl tikėtina, kad vyksta produktų struktūriniai pokyčiai, kurių procesų šilumos suma yra lygi nuliui, nes, didėjant degimo temperatūrai nuo 280 iki 500 °C, kalcio chromato difrakcinių smailių intensyvumas didėja (žr. 3.11 ir 3.12 pav., a, 3, 4 kr.). Be to, skyla ir kiti KHS, nes reakcijos mišiniuose dominuoja kalcitas ir kalcio chromatas (žr. 3.12 pav., a).



3.12 pav. 500 °C temperatūroje išdegtų sintezės produktų RSDA (a) ir FT-IR (b) kreivės, kurie susidarė CaO-SiO-H₂O sistemoje, kai izoterminio išlaikymo trukmė 1 h 200 °C temperatūroje, o Cr^{3+} koncentracija, g/l: 1 – 1; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 15. Čia: C – kalcitas; R – kalcio chromatas

Aptartus rezultatus patvirtino ir FT-IR analizė (žr. 3.12 pav., b). Plati ir gana intensyvi absorbcijos juosta ties $\sim 3402 \text{ cm}^{-1}$ bei kiek mažesnis sugerties efektas ties $\sim 1633 \text{ cm}^{-1}$ atitinkamai būdingi kristalinių OH grupių struktūriniais pokyčiams ir deformaciniams H-O-H virpesiams H_2O molekulėje [154; 155]. Nedidelio intensyvumo juosta $\sim 2455 \text{ cm}^{-1}$ būdinga $(\text{SiO}_4)^{4-}$ grupės virpesiams [155; 156]. Platesnė juosta $1400\text{--}1500 \text{ cm}^{-1}$ srityje bei nedidelio intensyvumo efektai ties ~ 874 ir 713 cm^{-1} , kurie būdingi $(\text{C-O}_3)^{2-}$ grupės virpesiams patvirtina, kad sintezės produktai linę karbonizuotis (152; 153). Infraraudonojo spektro zonoje nuo $1200\text{--}800 \text{ cm}^{-1}$ identifikuojami simetriniai ir asimetriniai Si-O virpesiai, o virpesių bangos skaičiui mažėjant, Si-O-Si deformaciniai virpesiai (153). Pažymėtina, kad ribose tarp $1190\text{--}830 \text{ cm}^{-1}$ identifikuojami efektai, priskiriami ne tik silicio, bet ir chromo turintiems junginiams ($\text{Cr}=\text{O}$; $\text{Cr}(\text{=O})_2$; $\text{Cr}(\text{=O})_2(\text{O-Si})_2$), kurių oksidacijos laipsnis $+6$ (155; 156). Paskutinis virpesys, žemo bangos skaičiaus infraraudonojo spektro zonoje, priskiriamas Cr-O virpesiams, kai chromo oksidacijos laipsnis $+3$ [157–159], ir $[\text{SiO}_4]^{4-}$ tetraedro vidinėms deformacijoms [155].

Norint išsiaiškinti tolimesnius VTA pokyčius, degimai buvo atlikti 650 ir $750 \text{ }^\circ\text{C}$ temperatūrose, kurie paaiškino, jog sekančių endoterminių virsmų metu (žr. 3.10 pav.) visiškai suskilo CaCO_3 , nes neidentifikuojami šiam junginiui būdingi difrakciniai maksimumai (žr. 3.13 pav.). Taip pat, susidarė nauji junginiai. Pastebėta, kad didesnė chromo koncentracija skatina būdingojo C/S santykio ($\text{C/S} = 1,5$) KHS – kilchoanito ar pavlovskito ($\text{C/S} = 1,6$) ($\gamma\text{-Ca}_8\text{Si}_5\text{O}_{18}$; PDF 29-368; $d - 0,305; 0,284; 0,269 \text{ nm}$) susidarymą iš kalcio olivino ($\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$; PDF 4-12-6734; $d - 0,276; 0,270; 0,194 \text{ nm}$) (žr. 3.13 pav.). Literatūros rašoma, jog kalcio olivinas, kilchoanitas bei pavlovskitas priklauso tai pačiai KHS grupei [58]. Pavlovskitas ir kilchoanitas turi panašią struktūrą kaip olivinas, todėl įvairūs autoriai mano, kad šie junginiai gali būti $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ rekristalizacijos produktai, kuris persikristalizuoja į termodinamiškai stabilesnius junginius [8; 160].



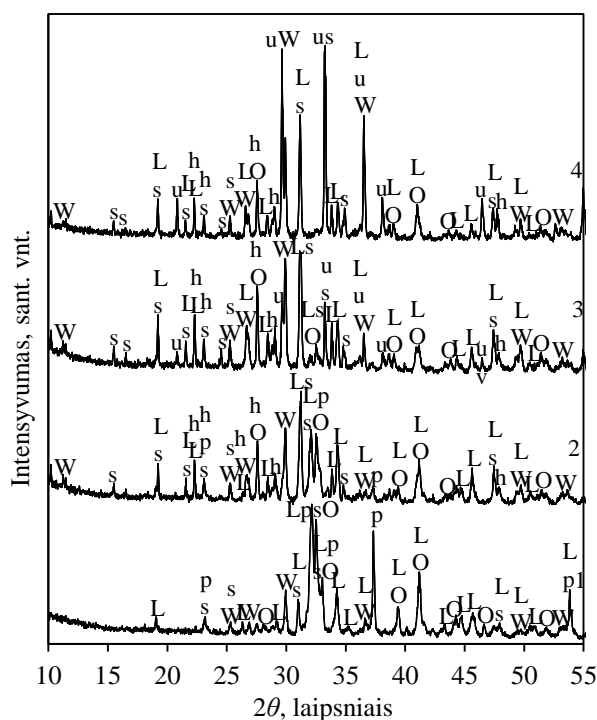
3.13 pav. $650 \text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje išdegtų sintezės produktų RSDA kreivės, kurie susidarė $\text{CaO-SiO}_2\text{-Cr}(\text{NO}_3)_3\text{-H}_2\text{O}$ sistemoje, kai izoterminio išlaikymo trukmė 1 h , $200 \text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje, o Cr^{3+} koncentracija, g/l: 1 – 1; 2 – 5; c – 10; d – 15. Čia: A – CSH (I) ir/ar CSH (II); K – kilchoanitas; p – kalcio oksidas; R – kalcio chromatas; r – chromo silikatas; s – kalcio chromo silicio oksidas ir/ar kalcio chromo oksidas; O – kalcio olivinas; Y – pavlovskitas

Kalbant apie kalcio chromatą, pastebėta, kad junginio kiekis mišiniuose, skirtingai nei po degimo prie 280 °C, didėja iki 10 g/l Cr³⁺ jonų koncentracijos, o vėliau pradeda mažėti (žr. 3.11 ir 3.13 pav.), o, esant mažesniai chromo jonų kiekiui, mišinyje formuojasi įvairios struktūros chromo turintys produktai: chromo silikatas (Cr₂SiO₄; PDF 27-129; *d* – 0,240; 0,270; 0,161 nm) (žr. 3.13 pav., 1, 2 kr.), kalcio chromo silicio oksidas ir/arba kalcio chromo oksidas (Ca₅Cr₂SiO₁₂, Ca₅Cr₃O₁₂ ir/arba Ca₅Cr₃O_{4,5}; PDF 38-292, 38-393 ir/arba 38-294) (žr. 3.13 pav., 2 kr.). Šiuos junginius sunku tiksliai identifikuoti, nes jų kristaluose atstumas tarp atominių plokštumų yra panašus ar net sutampa, todėl difrakciniai maksimumai RSDA kreivėse persidengia (žr. 3.5 lent.). Tuo tarpu, esant didesnei kaip 10 g/l Cr³⁺ koncentracijai, kartu su KHS identifikuojami tik intensyvūs kalcio chromatui būdingi difrakciniai maksimumai (žr. 3.13 pav., 3, 4 kr.).

3.5 lentelė. Kalcio chromo oksido ir kalcio chromo silicio oksido RSDA etalonų informacija

Cheminė formulė	PDF numeris	Tarpplokštumis atstumas <i>d</i> , nm
Ca ₅ Cr ₃ O ₁₂	38-292	0,290; 0,285; 0,268
Ca ₅ Cr ₂ SiO ₁₂	38-293	0,287; 0,284; 0,265
Ca ₅ Cr ₃ O _{4,5}	38-294	0,289; 0,279; 0,284

Įdomu tai, kad prie 1–5 g/l Cr³⁺, identifikuojamos kalcio oksidui (CaO; PDF 37-1497; *d* – 0,241; 0,170; 0,278 nm) būdingos difrakcinės kreivės (žr. 3.13 pav., 1-2 kr.). Kaip minėta anksčiau, Cr (III) 200–400 °C temperatūriname intervale oksiduojasi į Cr (VI) ir sudaro kalcio chromatą bei kitus chromo oksidus. Tačiau, didinant temperatūrą iki 500 °C, minėti produktai redukuojasi į Cr (III) junginius, todėl kalcio chromato ir kitų oksidų kiekis mažėja (žr. 3.12 pav., a). Pažymėtina, kad toliau didinant temperatūrą, 500–750 °C temperatūriname intervale, skyla α-C₂S, portlanditas, kalцитas, kurių metu susidaro CaO. Tie patys mokslininkai ištyrė, kad CaO skatina antrinę Cr (III) junginių oksidaciją, kurios metu vėlgi susidaro didesnis kiekis chromo turinčių junginių (žr. 3.13 pav.).



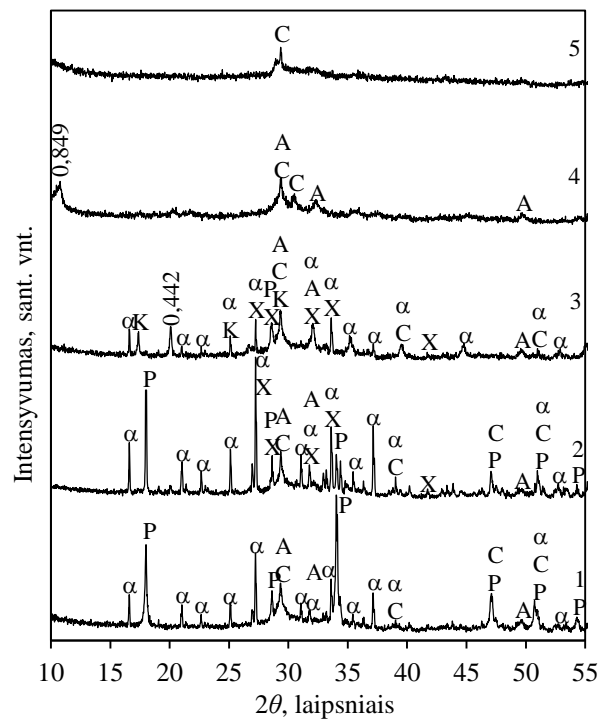
3.14 pav. 1000 °C temperatūroje išdegtų sintezės produktų RSDA kreivės, kurie susidarė CaO-SiO₂-Cr(NO₃)₃-H₂O sistemoje, kai izoterminio išlaikymo trukmė 1h, 200 °C temperatūroje, o Cr³⁺ koncentracija,

g/l: 1 – 1; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 15. Čia: h – kalcio chromato hidratas; L – belitas; O – kalcio olivinas; p – kalcio oksidas; s - kalcio chromo silicio oksidas ir/ar kalcio chromo oksidas; u – uvarovitas; W – volastonitas

Toliau didinant degimo temperatūrą, vėlgi vyksta pastarųjų junginių redukciją į kitus chromo junginius: kalcio chromo silicio oksidą ir/arba kalcio chromo oksidą, kalcio chromato hidratą ($\text{CaCrO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; PDF 38-1186; $d = 0,325; 0,394; 0,384$ nm), uvarovitą ($\text{Ca}_3\text{Cr}_2(\text{SiO}_4)_3$; PDF 4-7-6462; $d = 0,269; 0,301; 0,245$ nm) (žr. 3.14 pav.).

Be to, egzoterminiai efektai VTA ir išdegtų produktų RSDS patvirtino, kad sintezės produktuose susidarė CSH (I) ir/arba CSH (II), kadangi formuojasi volastonitas (CaSiO_3 ; PDF 44-11-2265 ir/arba 4-10-2581; $d = 0,298; 0,309; 0,332$ ir/arba $0,298; 0,332; 0,356$ nm) (žr. 3.10 ir 3.14 pav.). Taip pat, išdegtus medžiagas 1000°C temperatūroje, pastebėta, kad visomis eksperimentinėmis sąlygomis iš įvairių KHS rekristalizuojasi belitas ($\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$; PDF 33-302; $d = 0,278; 0,279; 0,275$ nm) ir kalcio olivinas (žr. 3.14 pav.).

Prailginus izoterminio išlaikymo trukmę iki 8 h, nustatyta, kad visomis eksperimentinėmis sąlygomis gauti panašūs rezultatai kaip ir sistemoje, kuri hidrotermiškai apdorota 1 h.



3.15 pav. Sintezės produktų RSDA kreivės, kurie susidarė $\text{CaO-SiO}_2\text{-Cr}(\text{NO}_3)_3\text{-H}_2\text{O}$ sistemoje, kai izoterminio išlaikymo trukmė 8 h, 200°C temperatūroje, o Cr^{3+} koncentracija, g/l: 1 – 0; 2 – 1; 3 – 5; 4 – 10; 5 – 15. Čia: A – CSH (I) ir/arba CSH (II); α – $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$; C – kalcitas; K – kilchoanitas; P – portlanditas; X – ksonotlitas

Pirmiausia, esant $0\text{--}5$ g/l Cr^{3+} koncentracijai, formuojasi $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ ir kalcitas, $10\text{--}15$ g/l – pastebimi amorfinės ir pusiau kristalinės struktūros dariniai (žr. 3.9 ir 3.15 pav.). Tačiau sparčiau reaguoja pradinės žaliavos, nes portlandito difrakciniai maksimumai identifikuojami tik mišiniuose, kur Cr^{3+} koncentracija $0\text{--}1$ g/l, o ksonotlitas pradeda formotis, esant mažiausiai chromo jonų koncentracijai (žr. 3.15 pav. 1, 2 kr.). Pažymėtina, kad chromo koncentracijai esant 5 g/l, identifikuojamos naudoto molinio santykio ($C/S = 1,5$) junginio – kilchoanito užuomazgos (žr. 3.15 pav. 3 kr.), kas įrodo, kad nedidelė chromo koncentracija skatina minėtojo junginio kristalizaciją.

VTA rezultatai parvirstino RSDA duomenis: priklausomai nuo Cr^{3+} jonų koncentracijos, stebimi tie patys terminiai efektai, kurių vertės ir temperatūriniai intervalai labai panašūs į bandinių, sintetintų 1 h, tačiau sureaguoja pradinė žaliava – portlanditas, esant mažesnei Cr^{3+} koncentracijai (žr. 3.4 ir 3.6 lent.). Minėtam junginiui būdingas endoterminis efektas, kai Cr^{3+} koncentracija – 5 g/l, nepastebimas, kai, tuo tarpu, po 1 izoterminio išlaikymo valandos, sintezės produktai netenka net 4,78 % mėginio masės (žr. 3.4 lent.). Taip pat, pažymėtina, kad didinat Cr^{3+} koncentraciją nuo 5 iki 15 g/l, sintezės produktai netenka daugiau adsorbcinio vandens (30–200 °C), nes išskiriamos masės kiekis atitinkamai padidėja 1,1–1,3 karto, kas patvirtina, kad 8 h izoterminio išlaikymo trukmė skatina ne tik portlandito sureagavimą, bet ir amorfinių struktūrų formavimąsi, esant didesnei nei 5 g/l Cr^{3+} koncentracijai (žr. 3.4 ir 3.6 lent.).

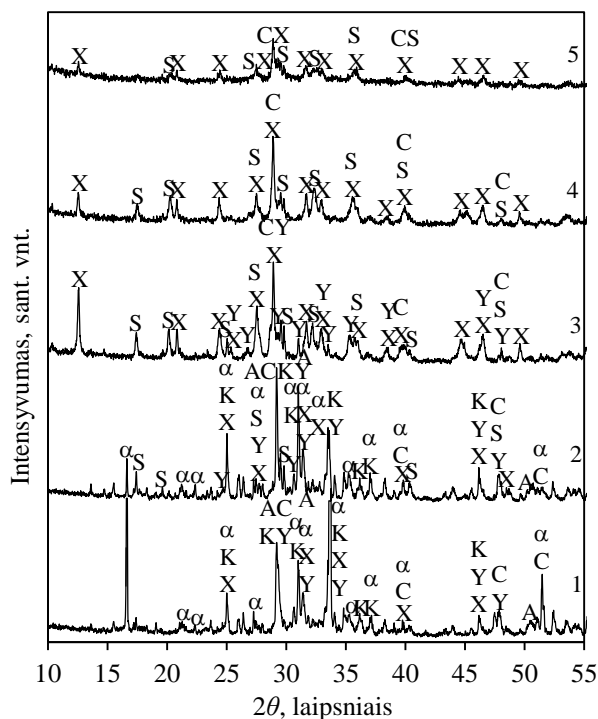
3.6 lentelė. Sintezės produktų terminių efektų duomenys, kai izoterminio išlaikymo trukmė 200 °C temperatūroje 8 h

Cr^{3+} koncen- tracija, g/l	Terminių efektų temperatūriniai intervalai, °C											
	30–200		200–350		400–500		650–750		800–850		850–930	
	TG, %	DSK, J/g	TG, %	DSK, J/g	TG, %	DSK, J/g	TG, %	DSK, J/g	TG, %	DSK, J/g	TG, %	DSK, J/g
0	5,20	253,83	–	–	4,31	195,05	2,57	119,53	–	–	0,02	21,55
1	4,23	163,80	–	–	4,32	215,90	2,89	79,53	0,14	57,91	–	–
5	5,99	229,67	6,58	112,12	–	–	1,57	112,12	0,15	25,53	–	–
10	6,30	123,55	4,94	58,35	–	–	7,88	113,93	0,37	30,38	0,91	35,81
15	8,32	195,36	13,55	239,11	1,12	6,11	1,11	24,35	1,82	81,31	–	–

Žaliavų mišinius *hidrotermiškai apdorojant 72 h*, pastebėta, kad stipriai padidėja gautų produktų kristališkumo laipsnis (žr. 3.16 pav.). *CaO-SiO₂-H₂O sistemoje* nebeidentifikuojami portlanditui būdingi difrakciniai maksimumai, be to, kartu su pusiau kristalinės struktūros C-S-H (I) ir/arba C-S-H (II) bei kristaliniu $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$, identifikuojami kiti KHS: pavlovskitas, kilchoanitas ir ksonotlitas (žr. 3.16 pav. 1 kr.).

