



**KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS
SILIKATŲ TECHNOLOGIJOS KATEDRA**

Deimantė Monstvilaitė

**KALCIO HIDROALIU MOSILIKATŲ HIDROTERMINĖ
SINTEZĖ IR PANAUDOJIMAS**

Baigiamasis magistro darbas

Vadovas

prof. dr. Kęstutis Baltakys

Kaunas, 2015

**KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS
SILIKATŲ TECHNOLOGIJOS KATEDRA**

TVIRTINU

Padalinio vadovas
prof. dr. Rimvydas Kaminskas

**KALCIO HIDROALIU MOSILIKATŲ HIDROTERMINĖ
SINTEZĖ IR PANAUDOJIMAS**

Baigiamasis magistro darbas
Studijų programa Taikomoji chemija (kodas 612F10003)

Vadovas

prof. dr. Kęstutis Baltakys

Recenzentė

lekt. dr. Agnė Bankauskaitė

Lietuvių kalbos konsultantė

lekt. dr. Virginija Stankevičienė

Darbą atliko

Deimantė Monstvilaitė

Kaunas, 2015



KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS
Deimantė Monstvilaitė
Studijų programa Taikomoji chemija (kodas 621F10003)

KALCIO HIDROALIUMOSILIKATŲ HIROTERMINĖ SINTEZĖ IR PANAUDOJIMAS

AKADEMINIO SAŽININGUMO DEKLARACIJA

2015 m. birželio mėn. 1 d.
Kaunas

Patvirtinu, kad mano **Deimantės Monstvilaitės** baigiamasis darbas tema „**Kalcio hidroaliumosilikatų hidroterminė sintezė ir panaudojimas**“ yra parašytas visiškai savarankiškai, o visi pateikti duomenys ar tyrimų rezultatai yra teisingi ir gauti sąžiningai. Šiame darbe nei viena darbo dalis nėra plagijuota nuo jokių spausdintinių ar internetinių šaltinių, visos kitų šaltinių tiesioginės ir netiesioginės citatos nurodytos literatūros nuorodose. Įstatymu 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.

(studento vardas ir pavardė, įrašyti ranka)

(parašas)

SANTRUMPOS IR SIMBOLIAI

A – Al_2O_3

AAS – atominė absorbcinė spektrinė analizė

C – CaO

C_2S – dikalcio silikatas

C_3A – trikalcio aluminatas

C_3S – trikalcio silikatas

C_4AF – tetrakalcio aliumoferitas

DSK – diferencinė skenuojanti kalorimetrija

H – H_2O

K – kieta medžiaga

KHAS – kalcio hidroaliumosilikatas

KHS – kalcio hidrosilikatai

Me^{x+} – Zn^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{3+} ir Cu^{2+} metalų jonai

OPC – portlandcementis

PTFE – politetrafluoroetenas

RSDA – rentgeno spinduliuotės difrakcinė analizė

S – SiO_2

SM – sunkieji metalai

$S_{\text{pav.}}$ – savitasis paviršius

TGA – termogravimetrinė analizė

VTA – vienalaikė terminė analizė

Z/R – katijono joninis potencialas

Monstvilaitė, D. Hydrothermal synthesis and application of calcium aluminium silicate hydrates. *Magistro* baigiamasis darbas / vadovas prof. dr. Kęstutis Baltakys; Kauno technologijos universitetas, Cheminės technologijos fakultetas, Silikatų technologijos katedra.

Kaunas, 2015. 64 psl.

SUMMARY

In this work, the influence of hydrothermal treatment conditions and aluminum oxide additive on the formation of calcium aluminum silicate hydrates as well as their adsorption properties and the effect of these compounds on the early Portland cement hydration were examined.

The hydrothermal synthesis of calcium silicate hydrates was performed for 4, 8, 16, 48 and 72 hours at 130 °C, when the molar CaO/SiO_2 and $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2)$ ratios of the primary mixtures were equal to 0.55 and 0.05, 0.10, 0.15, respectively.

It was determined that not only the amount of additive, but also the duration of hydrothermal treatment influenced the formation of calcium aluminum silicate hydrates. The optimal conditions of these compounds hydrothermal synthesis are: the temperature of isothermal curing – 130 °C, duration – 8 h, and the molar $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2)$ ratio of primary mixture – 0.15 ($\text{CaO/SiO}_2 = 0.55$).

It was found that the crystallite size of calcium aluminum silicate hydrates varies from 55.79 – 60.17 nm (4 h) to 57.90 – 65.99 nm (8 h) with the increase of molar $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2)$ ratio of primary mixture from 0.05 to 0.15, respectively. Moreover, when the synthesis duration was extended, larger than 425 μm particles were dominating in the synthesis products.

It was examined, that the chemical nature of adsorptive had a significant influence on the intercalation rate of heavy metal ions: the highest adsorption capacity was reached for iron ions (49.99 mg Fe^{3+}/g). It was determined and proved by the kinetical calculations, that substitution reactions characteristic to the mentioned compounds are irreversible, i. e. almost all Fe^{3+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} and Ni^{2+} ions was adsorbed by chemical interaction. Moreover, the selectivity sequence for heavy metals ions of calcium aluminum silicate hydrates can be written as follows: $\text{Fe}^{3+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$.

It was found, that calcium aluminum silicate hydrates intercalated with heavy metal ions accelerate the early hydration of Portland cement, although the total amount of the heat evolution rate of Portland cement is higher (236 J/g) than in the samples with mentioned additives (230 J/g).

TURINYS

SANTRUMPOS IR SIMBOLIAI	4
SUMMARY	5
TURINYS.....	6
ĮVADAS.....	7
1. LITERATŪRINIŲ DUOMENŲ ANALIZĖ	9
1.1 Aliumosilikatų grupės junginių apibūdinimas ir klasifikacija	9
1.2 Kalcio hidroalumosilikatų hidroterminė sintezė	13
1.3 Aliumosilikatų grupės junginių panaudojimo sritys	16
1.3.1 Kalcio hidroalumosilikatų grupės junginiai adsorbcijos procesuose	16
1.3.2 Portlandcemenčio hidratacija ir aktyviųjų mineralinių priedų įtaka	17
2. MEDŽIAGOS IR TYRIMŲ METODAI	22
2.1 Naudotos medžiagos	22
2.2 Tyrimų metodai	24
3. TYRIMŲ REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS.....	30
3.1. Sintezės produktų RSDA ir terminė analizė	30
3.2. KHAS adsorbcijos geba sunkiųjų metalų jonams	46
3.3. KHAS su įsiterpusiais sunkiųjų metalų jonais įtaka portlandcemenčio hidratacijai.....	55
IŠVADOS.....	59
LITERATŪROS SĄRAŠAS.....	60
PRIEDAI.....	64

IVADAS

Kalcio hidroaliumosilikatų (KHAS) grupės junginiai priklauso ceolitams, o jų bendra formulė išreiškiama juos sudarančių komponentų tarpusavio santykiu: $x\text{CaO}\cdot y\text{Al}_2\text{O}_3\cdot z\text{SiO}_2\cdot p\text{H}_2\text{O}$ (čia: x , y , z , ir p – molių skaičius). Unikali šių junginių savybė – selektyvumas šarminių, žemės šarminių ir kai kurių sunkiųjų metalų katijonams, todėl pastarieji yra taikomi įvairiose pramonės srityse. Tiek gamtiniai, tiek sintetiniai kalcio hidroaliumosilikatų grupės junginiai pasižymi labai geromis adsorbcinėmis savybėmis, tačiau gamtinės kilmės ceolitų, aliumosilikatų ir kitų medžiagų panaudojimą riboja šių junginių savybių nevienodumas.

Žinoma, kad sintetiniai KHAS, kaip adsorbentai, yra kur kas efektyvesni, nes, keičiant hidroterminio apdorojimo sąlygas (izoterminio išlaikymo temperatūrą bei trukmę, vandens/kietųjų medžiagų santykį, maišymo intensyvumą, aušinimo greitį), galima kontroliuoti šios grupės junginių kristalitų dydį, kristališkumą, kristalų formą bei mineralinę sudėtį. Tai sudaro prielaidas susintetinti specialios paskirties adsorbentus. Tačiau literatūroje paskelbti tik fragmentiški duomenys apie KHAS hidroterminę sintezę. Žinoma, kad pastarųjų susidarymui hidroterminėmis sąlygomis didelę įtaką turi moliniai CaO/SiO_2 ir $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3)$ santykiai mišinyje, izoterminio išlaikymo trukmė bei temperatūra, tačiau trūksta duomenų apie šių parametru įtaką pagrindinėms KHAS struktūros ypatybėms ir savybėms.

Dėl sudėtingo adsorbentų regeneravimo, užterštų adsorbentų kaupimas ir sandėliavimas yra aktuali aplinkosaugos ir ekologijos problema. Mokslinėje literatūroje pateikti tyrimų rezultatai leidžia teigti, kad šios grupės junginiai gali būti naudojami kaip adsorbentai sunkiųjų metalų jonams šalinti iš vandeninių tirpalų, todėl tikslinga ištirti KHAS adsorbcijos kinetinius parametrus sunkiųjų metalų jonams. Pažymėtina, kad aliumosilikatiniai adsorbentai yra panašios cheminės sudėties ir struktūros kaip ir junginiai, susidarantys portlandcemenčio hidratacijos metu. Tai sudaro prielaidas KHAS su įsiterpusiais sunkiųjų metalų jonais sėkmingai utilizuoti įmaišant į portlandcementį kaip priedą.

Darbo tikslas – ištirti hidroterminės sintezės trukmės bei aliuminio oksido priedo įtaką KHAS grupės junginių susidarymui, išnagrinėti adsorbcines savybes ir jų įtaką portlandcemenčio hidratacijos procesams.

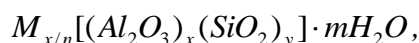
Darbo uždaviniai:

1. Ištirti izoterminio išlaikymo trukmės 130 °C temperatūroje įtaką kalcio hidroaliumosilikatų grupės junginių susidarymui ir patvarumui.
2. Nustatyti kalcio hidroaliumosilikatų grupės junginiams būdingą adsorbcijos gebą sunkiųjų metalų jonams bei sudaryti jų adsorbcijos aktyvumo eilę.
3. Ištirti kalcio hidroaliumosilikatų priedo įtaką portlandcemenčio hidratacijos procesams.

1. LITERATŪRINIŲ DUOMENŲ ANALIZĖ

1.1 Aliumosilikatų grupės junginių apibūdinimas ir klasifikacija

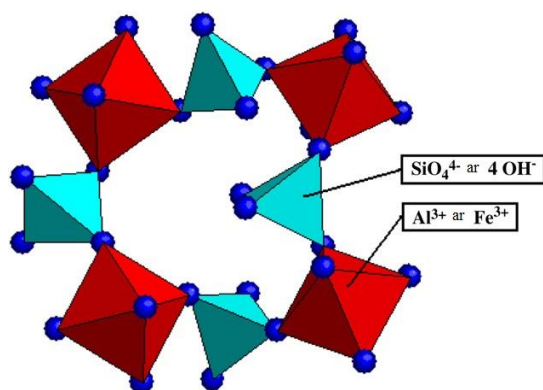
Aliumosilikatų grupės junginiai, kaip ir ceolitai, yra kristaliniai karkasiniai hidroalumosilikatai – tai kalnų uolienu mineralai, kuriuose aliuminio ir silicio santykis (A/S) kinta priklausomai nuo jų struktūros. Bendra cheminė formulė yra:



čia: *Me* – periodinės lentelės I ar II grupės elementas, kurio valentingumas *n*; *x* ir *y* – skaičiai nuo 1 iki 5 priklausomai nuo ceolito struktūros; *m* – vandens molekulių skaičius [1].

Šiuo metu yra žinoma daugiau nei 34 gamtiniai ir apie 150 sintetinių ceolitų.

Karkasinės struktūros aliumosilikatai (feldšpatai arba ceolitai) žemės plutoje yra labai paplitę mineralai [2] (1.1 lentelė), nes artimi silikato $[SiO_4]^{4-}$ ir aluminato $[AlO_4]^{6-}$ anijonų spinduliai (0,162 ir 0,175 nm) junginiuose leidžia jiems izomorfiškai vienas kitą keisti: struktūroje dalis tetraedrinių $[SiO_4]^{4-}$ anijonų izomorfiškai yra pakeista aluminato $[AlO_4]^{6-}$ tetraedrais. Tokie tetraedrai tarpusavyje jungiasi aliumoksaniniais Al – O – Si ryšiais [2]. Juose tetraedrai jungiasi vienas su kitu viršūnėmis per deguonies atomus. Tuo tarpu, kristalinės gardelės elementariais struktūriniais elementais laikomi $[SiO_4]^{4-}$ ir $[AlO_4]^{6-}$ tetraedrai, kurie susijungdami viršūnėmis gali sudaryti begalines $[SiO_4]^{4-}$ ir $[AlO_4]^{6-}$ grandines, pluoštines, sluoksnines bei karkasines struktūras (1.1 pav.) [3]. Tai priklauso nuo tetraedrų susijungimo tipo ir aliumosilikatinės ryšio energijos [4].



1.1 pav. Tetraedrų ir oktaedrų jungimasis kalcio hidroalumosilikatų struktūroje [5]

Karkasinės struktūros hidroalumosilikatų kanaluose ir tuštumose išsidėsto vandens molekulės ir metalų katijonai, todėl metalų katijonai yra judrūs ir gali dalyvauti jonų mainų reakcijose. Jie yra pralaidūs didelio skersmens katijonams, tokiems kaip natrio, kalio, bario, kalcio ir kitoms palyginti didelėms molekulėms bei jonų grupėms, pavyzdžiui, vandens

molekulėms, amonio, karbonatų ir nitratų jonams. Priklausomai nuo jų tipo, erdvinėje kristalų gardelėje, susidaro įvairių dydžių bei ilgių kanalai. Šie kanalai leidžia jonams ir molekulėms lengvai patekti į hidroaliumosilikatų struktūrą ir iš jos pasišalinti [6].

Karkasiniai hidroaliumosilikatai, turintys tą pačią cheminę sudėtį, tačiau skirtingą atomų ir molekulių išsidėstymą kristalinėje gardelėje, skiriasi savo savybėmis [7]. Sintetiniai kristaliniai karkasinės struktūros hidroaliumosilikatai būna smulkesni, sudaro mažiau tvarkingą struktūrą (1.1 lentelė) [2].

1.1 lentelė. Aliumosilikatai priklausantys ceolitų grupės junginiams [8, 9]

Pavadinimas	Cheminė formulė
Natrolitas (<i>angl. natrolite</i>)	$\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Šabazitas (<i>angl. chabazite</i>)	$\text{CaAl}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Heulanditas (<i>angl. heulandite</i>)	$\text{CaAl}_2\text{Si}_7\text{O}_{18}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Stibitas (<i>angl. stibite</i>)	$\text{NaCa}_2\text{Al}_5\text{Si}_{13}\text{O}_{36}\cdot 14\text{H}_2\text{O}$

Pastarieji junginiai yra gaunami, kaitinant šarminių aliumosilikatinių mišinių suspensijas, t. y. mišinius, sudarytus iš SiO_2 , Al_2O_3 ir vandens. Jie gali būti sintetinami iš amorfinių ar kristalinių medžiagų, iš šarminių metalų aliumosilikatinių gelių, taip pat iš molių, o pradinis ceolitų struktūros formavimasis gali vykti tik dalyvaujant vandeniui [8].