Esant mažiausiai chromo koncentracijai (1 g/l) pastebėta, kad kai kurių minėtų junginių kristališkumo laipsnis toliau didėja, be to, pradeda ryškėti difrakciniai maksimumai būdingi skoititui, kurie identifikuojami visomis likusiomis eksperimentinėmis sąlygomis (Cr^{3+} koncentracijai didėjant iki 15 g/l) (žr. 3.16 pav. 2-5 kr.).

Nors ir mažėjant intensyvumui, didžiausių chromo jonų koncentracijų ribose (10–15 g/l) identifikuojami kristalinės struktūros junginiai: ksonotlitas ir skoititas. Didinant koncentraciją, ksonotlito difrakcinio maksimumo ($d = 0,704$ nm) intensyvumas sumažėjo nuo 18,2 iki 9,1 smūgių sk./s, o skoitito ($d = 504$ nm) nuo 7,6 iki 5,5 smūgių sk./s (žr. 3.16 pav. 4–5 kr.). Pažymėtina, kad minėtomis sąlygomis mišinius apdorojant trumpesnę laiko trukmę (1, 8 h), sintezės produktuose dominavo amorfinės struktūros junginiai ir kalcitas (žr. 3.9 ir 3.15 pav.).



3.16 pav. Sintezės produktų RSDA kreivės, kurie susidarė CaO-SiO₂-Cr(NO₃)₃-H₂O sistemoje, kai izoterminio išlaikymo trukmė 72 h, 200 °C temperatūroje, o Cr³⁺ koncentracija, g/l: 1 – 0; 2 – 1; 3 – 5; 4 – 10; 5 – 15. Čia: A – CSH (I) ir/ar CSH (II); α – α-C₂SH; C – kalцитas; K – kilchoanitas; P – portlanditas; S – skoititas; Y – pavlovskitas; X – ksonotlitas

Didesnio kristališkumo produktų susidarymą patvirtina ir VTA duomenys (žr. 3.7 lent.). 30–200 °C temperatūriniame intervale netenkama tik 1–4 % adsorbcinio vandens. Taip pat, lyginant su rezultatais po 1 h izoterminio išlaikymo, ženkliai mažėja susidariusių produktų karbonizaciją (~ 55 %) (žr. 3.4 ir 3.7 lent.).

3.7 lentelė. Sintezės produktų terminių efektų duomenys, kai izoterminio išlaikymo trukmė 200 °C temperatūroje 72 h

Cr ³⁺ koncen- tracija, g/l	Terminių efektų temperatūriniai intervalai, °C											
	30–200		200–350		400–500		650–750		800–850		850–930	
	TG, %	DSK, J/g	TG, %	DSK, J/g	TG, %	DSK, J/g	TG, %	DSK, J/g	TG, %	DSK, J/g	TG, %	DSK, J/g
0	1,07	180,77	–	–	2,06	54,27	3,76	52,48	–	–	0,03	22,15
1	1,18	123,79	–	–	0,26	16,12	3,76	58,4	0,12	13,53	0,02	14,44
5	1,88	83,87	5,25	88,02	–	–	2,56	43,92	0,49	14,68	0,18	12,79
10	0,86	149,23	2,81	48,76	2,80	19,87	2,49	26,44	0,68	11,53	0,31	18,84
15	4,04	232,52	7,99	114,96	–	–	0,23	7,39	0,94	23,62	–	–

Kaip įprasta, esant didesnei Cr³⁺ jonų koncentracijai (5–15 g/l) identifikuojami endoterminiai efektai 200–350 °C temperatūriniame intervale, kurie patvirtina, kad terminio apdorojimo metu formuojasi kalcio chromatas ar kiti šiam junginiui giminingi produktai. Sekantys endoterminiai efektai (400–500 °C) būdingi α-C₂SH dehidratacijai, kuris identifikuotas, kai sintezė vykdyta be chromo jonų arba esant mažai metalo tirpalo koncentracijai (žr. 3.16 pav., 1 ir 2 kr.). Kaip ir bandiniuose, kurie sintetinti

trumpesnę laiko trukmę, aukštesnėje nei 650 °C temperatūroje susidarantys endoterminiai efektai byloja apie kalcito ir skoitito dekarbonizaciją; aukštesnėje nei 800 °C temperatūroje egzoterminiai efektai – volastonito kristalizaciją iš C-S-H (I) ir/arba C-S-H (II) (žr. 3.7 lent.).

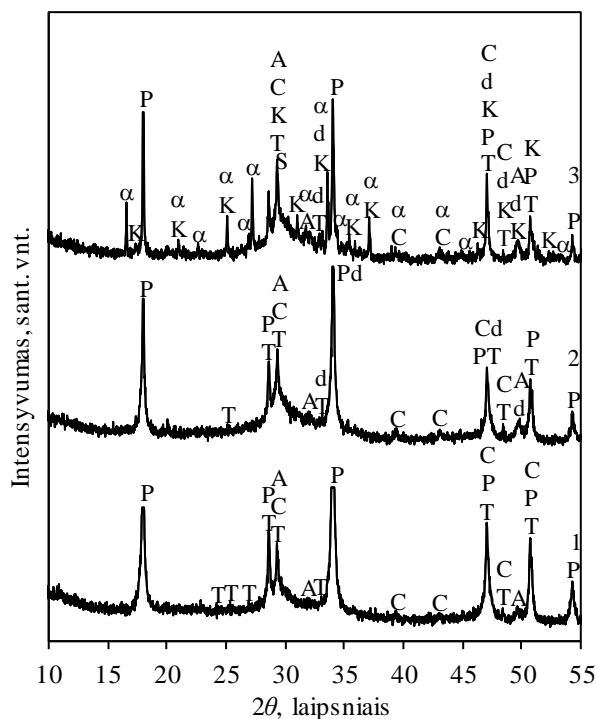
Tad galima teigti, kad junginių susidarymui tiriamojoje sistemoje įtakos turi tiek Cr³⁺ jonų koncentracija pradiniam tirpale, tiek izoterminio išlaikymo trukmė. Galima apibrėžti, jog visomis eksperimentinėmis sąlygomis, didesnė metalo jonų koncentracija, mažina produktų kristališkumą, tačiau ilgesnė hidroterminio apdoravimo trukmė – skatina pradinių žaliavų sureagavimo laipsnį ir įvairios struktūros KHS susidarymą, net esant didžiausiai Cr³⁺ koncentracijai.

3.2.2. Izoterminės išlaikymo trukmės ir temperatūros įtaka susidarantiems junginiams, kai pradinė Cr³⁺ tirpalo koncentracija – 1 arba 5 g/l

Kaip minėta anksčiau, hidroterminės sintezės metu susidarančių produktų struktūrai įtakos turi ne tik izoterminio išlaikymo trukmė, priemaišų kiekis ir jų koncentracija, bet ir – temperatūra. Tad, temperatūrą sumažinus iki 150 °C, pastebimi pokyčiai ir sistemose, kuriuose naudotas skirtingos koncentracijos chromo tirpalas.

Naudojant 1 g/l matoma, kad po 1 h izoterminio išlaikymo kristalizuojasi ne tik pusiau kristalinės struktūros C-S-H (I) ir/arba C-S-H (II), bet ir mažesnio baziškumo KHS – tobermoritas (žr. 3.17 pav., 1 kr.). Be to, identifikuojamas nemažas kiekis portlandito, kurio difrakciniai maksimumai dominuoja visomis eksperimentinėmis sąlygomis (izoterminio išlaikymo trukmę ilginant iki 72 h).

Prailginus sintezę iki 8 h, pastebimi beveik analogiški rezultatai, tačiau svarbu atkreipti dėmesį į tai, kad susidaro chromo turintis junginys – kalcio chromo oksidas (CaCr₃O₈; PDF 4-21-2689; *d* – 0,265; 0,270; 0,192 nm), nes pastebimos minėto junginio difrakcinių maksimumų užuomazgos (žr. 3.17 pav., 2 kr.). Įdomu tai, kad kalcio chromo okside, chromas yra kintamo oksidacijos laipsnio.



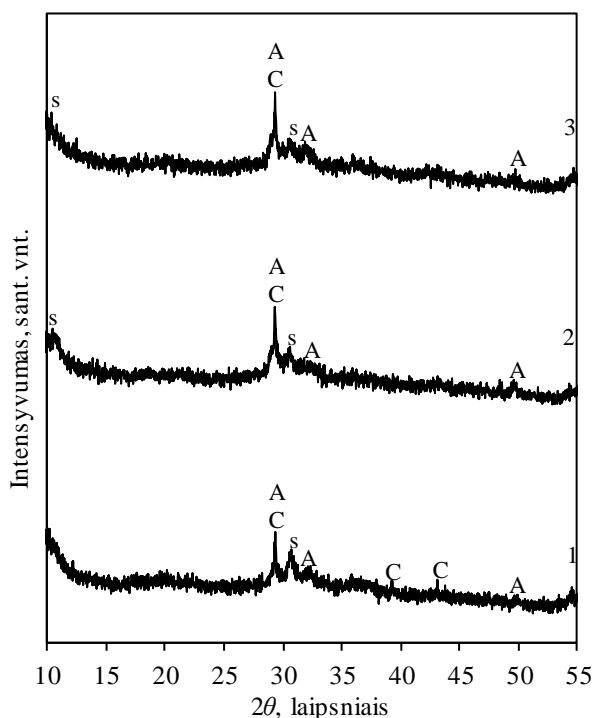
3.17 pav. Sintezės produktų RSDA kreivės, kurie susidarė CaO-SiO₂-H₂O sistemoje, kai izoterminio išlaikymo temperatūra 150 °C, Cr³⁺ koncentracija – 1 g/l, o izoterminio išlaikymo trukmė, h: 1 – 1; 2 – 8; 3 – 72. Čia: A – CSH (I) ir/ar CSH (II); α – α-C₂SH; d – kalcio chromo oksidas; C – kalcitas; K – kilchoanitas; P – portlanditas; T – tobermoritas

Na ir galutiniame sintezės etape (po 72 h), pastebėta, kad kartu su anksčiau minėtais junginiais susidaro karbonizavęsis KHS – skoititas; pradinio molinio santykio KHS – kilchoanitas bei didesnio molinio santykio ($C/S = 2$) KHS – α - C_2SH (žr. 3.17 pav., 3 kr.). Svarbu pastebėti, kad pastarasis junginys sintezės produktuose, kai apdorojimo temperatūra siekė 200 °C, susidarė po 1 h izoterminio išlaikymo, o po 72 h buvo susidarę didesnis kiekis KHS (sintezės produktuose identifikuoti ir pavlovskitui, skoititui, ksonotlitui, būdingi difrakciniai maksimumai) (žr. 3.9 pav., 2 kr. ir 3.16 pav., 2 kr.).

Apibendrinant galima pasakyti, kad žemesnė sintezės temperatūra stabdo pradinių žaliavų sureagavimo laipsnį, nes visomis eksperimentinėmis sąlygomis identifikuojama kalcio turinti žaliava – portlanditas. Be to, šiomis sąlygomis linkės susidaryti mažo molinio santykio KHS (tobermoritas), kuris taip pat išlieka stabilus, ilginant hidroterminio apdorojimo trukmę, o didesnio baziškumo junginių susidaro mažiau arba jie susidaro po ilgesnės izoterminio išlaikymo trukmės. Tačiau svarbiausia pastebėti, kad minėtomis sąlygomis, ne visi Cr^{3+} jonai terpiasi į susidarančių produktų struktūrą, tačiau sudaro ir chromo turintis junginys – kalcio chromo oksidas.

Padidinus chromo koncentraciją iki 15 g/l pastebėta, kad kaip ir esant 200 °C temperatūrai, RSDA kreivės rodo, jog sureaguoja pradinės žaliavos, tačiau dauguma sintezės produktų yra amorfinės struktūros. Visgi, matoma ir keletas skirtumų (žr. 3.9 pav., 5 kr., 3.16 pav., 5 kr. ir 3.18 pav.).

Po 1 h izoterminio išlaikymo pastebimi mažo intensyvumo difrakciniai maksimumai, būdingi C-S-H (I) ir/arba C-S-H (II), kalcitui ir kalcio chromo silicio oksidui ir/ar kalcio chromo oksidui (kurio formulė ir difrakcinių maksimumų intensyvumai skiriasi nuo tų, kurie identifikuoti sistemoje, kurioje naudotas 1 g/l koncentracijos chromo tirpalo priedas) (žr. 3.17 pav., 2, 3 kr. ir 3.18 pav.).



3.18 pav. Sintezės produktų RSDA kreivės, kurie susidarė $CaO-SiO_2-H_2O$ sistemoje, kai izoterminio išlaikymo temperatūra 150 °C, Cr^{3+} koncentracija – 15 g/l, o izoterminio išlaikymo trukmė, h: 1 – 1; 2 – 8; 3 – 72. Čia: A – CSH (I) ir/ar CSH (II); C – kalcitas; s – kalcio chromo silicio oksidas ir/ar kalcio chromo oksidas

Svarbu pastebėti, kad *ilginant sintezės trukmę iki 8–72 h*, RSDA rezultatai nekinta (apart kai kurių difrakcinių maksimumų intensyvumų, kurie neturi didelės reikšmės ir kurių, dėl itin didelio mišinio

amorfiskumo, neįmanoma priskirti vienam ar kitam junginiui) (žr. 3.18 pav., 2 ir 3 kr.). Pažymėtina, kad, nors ir esant didelei chromo jonų koncentracijai, sintezės mišinyje, kuris buvo apdorotas 72 h 200 °C temperatūroje, kartu su amorfinės struktūros produktais identifikuoti dar ir mažesnio molinio santykio KHS (skoititui, ksonotlitui) būdingi difrakciniai maksimumai (žr. 3.16 pav., 5 kr.). Tačiau, minėti junginiai žemesnėje temperatūroje neidentifikuoti (žr. 3.18 pav., 3 kr.).

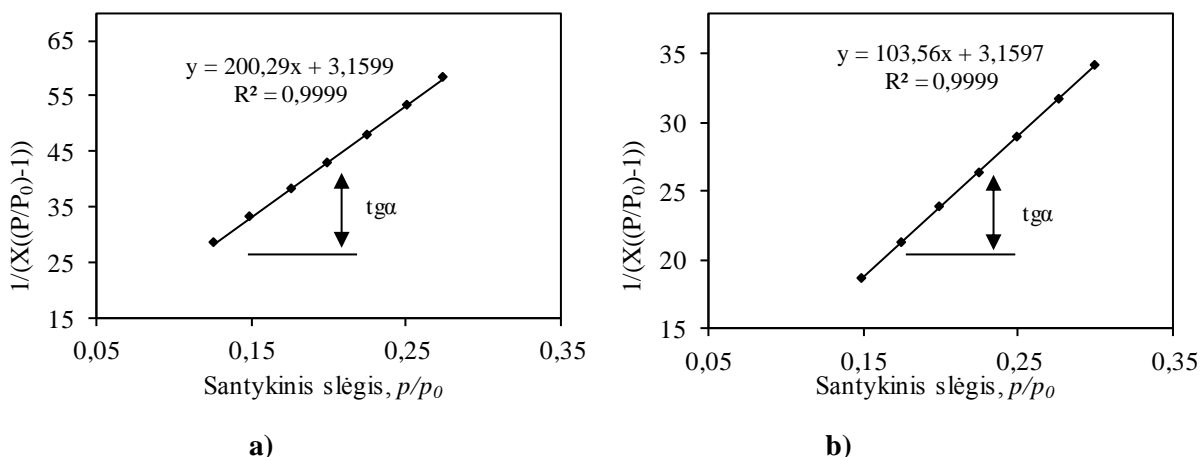
Taigi, kaip ir sistemoje, kuri buvo hidrotermiškai apdorota aukštesnėje temperatūroje, šiame mišinyje visiškai sureaguoja pradinės žaliavos bei daugiausia susidaro amorfinės struktūros junginiai. Visgi, kartu su amorfinės, pusiau kristalinės struktūros KHS ir kalcitu identifikuojami ir silpni difrakciniai maksimumai, kurie galėtų būti priskirti chromo turinčiam junginiui, kuris išlieka stabilus visomis eksperimentinėmis sąlygomis.

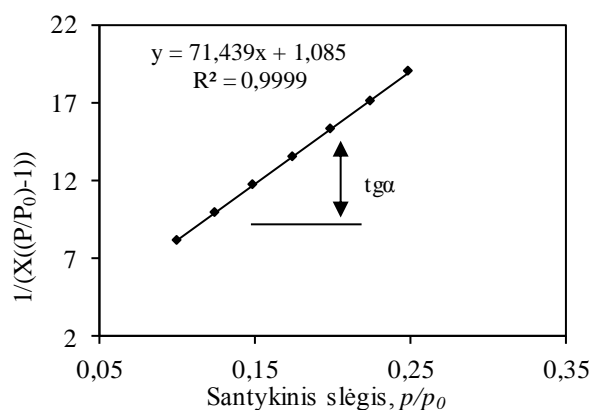
Apibendrinant galima teigti, kad, priklausomai nuo chromo koncentracijos, žemesnė hidroterminio apdorojimo temperatūra turi reikšmingos įtakos sistemoje susidarančių produktų struktūrai. Pirmiausia, šioje temperatūroje lėčiau reaguoja pradinės žaliavos bei susidaro mažesnio kristališkumo junginiai. Be to, ne visi Cr^{3+} jonai linkę terptis į sintezės metu susidarančių produktų struktūrą, nes tarp sintezės produktų identifikuojami chromo turintys junginiai: $CaCr_3O_8$ bei $Ca_5Cr_2SiO_{12}$, $Ca_5Cr_3O_{12}$ ir/arba $Ca_5Cr_3O_{4,5}$.

3.3. Sintezės produktų struktūra ir adsorbcinės savybės

Susintetintų jungių pritaikymą lemia ne tik medžiagos cheminė sudėtis, tačiau ir jos sandara. Medžiagos sandara (paviršiaus struktūra, savitasis paviršiaus plotas, vyraujantis porų dydis, jų forma ir pan.) yra viena pagrindinių charakteristikų, lemiančių taikymo sritis ir eksploatacines savybes, tarp kurių ir sorbciniai bei kataliziniai procesai. Todėl tikėtina, kad tiek skirtinga metalo koncentracija, tiek papildomas lėtas (20 h) terminis apdorojimas gali turėti įtakos hidroterminės sintezės metu sintetintamų produktų savybėms. Bandiniai pažymėti sekančia tvarka: SIN0 (sintetini junginiai, kai naudojamas 0 g/l Cr^{3+} priedas), SIN5 (atitinkamai su 5 g/l Cr^{3+}), SIN15 (atitinkamai su 15 g/l Cr^{3+}), SIN0-500 (sintetini junginiai, kai naudojamas 0 g/l Cr^{3+} priedas, kurie vėliau išdegti 500 °C temperatūroje), SIN5-500 (5 g/l, 500 °C), SIN15-500 (15 g/l, 500 °C).