Pagal IUPAC nomenklatūrą aliumosilikatų formulėse rekomenduojama katijonus rašyti didėjančiu oksidacijos skaičiumi. Anijonai rašomi skliaustuose, o katijonai gali būti ir pavieniai metalai [2]. Kai aliumosilikatuose HO^- grupės yra susijungusios su Si^{4+} katijonu, jie rašomi kvadratinuose skliaustuose, o kai tokių ryšių nesudaro, apskliaudžiami paprastais skliaustais. Si^{4+} katijonus izomorfiškai pakeitus aliuminio, geležies bei kitais jonais, gauti anijonai apskliaudžiami kvadratiniais skliaustais [2].

Smitas J. V. [10] aliumosilikatus klasifikuoja į grupes, pagal jų karkase esančius lygiagrečius šešianarius žiedus arba Archimedo daugiakraščius (1.2 lentelė).

1.2 lentelė. Karkasinių aliumosilikatų – ceolitų – klasifikacija pagal Smith J. V. [10]

Mineralo pavadinimas	Cheminė formulė	Mineralo pavadinimas	Cheminė formulė
<i>1. Analcimo grupė</i>		<i>4. Natrolito grupė</i>	
Analcimas	$\text{Na}(\text{AlSi}_2\text{O}_6)\cdot\text{H}_2\text{O}$	Natrolitas	$\text{Na}_2(\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Vairakitas	$\text{Ca}(\text{AlSi}_2\text{O}_6)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Skolecitas	$\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10})\cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Polucitas	$\text{Cs}(\text{AlSi}_2\text{O}_6)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Mezolitas	$\text{Na}_2\text{Ca}_2(\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10})\cdot 8\text{H}_2\text{O}$
Leucitas	$\text{K}(\text{AlSi}_2\text{O}_6)$	Edingtonitas	$\text{Ba}(\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10})\cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Vizeitas	$\text{NaCa}_5[(\text{Al}_{10}\text{Si}_3\text{P}_5(\text{OH})_{18})] \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	Tomsonitas	$\text{NaCa}_2(\text{Al}_5\text{Si}_5\text{O}_{20})\cdot 6\text{H}_2\text{O}$
<i>2. Sodalito grupė</i>		Gonarditas	$\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)\cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Sodalitas	$\text{Na}_4\text{Al}_3(\text{SiO}_4)_3\text{Cl}$	<i>5. Filipcito grupė</i>	
Ceolitas Na–A	$\text{Na}_{12}(\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}) \cdot 27\text{H}_2\text{O}$	Filipsitas	$(\text{K},\text{Na})_5(\text{Al}_5\text{Si}_{11}\text{O}_{32})\cdot 10\text{H}_2\text{O}$
Fožazitas	$(\text{Na}_2\text{Ca})_{30}[(\text{Al},\text{Si})_{192}\text{O}_{384}] \cdot 260\text{H}_2\text{O}$	Harmotomas	$\text{Ba}_2(\text{Al}_4\text{Si}_{12}\text{O}_{32})\cdot 12\text{H}_2\text{O}$
<i>3. Šabazito grupė</i>		Žismonditas	$\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)\cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Šabazitas	$\text{Ca}_2(\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{24})\cdot 13\text{H}_2\text{O}$	Garonitas	$\text{Na}_2(\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10})\cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Hmelinitas	$\text{Na}_2(\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12})\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	<i>6. Mordenito grupė</i>	
Erionitas	$(\text{Ca},\text{K},\text{Mg})_{4,5}(\text{Al}_9\text{Si}_{27}\text{O}_{72})\cdot 27\text{H}_2\text{O}$	Mordenitas	$\text{Na}(\text{AlSi}_5\text{O}_{12})\cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Levinitas	$\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12})\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Dakiarditas	$(\text{Na},\text{Ca})_2(\text{Al}_4\text{Si}_{20}\text{O}_{48})\cdot 12\text{H}_2\text{O}$

Pažymėtina, kad kiekvienas karkasinės struktūros hidroaliumosilikatas – ceolitas – sudaro atitinkamo skersmens kanalus ir poras (0,3 – 1,0) nm bei adsorbuoja tik tokių medžiagų molekules, kurios gali įsiterpti. Tačiau dehidratuotuose ceolituose kanalų ir porų skersmuo yra didesnis, todėl pastarieji pasižymi didesne adsorbcine geba dujų ir skysčių molekulėms [2].

Nors minėtuose junginiuose ceolitinis vanduo pasišalina palaipsniui ir grįžtamai, tačiau kai kurių ceolitų hidratacijos – dehidratacijos procesus lydi įvairūs struktūros pokyčiai [2].

Be to, šie junginiai pasižymi unikaliomis savybėmis – atsparumu agresyvioms terpėms, aukštomis temperatūroms, jonizuojančios spinduliuotės poveikiui, selektyvumu šarminiams, žemės šarminiams ir kai kuriems sunkiesiems metalams. Svarbiausios karkasinės struktūros hidroaliumosilikatų – ceolitų – savybės yra šios [11]:

- intensyvi hidratacija;
- mažas hidratuoto produkto tankis (2,0 – 2,3 g/cm³);
- patvari hidratuotų ceolitų struktūra;
- didelė adsorbcinė geba;
- hidratuotoje struktūroje vienodo skersmens kanalų buvimas;
- įvairios fizikinės savybės (laidumas elektrai ir pan.).

Kadangi ceolitų struktūra yra savita, pastarieji naudojami [11]:

- kaip adsorbentai – efektyviai adsorbuoja įvairias medžiagas iš tirpalų ir dujų mišinių;

- kaip katijonai – silpnai prijungti katijonai vidiniuose porų ir atvirų kanalų paviršiuose gali būti pakeičiami kitais katijonais;
- kaip molekuliniai sietai – sorbuoja tik atitinkamo skersmens molekules;
- kaip katalizatoriai – dėl ceolitų struktūros terminio stabilumo naudojami aukštatemperatūrių neorganinių dangų gamyboje [12].

Tuo tarpu, feldšpatų mineralai – bevandeniai karkasiniai aliumosilikatai yra labai paplitę beveik visoje žemės plutoje. Svarbiausieji iš jų – albitas $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, ortoklazas arba mikroklinas KAlSi_3O_8 bei anortitas $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ [2]. Šių aliumosilikatų struktūros pagrindą sudaro keturi SiO_2 tetraedrai $[\text{Si}_4\text{O}_8]$, iš kurių vieną izomorfiškai pakeitus aluminato jonu $(\text{AlO}_2)^-$, o krūvių nesutapimą kompensavus šarminių arba žemės šarminių metalų katijonu, galima gauti feldšpatų grupės mineralus [2].

Pažymėtina, kad dažniausiai feldšpatai žemės plutoje sudaro magmines ir metamorfines uolienas, kuriose jų kiekis siekia apie 50 %. Visiems feldšpatams būdingas tobulas arba vidutinis skalumas dvejomis kryptimis. Pagal cheminę sudėtį jie skirstomi į kalio – natrio (šarminiai feldšpatai, pavyzdžiui $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ – $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$) ir kalcio – natrio (plagioklazai) feldšpatus (1.3 lentelė). Be to, minėtų junginių sudėtis kinta nuo mikrokliно ar ortoklazo, $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$, iki albito, $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ [13].

1.3 lentelė. Bevandeniai karkasiniai aliumosilikatai – feldšpatai [2]

Pavadinimas	Formulė
Albitas (<i>Sodium aluminum silicate</i>)	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$
Oligoklazas (<i>Sodium calcium aluminum silicate</i>)	$\text{Na}_x\text{--Ca}_y(\text{Al, Si})\text{AlSi}_2\text{O}_8$
Andesinas (<i>Sodium calcium aluminum silicate</i>)	$\text{Na}_x\text{--Ca}_y(\text{Al, Si})\text{AlSi}_2\text{O}_8$
Labradoritas (<i>Calcium sodium aluminum silicate</i>)	$\text{Ca}_x\text{--Na}_y(\text{Al, Si})\text{AlSi}_2\text{O}_8$
Bytaunitas (<i>Calcium sodium aluminum silicate</i>)	$\text{Ca}_x\text{--Na}_y(\text{Al, Si})\text{AlSi}_2\text{O}_8$
Anortitas (<i>Calcium aluminum silicate</i>)	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$
Mikroklinas (<i>Potassium aluminum silicate</i>)	KAlSi_3O_8
Sanidinas (<i>Potassium sodium aluminum silicate</i>)	$(\text{Na, K})\text{AlSiO}_4$
Ortoklazas (<i>Potassium aluminum silicate</i>)	KAlSi_3O_8

Taigi, skirtinga hidroaliumosilikatų bei bevandenių karkasinių aliumosilikatų cheminė sudėtis lemia jų unikalias savybes, o pastarąsias – sintezės būdas.

1.2 Kalcio hidroaliumosilikatų hidroterminė sintezė

Šiame poskyryje apžvelgiami kalcio hidroaliumosilikatai (KHAS), kurie priklauso sorosilikatų ir tektosilikatų grupės junginiams, o jų bendra formulė išreiškiama juos sudarančių komponentų tarpusavio santykiu: $x\text{CaO}\cdot y\text{Al}_2\text{O}_3\cdot z\text{SiO}_2\cdot p\text{H}_2\text{O}$ (čia: x , y , z , ir p – molių skaičius) [14 – 17].

Šie junginiai susidaro keturkomponentėje $\text{CaO}\text{--}\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}\text{SiO}_2\text{--}\text{H}_2\text{O}$ sistemoje. Pastarojoje vyksta daug lygiagrečių ir nuoseklių reakcijų, kurioms galioja kiti kinetiniai dėsniniai, nei trikomponentėje $\text{CaO}\text{--}\text{SiO}_2\text{--}\text{H}_2\text{O}$ sistemoje. Čia šarminiai metalai lemia tetraedrinių $[\text{AlO}_4]^{5-}$ arba oktaedrinių $[\text{AlO}_6]^{9-}$ jonų susidarymą bei hidroaliumosilikatinio jono sudėtį [18]. Taip pat didelį vaidmenį atlieka katijono joninis potencialas (Z/R), anijono poliarizuotumas ir veiksniai, susiję su šių junginių struktūra. Hidroterminėmis sąlygomis keturkomponentėje sistemoje greitai susidaro ir išsikristalizuoja vienas iš pagrindinių hidrogranatų mineralų – gibšitas $\text{Ca}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]_2$ arba hidrogranatai $\text{Ca}_3[\text{Al}_2\text{O}_6(\text{SiO}_2)_x]\cdot(6-2x)\text{H}_2\text{O}$. Mišinyje, esant nedideliame ($\leq 7\%$) Al_2O_3 kiekiui, jis įsiterpia į tobermorito $\text{Ca}_{10}[\text{Si}_{12}\text{O}_{31}](\text{OH})_6\cdot\text{H}_2\text{O}$ struktūrą, sudarydamas aliuminatinį tobermoritą $\text{Ca}_{11}[\text{Al}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{31}](\text{OH})_6\cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Tuo tarpu, kai silikatiniam mišinyje minėto priedo kiekis yra didesnis nei 7 %, susidaro kintamos sudėties $\text{Ca}_3[\text{Al}_2\text{O}_6\cdot(0-n)\text{SiO}_2]\cdot(6-n)\text{H}_2\text{O}$ hidrogranatai arba hidroaliumosilikatai. Būtent šie junginiai įeina į aukštatemperatūrių neorganinių dangų sudėtį [18 – 19].

Procesai, kurie vyksta $\text{CaO}\text{--}\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}\text{SiO}_2\text{--}\text{H}_2\text{O}$ sistemoje hidroterminėmis sąlygomis domina daugelį mokslininkų.

Meller N. su bendraautoriais [14, 18] KHAS susintetino 200 °C ir 250 °C temperatūrose (1 – 240 h), naudodami amorfinį SiO_2 ir korundą (Al_2O_3). Nustatyta, kad $\text{CaO}\text{--}\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}\text{SiO}_2\text{--}\text{H}_2\text{O}$ sistemoje, Al_2O_3 priedas mišinyje skatina hidrogranatų susidarymą [14, 18], tačiau stabdo ksonolito kristalizaciją [20].

Tuo tarpu, mokslininkas Klimesch D. S. [21] įrodė, kad, naudojant aliuminio junginius, kaip priedą mišinyje ($C/(A+S) = 0,80$ ir $A/(A+S) = 0,13$), pastarieji jau sintezės pradžioje stabilizuoja susidariusius dvibazius kalcio hidrosilikatus bei skatina 1,13 nm tobermorito su įsiterpusiais Al^{3+} jonais susidarymą ir trukdo minėtam junginiui persikristalizuoti į ksonolitą [15, 21]. Mokslininkas teigia, kad produktų susidarymui (180 °C) įtakos turi sintezės trukmė: kintant trukmei nuo 4 h iki 8 h, susidaro žymiai didesnis kiekis hidrogranatų, kuriems yra būdingi didesnių matmenų kristalai [21].

Rios C. A. ir Williams C. D. [20] vykdydami 24 valandų hidroterminę sintezę 175 °C temperatūroje, susintetino kalcio hidroaliumosilikatus iš kaolinito ir metakaolinito, kai pradinių

mišinių moliniai santykiai buvo šie: $A/(S+A) = 0,10 - 0,13$ ir $C/(S+A) = 1,00 - 7,00$ [20]. Mokslininkai teigė, kad po 24 izoterminio išlaikymo valandų, rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės kreivėse identifikuoti hidrogranatas ir kalcio hidrosilikatai [20].

Kyritsi K. [14] hidroterminėmis sąlygomis (200 – 350 °C; 120 h) susintetino kalcio aliuminio granatų grupės junginius, kurių bendra formulė – $Ca_3Al_2(SiO_4)_{3-x}(OH)_{4x}$. Mokslininkas nustatė, kad aliuminio oksido priedas skatina pusiau kristalinio C-S-H(I) persikristalizavimą į 1,1 nm tobermoritą, tačiau turi neigiamos įtakos ksonotlito susidarymui. Be to, kartu su minėtais junginiais sintezės metu išsikristalina ir girolitas $Ca_8Si_{12}O_{30}(OH)_4 \cdot 7H_2O$; hilebranditas $Ca_2SiO_3(OH)_2$; jafeitas $Ca_6Si_2O_7(OH)_6$; portlanditas $Ca(OH)_2$; kvarcas SiO_2 ; hibsšitas $Ca_3Al_2Si_2O_8(OH)_4$ ir katoitas $Ca_3Al_2(SiO_4)(OH)_8$, priklausantys hidrogrosuliario grupei $Ca_3Al_2Si_3O_{12}-Ca_3Al_2(OH)_2$ [14].

Ray A. su bendraautoriais [21] hidroterminėmis sąlygomis (180 °C, 23 h) susintetino kalcio hidroaliumosilikatus bei tyrinėjo pradinių mišinių molinio santykio ($C/(S+A)=0,8$ ir $A/(S+A)=0,13$) įtaką šių junginių susidarymui $CaO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ sistemoje. Mokslininkai nustatė, kad hidrogranatų susidarymas nepriklauso nuo pradinių mišinių molinių santykių [21].

Miyake M., Iwaya M. ir Suzuki T. ištyrė hidroterminėmis sąlygomis susintetino KHS su įsiterpusiais aliuminio jonais ($Ca_8Si_{11,32}Al_{0,68}Na_{0,44}O_{30}(OH)_4 \cdot 6,6H_2O$) adsorbcines savybes K^+ ir Cs^+ jonams vandeniniuose tirpaluose bei jų įtaką šių junginių struktūros ypatybėms [22]. Autoriai pastebėjo, kad pagrindinis KHAS bazinis atspindys pasislenka į didesnių difrakcinių kampų pusę (~ 1,9 nm), kai į susintetintą KHS įterpiami Al^{3+} jonai, tačiau, vykstant jonų mainų reakcijoms, atstumas tarp atominių plokštumų d nekinta. Be to, mokslininkai nustatė, kad KHS su įsiterpusiais aliuminio jonais greičiau adsorbuoja K^+ nei Cs^+ jonus, todėl pastarieji gali būti naudojami minėtų jonų šalinimui iš pramoninių vandenų [22].

Hunnicut W. A. kalcio hidroaliumosilikatus susintetino $CaO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ sistemoje, kai hidroterminio išlaikymo 105 °C temperatūroje trukmė kito nuo 2 h iki 12 h, o moliniai C/S ir A/S santykiai atitinkamai nuo 0,66 ir 0,12 iki 0,83 ir 0,6. Pagrindinis hidroterminės sintezės pranašumas, kaip teigia mokslininkas, yra tai, kad žymiai padidėja gauto produkto – kalcio hidroaliumosilikatų kiekis [23]. Nustatyta, kad atlikus hidroterminę sintezę 105 °C temperatūroje sočiųjų vandens garų aplinkoje, pasiektas didžiausias kristališkumas ir susidaro žymiai daugiau kalcio hidroaliumosilikatų grupės junginių [23].

Dilnesa B. Z. ir kiti [5] susintetino hidrogranatą, naudodami skirtingus sintezės metodus: 1) kambario temperatūroje, kai pradinį mišinį sudarė C_3A su CaO ir $Na_2SiO_3 \cdot 5H_2O$ ir 0,1 M KOH ir 2) hidroterminėmis sąlygomis 110 °C temperatūroje, kai sintezės trukmė yra 5 paros. Pažymėtina, kad hidroterminei sintezei pradiniai mišiniai buvo gaminami iš tų pačių žaliavų. Autoriai nustatė, kad izoterminio išlaikymo metu visomis tirtomis sąlygomis produktuose

vyrauja stabilūs KHAS – hidrogranatas ir katoitas. Be to, šių reakcijų metu išsikristalina hidrogranatai, turintys skirtingus C/S molinius santykius, o gautų junginių struktūra priklauso ne tik nuo pradinių medžiagų molinio santykio mišinyje, bet ir nuo hidroterminės sintezės temperatūros ir paruošimo sąlygų [5].

Byrrapa K. su kolegomis [24] kalcio hidroaliumosilikatų sintezę vykdė 150 – 250 °C temperatūros intervale zolių – gelių metodu, naudodami Al_2SiO_5 , CaCO_3 ir SiO_2 ($\text{Ca}/(\text{Si}+\text{Al}) = 3:4:3$). Mokslininkai nustatė, kad gelio virsmas kristalinės struktūros produktu priklauso nuo daugelio veiksnių, iš kurių svarbiausias yra mineralizatorių (HCOOH , HNO_3 , CH_3COOH , HCl , NaOH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, n–butanolio, glycerolio ir metanolio) koncentracija. Didėjant mineralizatorių koncentracijai tirpale nuo 0,02 mol/l iki 0,04 mol/l, didėja ir gautų produktų kristališkumas [24]. Viena iš pagrindinių priežasčių, kaip teigia autoriai, yra karkaso neigiamų krūvių neutralizavimas mineralizatorių katijonais [24]. Tačiau toliau didinant mineralizatorių koncentracijos vertę (0,06 mol/l), reakcijos produktų kristališkumas nebekinta.

Be to, Byrrapa K. [24] nustatė, kad pradinė suspensijos pH vertė turi įtakos susidariusių produktų kristalitų matmenims, nes pH vertei didėjant nuo 1,6 iki 8,5, gauti didesnių matmenų kristalai. Ištirta, kad šarminėse aliumosilikatinėse suspensijose ($\text{R}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$), junginių kristalizacija priklauso ne tik nuo komponentų molinių santykių ir koncentracijų, bet ir nuo reagentų, sudarančių pradinius aliumosilikatinius mišinius, prigimties, jų paruošimo sąlygų, maišymo intensyvumo, kristalizacijos centrų užuomazgų susidarymo ir kitų veiksnių [24].

Matsui K. ir Kikuma J. hidroterminėmis sąlygomis trikomponentėje $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ sistemoje susintetino KHAS, naudodamas Al_2O_3 , kaip priedą [25]. Autoriai nustatė, kad minėtas priedas stabdo galutinio sintezės produkto – hilebrandito – susidarymą. Tačiau mažesni priedo kiekiai skatina $\gamma-\text{C}_2\text{S}$ hidrato, o didesni – $\alpha-\text{C}_2\text{S}$ hidrato kristalizacijos procesus. Kai Al_2O_3 kiekis pradinuose mišiniuose yra lygus ~ 2 %, jis neįsiterpia į kalcio hidrosilikatų sudėtį, o sudaro hidrogranatus [25], kuriuose SiO_2 molių skaičius kinta nuo 0 iki 3 [15, 25]:

- grosuliaras (*angl. grossular*), kai SiO_2 molių skaičius 0;
- hibšitas (*angl. hibschite*), kai SiO_2 molių skaičius nuo 0,2 iki 1,5;
- katoitas (*angl. katoite*), SiO_2 molių skaičius nuo 1,5 iki 3.

Be to, mokslininkai pažymi, kad aliuminio jonai, įsiterpdami į kristalų gardelę, pakeičia junginių susidarymo eigą ir jų savybes [25].

Sevelsted T. F. ir Skibsted J. [26] C-S-H ir KHAS susintetino kambario temperatūroje, naudodami $\text{Ca}(\text{OH})_2$, amorfinį SiO_2 ir $\text{Al}(\text{OH})_3$, kai pradinio mišinio molinis C/S santykis kito nuo 0,66 iki 1,75 ($\text{A/S} = 0,05$). Remiantis termogravimetrinės ir rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės rezultatais, nustatyta, kad Al^{3+} jonai įsiterpia į šių junginių struktūrą sudarydami tetraedrus su silicio jonais [26].

L'Hôpital E. su kolegomis [27] tyrė KHAS susidarymą 20 °C temperatūroje, kai pradinių mišinių molinis santykis: C/S = 1,0 ir A/S = 0 – 0,33. Mokslininkai nustatė, kad KHAS grupės junginiai formuojasi esant $A/S \leq 0,1$ [27]. Esant didesniai A/S moliniui santykiui, be minėtų junginių išsikristalina katoitas ir/arba stratlingitas [27].

Myers R. J. su bendraautorais [28] susintetino KHAS grupės junginius 7 – 80 °C temperatūros intervale ($C/S = 1$; $A/S \leq 0,15$). Remiantis rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės rezultatais, autoriai nustatė, kad, kai pradinio mišinio molinis A/S santykis yra lygus 0,05, sintezės produktuose vyrauja KHAS, tačiau kartu su minėtais junginiais susidaro ir katoitas bei stratlingitas [28].

Pažymėtina, kad kalcio hidroaliumosilikatų grupės junginių susidarymas hidroterminėmis sąlygomis priklauso nuo pradinio mišinio molinio santykio, pradinių žaliavų aktyvumo, paruošimo ir hidroterminės sintezės trukmės bei temperatūros.

1.3 Aliumosilikatų grupės junginių panaudojimo sritys

1.3.1 Kalcio hidroaliumosilikatų grupės junginiai adsorbcijos procesuose

Dėl savitos kristalinės struktūros ceolitai pasižymi unikalios savybėmis. Sintetinių, kaip ir gamtinių, ceolitų adsorbcinė geba yra labai didelė, todėl jie yra plačiai naudojami chemijos, dujų, naftos, farmacijos pramonėje, kaip adsorbentai (efektyviai adsorbuoja įvairias medžiagas iš dujų mišinių ir tirpalų) ir molekuliniai sietai (1.4 lent.) [2].

1.4 lentelė. Ceolitų klasifikavimas pagal molekulių galimą adsorbciją [2]

Klasė	Ceolitų grupės junginiai	Adsorbcinė geba
I klasė	Šabazitas (<i>angl. chabazite</i>) $Ca_2[(AlO_2)_4(SiO_2)_8] \cdot 13H_2O$	Neadsorbuoja izoparafinių ir aromatinių junginių
II klasė	Mordenitas (<i>angl. mordenite</i>) $Na_8[(AlO_2)_8(SiO_2)_{40}] \cdot 24H_2O$	Neadsorbuoja n–parafinų ir aromatinių junginių; lėtai adsorbuoja CH_4 ir C_2H_6 ; greitai adsorbuoja N_2 , O_2 ir mažesnio skersmens molekules. Ceolitų porų skersmuo ~ 0,40 – 0,489 nm.
III klasė	Ca–mordenitas (<i>angl. ca–mordenite</i>) $Ca_4[(AlO_2)_8(SiO_2)_{40}] \cdot 24H_2O$	Neadsorbuoja angliavandenilių, CH_4 ir C_2H_6 ; bet adsorbuoja Ar, N_2 . Ceolitų porų skersmuo ~ 0,384 – 0,40 nm.

1.4 lentelėje pateiktas aliumosilikatų grupės junginių klasifikavimas pagal adsorbcinę šių junginių gebą. Pažymėtina, kad ši klasifikacija leidžia spręsti apie kanalų ir porų skersmenį ceolituose [2].

Pirmos klasės ceolitai geba adsorbuoti N_2 , O_2 , CO , CO_2 , H_2O , NO , NH_3 , CH_3OH , CH_4 ir kitas molekules. Tuo tarpu, antros klasės ceolitai adsorbuoja He , Ne , Ar , H_2 , O_2 , N_2 , CO , NH_3 , H_2O molekules, o trečios klasės ceolitai – Ar , N_2 , O_2 , H_2O [2].

Be to, Ramesh K. [29] teigia, kad adsorbuotos medžiagų molekulės išsidėsto ceolitų kanaluose ir porose, išlaikydamos savo judrumą. Dėl šios priežasties, aliuminio jonų įsiterpimas į ceolito struktūrą sudaro sąlygas vykti jonų mainams [29].

Žinoma, kad tiek sintetiniai, tiek gamtiniai KHAS yra taikomi, kaip adsorbentai, sunkiųjų metalų jonams šalinti iš vandeninių terpių [30 – 33].

Daugelyje mokslinės literatūros šaltinių [34, 35] teigiama, kad jonų mainai tarp Ca^{2+} ir žemių šarminių metalų jonų ($Ca^{2+} \leftrightarrow M^{2+}$) vyksta tuo pačiu metu abejomis kryptimis, t. y. šių jonų pakaitų reakcijos yra grįžtamos [36]. Be to, nustatyta, kad tarp minėtų jonų yra pasiekama pusiausvyra [37], o junginiuose, turinčiuose stabilų silicio – aliuminio – deguonies karkasą, katijonų mainai vyksta tarp sluoksninėse karkaso tuštumose [36].

Kamarudin K. S. N. su bendraautoriais [38] nustatė, kad sintetinių kalcio hidroalumosilikatų adsorbcijos geba žemių šarminių metalų katijonams priklauso nuo molinio SiO_2/Al_2O_3 santykio, hidroterminės sintezės trukmės ir temperatūros bei terpės pH. Mokslininkai teigia, kad efektyviausiai sunkieji metalai yra pašalinami, kai pH vertė kinta nuo 3,1 iki 8,0 [38].

Pažymėtina, kad cheminėms atliekoms (sunkiesiems metalams, pašalintiems iš vandens telkinių) imobilizuoti gali būti naudojamos kietėjančio cemento matricos. Tačiau mokslininkai [39] teigia, kad sunkiųjų metalų katijonai cemento matricoje surišami nepakankamai stipriai, jei prieš tai nėra įterpiami į stabilų junginių kristalinę struktūrą [9].

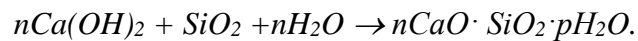
Taigi, kalcio hidroalumosilikatus su įsiterpusiais sunkiųjų metalų jonais ir kitomis toksiškoms atliekomis galima utilizuoti cemento pramonėje ir betono gamyboje. Sunkieji metalai yra surišami cemento akmenyje ir nepatenka į skystąją terpę, o tokios cheminės sudėties portlandcementis gali būti naudojamas betono gamyboje [37].

1.3.2 Portlandcemenčio hidratacija ir aktyviųjų mineralinių priedų įtaka

Portlandcementis yra skirtingų klinkerio mineralų konglomeratas, kurio didžiąją dalį sudaro kalcio silikatai (70 – 80 %). Likusią dalį sudaro aliuminatai ir aliumoferatai bei malimo metu dedamas gipsas (~ 5 %) ir įvairūs priedai [40]. Dėl to portlandcemenčio hidratacija ir kietėjimas yra sudėtingas procesas, kurio metu įvairaus dydžio dalelės hidratuojasi skirtingu greičiu, o mineralų hidratacijos procesai dengia vieni kitus. Susidarę hidratai gali sąveikauti vieni su kitais ir todėl kartu kinta galutinė hidratų sudėtis [40].

Klinkerio mineralų ir mineralinių priedų cheminės reakcijos yra svarbiausios nusakant cemento hidrataciją. Todėl portlandcemenčio hidratacijai įtaką turi klinkerio mineralinė sudėtis, į mineralus įsiterpę jonai (darantys įtaką sistemos kristališkumui), cemento dalelių smulkumas, granulometrinė sudėtis, vandens – cemento santykis (V/C), aplinkos temperatūra, priedai, skirti klinkerio malimui gerinti ir cemento tešlos savybėms koreguoti bei priedai, skirti daliai klinkerio pakeisti [41].

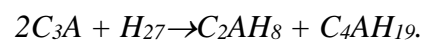
Aktyvieji mineraliniai priedai reaguoja su cemento hidratacijos produktais. Vyksta cheminė reakcija tarp aktyviojo silicio dioksido, esančio aktyviuose mineraliniuose prieduose ir kalcio hidroksido, susidariusio C_3S hidrolizės metu [41, 42]:



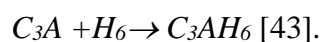
Cementui rišantis ir kietėjant su aktyviais mineraliniais priedais, vyksta klinkerio mineralų hidratacija ir hidratacijos produktų sąveika su aktyviais mineraliniais priedais. Klinkeriui reaguojant su vandeniu, susidaro kalcio hidrosilikatai, hidroaliuminatai, hidroferitai ir $Ca(OH)_2$, t. y. vyksta tos pačios reakcijos kaip ir kietėjant paprastam portlandcemenčiui. Tačiau klinkerio hidratacija, esant pucalonų, vyksta greičiau, nes aktyvūs mineraliniai priedai suriša cemento hidratacijos produktą – $Ca(OH)_2$ [41].

Pagrindiniai portlandcemenčio hidratacijos produktai – amorfinės struktūros kalcio hidrosilikatai (C-S-H), kurių baziškumas (C/S) hidratacijos metu nuolat kinta. Kartu su šiais junginiais, hidratacijos produktų sudėtyje dažniausiai yra portlandito, kalcio sulfohidroaluminato ir etringito. Šie hidratai yra kristalinės struktūros. Hidratacijos metu vykstančios reakcijos gali būti apibūdinamos pagrindinių klinkerio mineralų (trikalčio silikato (C_3S), dikalcio silikato (C_2S), trikalčio aluminato (C_3A) ir tetrakalcio aliumoferito (C_4AF)) stochiometrinėmis reakcijomis [40, 41].