Atlikus savitojo paviršiaus ploto (S_{BET}) matavimus pastebėta, kad metalo priedo koncentracija keičia tiek paviršiaus plotą, tiek tekstūrą. Sintezei naudojant skirtingos koncentracijos Cr^{3+} tirpalo priedą (5 arba 15 g/l), mišinių savitojo paviršiaus matavimų rezultatai rodo, kad esant santykiniams slėgiams $0,05 \leq p/p_0 \leq 0,30$ BET koordinatėse ($1/(X((p_0/p)-1)) - p/p_0$ gaunamos tesės, kurių reikšmingumo koeficientai R^2 lygūs 0,9999 (žr. 3.19 pav.). Vienetui artima reikšmė leidžia teigti, kad visais atvejais porų paviršiuje susidaro stabilus N_2 vienamolekulinis sluoksnis, o S_{BET} skaičiavimai yra patikimi. Be to, vienamolekulinio sluoksnio susidarymas suteikia prielaidą manyti, kad vyksta chemisorbcija.

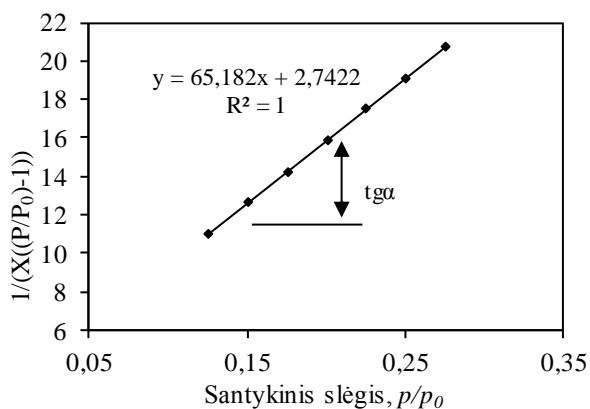




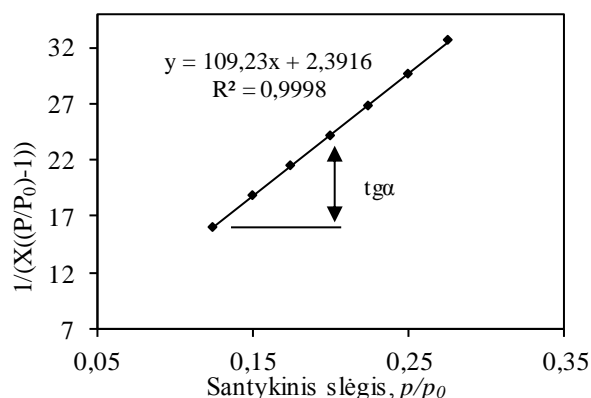
c)

3.19 pav. Sintezės produktų N_2 adsorbcijos izotermės BET koordinatėse, 77 K temperatūroje, esant $0,05 \leq p/p_0 \leq 0,30$, kurie susidarė CaO-SiO₂-H₂O sistemoje, kai izoterminio išlaikymo trukmė 1 h 200 °C temperatūroje: a) SIN0; b) SIN5; c) SIN15

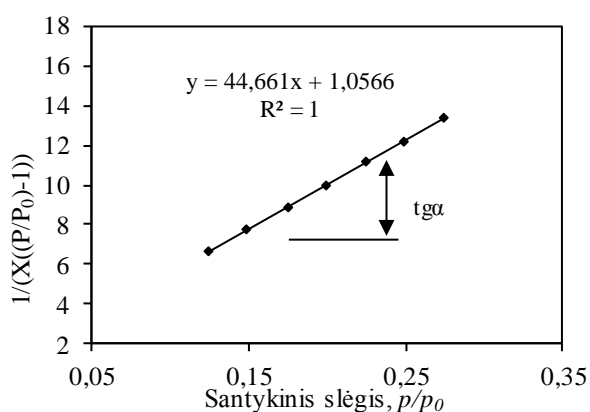
Analogiška tendencija pastebėta ir apžvelgiant rezultatus, kurie gauti produktus lėtai (20 h) išdegus 500 °C temperatūroje (žr. 3.20 pav.).



a)



b)



c)

3.20 pav. 500 °C temperatūroje išdegtų sintezės produktų N_2 adsorbcijos izotermės BET koordinatėse, 77 K temperatūroje, esant $0,05 \leq p/p_0 \leq 0,30$, kurie susidarė CaO-SiO₂-H₂O sistemoje, kai izoterminio išlaikymo trukmė 1 h 200 °C temperatūroje: a) SIN0-500; b) SIN5-500; c) SIN15-500

Atlikus S_{BET} skaičiavimus nustatyta, kad didėjant Cr^{3+} koncentracijai, didėja savitasis paviršiaus plotas: SIN0 S_{BET} lygus 17,12 m²/g; SIN5 – 32,62 m²/g; SIN15 – 76,16 m²/g (savitasis paviršiaus

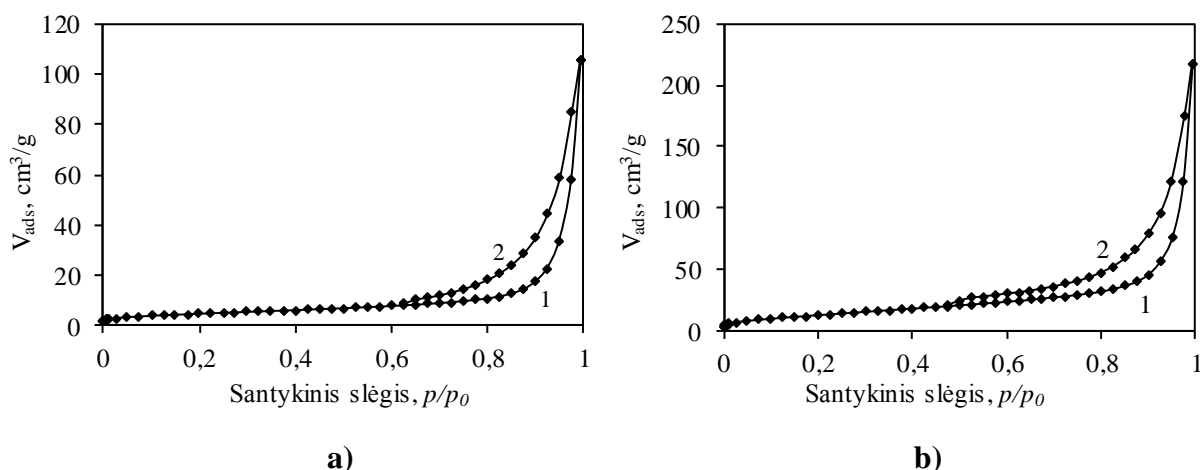
plotas padidėja net 4,4 karto) (žr. 3.8 lent.). Katu su savituoju paviršiaus plotu didėja ir porų tūris, atankamai: nuo 169 iki 435 mm³/g. Tačiau, išdegus medžiagas 500 °C temperatūroje, didesniu paviršiaus plotu pasižymi tik be chromo jonų sintetintas junginys (SIN0-500 – 51,27 g/l (padidėja 3 kartus). Pažymėtina, porų tūris minėtame bandinyje taip pat ženkliai didesnis – kito nuo 169 iki 435 mm³/g (padidėjo 2,6 karto). Tuo tarpu, analizuojant SIN5-500 ir SIN15-500 bandinius, pastebėta, kad paviršiaus plotas atitinkamai išlieka panašus arba sumažėja 1,6 karto, o porų tūris – apie 1,2 karto mažesnis (žr. 3.8 lent.). Manoma, kad degimo metu grynoje sistemoje sudarančių produktų kristališkumas mažėjo, dėl to susidarė didesnio tūrio poros, kurios lėmė ir savitojo paviršiaus ploto didėjimą. Tuo tarpu, sistemose su Cr³⁺ jonų priedu, degimo metu susidarė naujos kristalinės fazės, kurios mažino bandinių porų mikrostruktūrą.

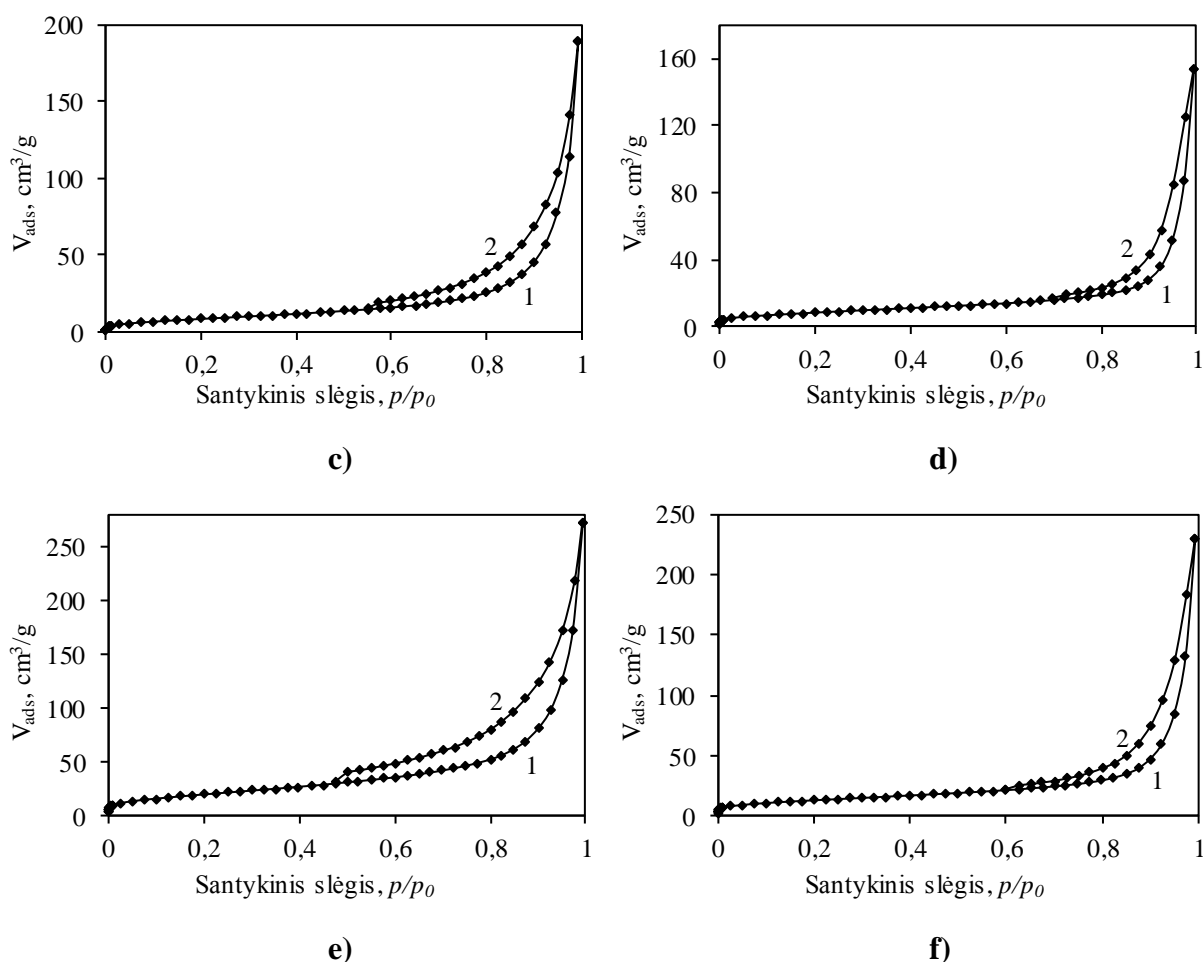
3.8 lentelė. Sintezės produktų, kurie susidarė CaO-SiO-H₂O sistemoje, kai izoterminio išlaikymo trukmė 1 h 200 °C temperatūroje, savitojo paviršiaus ploto parametrai

Bandinio pavadinimas	BET tiesės lygties konstantos		Savitasis paviršiaus plotas, S_{BET} , m ² /g	Konstanta, C_{BET}	Tiesės reikšmingumo koeficientas, R^2	Porų tūris, mm ³ /g
	Tiesės polinkio kampas, $S = \tan \alpha$	Ordinačių ašyje atkertamos atkarpos ilgis, I				
SIN0	200,30	3,16	17,12	64,41	0,9999	169
SIN5	103,56	3,16	32,62	33,77	0,9999	306
SIN15	44,66	1,06	76,17	43,29	0,9999	435
SIN0-500	65,18	2,74	51,27	65,18	0,9999	343
SIN5-500	109,23	2,39	31,20	46,67	0,9999	237
SIN15-500	71,44	1,06	48,02	66,85	0,9999	357

Svarbu pastebėti ir tai, kad rezultatų patikimumas priklauso ir nuo konstantos C_{BET} vertės, kuri turėtų būti tarp 50 ir 250. Deja, kai kurios reikšmės yra artimos (33,77; 46,67; 43,29), bet nesiekia 50 (žr. 3.8 lent.). Manoma, kad, kai ši vertė < 50, vyksta sudėtingi cheminiai procesai, struktūra nėra vienalytė, o adsorbatas kondensuojasi porose ir reali S_{BET} reikšmė yra mažesnė nei apskaičiuota. Visgi, savitojo paviršiaus ploto skaičiavimus atlikti galima tol, kol C_{BET} daugiau nei 2.

Taip pat pastebėta, kad visiems tirtiems bandiniams būdingas histerezės reiškinys: adsorbcijos (1) ir desorbcijos (2) izotermės nesutampa (žr. 3.21 pav.). Tai būdinga mezoporiams kietiesiems kūnams, kurių skersmuo kinta nuo 1 iki 50 nm.

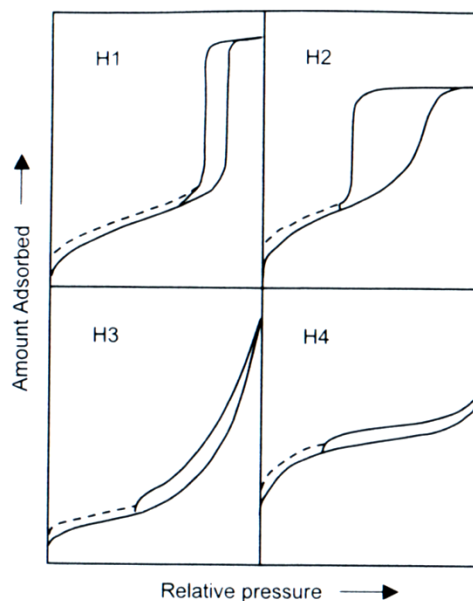




3.21 pav. Nedeptų (a, c, e) ir 500 °C temperatūroje išdegtų (b, d, f) sintezės produktų N₂ adsorbcijos ir desorbcijos izotermės, esant 77 K temperatūrai, kurie susidarė CaO-SiO₂-H₂O sistemoje, kai izoterminio išlaikymo trukmė 1 h 200 °C temperatūroje: a) SIN0; b) SIN0-500; c) SIN5; d) SIN5-500; e) SIN15; f) SIN15-500

Siekiant išsiaiškinti porų tipą, reikia išnagrinėti histerezės kilpų tipus. Pagal IUPAC klasifikaciją, išskiriami keturi histerezės kilpų tipai (žr. 3.22 pav.): H1 tipo histerezė būdinga porėtoms medžiagoms, kuriose vyraujančios poros yra cilindrinės formos, joms būdingos siauros izotermos, be to adsorbcijos ir desorbcijos atšakos sutampa, esant $p/p_0 \approx 0,70$ (žr. 3.22 pav.). H2 tipo histerezė būdinga medžiagoms, kuriose vyrauja netvarkingos (skirtingo dydžio ir formos) poros; jos dažnai vadinamos „butelio kaklelio formos“ poromis. H3 tipui būdingos poros susidaro tarp lygiagrečių kristalinių plokštumų, esant adsorbcijos ir desorbcijos atšakų susikirtimui mažų santykinų slėgių $p/p_0 \approx 0,30$ srityje. Tuo tarpu H4 tipo histerezė charakteringa mikroporėms medžiagoms, kuriuose vyrauja mažos ir siaurų plyšių formos poros [161].

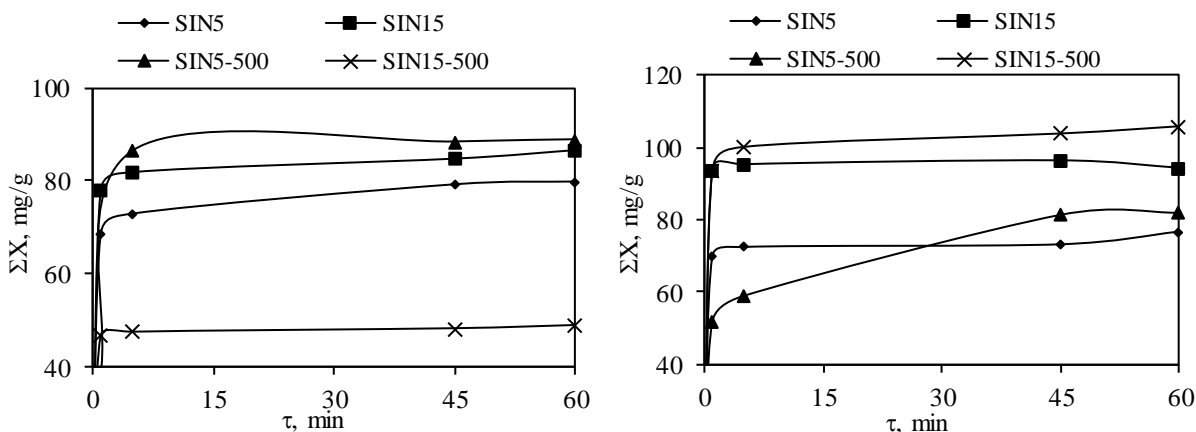
Tad, remiantis IUPAC klasifikacija ir gautais duomenimis, nustatyta, jog pagal histerezės kilpos tipą ir p/p_0 reikšmę, kai susikerta adsorbcijos ir desorbcijos kreivės (atitinkamai 0,63; 0,50; 0,55; 0,70; 0,48; 0,63), bandiniuose vyrauja cilindrinės arba netvarkingos, tarp lygiagrečių plokštumų formos poros (žr. 3.21 ir 3.22 pav.). Cilindrinės formos poroms ir joms būdinga atšaka yra siaura, be to adsorbcijos ir desorbcijos kreivės sutampa, kai p/p_0 reikšmė didesnė už 0,5 (žr. 3.21 pav., a, c, s, f). Tuo tarpu, netvarkingų porų mišinių izotermos susikerta p/p_0 esant apie 0,45 (žr. 3.21 pav., b, e). Svarbu pastebėti, kad šiuo atveju, cilindro formos linkusios vyrauti mišiniuose, kurių savitasis paviršiaus plotas mažesnis (17,12–48,02 m²/g), o netvarkingos poros – kuriuose didesnis (51,27–76,17 m²/g).



3.22 pav. IUPAC histerezės kilpų klasifikacija [161]

Apibendrinant galima pasakyti, kad skirtinga metalų koncentracija ir lėtas degimas turi ne tokį patį poveikį savitajam paviršiaus plotui, BET konstantoms ir mišiniuose vykujančių porų tūriui ir formai. Matoma, kad nėra pastovios tendencijos: didesnė metalo koncentracija didina paviršiaus plotą nedegtuose bandiniuose, tačiau degant – paviršiaus plotas padidėja tik bandinyje, kurio sintezėje nenaudotas chromo priedas; BET konstanta kai kuriuose mišiniuose (SIN5; SIN15; SIN5-500) buvo mažesnė nei 50; o porų forma priklausė nuo savitojo paviršiaus ploto. Taigi, kiekvienas sintezėje naudojamas priedas ir sąlygos, skirtingai veikia susidarantių junginių sandarą ir savybes.

Sekančiame etape tirtos bandinių, kurie hidrotermiškai 1 h apdoroti 200 °C temperatūroje ir kurių sintezei naudotas Cr^{3+} priedas (SIN5, SIN15), o produktai papildomai išdegti 500 °C temperatūroje (SIN5-500, SIN15-500) sorbcinės savybės (žr. 3.23 pav.).



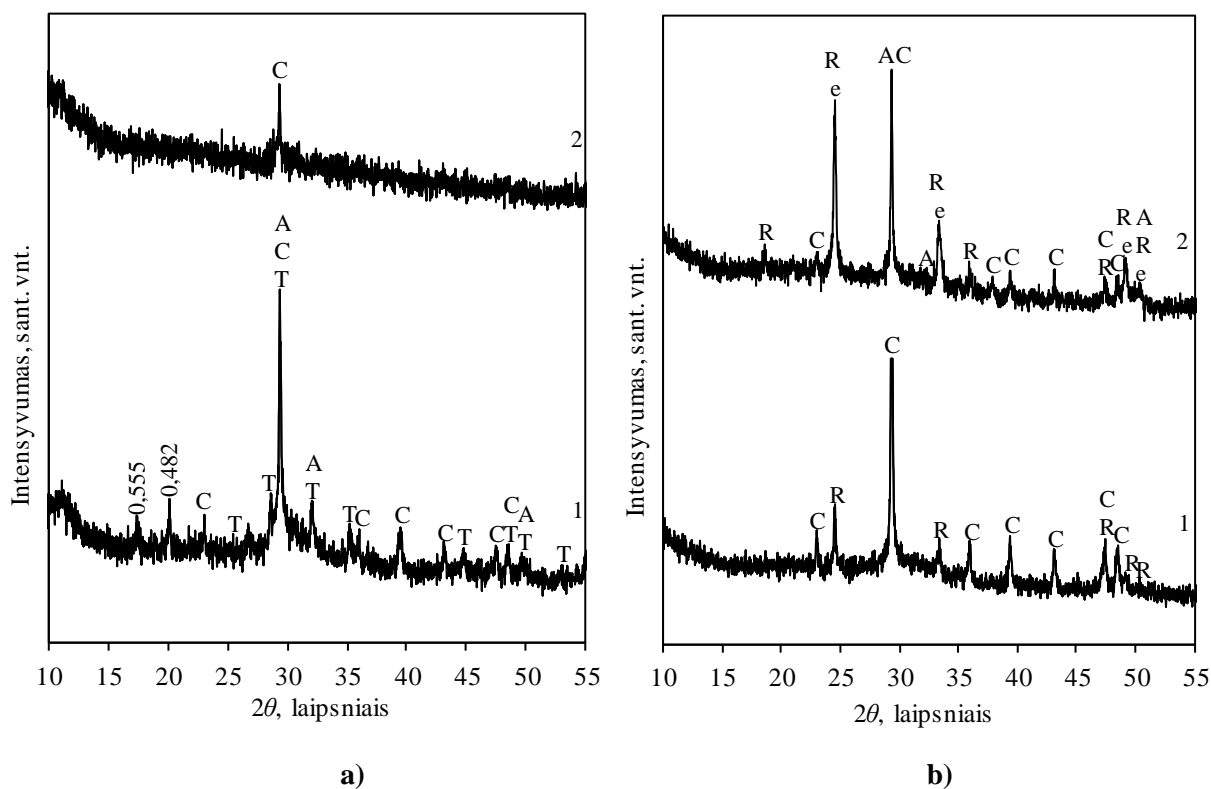
3.23 pav. Integralinės kinetinės kreivės, vaizduojančios Cr^{3+} adsorbciją iš $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ tirpalo (a) ir išskiriamo Ca^{2+} kiekį į tirpalą (b), kai Cr^{3+} koncentracija vandeniniame moduliniame tirpale – 1 g Cr^{3+}/l

Minėtų eksperimentų rezultatai parodė, kad susintetintų adsorbentų adsorbcijos talpa priklauso nuo sintezei naudoto Cr^{3+} priedo koncentracijos. Nustatyta, kad jau po pirmosios minutės adsorbcijos daugiau nei pusė – 78 % (77,91 mg Cr^{3+}/g) tirpale esančių jonų buvo adsorbuoti SIN15 struktūros. Tuo tarpu SIN5 sorbavo kiek mažiau – 68,43 mg Cr^{3+}/g per tą pačią laiko trukmę. Ilginant adsorbcijos

proceso trukmę, pastebėta, kad Cr^{3+} jonų koncentracija tirpaluose ženkliai mažėjo ir adsorbcijos talpa po 60 min proceso SIN15 ir SIN5 adsorbentams išaugo atitinkamai iki 86 ir 79 %.

Kaip ir buvo tikėtasi, dėl 1,6 karto po degimo sumažėjusio SIN15 savitojo paviršiaus ploto, SIN15-500 adsorbentas sorbavo tiek pat kartų mažiau Cr^{3+} jonų iš modelinio vandeninio tirpalo (sorbcijos talpa mažėjo nuo 86,75 iki 48,90 mg Cr^{3+}/g) (žr. 3.23 pav., a ir 3.8 lent.). Tačiau įdomu tai, kad nors termiškai apdorojant SIN5 sorbentą S_{BET} išliko pastovus (SIN5 – 32,62 m^2/g ; SIN5-500 – 31,20 m^2/g), pastebėta, kad SIN5-500 pasižymi žymiai didesne sorbcine geba nei SIN-5. SIN5-500 per 1 h sorbuoja daugiau nei 88 % Cr^{3+} jonų iš modulinio $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ tirpalo.

Taip pat, AAS analizė parodė, kad visomis eksperimentinėmis sąlygomis Ca^{2+} jonai sorbcijos proceso metu yra atpalaiduojami į skystąją terpę (žr. 3.23 pav., b). Pastebėta, kad sistemose, kuriuose naudoti SIN-15 ir SIN15-500 adsorbentai, atpalaiduoto kalcio kiekis didesnis nei 93 mg Ca^{2+}/g jau po 1 min. Tuo tarpu, sistemose, kurių adsorbentų sintezei naudotas mažesnis kiekis Cr^{3+} (SIN5 ir SIN5-500), Ca^{2+} jonų po tos pačios laiko trukmės skystoje terpėje nustatyta žymiai mažiau, atitinkamai 70,09 ir 51,87 mg Ca^{2+}/g .



3.24 pav. Sintezės produktų, naudotų adsorbacijai, RSDA kreivės, kurie susidarė $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ sistemoje 200 °C temperatūroje (a) ir buvo papildomai išdegti 500 °C temperatūroje (b). Modelinio vandeninio tirpalo koncentracija 1 g Cr^{3+}/l , naudojami adsorbentai: a: 1 kr. – SIN5, 2 kr. – SIN15; b: 1 kr. – SIN5-500; 2 kr. – SIN15-500. Čia: A – C-S-H (I) ir/arba C-S-H (II) C – kalcitas; e – kalcio chromo oksidas; R – kalcio chromatas; T – tobermoritas

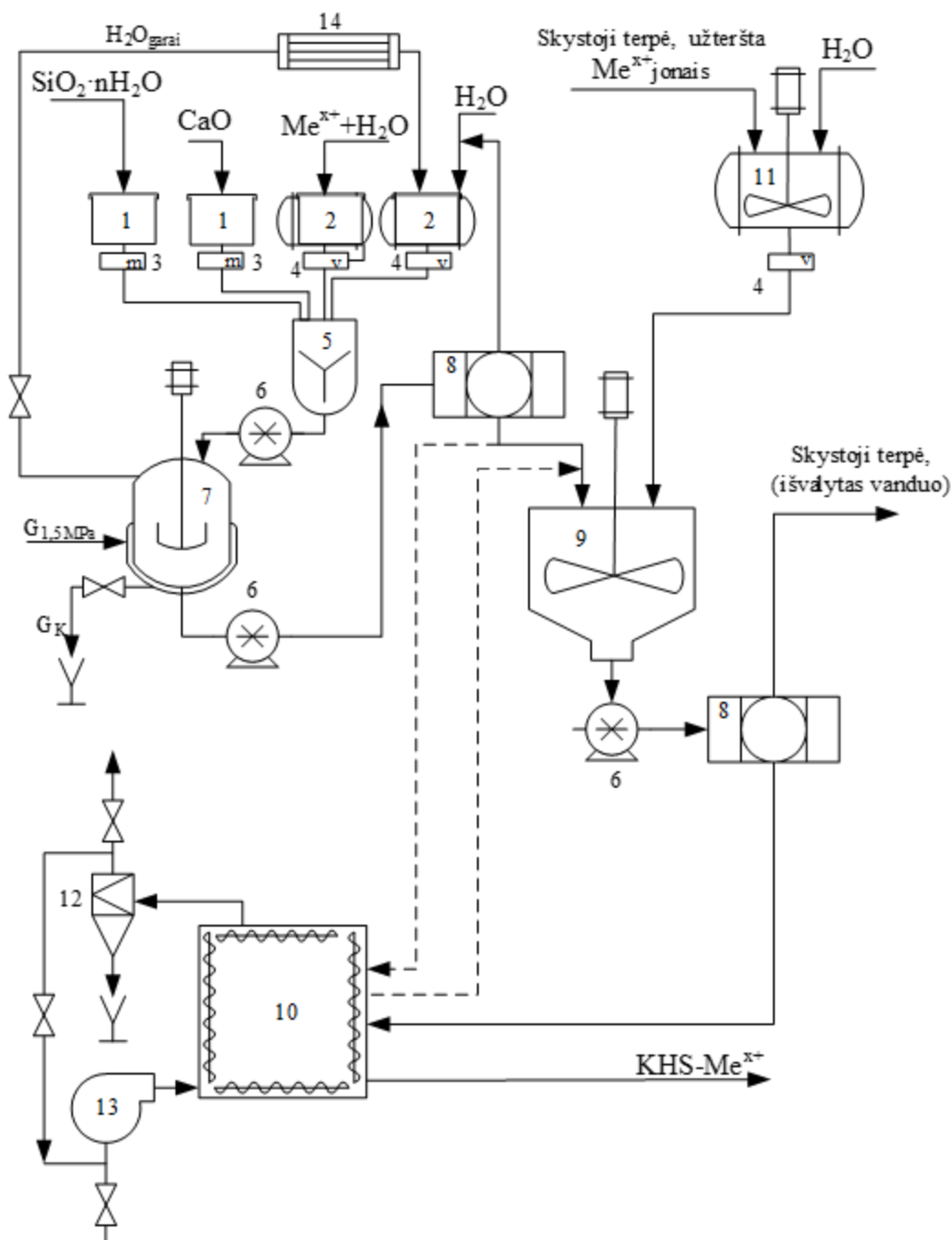
Be to, norint nustatyti adsorbentų stabilumą, buvo atlikta bandinių RSDA, gautų po sorbcijos proceso (žr. 3.24 pav.). Lyginant su RSDA prieš sorbciją (žr. 3.9 pav.), nustatyta, kad po adsorbcijos SIN5 bandinyje pilnai sureaguoja portlanditas ir $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$, be to, pastebimi kitam KHS (tobermoritui) būdingi difrakciniai maksimumai. Taip pat, identifikuoti nauji difrakciniai maksimumai ($d = 0,555$ ir 0,482), kurie nepriskirti jokiems kristalinę struktūrą turintiems junginiams (žr. 3.24 pav., a, 1 kr.).

Tuo tarpu, SIN15 bandinio kristališkumas žymiai sumažėjo – dominuoja amorfinės struktūros produktai (žr. 2.24, a, 2 kr.).

Tiriant 500 °C išdegtus bandinius (SIN5-500, SIN15-500), pastebėta, kad minėtų junginių kristališkumas po sorbcijos taip pat šiek tiek mažėja, tačiau, kaip ir prieš sorbciją – RSDA dominuoja kalcio chromato ir kalcito difrakciniai maksimumai (žr. 3.12 pav., a ir 3.24 pav., b). Be to, SIN15-500 bandinyje identifikuotas naujas chromo turintis junginys – kalcio chromo oksidas ($\text{Ca}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$; PDF 48-791; $d - 0,361; 0,267; 0,181$ nm) (žr. 3.24 pav., b, 2 kr.).

4. Kalcio hidrosilikatų su įsiterpusiais Cr³⁺ jonais gamybos ir panaudojimo rekomendacijos

Tinkamiausi kalcio hidrosilikatų sintezės parametrai parinkti pagal sąlygas, kurioms esant, šiame darbe susintetinti junginiai pasižymėjo didžiausia adsorbicine geba Cr³⁺ jonams: amorfinio SiO₂ ir CaO mišinys, kurio molinis santykis CaO/SiO₂ = 1,5, izoterminio išlaikymo trukmė nemišomose suspensijose (V/K = 10) – 1 h, o sočiųjų vandens garų temperatūra – 200 °C. Sintzei naudoto metalo koncentracija 5 arba 15 g/l. Be to, sintzės produktai gali būti papildomai apdorojami 500 °C temperatūroje.



4.1 pav. Kalcio hidrosilikatų su įsiterpusiais Cr³⁺ jonais panaudojimo Cr³⁺ jonų adsorbicijai periodinio veikimo gamybos principinė schema. 1 – bunkeriai; 2 – talpyklos; 3 – svoriniai dozatoriai; 4 – tūriniai dozatoriai; 5, 11 – maišytuvai; 6 – siurbiai; 7 – autoklavas; 8 – būgninis vakuumfiltras; 9 – adsorberis; 10 – kamerinė krosnis; 12 – ciklonas; 13 – kaloriferis; 14 – kondensatorius

KHS su įsiterpusiais chromo jonais sintezės procesas susideda iš šių etapų: autoklavo praplovimas, žaliavų suspensijos supylimas į autoklavą, pakrovimo angos uždarymas, temperatūros pakėlimas iki izoterminės, izoterminis apdorojimas, iškrovimo angos atidarymas, iškrovimas. Visos stadijos sudaro darbo ciklą. Kadangi vienas darbo ciklas užtrunka 7 h, tai vienu autoklavu vidutiniškai būtų atliekama 1200 ciklų per metus. Vienam ciklui pradinių kietųjų žaliavų reikės 630 kg ($\text{CaO} = 378 \text{ kg}$, $\text{SiO}_2 = 252 \text{ kg}$) ir 6300 kg tirpalo, kuriame tirpalo koncentracija – 5 arba 15 g/l Cr^{3+} jonų.

Rekomenduojama KHS su įsiterpusiais Cr^{3+} jonais gamybos ir panaudojimo schema pateikta 4.1 paveiksle. Pateiktoje schemoje iš bunkerių (1) Ca ir Si komponentus turinčios žaliavos pasveriamos svoriniais dozatoriais (3) ir tiekiamos į periodinio veikimo propelerinį maišytuvą (5), į kurį iš rezervuaro (2) tūriniu dozatoriumi (4) pilamas reikiamas vandens ir (ar) sunkiųjų metalų tirpalo kiekis, kad būtų pasiektas reikiamas V/K santykis ($\text{V/K} = 10$). Sumaišytos pradinės medžiagos siurbliu (6) tiekiamos į autoklavą (7). Ten žaliavos izotermiškai apdorojamos sočiųjų vandens garų aplinkoje. Sintezės metu susidarantis kondensatas yra pašalinamas, o vandens garai kondensuojami kondensatoriuje (14) ir grąžinami į gamybą. Sintezės produktai siurbliu (6) tiekiami į būgninį vakuumfiltrą (8), kuriame atskiriama kieta fazė. Tirpale nelieka Cr^{3+} jonų, todėl šis gali būti grąžinamas į talpyklą (2) ir panaudotas sintezei dar kartą. Kietos būsenos sintezės produktai tiekiami į periodinio veikimo adsorberį (9) arba prieš tai termiškai apdorojami kamerinėje krosnyje (10). Skystoji terpė, užteršta sunkiųjų metalų jonais, iš maišytuvo (11) taip pat tiekiami į periodinio veikimo adsorberį (9). Skystojoje terpėje esantys Cr^{3+} jonai per 60 min 25 °C temperatūroje imobilizuojami į sintezės metu gautų produktų struktūrą. Po sorbcijos būginiame vakuumfiltre (8) pašalinama skystoji terpė (išvalytas vanduo), o gautas produktas (KHS su įsiterpusiais Cr^{3+} jonais) yra išdžiovinamas kamerinėje krosnyje (10) ir tiekiamas tolimesniems panaudojimo procesams.

5. Darbuotojų sauga ir sveikata

Atliekant tiriamąjį darbą buvo naudoti įrenginiai ir cheminės medžiagos, kurių netinkamas naudojimas ar ilgalaikis (daugkartinis) poveikis gali neigiamai paveikti sveikatą. Todėl prieš pradėdant darbą, būtina:

- 1) įvertinti prietaisų eksploatacines savybes;
- 2) įvertinti cheminių medžiagų riziką sveikatai;
- 3) įgyvendinti tinkamas prevencines priemones.

Naudojant įvairius prietaisus reiktų remtis jų techninėmis specifikacijomis bei naudotis ES, ISO standartais ir LR įstatymais. Pradinių žaliavų ($\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) malimui naudotas vibracinis diskinis malūnas „Pulserisette 9“, kuris pagal DIN EN ISO 3746:2005 standartą skleidžia 74 dB(A) triukšmą [162]. Šis dydis neviršija LR socialinės apsaugos ir darbo bei sveikatos apsaugos ministrų įstatyme „Dėl darbuotojų apsaugos nuo triukšmo keliamos rizikos nuostatai“ [163] nurodytos vertės, tačiau įstatyme nurodoma, kad keliami profesinė rizika turi būti šalinama arba kiek įmanoma labiau sumažinama, naudojant: 1) kitus darbo metodus ar priemones; 2) triukšmo mažinimo technines priemones: skydus, aptvarus, garsą sugeriančias dangas ir kitas pasirinktas priemones; 3) asmenines apsaugos priemones (AAP): prieštriukšminius kamščius ar šalmus, ausines (tvirtinamas prie apsauginių šalmų arba lankelių galvai) [164]. Be abejojimo, privaloma naudoti ir kitas AAP apsaugančias akis (akinius, apsauginius veido skydelius) bei kvėpavimo takus (aparatus su filtrais) nuo sauso malimo metu susidarantių dulkių ar aptaškymo dėl šlapio malimo [164].