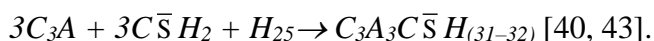
C_3A hidratuoja greičiau nei kalcio silikatai. C_3A hidratacijos metu vanduo sujungiamas tiek chemiškai, tiek ir fiziškai. Dėl to vandeniu užmaišytų C_3A miltelių plastiškumas staiga mažėja, tešla susiriša bei susidaro heksagoninės singonijos hidratai, kurių bendroji apibendrinta formulė yra C_3AH_{12} . Kartu hidratacijos metu susidaro daug vandens turinti koaguliacinė hidrato struktūra. Manoma, kad hidrata C_3AH_{12} sudaro du hidroaliuminatai [40, 41, 43]:



Hidroaluminatų kristalai yra plokšteliniai, dėl šios priežasties ir nesudaro tankių plėvelių C_3A dalelių paviršiuje, o vanduo lengvai skverbiasi į gilesnius sluoksnius. Susidarę junginių hidratai yra nepatvarūs, ypač aukštesnėje nei 25 °C temperatūroje, todėl pagrindinis hidratacijos produktas yra C_3AH_6 :



Greita C₃A hidratacija cemente yra greitos cemento rišimosi pradžios priežastis. Reakcijos greičiui sumažinti, klinkerio malimo metu pridedama gipso, kuris hidratacijos metu reaguoja su C₃A:



Susidarantis kompleksinis junginys vadinamas trisulfohidroaluminatu arba etringitu. Cemento rišimąsi lėtinantis gipso priedo poveikis aiškinamas tuo, kad ant hidratuojamų C₃A dalelių paviršiaus susidaro tanki etringito adatėlių plėvelė, kuri trukdo vandeniui patekti į gilesnius C₃A sluoksnius [44].

Mokslininkų [45] tyrimai parodė, kad amorfinis silicio dioksidas ir aktyvieji mineraliniai priedai pagreitina ankstyvąją portlandcemenčio ir jo sudedamųjų junginių hidrataciją. Autoriai mano, kad hidratacija pagreitėja dėl padidėjusio kristalizacijos centrų kiekio, nes aktyviųjų mineralinių priedų paviršius gali absorbuoti didelį kiekį Ca²⁺ jonų, o tai mažina kalcio jonų koncentraciją ir todėl greičiau tirpsta C₃S. Rišimosi trukmė cemento ir aktyviųjų mineralinių priedų mišinių didėja, didėjant šių priedų kiekiui. Maži aktyviųjų mineralinių priedų kiekiai turi mažą įtaką rišimosi trukmei. Tokia įtaka ryškesnė, kai aktyvieji mineraliniai priedai yra naudojami dideliais kiekiais. Rišimosi trukmės pailgėjimą galima aiškinti ir tuo, kad padidėja vandens – portlandcemenčio santykis [45].

Galima teigti, kad aktyvieji mineraliniai priedai turi teigiamą įtaką portlandcemenčio hidratacijai, nes pagreitėja pagrindinių portlandcemenčio mineralų hidratacija. Mokslininkai [46] nustatė, kad ypač perspektyvu dalį cemento klinkerio pakeisti auštakrosnių šlakais, pucolaninius priedais, ar klintimis. Tai padeda ne tik sumažinti gamybos išlaidas, bet ir pagerina kai kurias savybes [46], nes susidaro ir papildomas naujadarų kiekis, kuris turi įtakos sukietėjusio rišiklio struktūrai [41].

Aktyvieji mineraliniai priedai – medžiagos, savo sudėtyje turinčios didelį kiekį aliuminio ir silicio, tokios, kaip kaolininis molis, kaolinitas, didelio reaktyvumo metakaolinitas, anglių pelenai, nuosėdinės kilmės medžiaga gausi silicio ir kalcio (porcelanitas), medžiagos gausios silicio (opokos, trepeliai ir kt.), SiO₂ mikrodulkės. Šios medžiagos kambario temperatūroje reaguoja su kalcio hidroksidu, esančiu kalkėse arba susidarančiu cemento hidratacijos metu [41].

Aktyvieji mineraliniai priedai gali būti natūralūs ir dirbtiniai. Natūralūs priedai gaunami iš gamtinių uolienuų ir todėl, gali būti nuosėdinės ir vulkaninės kilmės. Dirbtiniai aktyvieji mineraliniai priedai – tai aktyvios SiO₂ atliekos, dehidratuotas molis, kuro šlakai ir pelenai [41].

Aktyvieji mineraliniai priedai skirstomi į tris grupes [41]:

- priedai, kurių pagrindinė sudedamoji dalis yra amorfinis SiO₂ (diatomitai, trepeliai, opoka, SiO₂ mikrodulkės);
- priedai, kurių pagrindinė sudedamoji dalis yra dehidratuotas molis, pelenai, šlakai;

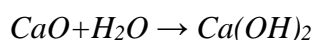
- priedai, kurių pagrindą sudaro stikliškosios būsenos silikatai ir aliumosilikatai (vulkaniniai pelenai, tufai, pemzos).

Bendru terminu „priedų aktyvumas“ apibrėžiamos dvi savybės: cheminis aktyvumas (pucolaninis aktyvumas) ir mikroužpildai. Priedų aktyvumą apibūdina sąveikos su $\text{Ca}(\text{OH})_2$ greitis ir sugebėjimas surišti Ca^{2+} jonus iš $\text{Ca}(\text{OH})_2$ vandeninio tirpalo, bei išreikštas surišto CaO miligramų skaičiumi vienam gramui priedo [41].

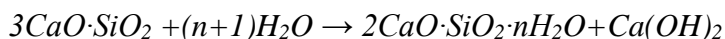
Medžiagos pucolaninį aktyvumą lemia pucolano prigimtis, cheminė ir mineraloginė sudėtis, amorfinės fazės kiekis, savitasis paviršiaus plotas, portlandito kiekis cemento tešloje, priemaišų kiekis, medžiagų aktyvacijos proceso sąlygos (pvz., degimo temperatūra, degimo trukmė, dalelių forma ir dydis, ir kt.) [40, 41], o mikroužpildo poveikiui daugiausiai daro įtaką mikroužpildo dalelių forma, dydis, dalelių pasiskirstymas pagal dydį ir savitojo paviršiaus plotas [40].

KHAS grupės junginiai taip pat susidaro akytojo cemento hidratacijoje. Aliuminio ir vandens reakcijos metu išsiskiria vandenilio dujos, kurios išpučia masyvą [47];

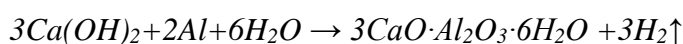
– pradžioje gesinasi kalkės:



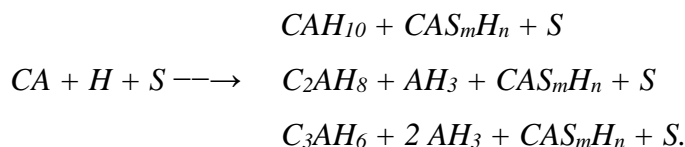
– vėliau hidratuojasi portlandcementis, jo pagrindinis mineralas, trikalcio silikatas, hidrolizės metu skyla į dikalcio silikato hidrata:



– ir tik po to kalkės reaguoja su aliuminio pasta ir išsiskiria vandenilio dujos, kurios suformuoja akytojo betono poringą struktūrą ir susidaro hidrogranatai – KHAS grupės junginiai:



Aliuminatinio cemento hidratacijos procesą pakeičia SiO_2 . Hidratacijos procesas 20–25 °C temperatūroje vyksta pagal tokią schemą [41, 44]:



Aktyvieji mineraliniai priedai dėl didelio dalelių dispersiškumo turi įtaką mišinių reologinėms ir technologinėms savybėms – mažina vandens atsiskyrimą ir sluoksniavimąsi [41].

Mišinių su aktyviaisiais mineraliniais priedais stiprumo didėjimo kinetika priklauso nuo priedo tipo [41].

Vaičiukynienė D. su bendraautoriais [48] aprašė gamtinių ir sintetinių ceolitų priedų įtaką cemento struktūrai ir hidratacijos procesams. Mokslininkų darbe buvo tirta ceolitinio priedo įtaka cemento hidratacijai. Vaičiukynienė D. nustatė, kad modifikuoto ceolito priedas gniuždant

padidina cementinio akmens bandinių stiprį, kuris gali būti susijęs su ceolito sudėtyje esančiu aktyviu SiO_2 ir Al_2O_3 . Be to, autoriai [48] teigia, kad modifikuotas ceolitinis priedas keitė C-S-H gelio kiekį cementinio akmens bandinyje.

Pastaraisiais metais atlikta nemažai įvairių tyrimų susijusių su karkasinių hidroaliumosilikatų grupės junginių struktūra, chemine sudėtimi, paviršiumi bei adsorbcinėmis savybėmis. Nustatyta, kad naudojant jau modifikuotus šios grupės junginius galima gerokai padidinti pucolaninį efektyvumą bei portlandcemenčio kompozicijų cheminį atsparumą [41, 45].

Kalcio hidroaliumosilikatų grupės junginių priedai gali būti naudojami įvairių tipų cementuose, tokiuose kaip aliuminatinis cementas arba baltasis portlandcementis. Pastaruoju metu karkasinės ceolitinės struktūros mineralų priedai vis plačiau naudojami statybiniuose cementuose, taip pat kaip pucolaniniai priedai, šarminių agregatų plėtimuisi pagerinti portlandcemenčio gaminiuose bei kaip papildomi armuojantieji plaušeliai autoklaviniuose aktyuose betonuose [9].

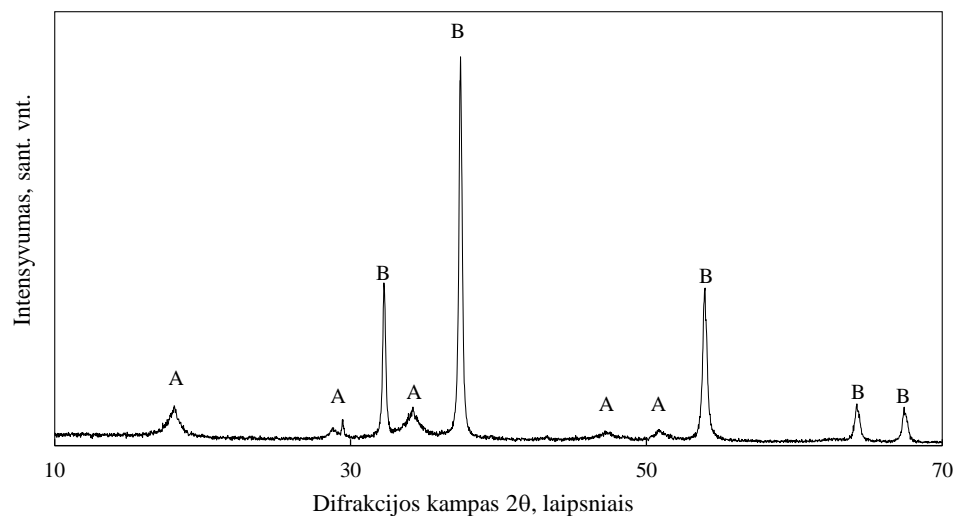
Per pastaruosius metus siekiama panaudoti unikalias kalcio hidroaliumosilikatų grupės junginių savybes, gaminant mišinius su portlandcemenčiu. Mokslininkai nustatė [49 – 51], kad įvairūs karkasiniai hidroaliumosilikatai, tokie kaip ceolitai, mišiniuose su portlandcemenčiu veikia kaip pucolaninė medžiaga – reaguoja su portlandcemenčio hidratacijos produktu $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Tokie priedai yra dedami nedideliais kiekiais ruošiant mišinius jų technologinėms savybėms, sukietėjusio mišinio savybėms arba kietėjimo procesui valdyti.

Apibendrinant literatūrinius duomenis galima teigti, kad beveik visi šaltiniai byloja apie sudėtingą ir ilgai trunkančią KHAS hidroterminę sintezę, kuri dažniausiai yra vykdoma gana aukštoje temperatūroje ($< 150\text{ }^\circ\text{C}$). Tačiau, keičiant pradinio mišinio molinį santykį, pradinių žaliavų aktyvumą bei paruošimo būdą, hidroterminės sintezės trukmę ir temperatūrą, naudojamų priedų kiekį pradiname mišinyje bei kitus parametrus galima gauti kintamos cheminės sudėties junginius, kurie pasižymėtų tikslinėmis savybėmis, bei parinkti mažiau sudėtingą KHAS susidarymo būdą. Mokslinėje literatūroje teigiama, kad hidroterminėmis sąlygomis susintetinti C-S-H su įsiterpusiais Al^{3+} jonais gali būti naudojami kaip adsorbentai sunkiųjų ir toksinių metalų katijonų šalinimui iš vandeninių terpių. Tačiau pasigendama išsamesnės informacijos apie šių junginių adsorbcijos procesus, įterptų jonų įtaką jonų mainų reakcijoms bei adsorbcijos kinetiniams parametrus. Be to, aliumosilikatiniai adsorbentai yra panašios cheminės sudėties ir struktūros kaip ir junginiai, susidarantys portlandcemenčio hidratacijos metu. Tai sudaro prielaidas KHAS su įsiterpusiais sunkiųjų metalų jonais sėkmingai utilizuoti įmaišant į portlandcemenį kaip priedą.

2. MEDŽIAGOS IR TYRIMŲ METODAI

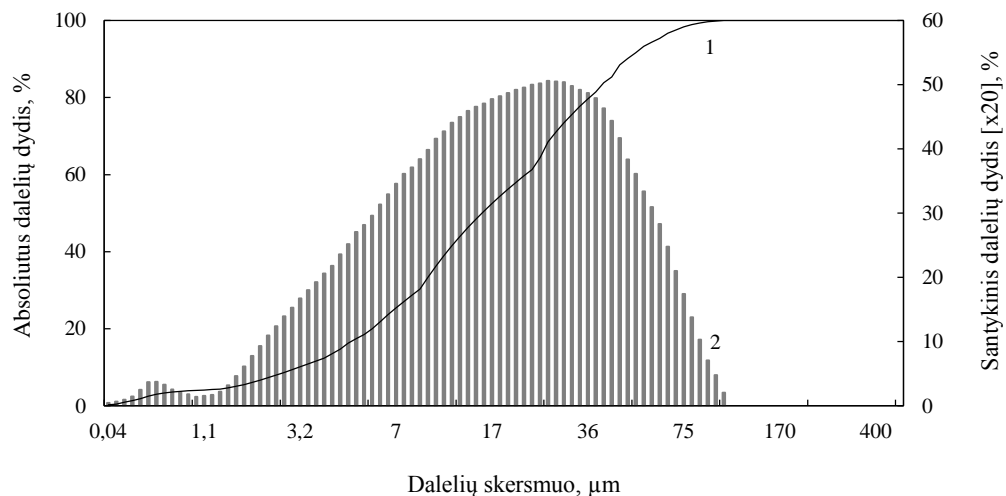
2.1 Naudotos medžiagos

Kalcio oksidas gautas išdegus $\text{Ca}(\text{OH})_2$ („Stanchem“, kilmės šalis Lenkija) 1 h, 550 °C temperatūroje. Savitasis paviršius $S_{\text{pav.}} = 515,4 \text{ m}^2/\text{kg}$; $\text{CaO}_{\text{laisvas}} = 98,98 \%$. Rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės kreivėje pateikti kalcio oksido pagrindiniai atstumai taip atominių plokštumų (2.1 pav.).