Taip pat naudotas autoklavas, kuriame vykdytos hidroterminės sintezės. LR ūkio ministro įstatyme „Dėl slėginių indų naudojimo taisyklių DT 12-02 patvirtinimo“ [165] nurodoma, kad slėginiai indai turi būti nuolat prižiūrimi ir tikrinami ne rečiau kaip kas 2 metus, be to, pastebėjus, kad slėgis aukštesnis nei darbinis, sugenda bent vienas įtaisas, ribojantis slėgį ar temperatūrą inde, nebeteikiamas slėginį indą vėsinantis agentas, ant indo pastebima įtrūkimų ar nesandarumų būtina nedelsiant sustabdyti įrenginio veikimą. Norint išvengti sprogo, būtina ne tik įvertinti prietaiso eksploatacinę būklę, bet ir tinkamai naudoti autoklavą. Sprogimo tikimybė padidėja, jei indas netinkamai uždaromas, o sprogo sužalojimai gali būti labai rimti ar net mirtini, todėl, prieš pradėdant naudoti indą darbui, būtina patikrinti, ar viskas sandaru ir atitinka gamintojo rekomendacijas [166; 167]. Be to, veikiančio autoklavo paviršius itin karštas (šiuose tyrimuose naudoto – 150-200 °C), tad norint išvengti rankų ir kitų odos vietų nudegimų, slėginį indą atidaryti galima tik tada, kai slėgis – 0 bar, o temperatūra – 121 °C [167]. Be to, jei temperatūra didesnė nei 40 °C, privaloma mūvėti nuo karščio apsaugančias pirštines [166].

Medžiagų terminiam apdorojimui naudota laboratorinė krosnis. Prieš pradėdant darbą, būtina įsitikinti, kad krosnis yra techniškai tvarkinga ir joje nėra kitų medžiagų likučių. Terminiškai apdoroti galima tik chemiškai nepavojingas medžiagas, kurios nesukelia sprogo galimybių. Taip pat, reiktų atkreipti dėmesį į tai, kad degant KHS, skiriasi CO, CO₂ dujos bei H₂O garai, todėl būtina įsitikinti, kad minėti komponentai yra sandariai pašalinami ir neužteš laboratorijos patalpų. Kadangi darbo metu krosnis įkaisdavo iki 280–1000 °C temperatūros, jos paviršius taip pat karštas, tad reikia užtikrinti, kad šalia esantys daiktai nebijo karščio – negali užsidegti ar sprogti. Pastebėjus bet kokią gedimą (nejprastą kvapą, dūmus ir pan.) reikia nedelsiant išjungti įrenginį. Išdegtoms medžiagoms leisti atvėsti iki kambario temperatūros ir išimti laboratorinėmis žirkklėmis. Jei būtina medžiagas išimti aukštesnėje temperatūroje, reikia mūvėti AAP, apsaugančias rankas ir odą, akis nuo karščio: pirštines, apsaugines liemenes, švarkus ar prijuostas, akinius ar apsauginius veido skydelius [164].





Naudojamų cheminių medžiagų apibūdinimui remtasi CLP ir REACH reglamentais bei cheminių medžiagų saugos duomenų lapais (SDL). CLP (angl. *classification, labeling and packing*) – Europos Parlamento ir Tarybos reglamentas (EB) Nr. 1272/2008 dėl cheminių medžiagų mišinių klasifikavimo, ženklinimo ir pakavimo; REACH (angl. *registration, evaluation, authorisation and restriction of chemicals*) – Europos Parlamento ir Tarybos reglamentas (EB) Nr. 1907/2006 dėl cheminių medžiagų registracijos, įvertinimo, autorizacijos ir apribojimų; SDL – saugos duomenų lapai, priemonė užtikrinanti saugų darbą su cheminėmis medžiagomis. Remiantis minėtais dokumentais nustatyta, kad darbe naudotos įvairaus pavojingumo medžiagos. Pradinės silicio ir aliuminio turinčios žaliavos priskiriamos mažiausiai pavojingoms medžiagoms, tačiau dirbant su jomis taip pat privaloma imtis atsargumo priemonių (žr. 5.1 lent.).





5.1 lentelė. Naudotų medžiagų informacija pagal REACH reglamentą

Cheminė formulė ir EB numeris	Signalinis žodis	Apsaugos priemonės	Pirmosios pagalbos priemonės
SiO ₂ ·nH ₂ O Nr. 231-545-4	Nereikalaujama	Akių, veido – apsauginiai akiniai su šoniniais skydais; odos – tinkamos pirštinės (chemikalams atsparios), kremai, tepalai; kvėpavimo organų – kietųjų dalelių filtro įtaisas	Nuvilkite užterštus drabužius; įkvėpus įleisti gryno oro; patekus ant odos ar į akis plauti vandeniu kelias minutes; prarijus skalauti burną, neišnykus simptomams kreiptis į gydytoją.
Al ₂ O ₃ ·nH ₂ O Nr. 215-691-6	Nereikalaujama		

Kur kas pavojingesnėmis laikomos kalcio turinti žaliava (kalcio hidroksidas), druskos rūgštis, acetonas bei metalų nitratų tirpalai (žr. 5.2 lent.).

5.2 lentelė. Naudotų medžiagų informacija pagal REACH ir CLP reglamentus

Piktogramos	Pavojingumo fazės	Atsargumo fazės
C₃H₆O, Nr. 200-662-2		
GHS02 GHS07  	H225: labai degūs skystis ir garai; H319: sukelia smarkų akių dirginimą; H336: gali sukelti mieguistumą arba galvos svaigimą	P210: laikyti atokiau nuo šilumos šaltinių, žiežirbų, atviros liepsnos, karštų paviršių; P305+P351+P338: patekus į akis atsargiai plauti vandeniu kelias minutes. Išimti kontaktinius lęšius, jeigu jie yra ir jeigu lengvai galima tai padaryti. Toliau plauti akis; P403+P233: laikyti gerai vėdinamoje vietoje. Talpyklą laikyti sandariai uždarytą
Ca(OH)₂, Nr. 215-137-3		
GHS05 GHS07  	H315: dirgina odą; H318: smarkiai pažeidžia akis; H335: gali dirginti kvėpavimo takus	P260: neįkvėpti dulkių; P280: mūvėti apsaugines pirštines / naudoti akių apsaugos priemones; P302+P352: patekus ant odos plauti dideliu vandens kiekiu; P305+P351+P338: patekus į akis kelias minutes atsargiai plauti vandeniu. Išimti kontaktinius lęšius, jeigu jie yra ir jeigu lengvai galima tai padaryti. Toliau plauti akis; P310: nedelsiant skambinti į apsinuodijimų kontrolės ir informacijos biurą / kreiptis į gydytoją
HCl, Nr. 231-595-7		
GHS05	H290: gali ėsdinti metalus	P234: laikyti tik originalioje pakuotėje; P390: absorbuoti išsiliejusią medžiagą, siekiant išvengti žalos.

		
Cr(NO₃)₃·9H₂O, Nr. 236-921-1		
<p>GHS07 GHS09 GHS03</p> 	<p>H272: gali sukelti gaisrą, oksidatorius; H315: gali šdinti ar dirginto odą; H317: gali sukelti alerginę odos reakciją; H319: gali sukelti smarkų akių dirginimą; H411: toksiška vandens organizmams, sukelia ilgalaikius pakitimus</p>	<p>P273: saugoti, kad nepatektų į aplinką; P280: mūvėti apsaugines pirštines / naudoti akių apsaugos priemones; P302+P352: patekus ant odos plauti dideliu kiekiu vandens; P305+P351+P338: patekus į akis kelias minutes atsargiai plauti vandeniu. Išimti kontaktinius lęšius, jeigu jie yra ir jeigu lengvai galima tai padaryti. Toliau plauti akis.</p>
Co(NO₃)₂·6H₂O, Nr. 233-402-1		
<p>GHS08 GHS09</p> 	<p>H317: gali sukelti alerginę odos reakciją; H334: įkvėpus gali sukelti alerginę reakciją, astmos simptomus arba apsunkinti kvėpavimą; H350i: įtariama, kad gali sukelti genetinius defektus; H360F: gali sukelti vėžį įkvėpus, gali pakenkti vaisingumui; H410: labai toksiškai vandens organizmams, sukelia ilgalaikius pakitimus</p>	<p>P201: prieš naudojimą gauti specialias instrukcijas; P273: saugoti, kad nepatektų į aplinką; P280: mūvėti apsaugines pirštines / naudoti akių apsaugos priemones; P304+P340: įkvėpus išnešti nukentėjusį į gryną orą: jam būtina ramybė ir padėtis, leidžiantis laisvai kvėpuoti; P342+P311: jeigu pasireiškia respiraciniai simptomai: nedelsiant skambinti į apsinuodijimų kontrolės ir informacijos biurą / kreiptis į gydytoją</p>
Cu(NO₃)₂·3H₂O, Nr. 1980-2005		
<p>GHS07 GHS09 GHS02 GHS05</p> 	<p>H272: gali sukelti gaisrą, oksidatorius; H302: kenksminga prarijus; H315: dirgina odą; H318: smarkiai pažeidžia akis</p>	<p>P210: laikyti atokiau nuo šilumos šaltinių, žiežirbų, atviros liepsnos, karštų paviršių; P305+P351+P338: patekus į akis atsargiai plauti vandeniu kelias minutes. Išimti kontaktinius lęšius, jeigu jie yra ir jeigu lengvai galima tai padaryti. Toliau plauti akis; P338: nedelsiant skambinti į apsinuodijimų kontrolės ir informacijos biurą / kreiptis į gydytoją; P310: patekus ant odos plauti dideliu kiekiu vandens; P220: sandėliuoti atokiau nuo drabužių, degių medžiagų; P221: imtis visų atsargumo priemonių, kad nebūtų sumaišyta su degiosiomis medžiagomis; P280: mūvėti apsaugines pirštines, dėvėti apsauginius drabužius, naudoti akių apsaugos priemones; P264: po naudojimo kruopščiai plauti rankas</p>

Išvados

1. Nustatyta, kad hidroterminės sintezės (1–72h) metu 200 °C temperatūroje CaO-SiO₂-Al₂O₃-H₂O ar CaO-SiO₂-H₂O sistemose visi (daugiau nei 99 %) Cr³⁺ jonai terpiasi į susiformavusių KHS/KHAS struktūrą. Tuo tarpu Cu²⁺ ir Co²⁺ geba dalyvauti įvairiose cheminėse reakcijose, formuodami vario oksidą, vario hidroksidą ir monticelitą.
2. Ištirta, kad hidroterminio apdorojimo metu 200 °C temperatūroje CaO-SiO₂-H₂O sistemoje, produktų susidarymui įtakos turi tiek Cr³⁺ jonų koncentracija pradiniame tirpale, tiek izoterminio išlaikymo trukmė. Nes po 1 h izoterminio išlaikymo didėjant pradinio tirpalo koncentracijai spartėja portlandito sureagavimo greitis bei mažėja susidarantių produktų kristališkumas. Tuo tarpu ilginant hidroterminio apdorojimo trukmę iki 72 valandų, gaunami sintezės produktai, kuriuose vyrauja kristalinės struktūros kalcio hidrosilikatai.
3. Įrodyta, kad, priklausomai nuo chromo koncentracijos, žemesnėje hidroterminio apdorojimo temperatūroje (150 °C) lėčiau reaguoja pradinės žaliavos bei susidaro mažesnio kristališkumo junginiai. Be to, ne visi Cr³⁺ jonai terpiasi į sintezės metu susidarantių produktų struktūrą, nes tarp sintezės produktų identifikuojami chromo turintys junginiai: CaCr₃O₈ bei Ca₅Cr₂SiO₁₂, Ca₅Cr₃O₁₂ ir/arba Ca₅Cr₃O_{4,5}.
4. Ištirta, kad bandiniuose vyrauja cilindrinės formos poros, o didesnė Cr³⁺ jonų (15 g/l) koncentracija didina savitąjį paviršiaus plotą nedegtuose bandiniuose (76,16 m²/g), tačiau po degimo – paviršiaus plotas padidėja tik gryname bandinyje (51,27 m²/g), kurio sintezei nenaudotas chromo priedas.
5. Nustatyta, kad didžiausia adsorbicine geba pasižymi sintetiniai bandiniai ir sintetiniai degti bandiniai, kurių sintezės metu naudotas didžiausiais Cr³⁺ jonų kiekis, nes po 60 min adsorbcijos proceso į jų struktūrą atitinkamai įsiterpė 86 ir 88 % pradiniame tirpale esančių Cr³⁺ jonų. Taip pat pastebėta, kad po šio proceso metu įvyksta adsorbentų struktūros pokyčiai: sumažėja pradinių junginių kristališkumas bei identifikuojami naujai susidarantys kalcio hidrosilikatai.

Literatūros sąrašas

1. MARTUSEVIČIUS, MARIJONAS, RIMVYDAS KAMINSKAS ir JULIUS ARNOLDAS MITUZAS. *Rišamųjų medžiagų cheminė technologija: vadovėlis* [interaktyvus]. Kaunas: Technologija, 2002 [žiūrėta 2019-10-15]. ISBN: 9955-09-255-6. Prieiga per: ebooks.ktu.lt
2. BANKAUSKAISTE A., A. EISINAS, K. BALTAKYS and S. ZADAVICIUTE. A study on the intervalation of heavy metal ions in a wastewater by synthetic layered inorganic adsorbents. *Desalination and water treatment* [interaktyvus]. London: Taylor & Francis Online, 2015, 56(6) 1-11 [žiūrėta 2019-10-15]. DOI: 10.1080/19443994.2014.951074. Prieiga per: webofscience.com
3. HE, Y. and T. XIE. Advances of thermal conductivity models of nanoscale silica aerogel insulation material. *Applied Thermal Engineering* [interaktyvus]. Oxford: Elsevier Science, 2015, 81, 28-50 [žiūrėta 2019-10-19]. ISSN: 1359-4311. Prieiga per: sciencedirect.com
4. ZHAO, Y, Y. ZHANG, T. CHEN and S. BAO. Preparation of high strength autoclaved bricks from metatite tailings. *Construction and Building Materials* [interaktyvus]. Oxford: Elsevier Science, 2012, 28, 450-455 [žiūrėta 2019-12-04]. ISSN: 0950-0618. Prieiga per: sciencedirect.com
5. NARAYANAN, K. and K. RAMAMURTHY. Microstructural investigations on aerated concrete. *Cement and Concrete Research* [interaktyvus]. Oxford: Elsevier Science, 2000, 0, 457-464 [žiūrėta 2020-01-14]. ISSN: 0008-8846. Prieiga per: sciencedirect.com
6. GENDVILAS, ROKAS. *α -C₂SH sintezė, savybės ir naudojimas hidraulinei rišamajai medžiagai gauti: Doktoro disertacija*. Kaunas: Technologija, 2015. ISBN 978-609-02-1171-7.
7. RICHARDSON, I.G. The calcium silicate hydrates. *Cement and Concrete Research* [interaktyvus]. Oxford: Elsevier Science, 2008, 32(2), 137-158 [žiūrėta 2018-05-02]. ISSN: 0008-8846.
8. N. MELLER, K. KYRITSIS and C. HALL. The mineralogy of CaO–Al₂O₃–SiO₂–H₂O (CASH) hydroceramic system from 200 to 350 °C. *Cement and Concrete Research* [interaktyvus]. Oxford: Elsevier, 2009, 39, 45-53 []. DOI: 10.1016/j.cemconres.2018.10.002. Prieiga per: sciencedirect.com
9. TAYLOR, H.F.W. and D.M. ROY. Structure and composition of hydrates. *Proceeding 7th International Symposium on the Chemistry of Cement* [interaktyvus]. Paris: Edition septima, 1980, [žiūrėta 2019-12-12]. Prieiga per: sciencedirect.com
10. KRAUS, W. and G. NOLZE. POWDER CELL - a program for the representation and manipulation of crystal structures and calculation of the resulting X-ray powder patterns. *Journal of Applied Crystallography* [interaktyvus]. IUCr/Wiley, 1996, 29, 301-303 [žiūrėta 2018-04-30]. ISSN 1600-5767. Prieiga per webofscience.com
11. ZHOU C., B. DU, N. WANG and Z. CHEN. Preparation and strength property of autoclaved bricks from electrolytic manganese residue. *Journal of Cleaner Production* [interaktyvus]. Oxford: Elsevier Science, 2014, 84, 707-714 [žiūrėta 2020-03-04]. ISSN: 0959-6526. Prieiga per: sciencedirect.com
12. KRAKOWIAK K. J., et al. Nano chemo mechanical signature of conventional oil-well cement systems: Effects of elevated temperature and curing time. *Cement and Concrete Research*

[interaktyvus]. Oxford: Elsevier Science, 2015, 64, 103-121 [žiūrėta 2020-03-04]. ISSN: 0008-8846. Prieiga per: sciencedirect.com

13. FROST, R. L., M. MAHENDRAN, K. POOLOGANATHAN and Y. XI. Raman spectroscopic study of the mineral xonotlite $\text{Ca}_6\text{Si}_6\text{O}_{17}(\text{OH})_2$ A component of plaster boards. *Materials Research Bulletin* [interaktyvus]. Oxford: Elsevier Science, 2012, 47, 3644-3649 [žiūrėta 2019-05-14]. ISSN: 0025-5408. Prieiga per: sciencedirect.com

14. MANDALIEV, P. et al. Uptake of Eu(III) by 11 Å tobermorite and xonotlite: A TRILFS and EXAFS study. *Geochimica et Cosmochimica Acta* [interaktyvus]. Oxford: Elsevier Science, 2011, 75, 2017-2029 [žiūrėta 2020-01-06]. ISSN: 0016-7037. Prieiga per: sciencedirect.com

15. MANDALIEV, P. et al. Mechanisms of Nd(III) uptake by 11 Å tobermorite and xonotlite. *Applied Geochemistry* [interaktyvus]. Oxford: Elsevier Science, 2010, 25, 763-777 [žiūrėta 2020-01-06]. ISSN: 0883-2927. Prieiga per: sciencedirect.com

16. LI, M. and H. LIANG. Formation of micro porous spherical particles of calcium silicate (xonotlite) in dynamic hydrothermal process. *China Particuology* [interaktyvus]. Oxford: Elsevier Science, 2014, 2(3), 124-127 [žiūrėta 2020-04-15]. ISSN: 1672-2515. Prieiga per: sciencedirect.com

17. CAO, J., F. LIU, Q. LIN and Y. ZHANG. Hydrothermal synthesis of xonotlite from carbide slag. *Progress in Natural Science* [interaktyvus]. Oxford: Elsevier Science, 2008, 18, 1147-1153 [žiūrėta 2019-04-25]. ISSN: 1002-0071. Prieiga per: sciencedirect.com

18. GINEIKA, Andrius. *Dvystadijinis volastonito gamybos būdas: magistro baigiamasis darbas*. Kaunas: Kauno technologijos universitetas, 2019.

19. PEI, L.Z., L.J. YANG, Y. YANG, C.G. FAN, W.I. YIN, J. CHEN and Q.F.A. ZHANG. A green and facile route to synthesize calcium silicate nanowires. *Materials Characterizational* [interaktyvus]. Oxford: Elsevier Science, 2010, 61(11) [žiūrėta 2020-01-14]. ISSN: 1281-1285. Prieiga per: sciencedirect.com

20. ISMAIL, H., R. SHAMSUDIN and M.A.A. HAMID. Effect of autoclaving and sintering on the formation of b-wollastonite. *Materials Science and Engineering C* [interaktyvus]. 2016 m. 58, 1077-1081 [žiūrėta 2020-01-14]. DOI: 10.1016/j.msec.2015.09.030. Prieiga per: sciencedirect.com

21. RICHARDSON, I. G. Tobermorite/jennite and tobermorite/calcium hydroxide based models for the structure of C S H: applicability to hardened pastes of tricalcium silicate, β dicalcium silicate, Portland cement, and blends of Portland cement with blast-furnace slag, metakaolin. *Cement and Concrete Research* [interaktyvus]. Oxford: Elsevier Science, 2004, 34, 1733-1777 [žiūrėta 2018-04-15]. ISSN: 0008-8846. Prieiga per: sciencedirect.com

22. DESCHNER, F., B. LOTHENBACH, F. WINNEFELD and J. NEUBAUER. Effect of temperature on the hydration of Portland cement blended with siliceous fly ash. *Cement and Concrete Research* [interaktyvus]. Oxford: Elsevier science, 2013, 52, 169-181 [žiūrėta 2018-06-14]. ISSN: 0008-8846. Prieiga per: sciencedirect.com

23. KUNCHARIYAKUN, K., S. ASAVAPISIT and K. SOMBATSOMPOMP. Properties of autoclaved aerated concrete incorporating rice husk ash as partial replacement for fine aggregate. *Cement and Concrete Research* [interaktyvus]. Oxford: Elsevier Science, 2015, 55, 11-16 [žiūrėta 2019-09-11]. ISSN: 0958-9465. Prieiga per: sciencedirect.com

24. MATSUI, K. et al. In situ time resolved X ray diffraction of tobermorite formation in autoclaved aerated concrete: Influence of silica source reactivity and Al addition. *Cement and Concrete Research* [interaktyvus]. Oxford: Elsevier Science, 2011, 41, 510-519 [žiūrėta 2019-10-18]. ISSN: 0008-8846. Prieiga per: sciencedirect.com
25. COLEMAN, N. J., D. S. BRASSINGTON, A. RAZA and P. MENDHAM. Sorption of Co^{2+} and Sr^{2+} by waste derived 11 Å tobermorite. *Waste Management* [interaktyvus]. Oxford: Elsevier Science, 2006, 26, 260-267 [žiūrėta 2020-03-10]. ISSN: 0956-053X. Prieiga per: sciencedirect.com
26. COLEMAN, N. J. Interactions of Cd(II) with waste derived 11 Å tobermorites. *Separation and Purification Technology* [interaktyvus]. Oxford: Elsevier Science, 2006, 48, 62-70 [žiūrėta 2020-03-10]. ISSN: 1383-5866. Prieiga per: sciencedirect.com
27. GRANGEON, S. et al. On the nature of structural disorder in calcium silicate hydrates with a calcium/silicon ratio similar to tobermorite. *Cement and Concrete Research* [interaktyvus]. Oxford: Elsevier Science, 2013, 52, 31-37 [žiūrėta 2019-08-16]. ISSN: 0008-8846. Prieiga per: sciencedirect.com
28. YOUSSEF, H., D. IBRAHIM, S. KOMARNENI and K. J. D. MACKENZIE. Synthesis of 11 Å Al substituted tobermorite from trachyte rock by hydrothermal treatment. *Ceramics International* [interaktyvus]. Oxford: Elsevier Science, 2010, 36, 203-209 [žiūrėta 2019-08-29]. ISSN: 0272-8842. Prieiga per: sciencedirect.com
29. RÍOS, C. A., C. D. WILLIAMS and M. A. FULLEN. Hydrothermal synthesis of hydrogarnet and tobermorite at 175 °C from kaolinite and metakaolinite in the CaO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O system. A comparative study. *Applied Clay Science* [interaktyvus]. Oxford: Elsevier Science, 2009, 43, 228-237 [žiūrėta 2019-01-22]. ISSN: 0169-1317. Prieiga per: sciencedirect.com
30. KUSACHI, I., C. HENMI and K. HENMI. Awfillite and jennite from Fuka, Okayajama prefecture. *Mineralogical Journal* [interaktyvus]. Japan, 1989, 14(7), 279-292 [žiūrėta 2020-02-18]. ISSN: 0544-2540. Prieiga per: sciencedirect.com
31. LOVE, C. A., I. G. RICHARDSON and A. R. BROUGH. Composition and structure of C S H in white Portland cement 20% metakaolin pastes hydrated at 25 °C. *Cement and Concrete Research* [interaktyvus]. Oxford: Elsevier Science, 2007, 37, 109-117 [žiūrėta 2020-02-18]. ISSN: 0008-8846. Prieiga per: sciencedirect.com
32. SKIBSTED, J. and C. HALL. Characterization of cement minerals, cements and their reaction products at the atomic and nano scale. *Cement and Concrete Research* [interaktyvus]. Oxford: Elsevier, Science, 2008, 38, 205-225 [žiūrėta 2020-02-18]. ISSN: 0008-8846. Prieiga per: sciencedirect.com
33. HARA, N. and N. INOUE. Formation of jennite from fumed silica. *Cement and Concrete Research* [interaktyvus]. Oxford: Elsevier Science, 1980, 10(5), 677-682 [žiūrėta 2020-02-18]. ISSN: 0008-8846. Prieiga per: sciencedirect.com
34. HONG, S.Y. and F.P. GLASSER. Phase relations in the CaO-SiO₂-H₂O system to 200 oC at saturated steam pressure. *Cement and Concrete Research* [interaktyvus]. Oxford: Elsevier Science, 2004, 34, 1529-1534 [žiūrėta 2019-08-30]. ISSN: 0008-8846. Prieiga per: sciencedirect.com

35. SAEZ DEL BOSQUE, I.F., S. MARTINEZ-RAMIREZ and M.T. BLANCO-VARELA. FT-IR study of the effect of temperature and nanosilica on the nanostructure C-S-H gel formed by hydrating tricalcium silicate. *Constructions and Buiding Materials* [interaktyvus]. Oxford: Elsevier Science, 2014, 52,-314-323 [žiūrėta 2019-09-05]. ISSN: 0950-0618. Prieiga per: sciencedirect.com
36. KRISKOVA, L. et al. Influence of mechanical and chemical activation on the hydraulic properties of gamma dicalcium silicate. *Cement and Concrete Research* [interaktyvus]. Oxford: Elsevier Science, 2014, 55, 59-68 [žiūrėta 2020-01-15]. ISSN: 0008-8846. Prieiga per: sciencedirect.com
37. MITSUDA, T., J. ASAMI, Y. MATSUBARA and H. TORAYA. Hydrothermal formation of g-dicalcium silicate from lime-silica mixtures using rapid-heating method and its reaction to give kilchoanite or calciochondrodite. *Cement and Concrete Research* [interaktyvus]. Oxford: Elsevier Science, 1985, 15(4), 613-621 []. ISSN: 0008-8846. Prieiga per: sciencedirect.com
38. GOU, Z., and J. CHANG. Synthesis and in vitro bioactivity of dicalcium silicate powders. *Journal of the European Ceramic Society* [interaktyvus]. Oxford: Elsevier Science, 2004, 24, 93-99 [žiūrėta 2020-03-15]. ISSN: 0955-2219. Prieiga per: sciencedirect.com
39. GENDVILAS, Rokas. α -C2SH sintezė, savybės ir naudojimas hidraulinei rišamajai medžiagai gauti. Kaunas: Technologija, 2015. ISBN 978-609-02-1171-7.
40. POPESCU, C.D., M. MUNTEAN and J.H. SHARP. Industrial trial production of low energy belite cement. *Cement and Concrete Composites* [interaktyvus]. Oxford: Elsevier Science 2003, 25, 689-693 [žiūrėta 2019-12-19]. ISSN: 0958-9465. Prieiga per: sciencedirect.com
41. BRIAN, I., O. KNACKE and O. KUBACHEWSKI. *Thermochemical properties of inorganic substances: supplement* [interaktyvus]. University of California: Springer-Verlag, 1977, [žiūrėta 2019-12-19]. Prieiga per: books.google.com
42. GARBEV, K., B. GASHAROVA and P. STEMMERMANN. A Modular Concept of Crystal Structure Applied to the Thermal Transformation of α -C2SH. *Journal of American Ceramic Society* [interaktyvus]. USA: Wiley-Blackwell, 2014, 97(7), 2286-2297 [žiūrėta 2020-04-30]. ISSN 1551-2916. Prieiga per: webofscience.com
43. STEMMERMANN, P., U. SCHWELKE, K. GARBEV, G. BEUCHLE and H. MOLLER. Celitement - a sustainable prospect for the cement industry. *Cement International* [interaktyvus]. 2010, 8(5), 52-66 [žiūrėta 2020-04-20]. ISSN 1610-6199. Prieiga per: webofscience.com
44. HABREV, K., B. GASHAROVA and P. STEMMERMANN. A Modular Concept of Crystal Structure Applied to the Thermal Transformation of α -C2SH. *Journal American Ceramic Society* [interaktyvus]. USA: Wiley-Blackwell, 2014, 97, 2286-2297 [žiūrėta 2020-04-30]. ISSN 1551-2916. Prieiga per: webofscience.com
45. LI, X., W. HU, S. WANG, M. TANG and X. SHEIN. Effect of SO₃ and MgO on Portland cement clincer: Formation of clincer phases and alite polymorphism. *Constructions and Buiding Materials* [interaktyvus]. Oxford: Elsevier Science:, 2014, 58, 182-192 [žiūrėta 2020-03-01]. ISSN: 0950-0618. Prieiga per: webofscience.com
46. WESSELSKY, A. and O. M. JENSEN. Synthesis of pure Portland cement phases. *Cement and Concrete Research* [interaktyvus]. Oxford: Elsevier Science, 2009, B137, 1608-1617 [žiūrėta 2020-03-01]. ISSN: 0008-8846. Prieiga per: sciencedirect.com

47. KUROKAWA, D., H. YPSHIDA and K. FUKUDA. Crystallization of belite-melite clincer minerals in the presence of liquid phase. *Cement and Concrete Research* [interaktyvus]. Oxford: Elsevier Science, 2014, 60, 63-67 [žiūrėta 2019-10-14]. ISSN: 0008-8846. Prieiga per: sciencedirect.com
48. CHATTERJEE, A.K. Hugh belite cements - present status and future technological options: Part I. *Cement and Concrete Research* [interaktyvus]. Oxford: Elsevier Science, 1996, 26(8), 1213-1225 [žiūrėta 2019-05-17]. ISSN: 0008-8846. Prieiga per: sciencedirect.com
49. ROY, D.M. and S.O. OYEFESOBI. Preparation of very reactive Ca_2SiO_4 powde. *Journal American Ceramic Society* [interaktyvus]. USA: Wiley-Blackwell, 1977, 60(3-4), 178-180 [žiūrėta 2019-11-12]. ISSN: 1551-2916. Prieiga per: sciencedirect.com
50. CHRYSAFI, R., T. PERRAKI and G. KAKALI. Sol-gel preparation of 2CaO SiO_2 . *Journal of European Ceramic Society* [interaktyvus]. Oxford: Elsevier Science, 2007, 27, 1707-1710 [žiūrėta 2019-11-12]. ISSN: 0955-2219. Prieiga per: sciencedirect.com
51. GAJBHIYE, N.S. and N.B. SINGH. Nucrowave assisted preparation of Fe^{3+} doped b-dicalcium silicate by sol-gel method. *Materials Research Bulletin* [interaktyvus]. Oxford: Elvier Science, 2010, 45, 933-938 [žiūrėta 2019-11-12]. ISSN: 0025-5408. Prieiga per: sciencedirect.com
52. GEORESCU, M., J. TIPAN, A. BADANOIU, D. CRISAN and I. DRAGAN. Highly reactive dicalcium silicate synthesed by hydrothermal processing. *Cement and Concrete Composites* [interaktyvus]. Oxford: Elsevier Science, 2000, 22, 315-319 [žiūrėta 2019-11-12]. ISSN: 0958-9465. Prieiga per: sciencedirect.com
53. MAZOUZI, W., L. KACIMI, M. CYR and P. CLASTRES. Properties of low temperature belite cements made from aluminosilicate wastes by hydrothermal method. *Cement and Concrete Composites* [interaktyvus]. Oxford: Elsevier Science, 2014, 33, 170-177 [žiūrėta 2019-04-14]. ISSN: 0958-9465. Prieiga per: sciencedirect.com
54. GARTNER, E. Industrially interesting approaches to "low- CO_2 " cements. *Cement and Concrete Research* [interaktyvus]. Oxford: Elsevier Science, 2004, 34, 1489-1498 [žiūrėta 2019-08-26]. ISSN: 0008-8846. Prieiga per: sciencedirect.com
55. TADDEI, P. et al. Effect of the fluoride content on the bioactivity of calcium silicate-based endodontic cements. *Ceramics International* [interaktyvus]. Oxford: Elsevier Science, 2014, 40, 4095-4107 [žiūrėta 2019-11-14]. ISSN: 0272-8842. Prieiga per: sciencedirect.com
56. GUERRERO, A.S., S. GONI and V.R. ALLEGRO. Resistance of class C fly ash belite cement to simulated sodium sulphate radioactive liquid waste attack. *Journal of Hazardous Materials* [interaktyvus]. Oxford: Elsevier Science, 2009, 161, 1250-1254 [žiūrėta 2019-11-14]. ISSN: 0304-3894. Prieiga per: sciencedirect.com
57. GONI, S., A. GUERRERO and M.P. LORENZO. Efficiency of fly ash belite cement and zeolite matrices for immobilizing cesium. *Journal of Hazardous Materials* [interaktyvus]. Oxford: Elsevier Science, 2006, B137, 1608-1617 [žiūrėta 2019-04-25]. ISSN: 0304-3894. Prieiga per: sciencedirect.com

58. BALTAKYS, K., ir R. ŠIAUČIŪNAS. KALCIO HIDROSILIKATAI: filosilikatų grupės, junginių sintezė, savybės ir naudojimas: mokslo monografija. Kaunas: Technologija, 2010. ISBN 978-9955-25-872-8.
59. GOU, Z. and J. CHANG. Synthesis and in vitro bioactivity of dicalcium silicate powders. *Journal of the European Ceramic Society* [interaktyvus]. Oxford: Elsevier Science, 2004, 24(1), 93-99 [žiūrėta 2019-11-14]. ISSN: 0955-2219. Prieiga per: sciencedirect.com
60. SPEAKMAN, K., H.F.W. TAYLOR, J.M. BENNET and J.A. GARD. Hydrothermal reactions of dicalcium silicate. *Journal of Chemical Society Association* [interaktyvus]. Oxford: Elsevier Science, 1976, 8(3), 283-289 [žiūrėta 2019-11-14]. ISSN: 0002-7863. Prieiga per: sciencedirect.com
61. YANAGISAWA, K., X. HU, A. ONDA and K. KAJIYOSHI. Hydration of β dicalcium silicate at high temperatures under hydrothermal conditions. *Cement and Concrete Research* [interaktyvus]. Oxford: Elsevier Science, 2006, 36, 810-816 [žiūrėta 2019-12-22]. ISSN: 0008-8846. Prieiga per: sciencedirect.com
62. ŠIAUČIŪNAS, R. ir E. RUPŠYTĖ. *Dvibazių kalcio hidrosilikatų susidarymas mišiniuose su Al junginių priedais*. Kaunas: Technologija, 2000, ISSN 1392-1231.
63. BALTAKYS, K., T. DAMBRAUSKAS, R. ŠIAUCIUNAS and A. EISINAS. Formation of α C2S hydrate in the mixtures with $\text{CaO/SiO}_2=1.75$ by hydrothermal treatment at 200 °C. *Romanina Journal of Materials* [interaktyvus]. 2014. 44(1), 109-115 [žiūrėta 2019-12-22]. ISSN: 1583-3186. Prieiga per: webofscience.com
64. HU, X., K. YANAGISAWA, A. ONDA and K. KAJIYOSHI. Stability and phase relations of dicalcium silicate hydrates under hydrothermal conditions. *Journal of the Ceramic Society of Japan* [interaktyvus]. 2006, 114(2), 174-179 [žiūrėta 2019-12-22]. ISSN: 882-0743.
65. CUBEROS, A.M.J. et al. Phase development in conventional and active belite cement pastes by Rietveld analysis and chemical constraints. *Cement and Concrete Research* [interaktyvus]. Oxford: Elsevier Science, 2009, 39, 833-842 [žiūrėta 2019-12-22]. ISSN: 0008-8846. Prieiga per: sciencedirect.com
66. GOU, Z., J. CHANG and W. ZHAI. Preparation and characterization of novel bioactive dicalcium silicate ceramics. *Journal of the European Ceramic Society* [interaktyvus]. Oxford: Elsevier Science, 2005, 25, 1507-1514 [žiūrėta 2018-06-19]. ISSN: 0955-2219. Prieiga per: webofscience.com
67. BALANDIS, Alfredas, Giedrius VAICKELIONIS ir Zenonas VALANČIUS. Silikatų chemija ir fizika: mokomoji knyga. Vilnius: Vilniaus pedagoginio universiteto leidykla, 2008, ISBN 978-9955-20-322-3.
68. DONELIENĖ, Jolanta. *FUNKCINIŲ $\text{Ca}_x\text{Me}_y\text{H}_z$ JUNGINIŲ SUSIDARYMAS HIDROTERMINĖS SINTEZĖS SĄLYGOMIS, JŲ SAVYBĖS IR TAIKYMAS*: daktaro disertacija. Kaunas: Technologija, 2017 m.
69. MELLER, N., C. HALL and J. S. PHILLIPS. A new phase diagram for the $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ hydroceramics system at 200 °C. *Materials Research Bulletin* [interaktyvus]. Oxford: Elsevier Science, 2005, 40(5), 715-723 [žiūrėta 2019-08-19]. ISSN: 0025-5408. Prieiga per: sciencedirect.com