2.1 pav. Rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės kreivė: A – $\text{Ca}(\text{OH})_2$; B – CaO

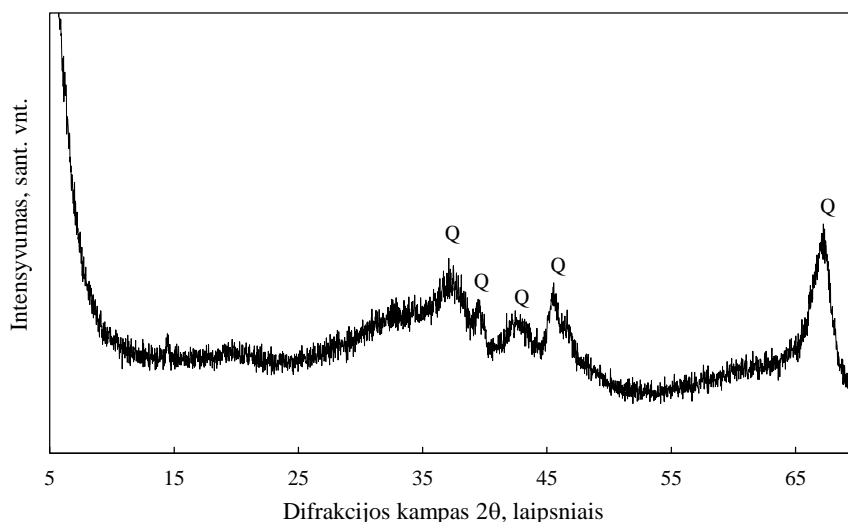
Amorfinis silicio dioksidas (kilmės šalis Rusija) papildomai 2 min maltas malūne. $S_{\text{pav.}} = 2213,0 \text{ m}^2/\text{kg}$. Dalelių dydis kinta nuo 0,04 μm iki 100 μm , didžiąją dalį sudaro dalelės, kurių skersmuo nuo 12 μm iki 40 μm (2.2 pav.).



2.2 pav. SiO_2 dalelių integralinis (1 kr.) ir diferencinis (2 kr.) pasiskirstymas pagal skersmenis

Aluminio oksidas gautas išdegus $\text{Al}(\text{OH})_3$ („Stanchem“, kilmės šalis Lenkija) 5 h, 475 °C temperatūroje. Papildomai 10 s maltas malūne. Savitasis paviršius $S_{\text{pav.}} = 2437,4 \text{ m}^2/\text{kg}$. Al_2O_3 20 min homogenizuotas homogenizavimo įrenginiu „Turbula type T 2 F“.

Rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės kreivėje pateikti aluminio oksido pagrindiniai atstumai taip atominių plokštumų (2.3 pav.).



2.3 pav. Rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės kreivė: Q – Al_2O_3

Aluminio oksido granulimetrinė sudėtis nustatyta naudojant medžiagų frakcionavimo įrangą „L3P Sonic Sifter“. Vertikali impulso arba smūgio banga, kas keturias sekundes, perduodama į sietus (425, 212, 106, 80 μm), kuriuose perorientuojamos ir suardomos lengvai sukibusios ar sulipusios (aglomeravusios) dalelės. Aluminio oksido granulimetrinė sudėtis pateikta 2.1. lentelėje.

2.1 lentelė. Al_2O_3 granulimetrinė sudėtis

Sieto akučių dydis, μm	Sijojimo trukmė, min	Medžiagos masė, g	Medžiagos likutis ant sietų, g	Medžiagos likutis ant sietų, %
425	5	1,060	0,269	25,377
212			0,142	13,396
106			0,050	4,718
80			0,019	1,792
< 80			0,580	54,717

Portlandcementis: „Akmenės cemento“ gamykloje degto klinkerio $S_{\text{pav.}} = 285 \text{ m}^2/\text{kg}$, kuris laboratoriniame malūne buvo sumaltas kartu su 4,5 % gipso priedu. Klinkerio mineralinė sudėtis pateikta 2.2 lentelėje.

2.2 lentelė. Klinkerio cheminė bei mineralinė sudėtis

Parametras	Kiekis %
SiO ₂	19,72
Al ₂ O ₃	5,41
Fe ₂ O ₃	4,21
CaO	62,76
MgO	3,41
Na ₂ O	0,16
K ₂ O	1,08
SO ₃ ²⁻	2,08
Kaitmenys	0,93
Netirpios dalelės	0,24
3CaO·SiO ₂	63,19
2CaO·SiO ₂	8,87
3CaO·Al ₂ O ₃	7,21
4CaO·Al ₂ O ₃ ·Fe ₂ O ₃	12,81

Mangano nitrato tirpalas ($c = 0,5 \text{ g Mn}^{2+}/\text{dm}^3$), kuris pagamintas ištirpinus distiliuotame vandenyje Mn(NO₃)₂·4H₂O granules („Chempur“, kilmės šalis Lenkija, grynumas 99 %);

Nikelio nitrato tirpalas ($c = 0,5 \text{ g Ni}^{2+}/\text{dm}^3$), kuris pagamintas ištirpinus distiliuotame vandenyje Ni(NO₃)₂·6H₂O granules („Chempur“, kilmės šalis Lenkija, grynumas 98 %);

Geležies nitrato tirpalas ($c = 0,5 \text{ g Fe}^{3+}/\text{dm}^3$), kuris pagamintas ištirpinus distiliuotame vandenyje Fe(NO₃)₃·9H₂O granules („Chempur“, kilmės šalis Lenkija, grynumas 99 %);

Kobalto nitrato tirpalas ($c = 0,5 \text{ g Co}^{2+}/\text{dm}^3$), kuris pagamintas ištirpinus distiliuotame vandenyje Co(NO₃)₂·6H₂O granules („Chempur“, kilmės šalis Lenkija, grynumas 99 %);

Cinko nitrato tirpalas ($c = 0,5 \text{ g Zn}^{2+}/\text{dm}^3$), kuris pagamintas ištirpinus distiliuotame vandenyje Zn(NO₃)₂·6H₂O granules („Poch“, kilmės šalis Lenkija, grynumas 99 %);

Vario nitrato tirpalas ($c = 0,5 \text{ g Cu}^{2+}/\text{dm}^3$), kuris pagamintas ištirpinus distiliuotame vandenyje Cu(NO₃)₂·3H₂O granules („Penta“, kilmės šalis Lenkija, grynumas 99 %);

Kiti grynai cheminiai reagentai: druskos rūgštis (1:1), acetonas.

2.2 Tyrimų metodai

KHAS susintetintas nemaišant suspensijos: hidroterminė sintezė vykdyta 40 ml talpos PTFE induose, sudėtuose į autoklavą „PAR Instrument“, kai sočiųjų vandens garų temperatūra 130 °C (pasiekta per 2 h), o izoterminio išlaikymo trukmė 4, 8, 16, 48 ir 72 valandos. Pradinių mišinių sudėtis išreikšta moliniais santykiais: CaO/SiO₂ = 0,55; Al₂O₃/(SiO₂+Al₂O₃) = 0,05;

$Al_2O_3/(SiO_2+Al_2O_3) = 0,10$; $Al_2O_3/(SiO_2+Al_2O_3) = 0,15$. Ruošiant pradinius mišinius, pasverti reikiami komponentų kiekiai buvo supilti į sandarius indus, į juos taip pat įdėta po 3 – 5 porcelianinius malimo kūnus (maišymo kokybei užtikrinti). Mišiniai homogenizuoti 30 minučių medžiagų homogenizavimo įrenginiu „Turbula type T 2 F“. Kruopščiai sumaišyti sausi komponentai buvo užpilti vandeniu. Paruošta suspensija, kurioje vandens/kietų medžiagų santykis $V/K = 10$. Susintetintas KHAS buvo praplautas nedideliu acetono kiekiu, kad mažiau karbonizuotųsi ir išdžiovintas 100 °C temperatūroje vakuuminėje džiovvykloje bei persijotas per sietą, kurio akučių dydis 80 μm.

Aktyvaus CaO nustatymas. Aktyvus CaO yra nustatytas titruojant pasiruoštą suspensiją 1 N HCl tirpalu. Analitinėmis svarstyklėmis pasverta 1 g kalcio oksido, kuris subertas į 250 cm³ talpos kūginę kolbutę, užpilta 150 cm³ distiliuoto vandens ir įmerkta 5 – 10 stiklinių karoliukų. Kolbutė per asbesto tinklėlį kaitinta 5 minutes. Suspensija ataušinta, į ją įlašinta 2 – 3 lašai fenoltaleino tirpalo ir, nuolat maišant, buvo titruota 1N HCl, kol dingo rausva spalva. Tirpalas buvo laikomas nutitruotas, kai praėjus 5 minutėms po titravimo, jis neparaudo.

Aktyviojo CaO kiekis (X) bandinyje apskaičiuojamas pagal (1) formulę:

$$X = \frac{N \cdot V \cdot 2,804 \cdot 100}{G \cdot 100} \% \quad (1)$$

čia: N – HCl normalingumas, N ; V – titravimui sunaudotas HCl kiekis, cm³; 2,804 – CaO ekvivalentas, g; G – bandinio masė, g.

Savitasis paviršius nustatytas oro pralaidumo metodu, naudojant automatinį Bleino prietaisą. Savitojo paviršiaus nustatymas šiuo prietaisu pagrįstas oro prasiskverbimo pro tiriamosios medžiagos sluoksnį pasipriešinimo įvertinimu. Kuo smulkesnė medžiaga, tuo mažiau oro per laiko vienetą praeis pro tiriamos medžiagos sluoksnį. Savitasis paviršius $S_{pav.}$ (cm²/g) apskaičiuojamas pagal formulę (2):

$$S_{pav.} = K \frac{M \cdot \sqrt{\tau}}{P} \quad (2)$$

čia: K – prietaiso konstanta, įvertinanti bandinio aukštį; M – dydis, priklausantis nuo medžiagos sluoksnio pasipriešinimo ir aplinkos oro temperatūros; τ – trukmė; P – bandinio masė, g.

Dalelių dydis ir jų pasiskirstymas. Silicio dioksido dalelių dydis ir pasiskirstymas nustatytas lazeriniu granuliometru CILAS 1090 LD. Dalelių dydis išmatuotas 0,04 – 500 μm intervale. Dispersinė fazė – vanduo, o kietos medžiagos kiekis suspensijoje yra lygus 13 %. Dalelių dispergavimo ultragarsu trukmė 100 sekundžių. Matavimo trukmė 15 sekundžių.

Kristalitų dydžio vertės skaičiavimas. Kristalitų dydis (D) apskaičiuotas remiantis Scherrer'io lygtimi (3):

$$D = \frac{0,9 \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \cdot \theta} \quad (3)$$

Čia: D – kristalinių dydis angstromais, Å; λ – rentgeno spindulių bangos ilgis; θ – smailės maksimumą atitinkantis kampas; β – difrakcijos smailių išplitimas radianais ($\beta = B - b$; čia: B – maksimalaus intensyvumo smailės plotis jos aukščio viduryje; b – palyginamasis dydis, gautas išmatavus analogišką rentgeno spindulių difrakcijos spektro smailę).

Patikimo intervalo nustatymas. Pagal lygtis (4) ir (5) apskaičiuojamos patikimo intervalo žemutinė ir viršutinė ribos:

$$\chi_z = \chi_{vid} - \varepsilon_\alpha \quad (4)$$

$$\chi_v = \chi_{vid} + \varepsilon_\alpha \quad (5)$$

čia: ε_α – tiriamojo parametro nustatymo tikslumas; χ_{vid} – vidutinė gauto dydžio reikšmė; χ_z – patikimo intervalo žemutinė riba; χ_v – patikimo intervalo viršutinė riba.

Skaičiavimams parinktos reikalingos reikšmės iš priedų 1 ir 2 lentelių.

Kaitmenų nustatymas. Analitinėmis svarstyklėmis pasverama 1 g silicio dioksido, kuris suberiamas į iškaitintą tigli. Jame medžiaga apie 90 minučių kaitinama iki pastovios masės 900 °C temperatūroje. Ataušintas tигlis sveriamas ir apskaičiuojami kaitmenys pagal formulę (6):

$$K = \frac{(m - m_1)}{m} \cdot 100 \% \quad (6)$$

čia: m – pradinė bandinio masė, g; m_1 – bandinio masė po kaitinimo, g.

Tirpalų pH išmatuotas pH–metru – Hanna instruments (Hi 9321, microprocessor pH meter) su stiklo elektrodu, kurio matavimų tikslumas yra $\text{pH} \pm 0,01$. Šio prietaiso veikimas yra paremtas potencialų skirtumo matavimu tarp dviejų elektrodų.

Sunkiųjų metalų (Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+}) jonų adsorbcijos procesai vykdyti termostatuojamame adsorberyje (Grant SUB 14), į 100 ml ${}^1\text{Me}(\text{NO}_3)_x \cdot y\text{H}_2\text{O}$ tirpalą (${}^1\text{Me}^{x+}$ koncentracija 0,5 g/dm³) įbertas 1,0 g KHAS; sorbcijos trukmė 30 minučių, temperatūra – 25 °C. Adsorbuotų jonų kiekis apskaičiuotas pagal tirpalo koncentracijos pokytį laike.

Adsorbcijos kinetinių modelių skaičiavimas. Adsorbcijos kinetiniams duomenis interpretuoti taikyta pseudo pirmojo laipsnio (7) ir pseudo antrojo laipsnio (8) lygtys.

Pseudo pirmojo laipsnio lygtis (Lagergreno lygtis) (7):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (7)$$

čia: q_t – absorbuotos medžiagos kiekis laiko momentu t ; q_e – absorbuotos medžiagos kiekis pusiausvyros sąlygomis; k_1 – pseudo pirmojo laipsnio greičio konstanta adsorbcijos procesui.

¹Me^{x+} - sunkiųjų metalų jonai: Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} .

Pseudo antrojo laipsnio lygtis (Ho lygtis) (8):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (8)$$

čia: q_t – absorbuotos medžiagos kiekis laiko momentu t ; q_e – absorbuotos medžiagos kiekis pusiausvyros sąlygomis; k_1 – pseudo antrojo laipsnio greičio konstanta.

Konstantoms k_1 ir k_2 apskaičiuoti sudaromos grafinės priklausomybės (9) ir (10):

$$\ln(q_e - q_t) = f(t) \quad (9)$$

$$\frac{t}{q_t} = f(t) \quad (10)$$

$^{1}\text{Me}^{x+}$ jonų koncentracija tiriamuose tirpaluose nustatyta atominės absorbcinės spektrinės analizės (AAS) būdu „Perkin Elmen“ firmos (Vokietija) 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.

Sintezės produktų mineralinė sudėtis nustatyta rentgenodifraktometru D8 Advance (Bruker AXS, Karlsruhe). Naudota spinduliuotė – $\text{CuK}\alpha$, filtras – Ni, detektoriaus judėjimo žingsnis – 0,02 mm. Anodinė įtampa $U_a = 40$ kV, srovės stiprumas $I = 40$ mA. Difrakciniai modeliai buvo registruojami naudojant Brego – Brentano (Bragg–Brentano) geometriją.