70. RICHARDSON, I.G., A.V. GIRAO, R. TAYLOR and S. JIA. Hydration of water and alkali-activated white Portland cement pastes and blends with low-calcium pulverized fuel ash. *Cement and Concrete Research* [interaktyvus]. Oxford: Elsevier Science, 2016, 83, 1-18 [žiūrėta 2019-12-22]. ISSN: 0008-8846. Prieiga per: sciencedirect.com
71. KALOUSEK, G. and L. CRYSTAL. Crystal chemistry of hydrous calcium silicates: I. Substitution of aluminum in lattice of tobermorite. *Journal of the American Ceramics Society* [interaktyvus]. USA: Wiley-Blackwell, 2006, 40(3), 74-80 []. ISSN: 0002-7820. Prieiga per: webofscienc.com
72. GALVANKOVA L., J. MASILKO, T. SLONY and E. ŠTEPANKOVA. Tobermorite synthesis under hydrothermal conditions. *Procedia Engineering* [interaktyvus]. Oxford: Elsevier Science, 2016, 151, 100-107 [žiūrėta 2019-05-27]. ISSN 1877-7058. Prieiga per: sciencedirect.com
73. BALTAKYS, K., A. EISINAS and T. DAMBRAUSKAS. The influence of aluminum additive on the a-C 2 S hydrate. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* [interaktyvus]. USA: Springer, 2015, 121(1) []. ISSN: 1388-6150. Prieiga per: webofscienc.com
74. KLIMESCH, D. S. and A. RAY. DTA-TGA of unstirred autoclaved metakaolin-lime-quartz slurries. The formation of hydrogarnet. *Thermochimica Acta* [interaktyvus]. Oxford: Elsevier Science, 19998, 316, 149-154 [žiūrėta 2019-05-27]. ISSN 000-6031. Prieiga per: sciencedirect.com
75. MALUTIS, Bronislovas, Zenonas, VALANČIUS, Giedrius, VAICKELIONIS. *Silikatai, aliumosilikatai ir ceolitai: mokomoji knyga*. Kaunas: Technologija, 2011, ISBN 978-9955-25-983-1.
76. CHEN, Y., C. J. LIN, M. S. KO, Y. C. LAI, J. E. CHANG. Characterization of mortars from belite-rich clinkers produced from inorganic wastes. *Cement and Concrete Composites* [interaktyvus]. Oxford: Elsevier Science, 2011, 33, 261-266 [žiūrėta 2019-05-27]. ISSN: 0958-9465. Prieiga per: sciencedirect.com
77. USÓN, A. A., M., LÓPEZ-SABIRÓN, G. FERREIRA and E. L. SASTRESA. Uses of alternative fuels and raw materials in the cement industry as sustainable waste management options. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* [interaktyvus]. Oxford: Elsevier Science, 2013, 23, 242-260 [žiūrėta 2019-05-27]. ISSN: 1364-0321. Prieiga per: sciencedirect.com
78. BRADL, H.B. *Heavy metals in the environment: origin, interaction and remediation* [interaktyvus]. Netherlands: Elsevier Academic Press, 2005 [žiūrėta 2019-05-27]. ISBN: 9780080455006. Prieiga per: webofscienc.com
79. ANTANAITIS, J. *Sunkiųjų metalų paplitimas gamtoje ir jų poveikis gyviesiems organizmams//Sudaryt. Mažvila, J. Sunkieji metalai Lietuvos dirvožemiuose ir augaluose: morfologija* [interaktyvus]. Kaunas, 2001 [žiūrėta 2019-05-27]. Prieiga per: google.books.com
80. SEREGIN, I. V. and A. KOZEVNIKOVA. Physiological role of nickel and its toxic effects on higher plants. *Russian journal of plant Physiology* [interaktyvus]. USA: Springer, 2006, 53, 257-277 [žiūrėta 2019-05-27]. ISSN 1021-4437. Prieiga per: webofscienc.com
81. IVANOV, V. B., E. I. BYSTROV and I. V. SEREGIN. Comparative impacts of heavy metals on root growth as related to their specificity and selectivity. *Russian journal of plant Physiology* [interaktyvus]. USA: Springer, 2003, 50, 398-406, [žiūrėta 2019-05-27]. ISSN 1021-4437. Prieiga per: webofscienc.com

82. MAKSYMIEC, W. Signaling responses in plants to heavy metal stress. *Acta physiologiae plantarum* [interaktyvus]. USA: Springer, 2007, 29 [žiūrėta 2019-05-27]. ISSN: 0137-5881. žiūrėta 2020-01-04
83. KARENLAMPI, S., H. SCHAT, J. VANGRONSVELD, J. A. VERKLEIJ, D. van der LELIE, M. MERGEAY and A. I. TERVAHAUTA. Genetic engineering in the improvement of plants for phytoremediation of metal polluted soils. *Environmental pollution* [interaktyvus]. Oxford: Elsevier Science, 2000, 107(2), 225-231 [žiūrėta 2019-05-27]. ISSN: 0269-7491. Prieiga per: webofscienc.com
84. KABATA-PENDIAS, A. and A. B. MUKHERJEE. *Trace elements from Soil to Human* [interaktyvus]. USA: Springer, 2007 [žiūrėta 2020-01-04]. ISBN 3-540-32713-4
85. LR SVEIKATOS APSAUGOS MINISTRAS. Įsakymas "Dėl Lietuvos higienos normos HN 60:2004 „pavojingų cheminių medžiagų didžiausios leidžiamos koncentracijos dirvožemyje“ patvirtinimo. Vilnius: LR Seimas, 2004.
86. ILIN, V. B. Heavy metals in soil-crop system. *Eurasian Soil Science* [interaktyvus]. USA: Springer, 2007, 40, 993-999 [žiūrėta 2020-01-04]. ISSN: 1064-2293. Prieiga per: google.books.com
87. TURAN, A.Z., Y. CETIN, O. TUNA and A. SARIOGLAN. Development of calcium silicate-based catalytic filters for biomass fuel gas reforming. *International Journal of Energy Reseach* [interaktyvus]. Kocaeli: Wiley Energy Research, 2019, 43, 1217-1231 [žiūrėta 2020-05-06]. ISSN: 0363-907X. Prieiga per: webofscienc.com
88. ZHAO, D., Y. GAO, S. NIE, Z. LIU, F. WANG, P. LIU and S. HU. Self-assembly of honeycomb-like calcium-aluminum-silicate-hydrate (C-A-S-H) on ceramsite sand and its application in photocatalysis. *Chemical Engineering Journal* [žiūrėta 2020-01-04]. Oxford: Elsevier Science, 2018. 344, 583-593 []. ISSN: 1385-8947. Prieiga per: sciencedirect.com
89. LEE, H. C., K. W. SIEW, J. GIMBUN and C. K. CHENG. Synthesis and characterisation of cement clinker-supported nickel catalyst for glycerol dry reforming. *Chemical Engineering Journal* [interaktyvus]. Oxford: Elsevier Science, 2014, 255, 245-256 [žiūrėta 2020-01-04]. ISSN: 1385-8947. Prieiga per: sciencedirect.com
90. SHENG, K., F. ZENG, F. PANG and J. GE. Highly Dispersed Ni Nanoparticles on Anhydrous Calcium Silicate (ACS) Nanosheets for Catalytic Dry Reforming of Methane: Tuning the Activity by Different Ways of Ni Introduction. *Chemistry: an Asian Journal* [interaktyvus]. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co, 2019, 14, 2889-2897 [žiūrėta 2020-01-04]. ISSN: 1861-471X. Prieiga per: webofscienc.com
91. HABIB, Md. Ahsan, Newaz Mohammed BAHADUR, Abu Jafar MAHMOOD and Md. Anarul ISLAM. Immobilization of heavy metals in cementitious matrices. *Journal of Saudi Chemical Society* [interaktyvus]. Oxford: Elsevier Science, 2012, 16(3) [žiūrėta 2020-03-25]. ISSN: 1319-6103. Prieiga per: sciencedirect.com
92. LU, J., D. DRESINGER and W. COOPER. Cobalt precipitation by reduction with sodium borohydride. *Hydrometallurgy* [interaktyvus]. Oxford: Elsevier Science, 1997, 45, 305-322 [žiūrėta 2020-01-04]. ISSN: 0304-386X. Prieiga per: sciencedirect.com

93. KIM, J. S. and M. A. KEANE. The removal of iron and cobalt from aqueous solutions by ion exchange with Na-Y zeolite: batch, semi-batch and continuous operation.. *J. Chem. Technol. Biotechnol* [interaktyvus]. USA: John Wiley & Sons, 2002, 77, 633-640 [žiūrėta 2020-01-04]. ISSN: 0268-2575. Prieiga per: webofscience.com
94. RENGARAJ, S. and S. H. MOON. Kinetics of adsorption of Co (II) removal from water and wastewater by ion exchange resins. *Water Res* [interaktyvus]. Oxford: Elsevier Science, 2002 m. 36, 1783-1793 [žiūrėta 2020-04-08]. ISSN: 0043-1354. Prieiga per: sciencedirect.com
95. HU, W., S. LU, W. SONG, T. CHEN, T. HAYTAN, N.S. ALSAEDI, C. CHEN and H. LIU. Competitive adsorption of U (VI) and Co (II) on montmorillonite: a batch and spectroscopic approach. *Applied Clay Science* [interaktyvus]. Oxford: Elsevier Science, 2018, 157, 121-129 [žiūrėta 2020-04-08]. ISSN: 1872-9053. Prieiga per: sciencedirect.com
96. ALI, A., A. MANNAN, I. HUSSAIN, I. HUSSAIN and M. ZIA. Effective removal of metal ions from aqueous solution by silver and zinc nanoparticles functionalized cellulose: isotherm, kinetics and statistical supposition of process. *Environ. Nanotechnol. Monit. Manage* [interaktyvus]. Oxford: Elsevier Science, 2018, 9, 1-113 [žiūrėta 2020-04-08]. ISSN: 2215-1532. Prieiga per: sciencedirect.com
97. LAMB, A. C., F. GRIESER and T. HEALY. The adsorption of uranium (VI) onto colloidal TiO₂, SiO₂ and carbon black. *Colloids Surf.* [interaktyvus]. Oxford: Elsevier Science, 2016, 499, 156-162 [žiūrėta 2020-04-05]. ISSN: 0927-7757. Prieiga per: sciencedirect.com
98. LUO, W., Z. BAI and Y. ZHU. Fast removal of Co (ii) from aqueous solution using porous carboxymethyl chitosan beads and its adsorption mechanism. *RSC Adv* [interaktyvus]. UK: Royal Society of Chemistry, 2018, 8, 13370-13387 [žiūrėta 2020-04-08]. ISSN: 2046-2069. Prieiga per: webofscience.com
99. KARATE, V. D. and K. MARATHE. Simultaneous removal of nickel and cobalt from aqueous stream by cross flow micellar enhanced ultrafiltration. *J. Hazard. Mater.* [interaktyvus]. Oxford: Elsevier Science, 2008, 157, 464-471 [žiūrėta 2020-04-08]. ISSN: 0304-3894. Prieiga per: sciencedirect.com
100. BAYHAN, Y.K., B. KESKINLER, A. CAKICI, M. LEVENT and G. AKAY. Removal of divalent heavy metal mixtures from water by *Saccharomyces cerevisiae* using crossflow microfiltration. *Water Res.* [interaktyvus]. Oxford: Elsevier Science, 2001, 35, 2191-2200 [žiūrėta 2020-05-01]. ISSN: 0043-1354. Prieiga per: sciencedirect.com
101. QDAIS, H. A. and H. MOUSSA. Removal of heavy metals from wastewater by membrane processes: A comparative study. *Desalination* [interaktyvus]. Oxford: Elsevier Science, 2004 m. 164(2), 105-110 [žiūrėta 2020-04-08]. ISSN: 0011-9164. Prieiga per: sciencedirect.com
102. ASSAAD, E., A. AZZOUZ, D. NISTOR, A. URSU, T. SAJIN, D. MIRON, F. MONETTE, P. NIQUETTE and R. HAUSLER. Metal removal through synergic coagulation–flocculation using an optimized chitosan–montmorillonite system. *Applied Clay Science* [interaktyvus]. Oxford: Elsevier Science, 2007, 37, 258-274 [žiūrėta 2020-04-08]. ISSN: 1872-9053. Prieiga per: sciencedirect.com
103. CHEN, Q. Y., M. TYRER, C. D. HILLS, X. M. YANG and P. CAREY. Immobilisation of heavy metal in cement-based solidification/stabilisation: A review. *Waste Management* [interaktyvus].

Oxford: Elsevier Science, 2008, 29, 390-403 [žiūrėta 2020-04-30]. ISSN: 0956-05X. Prieiga per: sciencedirect.com

104. PARK, Y., Y. LEE, W.S. SHIN and S. CHOI. Removal of cobalt, strontium and cesium from radioactive laundry wastewater by ammonium molybdophosphate-polyacrylonitrile. *Chem. Eng. J.* [interaktyvus]. Oxford: Elsevier Science, 2010, 162, 685-695 [žiūrėta 2020-04-08]. ISSN: 1358-8947. Prieiga per: sciencedirect.com

105. TOFAN, L., C. TEODOSIU, C. PADURARU and R. WENKERT. Cobalt(II) removal from aqueous solutions by natural hemp fibers: Batch and fixed-bed column studies. *Appl. Surf. Sci.* [interaktyvus]. Oxford: Elsevier Science, 2013, 285, 33-39 [žiūrėta 2020-04-08]. ISSN: 0169-4332. Prieiga per: sciencedirect.com

106. OGUZ, E. and M. ERSOY. Biosorption of cobalt(II) with sunflower biomass from aqueous solutions in a fixed bed column and neural networks modelling.. s.l. : *Ecotox. Environ. Safe* []. Oxford: Elsevier Science, 2014, 99, 54-60 [žiūrėta 2019-12-11]. ISSN: 0147-6513. Prieiga per: sciencedirect.com

107. AHMADPOU, A., M. TAHMASBI, T. R. BASTAMI and J.A. BESHARATI. Rapid removal of cobalt ion from aqueous solutions by almond green hull. *J. Hazard. Mater.* [interaktyvus]. Oxford: Elsevier Science, 2009, 166, 925-930 [žiūrėta 2019-12-11]. ISSN: 0304-3894. Prieiga per: sciencedirect.com

108. WANG, S. and Y. PENG. Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment. *Chem. Eng. J.* [interaktyvus]. Oxford: Elsevier Science, 2010, 156, 11-24 [žiūrėta 2019-12-15]. ISSN: 1385-8947. Prieiga per: sciencedirect.com

109. MANOHR, D. M., B. F. MOELINE and T. S. ANIRUDHAN. Adsorption performance of Alpillared bentonite clay for the removal of cobalt (II) from aqueous phase. *Applied Clay Science* [interaktyvus]. Oxford: Elsevier Science, 2006, 31, 194-206 [žiūrėta 2019-12-11]. ISSN: 1892-9053. Prieiga per: sciencedirect.com

110. GUANGXIA, Q., L. XUEFEI, L. LEI, Y. CHAO, S. YINGLONG, C. JIANBO, C. JIAN and W. YI. Preparation and evaluation of a mesoporous calcium-silicate material (MCSM) from coal fly ash for removal of Co(II) from wastewater. *Chem. Eng. J.* [interaktyvus]. Oxford: Elsevier Science, 2015, 279, 777-787 [žiūrėta 2019-12-11]. ISSN: 1385-8947. Prieiga per: sciencedirect.com

111. DIRSĖ, L. *Ceolitų panaudojimas hidroterminėse cementinėse sistemose: magistrantūros studijų baigiamasis darbas*. Akademija: Lietuvos žemės ūkio universitetas, 2011.

112. COLEMAN, N. J., D. S. BRASSINGTON, A. RAZA and W. E. LEE. Calcium silicate sorbent from secondary ash: heavy metals-removal from acidic solutions. *Environmental Technology* [interaktyvus]. USA: Taylor & Francis Online, 2006, 27, 1089-1099 [žiūrėta 2019-09-09]. ISSN: 0959-3330. Prieiga per: webofscience.com

113. ZADAVIČIŪTĖ, Skirmantė. *Tikslinių savybių oksidinių ir silikatinių medžiagų sintezė ir savybės: daktaro disertacija*. Kaunas: Technologija, 2018.

114. SVATOVSKAYA, L., M. SHERSHNEVA, M. BAYDARASHVILYA, A. SYCHOVA, M. SYCHOV and M. GRAVIT. Geocoprotective Properties of Cement and Concrete Against Heavy

Metal Ions. *Procedia Engineering* [interaktyvus]. Oxford: Elsevier Science, 2015 m. 117, 345-349 [žiūrėta 2019-12-11]. ISSN: 1877-7058. Prieiga per: webofscience.com

115. SHAO, N., S. TANG, Z. LIU, L. LI, F. YAN, F. LIU, S. LI and Z. ZHANG. Hierarchically Structured Calcium Silicate Hydrate-Based Nanocomposites Derived from Steel Slag for Highly Efficient Heavy Metal Removal from Wastewater. *Sustainable Chemistry Engineering* [interaktyvus]. USA: ACS Publications, 2018 6, 4926-14935 [žiūrėta 2019-12-11]. ISSN: 2168-0485. Prieiga per: webofscience.com

116. VIVERO-ESCOTO, J. L. IR, I. I. SLOWING, C. W. WU, and V. S. Y. LIN. Photoinduced Intracellular Controlled Release Drug Delivery in Human Cells by Gold-Capped Mesoporous Silica Nanosphere. *Journal of American Chemistry Society* [interaktyvus]. USA: ACS Publications, 2009,131(10), 3462-3463 [žiūrėta 2020-03-16]. ISSN: 0002-7896. Prieiga per: webofscience.com

117. XIA, X., Y. XU, Y. CHEN, Y. LIU and Y. LU. The distinct catalytic behaviours of calcium silicate hydrate for the high selectivity of 2,2'-isomer in reaction of phenol with formaldehyde. *Catalysis Communications* [interaktyvus]. Oxford: Elsevier Science, 2019, 118, 15-18 [žiūrėta 2020-03-16]. ISSN: 1566-7367. Prieiga per: sciencedirect.com

118. SHIMIZU, K., S. KANNO, K. KON, S. M. A. H. SIDDIKI, H. TANAKA and Y. SAKATA. N-alkylation of ammonia and amines with alcohols catalyzed by Ni-loaded CaSiO₃. *Catalysis Today* [interaktyvus]. Oxford: Elsevier Science, 2014, 232, 134-138 [žiūrėta 2020-01-02]. ISSN 0920-5861. Prieiga per: sciencedirect.com

119. SEGAWA, A., A. NAKASHIMA, R. NOJIMA, N. YPSHIDA and M. OKAMOTO. Acetaldehyde Production from Ethanol by Eco-Friendly Non-Chromium Catalysts Consisting of Copper and Calcium Silicate. *Industrial and Engeneerting Chemistry Research* [interaktyvus]. USA: ACS Publications, 2018, 57, 11852-11857 [žiūrėta 2020-03-16]. ISSN: 1520-5054. Prieiga per: webofscience.com

120. OLSZOWKA, J., R. KAR CZ, B. NAPRUSZEWSKA, E. BIELANSKA, R. DULA, M. KRZAN, M. NAT TICH-RAK, R. P. SOCHA, A. KLIMEK, K. BAHRANOWSKI and E. M. SERWICKA. Magnesium and/or calcium-containing natural minerals as ecologically friendly catalysts for the Baeyer–Villiger oxidation of cyclohexanone with hydrogen peroxide. *Applied Catalysis A: General* [interaktyvus]. Oxford: Elsevier Science, 2016, 509, 52-65 [žiūrėta 2020-03-16]. ISSN: 0926-860X. Prieiga per: sciencedirect.com

121. MAKSHINA E. V., W. JANSSENS, B. F. SELS and A. JACOBS. *Catalytic study of the conversion of ethanol into 1,3-butadiene* [interaktyvus]. KU: Centre for Surface Chemistry and Catalysis, 2012 [žiūrėta 2019-11-14]. Prieiga per books.google.com

122. HAO, S. M., J. QU, Z. S. ZHU, X. Y. ZHANG, Q. Q. WRANG, and Z. Z. YU. Hollow Manganese Silicate Nanotubes with Tunable Secondary Nanostructures as Excellent Fenton-Type Catalysts for Dye Decomposition at Ambient Temperature. *Advanced functional materials* [inteaktyvus]. Germany: Wiley-VCH, 2016, 7334-7342 [žiūėta 2019-11-14]. ISSN: 1616-301X. Prieiga per: webofscience.com

123. BODALYOV, I. S., A. A. MALKOV, T. P. MASLENNIKOVA, A. A. KRASILIN and A. A. MALYGIN Mechanism of formation of titanium dioxide crystallites in the reaction of titanium tetrachloride with magnesium hydrosilicate. *Materials Chemistry Today* [interaktyvus].Oxford:

Elsevier Science, 2019, 11, 156-158 [žiūrėta 2020-03-04]. ISSN: 2468-5194. Prieiga per: sciencedirect.com

124. CLEARFIELD, A. *Environmental Applications of Nanomaterials - Synthesis, Sorbents and Sensors* [interaktyvus]. London: Imperial College Press, 2012 [žiūrėta 2020-03-16]. ISBN: 978-84816-803-9. Prieiga per: google.books.com

125. BHAUMIK A., S. SAMANTA and N.K. MAL. Highly active disordered extra large pore titanium silicate. *Microporous Mesoporous Materials* [interaktyvus]. Oxford: Elsevier Science, 2004, 68, 29 [žiūrėta 2020-03-16]. ISSN: 1387-1811. Prieiga per: sciencedirect.com

126. DULAMA, M., N. DENEANU, M. PAVELESCU and L. PASARE. Combined radioactive liquid waste treatment processes involving inorganic sorbents and micro/ultrafiltration. *Rom. Journ. Phys.* [interaktyvus]. Romania: Publishing House of the Romanian Academy, 2009, 54, 9-10 [žiūrėta 2020-03-16]. ISSN: 1221-146X. Prieiga per: webofscience.com

127. ŠALPOKAITĖ, J. *Radioaktyviųjų nuklidų dinamika heterogeninėse: daktaro disertacija*. Vilnius: Vilniaus universitetas, fizikos institutas, 2009.

128. QUIRINO, M.R., G.L. LUCENA, J.A. MEDEIROS. CuO Rapid Synthesis with Different Morphologies by the Microwave Hydrothermal Method. *Matter Research* [interaktyvus]. Cell Press, 2018, 21(6) [žiūrėta 2020-04-30]. ISSN: 2590-2393. Prieiga per: webofscience.com

129. DAMBRAUSKAS T., K. BALTAKYS and A. EISINAS. Formation and thermal stability of calcium silicate hydrate substituted with Al³⁺ ions in the mixtures with CaO/SiO₂ = 1.5. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* [interaktyvus]. USA: Springer, 2017 [žiūrėta 2020-03-16]. ISSN: 1388-6150. Prieiga per: webofscience.com

130. DAMBRAUSKAS, T., K. BALTAKYS. A. EISINAS and R. SAUCIUNAS A study on the thermal stability of kilchoanite synthesised under hydrothermal conditions. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* [interaktyvus]. USA: Springer, 2017, 127, 229-239 [žiūrėta 2020-02-18]. ISSN: 1388-6150. Prieiga per: webofscience.com

131. BALTAKYS, K., T. DAMBRAUSKAS, A. EISINAS and R. SIAUCIUNAS. Alpha-C₂SH synthesis in the mixtures with CaO/SiO₂=1.5 and application as a precursors for binder material. *Scientia Iranica* [interaktyvus]. Iran: Sharif University of Technology, 2016, 23(6) 2800-2810 [žiūrėta 2020-02-18]. ISSN: 1026-3098. Prieiga per: webofscience.com

132. CARLOS A. RÍOS, C. D. WILLIAMS and M. A. FULLEN. Hydrothermal synthesis of hydrogarnet and tobermorite at 175 °C from kaolinite and metakaolinite in the CaO–Al₂O₃–SiO₂–H₂O system: A comparative study. *Applied Clay Science* [interaktyvus]. Oxford: Elsevier Science, 2009, 43, 228–237 [žiūrėta 2020-01-08]. ISSN: 1872-9053. Prieiga per: sciencedirect.com

133. KUZIELOVÁ, E., M. ZEMLICKA, J. MÁŠILKO, M. T. PALOU. Pore structure development of blended G-oil well cement submitted to hydrothermal curing conditions. *Geothermics* [interaktyvus]. UK: Elsevier Ltd., 2017, T. 68 (2017) 86–93 [žiūrėta 2020-02-18]. ISSN: 0375-6505. Prieiga per: sciencedirect.com

134. TAYLOR, H. F. W. *Cement Chemistry* [interaktyvus]. San Diego: Academic Press, 1990 [žiūrėta 2020-02-18]. Prieiga per: google.books.com

135. MAO, L., B. GAO, N. DENG, J. ZHAI, Y. ZHAO, Q. LI and H. CUI. The role of temperature on Cr(VI) formation and reduction during heating of chromium-containing sludge in the presence of CaO. *Chemosphere* [interaktyvus]. Oxford: Elsevier Science, 2015, 138, 197-204 [žiūrėta 2020-03-28]. ISSN: 0045-6535. Prieiga per: sciencedirect.com
136. LI, C., Y. YIN, H. HOU, N. FAN, F. YUAN, Y. SHI and Q. MENG. Preparation and characterization of Cu(OH)₂ and CuO nanowires by the coupling route of microemulsion with homogenous precipitation. *Solid State Communications* [interaktyvus]. Oxford: Elsevier Science, 2010, 150, 585-589 [žiūrėta 2020-02-18]. ISSN: 0038-1098. Prieiga per: sciencedirect.com
137. BELLEY, F., E. C.FERRÉ, F. MARTÍN-HERNÁNDEZ, M. J. JACKSON. M. D. DYAR and E. J.CATLOSE. The magnetic properties of natural and synthetic (Fex, Mg1-x)2SiO4 olivines. *Earth and Planetary Science Letters* [interaktyvus]. Oxford: Elsevier Science: 2009. 284,516-526 [žiūrėta 2020-02-18]. ISSN: 0012-821X. Prieiga per: webofscience.com
138. GRICE, J. D. The structure of spurrite, tilleyite and scawtite, and relationships to other silicate-carbonate minerals. *The Canadian Mineralogist* [interaktyvus]. Canada: GeoScienceWorld, 2005, 1489-1500 [žiūrėta 2020-04-04]. ISSN: 0008-4476. Prieiga per: webofscience.com
139. MILDOWSKI A. E., C. A. ROCHELLE, A. LACISKA and D. WAGNER. A natural analogue study of CO₂-cement interaction: Carbonation of calcium silicate hydrate-bearing rocks from Northern Ireland. *Energy Procedia* [interaktyvus]. Oxford: Elsevier Science, 2011, 4, 5235-5242 [žiūrėta 2020-01-18]. I-SSN: 1876-6102. Prieiga per: sciencedirect.com
140. ŠTEVULA, J. and J. PETROVIČ. Formation of scawtite from mixtures of CaO, dolomite and quartz under hydrothermal conditions. *Cement and Concrete Research* [interaktyvus]. Oxford: Elsevier Science, 1982, 12, 377-380 [žiūrėta 2020-01-18]. ISSN: 0008-8846. Prieiga per: sciencedirect.com
141. PYTEL, Z. The synthesis of scawtite C₇S₆CO₂H₂ under hydrothermal conditions. *Cement, Wapno, Beton* [interaktyvus]. Poland: Stowaryszenie Producentow Cementu, 2008, 13(6), 326+ [žiūrėta 2019-12-12]. ISSN: 1425-8129. Prieiga per: webofscience.com
142. BLACK L., K. GARBEV, P. STEMMERMANN, K. R. HALLAM and G. C. ALLEN. Characterisation of crystalline C-S-H phases by X-ray photoelectron spectroscopy. *Cement and Concrete Research* [interaktyvus]. Oxford: Elsevier Science, 2003, 33(6), 899-911 [žiūrėta 2020-01-18]. ISSN: 0008-8846. Prieiga per: sciencedirect.com
143. YAN, Y. and H. WANG. In-situ high temperature X-ray diffraction study of dickite. *Applied Caly Science* [interaktyvus]. Oxford: Elsevier Science, 2018. 163, 137-145. ISSN: 1872-9053. Prieiga per: sciencedirect.com
144. YUAN, J., J. YANG, H. MA, S. SU, Q. CHANG and S. KOMARNENI. Hydrothermal synthesis of nano-kaolinite from K-feldspat. *Ceramics Intertational* [interaktyvus]. Oxford: Elsevier Science, 2018, 44, 15611-15617 [žiūrėta 2020-01-18]. ISSN: 0272-8842. Prieiga per: sciencedirect.com
145. HIPOTAL, E. L., B. LOTHENBACH, G.L. SAOUT, D. KULIK and K. SCRIVENER. Incorporation of aluminium in calcium-silicate-hydrates. *Cement and Concrete Research* [interaktyvus]. Oxford: Elsevier Science, 2015, 75, 91-103 [žiūrėta 2020-01-18]. ISSN: 0008-8846.

146. CHAN C. F., M. SAKIYAMA and T. MITSUDA. Kinetics of the CaO – Quartz – H₂O Reaction at 120°. *Cement and Concrete Research* [interaktyvus]. Oxford: Elsevier Science, 1978, 8, 1-6 [žiūrėta 2019-11-14]. ISSN: 0008-8846. Prieiga per: sciencedirect.com
147. C. F. CHAN and T. MITSUDA. Formation of 11 Å Tobermorite from Mixtures of Lime. *Cement and Concrete Research* [interaktyvus]. Oxford: Elsevier Science, 1978, 8, 135-138 [žiūrėta 2020-01-18]. ISSN: 0008-8846. Prieiga per: sciencedirect.com
148. GABROVSEK, R., B. KURBUS, D. MUELLER and W. WEIKER. Tobermorite Formation in the System CaO-C₃S-SiO₂-Al₂O₃-NaOH-H₂O Under Hydrothermal Conditions. *Cement and Concrete Research* [interaktyvus]. Oxford: Elsevier Science, 1993, 23(2), 321-328 [žiūrėta 2020-01-18]. ISSN: 0008-8846. Prieiga per: sciencedirect.com
149. EL-HEMALY, S. A. S., T. MITSUDA and H. F. W. TAYLOR. Synthesis of Normal and Anomalous Tobermorite Conditions. *Cement and Concrete Research* [interaktyvus]. Oxford: Elsevier Science, 1977, 7, 429-432 [žiūrėta 2019-10-15]. ISSN: 0008-8846. Prieiga per: sciencedirect.com
150. WANG, S., X. PENG, L. TANG, L. ZENG and C. LAN. Influence of Hydrothermal Synthesis Conditions on the Formation of Calcium Silicate Hydrates: from Amorphous to Crystalline Phases. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater* [interaktyvus]. USA: Springer, 2018, 33(5), 1130-1138 [žiūrėta 2020-01-18]. ISSN: 1000-2413 [žiūrėta 2020-04-15]. ISSN: 1000-2413. Prieiga per: webofscience.com
151. YABAGISAWA, K., X. HU, A. ONDA and K. KAJIYOSHI. Hydration of b-dicalcium silicate at high temperature under hydrothermal conditions. Oxford: *Cement and Concrete Research* [interaktyvus]. Oxford: Elsevier Science, 2006, 36, 810-816 [žiūrėta 2020-01-18]. ISSN: 0008-8846. Prieiga per: sciencedirect.com
152. LU, L., Y. HE, C. XIANG, F. WANG and S. HU. Distribution of heavy metal elements in chromium (III), lead-deped cement pastes. *Advances in Cement Research* [interaktyvus]. ICE Publishing, 2019, 31, 270-278 [žiūrėta 2020-04-26]. ISSN: 0951-7197. Prieiga per: sciencedirect.com
153. BALDERMANN, A., A. LANDLER, F. MITTERMAYR, I. LETOFSKY-PAPST, F. STEINDL, I. GALAN, M. DIETZEL. Removal of heavy metals (Co, Cr, and Zn) during calcium–aluminium–silicate–hydrate and trioctahedral smectite formation. *J Mater Sci* [interaktyvus]. USA: Springer, 2019, 54, 9331-9351 [žiūrėta 2020-04-26]. ISSN: 1573-4803. Prieiga per: webofscience.com
154. CHEN, Y., Z. SHUI, W. CHEN and G. CHEN. Chloride binding of synthetic Ca–Al–NO₃ LDHs in hardened cement paste. *Construction and Building Materials* [interaktyvus]. Oxford: Elsevier Science, 2015, 93, 1051-1058 [žiūrėta 2020-01-28]. ISSN: 0950-0618. Prieiga per: sciencedirect.com
155. KIRKPATRIC, R. J., J. L. YARGER, P. F. McMILLAN, P. YU and X. D. CONG. Raman Spectroscopy of C-S-H, Tobermorite and Jennite. *Adv. Cem. Bas. Mater* [interaktyvus]. 1997 m. Nr. 5 [žiūrėta 2020-04-26]. ISSN: 2162-5328. Prieiga per: webofscience.com
156. TANTAWY, M. A., M. R. SHATAT, A. M. EL-ROUDI, M. A. TAHER and M. ABD-EL-HAMED. Low Temperature Synthesis of Belite Cement Based on Silica Fume and Lime. *Hindawi Publishing Corporation* [interaktyvus]. 2014, ID 873215 [žiūrėta 2020-04-26]. Prieiga per: webofscience.com

157. ROUFF, Ashaki. The use of TG/DSC–FT-IR to assess the effect of Cr sorption on struvite stability and composition. *Therm Anal Calorim* [interaktyvus]. USA: Springer, 2012, 110, 1217-1223 [žiūrėta 2020-03-25]. ISSN: 1388-6150. Prieiga per: webofscience.com
158. LEE, E. L. and I. E. WACHS. In Situ Raman Spectroscopy of SiO₂-Supported Transition Metal Oxide Catalysts: An Isotopic ¹⁸O-¹⁶O Exchange Study. *J Phys Chem* [interaktyvus]. USA: ACS Publications, 2008, 112, 6487-6498 [žiūrėta 2020-04-26]. ISSN: 1089-5639. Prieiga per: webofscience.com
159. ZHANG, W., P. LI, H. XU, R. SUN, P. QING and Y. ZHANG. Thermal decomposition of ammonium perchlorate in the presence of Al(OH)₃-Cr(OH)₃ nanoparticles. *Journal of Hazardous Materials* [interaktyvus]. Oxford: Elsevier Science, 2014, 268, 273-280 [žiūrėta 2020-04-26]. ISSN: 0304-3894. Prieiga per: sciencedirect.com
160. MITSUDA, T., J. ASAMI, Y. MATSUBARA and A. TORAYA. Hydrothermal formation of γ -dicalcium silicate from lime-silica mixtures using a rapid-heating method and its reaction to give kilchoanite or calciochondrodite. *Cement and Concrete Research* [interaktyvus]. Oxford: Elsevier Science, 1985, 15(4), 613-621 [žiūrėta 2018-04-15]. ISSN 0008-8846.
161. LOWELL, S., J. E. SHIELDS, M. A. THOMAS and M. THOMMES. *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface area, Pore Size and Density* [interaktyvus]. Dordrecht, 2004 [žiūrėta 2020-01-05]. ISBN 1402023022. Prieiga per books.google.com
162. Fritsch GmbH Manufacturers of Laboratory Instruments. Operating instructions Laboratory Disc Mill „Pulverisette 9“. Ausgabe 05/2004, Index 005.
163. Lietuvos Respublikos įsakymas "Dėl darbuotojų apsaugos nuo triukšmo keliamos rizikos nuostatų patvirtinimo". 2005 m. balandžio 27 d. Nr. A1-103/V-265. (2005) [žiūrėta 2020-05-15]. Prieiga per internetą: <https://e-seimas.lrs.lt/portal/legalAct/lt/TAD/TAIS.254877/asr>
164. Lietuvos Respublikos įsakymas "Dėl darbuotojų aprūpinimo asmeninėmis apsaugos priemonėmis nuostatų patvirtinimo". 2007 m. lapkričio 30 d. Nr. A1-331. (2007) [žiūrėta 2020-05-15]. Prieiga per internetą: <https://e-seimas.lrs.lt/portal/legalAct/lt/TAD/TAIS.309802>
165. Lietuvos Respublikos įsakymas "Dėl slėginių indų naudojimo taisyklių DT 12-02 patvirtinimo". 2012 m. gruodžio 5 d. Nr. 403. (2012) [žiūrėta 2020-05-15]. Prieiga per internetą: <https://e-seimas.lrs.lt/portal/legalAct/lt/TAD/TAIS.196494?jfwid=8qkvwl9zs>
166. Boston University Environmental Health and Safety: Autoclave safety guidelines.
167. Biological safety services: Environmental Health & Safety Fact Sheet: Autoclave Safety.