Rentgeno spinduliuotės difrakcinė analizė (RSDA) yra neardomasis instrumentinis tyrimo metodas, plačiai taikomas neorganinių (tame tarpe silikatų ir kitų mineralų, keraminės šukės, cemento ir jo hidratacijos produktų, ceolitų), organinių medžiagų, vaistų, katalizatorių, metalų ir jų lydinių bei kitų medžiagų kristalinei struktūrai apibūdinti, t. y. cheminiams junginiams ir jų atmainoms identifikuoti bei kiekybinei junginių analizei, monokristalų ir polikristalinių medžiagų kristalų gardelės struktūrai ir jos defektams, kristalitų dydžiui nustatyti. Informacijos kiekis, gaunamas rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės metu, priklauso nuo bandinio mikrostruktūros būsenos (kristališkumo laipsnio, struktūros defektų, kristalitų dydžio, tekstūros), kristalinės gardelės struktūrossudėtingumo (atomų skaičiaus kristalinėje gardelėje bei jos tūrio) ir nuo eksperimento duomenų kokybės (instrumento eksploatacinių savybių bei duomenų užrašymo statistikos). Rentgeno spinduliuotė yra elektromagnetinės bangos, kurių bangos ilgių diapazonas apima sritį nuo ultravioletinės iki γ –spinduliuotės, t. y. nuo 10 nm iki 0,01 nm.

Difrakcinėje analizėje paprastai naudojama spinduliuotė, kurios bangos ilgis $\lambda = 0,07 \dots 0,23$ nm. Šis dydis labai artimas atstumams tarp atomų medžiagoje ir pačių atomų dydžiams. Todėl rentgeno spinduliuotė, sąveikaudama su medžiagos atomų elektronais, difraguoja ir konstruktyviai bei destruktvyviai interferuoja. Rentgenografinė analizė remiasi Vulfo ir Brego lygtimi (5), kuri nusako priklausomybę tarp rentgeno spindulio kritimo ir atspindžio kampo θ , jo bangos ilgio λ bei tarp atominių plokštumų atstumo d :

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin \theta \quad (5)$$

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

Jei ši lygybė tenkinama, atsispindėję rentgeno spindulių pluošteliai užregistruojami rentgeno aparatu. Kokybinės rentgenofazinės analizės tikslas yra nustatyti, kokių kristalinių fazių yra tiriamojoje medžiagoje. Pradedant identifikuoti junginius pirmiausia nustatomi kampai θ bei juos atitinkantys tarp atominių plokštumų atstumai d ir kiekvienos smailės intensyvumas. Šių parametrų vertės ir linijų intensyvumas I lyginamas su etaloninėmis rentgenogramomis.

Vienalaikė terminė analizė (VTA) atlikta „Netzsch STA 409 PC Luxx“ terminiu analizatoriumi, kurio parametrai: temperatūros didinimo greitis – 15 °C/min, temperatūros intervalas – 30 – 1000 °C, etalonas – tuščias Pt/Rh tiglis, atmosfera krosnyje – oras. VTA eksperimento atlikimo sąlygos yra visiškai identiškios abiem TGA ir DSK metodams. Šios analizės metodu gautus rezultatus interpretuoti yra gerokai lengviau, nes eksperimento metu gavus dvi ar daugiau kreivių, jau galima patikimai atskirti tokius procesus kaip fazių perėjimas ar skilimas, priemaišų ar kondensacijos reakcijos, pirolizės, oksidacijos ar degimo reakcijos ir kt. Tiriant bandinį vienalaikės terminės analizės prietaisu, termogravimetrija ir diferencinė skenuojamoji kalorimetrija suteikia gerokai daugiau informacijos, negu jos gaunama tiriant tą pačią medžiagą atskirais aparatais. VTA eksperimento atlikimo sąlygos yra visiškai identiškios abiem TGA ir DSK metodams: tokia pat krosnies dujų aplinka, dujų tekėjimo greitis, garų slėgis virš bandinio, temperatūros kėlimo greitis, šiluminis kontaktas tarp bandinio tiglio ir laikiklio, spinduliavimo efektas ir t. t.

Diferencinė skenuojamoji kalorimetrija (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, kristališkumo laipsnį, stiklėjimo temperatūrą, skilimo efektus, reakcijos kinetiką, medžiagos grynumą.

Termogravimetrinė analizė (TGA) – tai vienas labiausiai paplitusių medžiagų kokybinės analizės metodas, kuriuo matuojama ir užrašoma kaitinamos medžiagos masės priklausomybė nuo temperatūros ar laiko, esant tam tikram temperatūriniam režimui specifinėje krosnies dujų

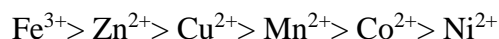
aplinkoje. Šiuo metodu galima tirti: masės pokyčius, skilimo temperatūrą, dehidrataciją, koroziją, oksidaciją ir redukciją, terminį stabilumą, reakcijos kinetiką, medžiagos grynumą.

Mikrokalorimetrinė analizė. Hidratacijos metu iš cemento bandinių išsiskyręs šilumos srautas (W/g) išmatuotas TAM AIR III aparatu, buvo nustatytas hidratacijos metu išsiskiriančios šilumos srautas tiek gryno cemento bandinių, tiek cementinių ir KHAS, su įsiterpusiais Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} ir Cu^{2+} jonais, bandinių. Eksperimentai vykdyti stiklinėse ampulėse (20 ml), kurios kartu su 3 g sausų medžiagų buvo patalpinamos į TAM AIR III aparatą. Nusistovėjus izoterminėms sąlygoms $25 \pm 0,1$ °C temperatūroje, į ampulę supilamas 1,5 g distiliuotas vandens ir po to gauta suspensija 20 s intensyviai sumaišoma (maišymo dažnis $2 - 3 s^{-1}$). Matavimas vykdytas 72 h, pakartotiniai matavimai parodė, kad paklaida yra mažiau kaip 3 %.

Mikrokalorimetrija (kalorimetrija) naudojama šilumos kiekiui, šiluminei talpai matuoti. Kartu su kitais fizikiniais metodais kalorimetriniai metodai tinka statybinių medžiagų fizikiniams ir cheminiams tyrinėjimams – faziniams pokyčiams ir reakcijų šilumos kiekiams nustatyti.

Mikrokalorimetriniams tyrimams paruošti bandiniai iš Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} ir Cu^{2+} jonais prisotintų KHAS ir OPC. KHAS, su įsiterpusiais sunkiųjų metalų jonais, kiekis bandiniuose sudarė 5, 10 ir 15 %. Mišiniai homogenizuoti 15 minučių turbule.

Vienalaikė adsorbcija. Vienalaikės adsorbcijos metu (esant $0,5 dm^3/g$ sunkiųjų metalų jonų koncentracijai tirpale) KHAS adsorbuoti sunkiųjų metalų jonais (2.3 lentelė). Gauta, kad KHAS, po vienalaikės sorbcijos, būdinga adsorbcinė sunkiųjų metalų jonų eilė yra tokia:



2.3 lentelė. KHAS adsorbuotų sunkiųjų metalų jonų kiekis po vienalaikės adsorbcijos

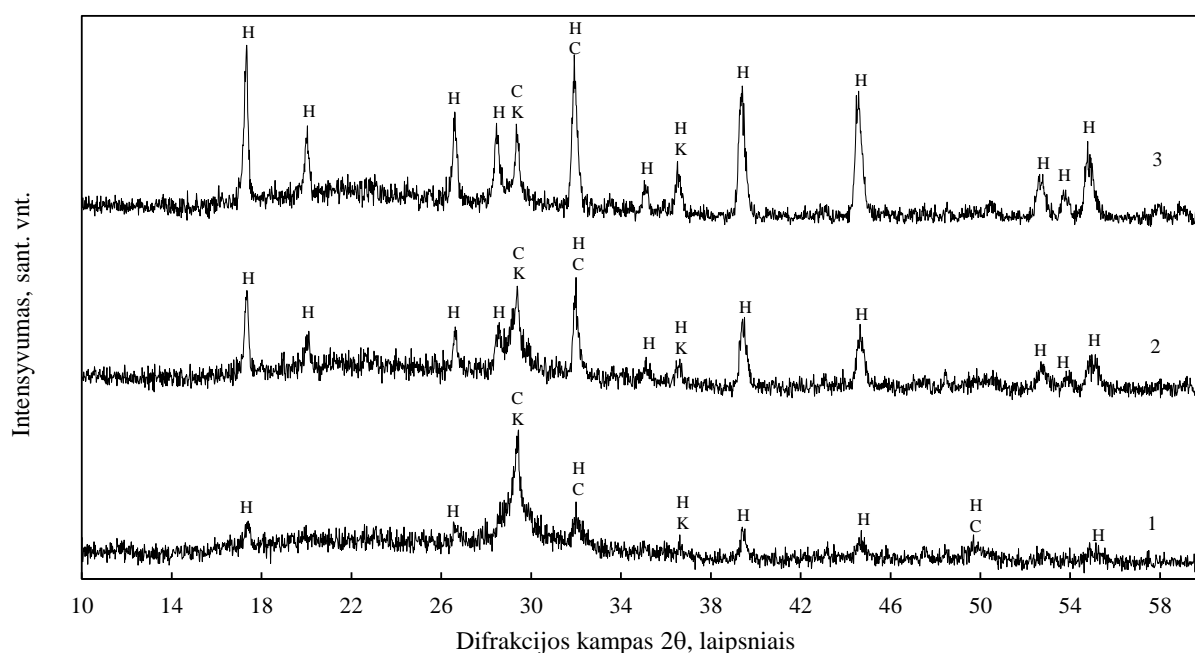
t, min	Co ²⁺		Cu ²⁺		Fe ³⁺		Mn ²⁺		Ni ²⁺		Zn ²⁺	
	ΔX , mg/g	ΣX , mg/g	ΔX , mg/g	ΣX , mg/g	ΔX , mg/g	ΣX , mg/g	ΔX , mg/g	ΣX , mg/g	ΔX , mg/g	ΣX , mg/g	ΔX , mg/g	ΣX , mg/g
0,5	43,39	43,39	49,22	49,22	49,87	49,97	46,59	46,59	43,46	43,46	46,55	46,55
1	0,16	43,55	0,03	49,25	0,13	50,00	0,07	46,67	0,18	43,64	0,15	46,71
2	0,36	43,91	0,05	49,29	0,00	50,00	0,06	46,73	0,12	43,76	1,45	48,16
3	0,75	44,66	0,50	49,79	0,00	50,00	0,18	46,91	0,64	44,40	1,00	49,16
5	1,29	45,95	0,03	49,82	0,00	50,00	0,36	47,27	1,14	45,54	0,74	49,90
10	1,29	47,25	0,07	49,89	0,00	50,00	0,30	47,57	0,92	46,47	0,30	50,20
15	0,64	47,89	0,02	49,91	0,00	50,00	0,19	47,77	0,46	46,92	0,10	50,30
30	0,37	48,26	0,01	49,92	0,66	50,66	1,29	49,06	1,23	48,15	0,00	50,30

Čia: ΔX – tirpale esančių jonų kiekis, mg/g; ΣX – į sorbentą įsiterpusių jonų kiekis, mg/g.

3. TYRIMŲ REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

3.1. Sintezės produktų RSDA ir terminė analizė

Iš susintetintų junginių rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės (RSDA) kreivių nustatyta, kad $\text{CaO-SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ mišiniuose, kurių sudėtis išreikšta moliniais $\text{CaO/SiO}_2 = 0,55$ ir $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3) = 0,05$ santykiais, po 4 hidroterminės sintezės valandų, susidaro kalcio hidroaliumosilikatų grupės junginiai, kuriems yra būdingi atstumai tarp atominių plokštumų $d \sim 0,449; 0,512; 0,334; 0,203$ nm srityse (3.1 pav., 1 kr.).



3.1 pav. Sintezės produktų, susidariusių po 4 hidroterminės sintezės valandų, RSDA kreivės, kai mišinio sudėtis atitinka molinį santykį $C/S = 0,55$, o $A/(S+A)$ atitinkamai yra lygus: 1 – 0,05; 2 – 0,10; 3 – 0,15. Čia: C – C-S-H(I), H – KHAS grupės junginiai, K – CaCO_3

Pažymėtina, kad šią grupę sudaro daugelis junginių, kurių būdingieji atstumai tarp atominių plokštumų d yra artimi, todėl smailės persidengia (3.1 lentelė). Dėl šios priežasties šie junginiai toliau darbe apibendrintai vadinami kalcio hidroaliumosilikatais (KHAS), kuriuose SiO_2 molių skaičius gali kisti nuo 0 iki 3.

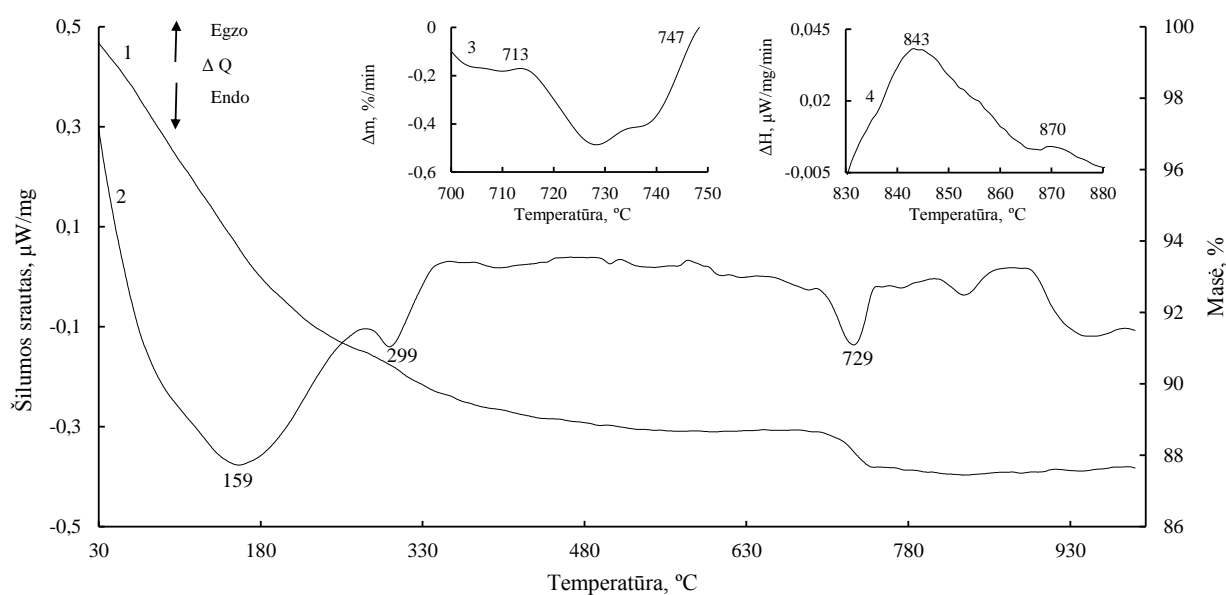
3.1 lentelė. Kalcio hidroalumosilikatų grupės junginiams pagrindinių būdingų bazinių atspindžių atstumų tarp atominių plokštumų d pasiskirstymas

Atstumas tarp atominių plokštumų d , nm	Mineralo pavadinimas, cheminė formulė ir PDF (pagal duomenų bazę PDF4) numeris					
	Bišulitas (<i>angl. bicchulite</i>) $\text{Ca}_2(\text{Al}_2\text{SiO}_6)(\text{OH})_2$ PDF Nr. 83 – 1321	Hidrogarnetas (<i>angl. hydrogarnet</i>) $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{CaO})_3(\text{H}_2\text{O})_6$ PDF Nr. 76 – 557	Hidrogrosuliaritas (<i>angl. hydrogrossularite</i>) $\text{Ca}_2\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$ PDF Nr. 2 – 1124	Hidrogarnetas (<i>angl. hydrogarnet</i>) $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{O}_4\text{H}_4)_3$ PDF Nr. 84 – 1354	Hidrogrosuliaras (<i>angl. hydrogrossular</i>) $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6(\text{H}_2\text{O})_6$ PDF Nr. 71 – 735	Hidrogrosuliaras (<i>angl. hydrogrossular</i>) $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$ PDF Nr. 3 – 125
0,51		0,514	0,514	0,513	0,513	
0,44		0,444		0,444	0,445	0,447
0,36	0,360					
0,34		0,336		0,336		
0,33						0,330
0,31		0,314		0,314	0,314	
0,29		0,281				
0,28	0,279			0,281	0,281	0,281
0,26				0,256		
0,25	0,255					
0,23			0,228		0,229	0,230
0,21	0,208					
0,20		0,204	0,203	0,204		0,204
0,17		0,174	0,167	0,174	0,168	0,168
0,16	0,156		0,159			0,157

Minėtomis sintezės sąlygomis, kartu su KHAS susidaro pusiau kristalinis, neturintis aiškios kristalų struktūros, C–S–H(I) tipo kalcio hidrosilikatas su įsiterpusiais Al^{3+} jonais, kuriam būdingi atstumai tarp atominių plokštumų d yra lygūs 0,304; 0,279 ir 0,183 nm; ir kalcio karbonato (CaCO_3) pėdsakai ($d \sim 0,304$; 0,248 nm srityse) (3.1 pav., 1 kr.). Be to, nustatyta, kad amorfiniam silicio dioksidui yra būdinga išplaukusi smailė, esanti 18 – 26° difrakcijos kampų intervale.

Rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės rezultatus patvirtino vienalaikės terminės analizės duomenys. DSK kreivėje 250 – 360 °C temperatūros intervale identifikuotas endoterminis efektas būdingas KHAS pakopinei dehidratacijai, kurios metu sunaudojama apie

7,18 J/g šilumos (3.2 lentelė, 3.3 pav.). Remiantis TGA duomenimis, apskaičiuota, kad minėto virsmo metu bandinys netenka 1,21 masės %. Tuo tarpu, endoterminis efektas esantis 159 °C temperatūroje rodo kristalinio vandens pasišalinimą (8,63 masės %) iš tiriamosios medžiagos. Be to, aukštesnėje nei 800 °C temperatūroje identifikuoti du egzoterminiai virsmai: ~ 843 °C temperatūroje – būdingas C-S-H(I) su įsiterpusiais Al³⁺ jonais ir ~ 870 °C temperatūroje – C-S-H(II) su įsiterpusiais Al³⁺ jonais (3.2 pav., 2 ir 4 kr.). Įdomu tai, kad šių junginių persikristalizavimą į volastonitą nusakančios egzoterminės smailės DSK kreivėje kur kas labiau išplaukusios bei pasislinkusios į aukštesnės temperatūros pusę, lyginant su literatūroje pateikiamais duomenimis [37] (3.2 pav., 2 ir 4 kr.). Tuo tarpu, endoterminis efektas ~ 729 °C temperatūroje byloja apie kalcio karbonato skilimą (CaCO₃ → CaO + CO₂) (3.2 pav., 2 kr.). Remiantis DTGA kreivės rezultatais nustatyta, kad kalcio karbonato skilimas vyksta 713 – 747 °C temperatūros intervale, kuriame, pagal TGA duomenis (0,99 masės %) apskaičiuota, kad sintezės produktuose susidaro 13,55 % kalcio karbonato (3.2 pav., 1 kr.).



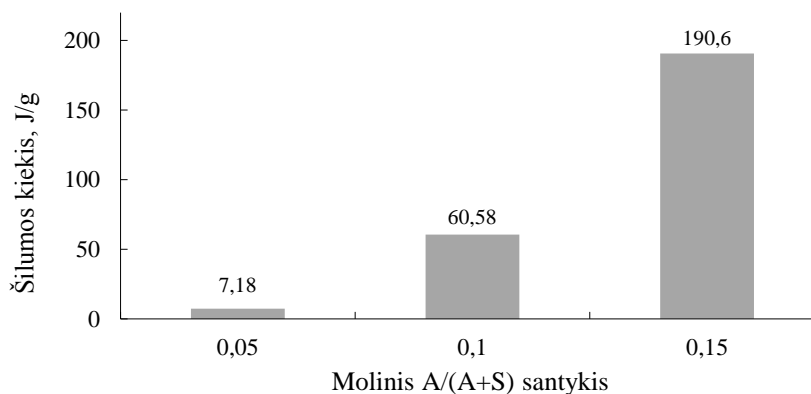
3.2 pav. Sintezės produktų, susidariusių po 4 hidroterminės sintezės valandų, VTA kreivės, kai mišinio sudėtis atitinka molinį C/S = 0,55 ir A/(S+A) = 0,05 santykį. Čia: 1 – TGA; 2 – DSK, 3 – DTGA; 4 – DDSK

3.2 lentelė. Sintezės produktams, susidariusiems po 4 hidroterminės sintezės valandų, būdingo endoterminio efekto, esančio 250 – 360 °C temperatūros intervale, parametrai

Al ₂ O ₃ priedo kiekis, atitinkantis molinį Al ₂ O ₃ /(SiO ₂ +Al ₂ O ₃) santykį	Terminio virsmo temperatūra			Masės nuostoliai, %
	Pradinė t _{pr} , °C	Vidutinė t _{vid} , °C	Pabaigos t _{pab} , °C	
0,05	285,7	299,3	337,8	1,21
0,1	266,3	302,9	347,6	6,16
0,15	273,0	311,0	360,0	7,07

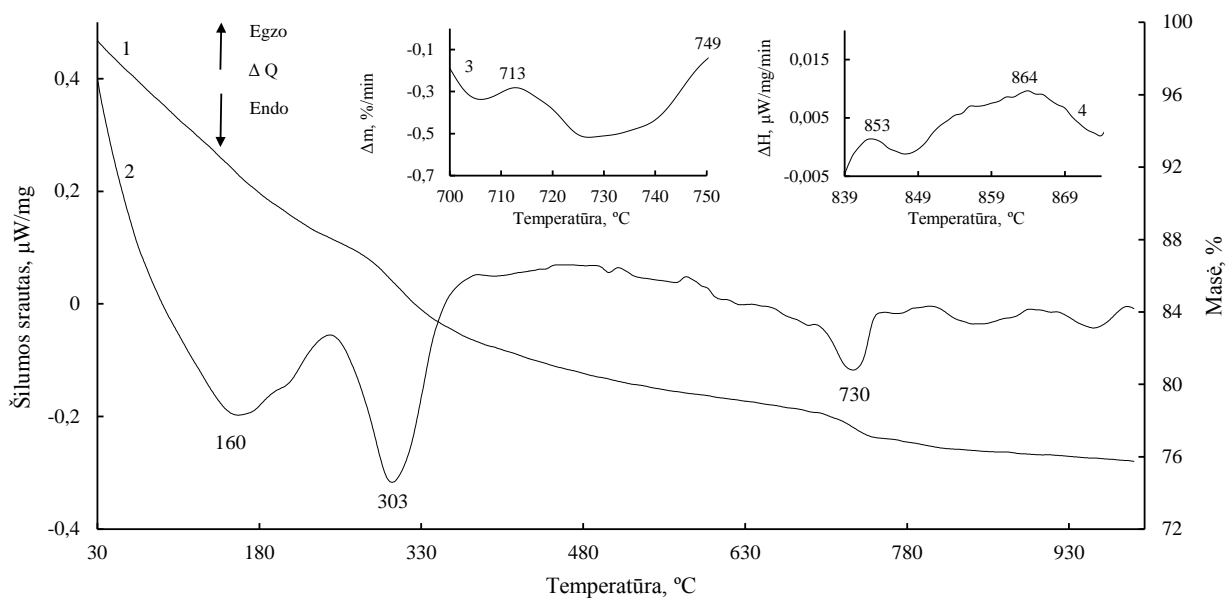
Gauti duomenys leidžia teigti, kad po 4 hidroterminės sintezės valandų, produktuose kartu su KHAS išsikristalina ir C-S-H(I) tipo kalcio hidrosilikatas su įsiterpusiais Al³⁺ jonais, todėl norint susintetinti kur kas didesnį kiekį KHAS grupės junginių, pradiniam mišinyje buvo padidintas aliuminio oksido kiekis iki 10,46 %, kai mišinio sudėtis atitinka molinius CaO/SiO₂ = 0,55 ir Al₂O₃/(SiO₂+ Al₂O₃) = 0,1 santykius.

Kaip ir tikėtasi, RSDA kreivėje identifikuoti 3 – 4 kartus intensyvesni KHAS difrakciniai maksimumai (3.1 pav., 2 kr.), bei 27 – 31° difrakcijos kampų intervale išryškėja tik šios grupės junginiams būdingas difrakcinis maksimumas, kurio *d* ~ 0,286 nm. Be to, ženkliai padidėja šių junginių dehidratacijos reakcijos šilumos kiekis nuo 7,18 J/g iki 60,58 J/g (3.3 pav.), o masės nuostoliai – nuo 1,21 iki 6,16 % (3.2 lentelė).



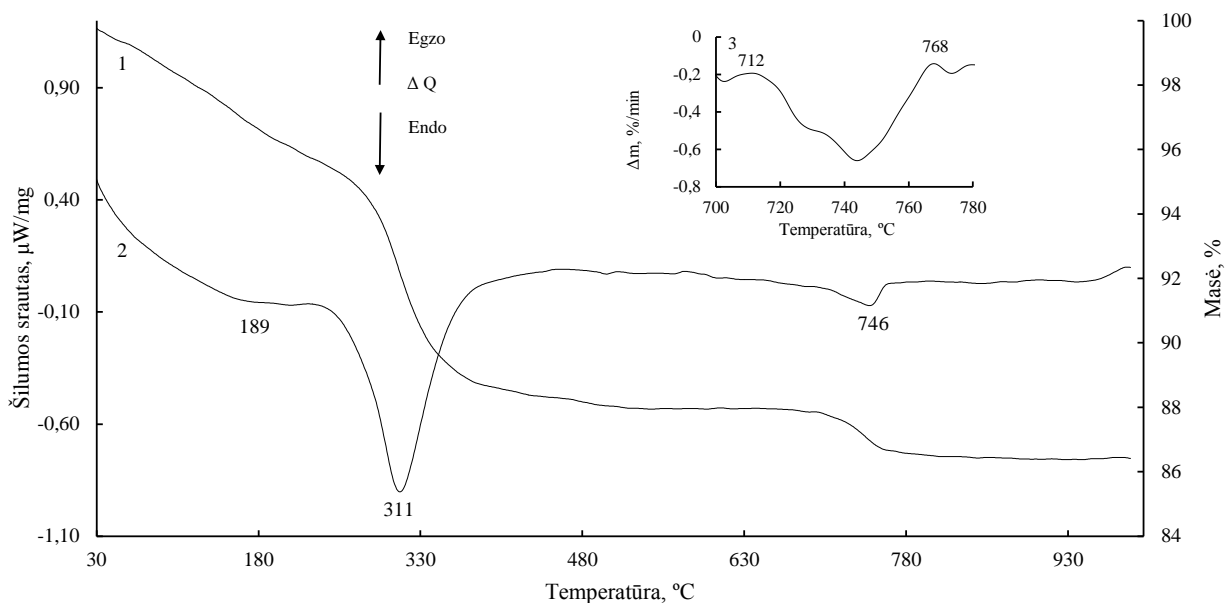
3.3 pav. Šilumos kiekio J/g (250 – 360 °C temperatūros intervale) priklausomybė nuo Al₂O₃ priedo kiekio mišinyje

Ištirta, kad didesnis aliuminio oksido kiekis pradiniam mišinyje turi neigiamos įtakos C-S-H(I)/(II) tipo kalcio hidrosilikatų su įsiterpusiais Al³⁺ jonais kristalizacijai, nes sumažėja tiek difrakcinių maksimumų (3.1 pav., 2 kr.), tiek egzoterminių efektų intensyvumai (3.4 pav., 4 kr.).



3.4 pav. Sintezės produktų, susidariusių po 4 hidroterminės sintezės valandų, VTA kreivės, kai mišinio sudėtis atitinka molinį $C/S = 0,55$ ir $A/(S+A) = 0,10$ santykį. Čia: 1 – TGA; 2 – DSK, 3 – DTGA; 4 – DDSK

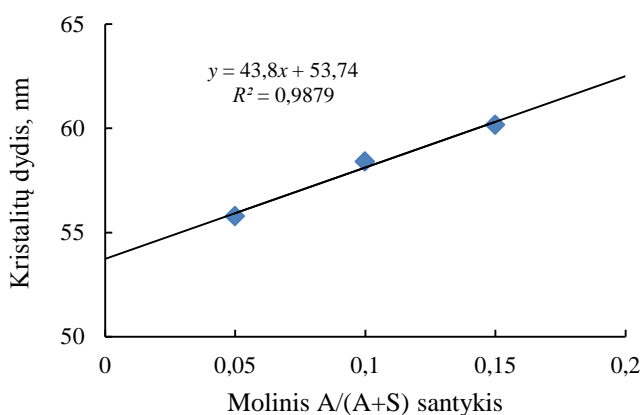
Išnagrinėta, kad pradiniame mišinyje padidinus molinį $Al_2O_3/(SiO_2+Al_2O_3)$ santykį iki 0,15, sintezės produktuose po 4 hidroterminės sintezės valandų pradeda vyrėti KHAS grupės junginiai, o dehidracijos reakcijos šilumos kiekis 250 – 360 °C temperatūros intervale padidėja daugiau nei tris kartus: nuo 60,58 J/g iki 190,6 J/g (3.3 pav., 3.5 pav.). Be to, produktuose nebesusidaro C–S–H(I)/(II) tipo kalcio hidrosilikatai su įsiterpusiais Al^{3+} jonais.



3.5 pav. Sintezės produktų, susidariusių po 4 hidroterminės sintezės valandų, VTA kreivės, kai mišinio sudėtis atitinka molinį $C/S = 0,55$ ir $A/(S+A) = 0,15$ santykį. Čia: 1 – TGA; 2 – DSK, 3 – DTGA

Tuo tarpu, endoterminis efektas, esantis 712 – 768 °C temperatūros intervale, rodo kalcio karbonato skilimą (3.5 pav., 2 kr.). Iš TGA kreivės apskaičiuota, kad šiame temperatūros intervale tiriamoji medžiaga netenka 2,8 masės % (3.5 pav., 1 kr.).

Pažymėtina, kad aliuminio oksido priedo kiekis pradiniam mišinyje turi įtakos sintezės produktų dalelių pasiskirstymui pagal dydį bei KHAS grupės junginių kristalitų dydžiui (D), kuris apskaičiuotas pagal Scherrer'io lygtį. Nustatyta, kad pradiniam mišinyje kintant moliniam $A/(S+A)$ santykiui nuo 0,05 iki 0,15, D dydžio vertė padidėja nuo 55,79 nm iki 60,17 nm (3.6 pav., 3.3 lentelė), o susidarantiems junginiams būdingų dalelių dydis kinta nuo 3,35 % iki 6,42 % ($> 425 \mu\text{m}$) ir mažėja nuo 70,95 % iki 44,50 % ($< 80 \mu\text{m}$) (3.4 lentelė).



3.6 pav. KHAS grupės junginių, susidariusių po 4 hidroterminės sintezės valandų, kristalitų dydžio priklausomybė nuo Al_2O_3 kiekio mišinyje

Atlikus matematinį duomenų apdorojimą, nustatyta, kad KHAS grupės junginių kristalitų dydis kinta pagal tiesinę priklausomybę. Taip teigti leidžia apskaičiuota koreliacijos koeficiento R^2 vertė, kuri yra artima vienetui (0,9879) (3.6 pav.).

3.3 lentelė. KHAS grupės junginiams, susidariusiems po 4 hidroterminės sintezės valandų, būdingų kristalitų dydžio priklausomybė nuo molinio $A/(A+S)$ santykio

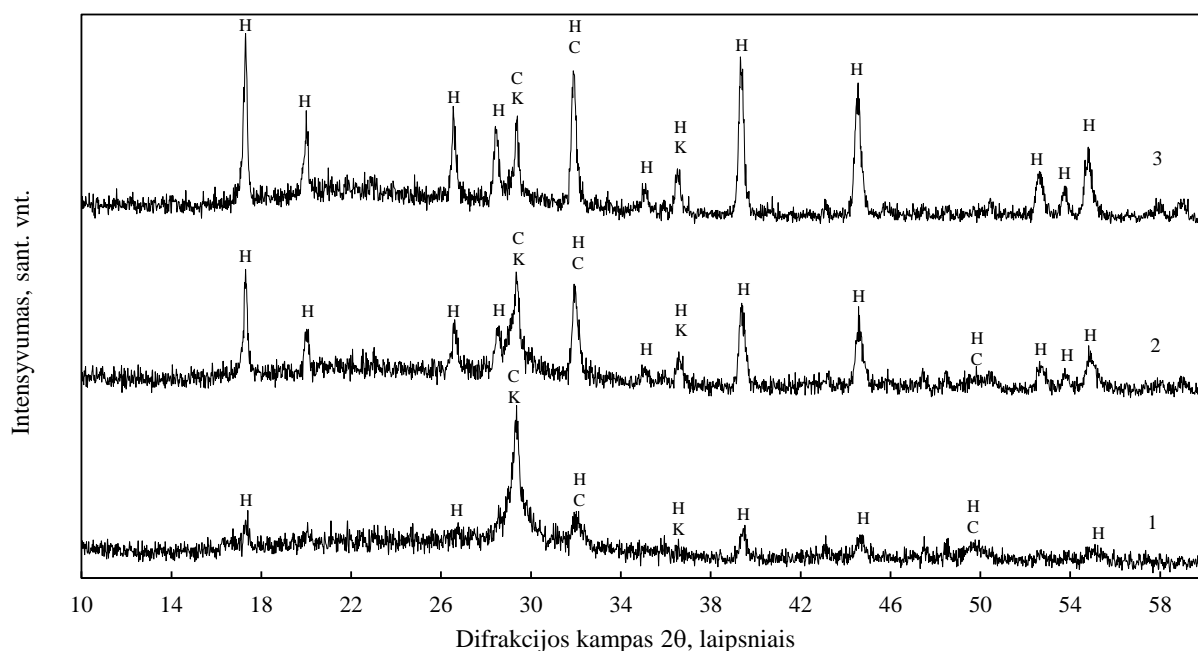
Matavimo Nr.	D , nm, kai molinis $A/(A+S)$ santykis mišinyje:		
	0,05	0,10	0,15
1	55,02	58,53	61,27
2	55,93	58,84	59,42
3	56,78	58,21	59,98
4	55,41	58,02	60,01
Vidutinė reikšmė	55,79	58,40	60,17
Patikimo intervalo žemutinė riba χ_z^*	$\chi_z = 55,79 - 0,61$	$\chi_z = 58,40 - 0,23$	$\chi_z = 60,17 - 0,50$
Patikimo intervalo viršutinė riba χ_v^*	$\chi_v = 55,79 + 0,61$	$\chi_v = 58,40 + 0,23$	$\chi_v = 60,17 + 0,50$

* Apskaičiuota iš priedų 1 ir 2 lentelių parenkant atitinkamas kriterijų reikšmes

3.4 lentelė. Sintezės produktų, susidariusių po 4 hidroterminės sintezės valandų, granulimetrinė sudėtis

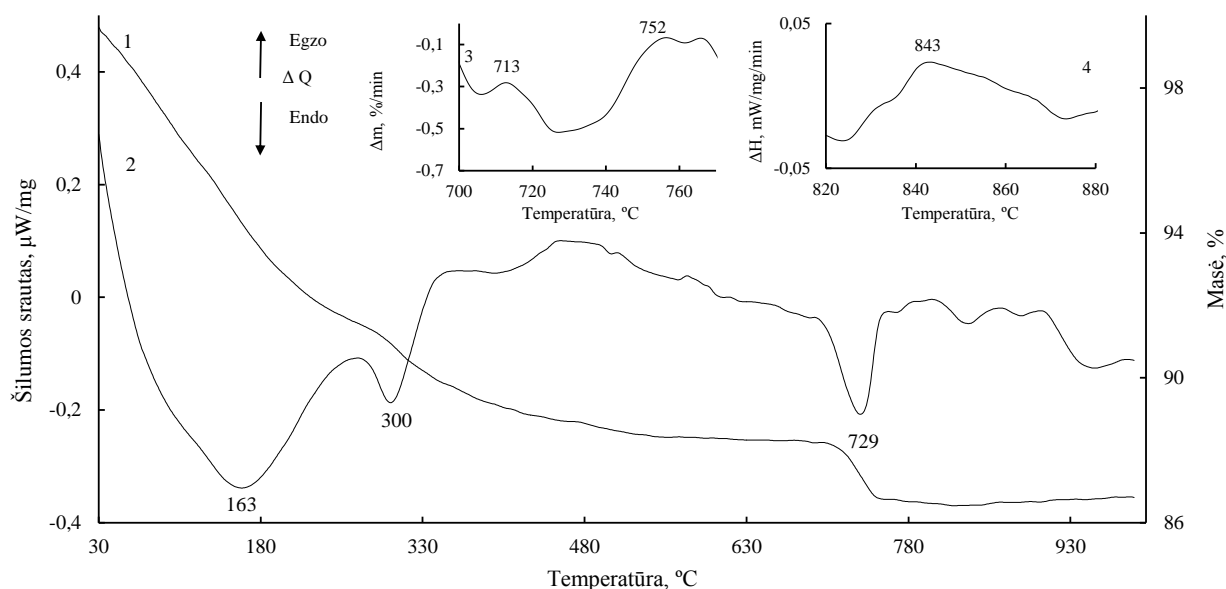
Al ₂ O ₃ priedo kiekis, atitinkantis molinį A/(S+A) santykį mišinyje	Sieto akučių dydis, μm	Sijojimo trukmė, min	Medžiagos masė, g	Medžiagos likutis ant sietų, g	Medžiagos likutis ant sietų, %
0,05	425	5	2,10	0,07	3,33
	212			0,09	4,29
	106			0,26	12,38
	80			0,19	9,05
	< 80			1,49	70,95
0,10	425	5	2,13	0,12	5,63
	212			0,27	12,68
	106			0,45	21,13
	80			0,20	9,39
	< 80			1,09	51,17
0,15	425	5	2,18	0,14	6,42
	212			0,32	14,68
	106			0,51	23,39
	80			0,24	11,01
	< 80			0,97	44,50

Ištirta, kad, pailginus hidroterminės sintezės trukmę iki 8 h, kai Al₂O₃ kiekis mišinyje atitinka A/(S+A) = 0,05 molinį santykį, susidaro didesnis KHAS grupės junginių kiekis, nes padidėja šiems junginiams būdingų pagrindinių difrakcinių maksimumų intensyvumas (3.7 pav., 1 kr.). Šiuos duomenis patvirtino ir DSK analizė: nustatyta, kad endoterminio efekto, esančio 250 – 360 °C temperatūros intervale, metu sunaudojamos šilumos kiekis yra beveik 2 kartus didesnis ir lygus ~15,87 J/g (3.8 pav., 3.5 lentelė).



3.7 pav. Sintezės produktų, susidariusių po 8 hidroterminės sintezės valandų, RSDA kreivės, kai mišinio sudėtis atitinka molinį santykį $C/S = 0,55$, o $A/(S+A)$ atitinkamai lygus: 1 – 0,05; 2 – 0,10; 3 – 0,15. Čia: C – C–S–H(I), H – KHAS grupės junginiai, K – $CaCO_3$

Be to, endoterminis efektas, esantis $163\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje, rodo kristalizacinio vandens pašalinimą iš sintezės produktų struktūros (3.8 pav., 2 kr.). Iš TGA kreivės duomenų apskaičiuota, kad šio terminio virsmo metu bandinys netenka 8,13 masės % (3.8 pav., 1 kr.).



3.8 pav. Sintezės produktų, susidariusių po 8 hidroterminės sintezės valandų, VTA kreivės, kai mišinio sudėtis atitinka molinį $C/S = 0,55$ ir $A/(S+A) = 0,05$ santykį. Čia: 1 – TGA; 2 – DSK, 3 – DTGA, 4 – DDSK

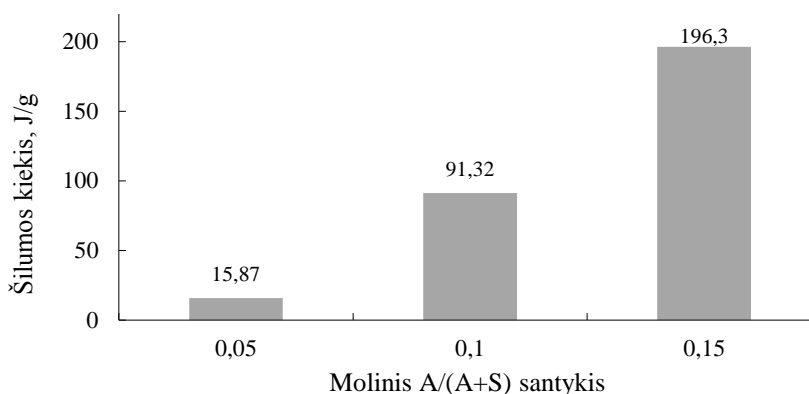
Remiantis DTGA duomenimis, nustatyta, kad kalcio karbonato skilimas vyksta 713 – 752 °C temperatūros intervale (3.8 pav., 3 kr.). Be to, apskaičiuota, kad šio proceso metu bandinys netenka 1,56 masės % (3.8 pav., 1 kr.), t. y. 1,6 karto daugiau nei po 4 h sintezės.

Egzoterminis efektas, esantis 843 °C temperatūroje, byloja apie C–S–H(I) su įsiterpusiais Al³⁺ jonais persikristalizavimą į volastonitą (3.8 pav., 4 kr.). Pažymėtina, kad skirtingai nuo 4 h izoterminio išlaikymo, sintezės produktuose nesudarė C–S–H(II) su įsiterpusiais Al³⁺ jonais (3.8 pav., 4 kr.).

3.5 lentelė. Sintezės produktams, susidariusiems po 8 hidroterminės sintezės valandų, būdingo endoterminio efekto, esančio 250 – 360 °C temperatūros intervale, parametrai

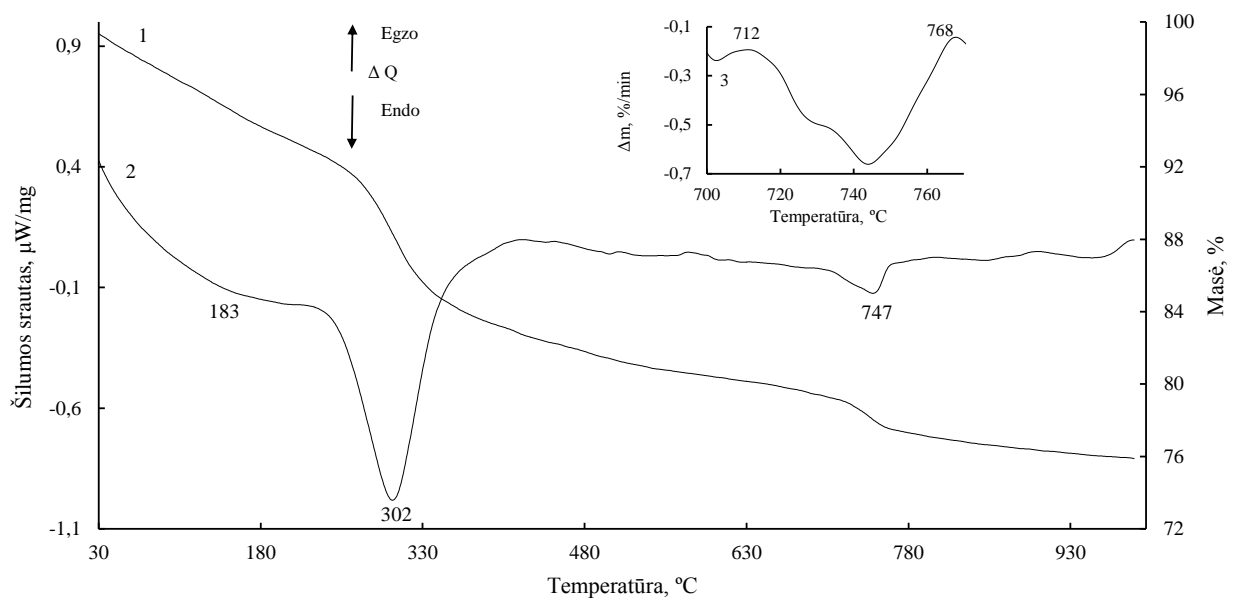
Al ₂ O ₃ priedo kiekis, atitinkantis molinį Al ₂ O ₃ /(SiO ₂ +Al ₂ O ₃) santykį	Terminio virsmo temperatūra			Masės nuostoliai, %
	Pradinė t _{pr} , °C	Vidutinė t _{vid} , °C	Pabaigos t _{pab} , °C	
0,05	280,9	300,4	338,0	1,72
0,1	252,9	296,8	339,4	4,87
0,15	254,9	302,1	345,1	7,87

Pažymėtina, kad padidinus Al₂O₃ kiekį pradiniame mišinyje tris kartus, t. y. iki A/(S+A) = 0,15, KHAS dehidracijos šiluma (255 – 345 °C) išauga ~12,5 karto (196,3 J/g) (3.9 pav.). Šie duomenys sutampa su RSDA rezultatais – rentgenogramoje matomi kur kas intensyvesni difrakciniai maksimumai (3.7 pav., 3 kr.).



3.9 pav. Šilumos kiekio J/g (250 – 360 °C temperatūros intervale) priklausomybė nuo Al₂O₃ priedo kiekio mišinyje

Ištirta, kad kalcio karbonato skilimo metu (747 °C) sunaudojama 16,02 J/g šilumos, t. y. ~1,5 karto mažiau, lyginant su mišiniu, kurio molinis A/(S+A) santykis yra lygus 0,05 (3.8 pav., 1 kr.).



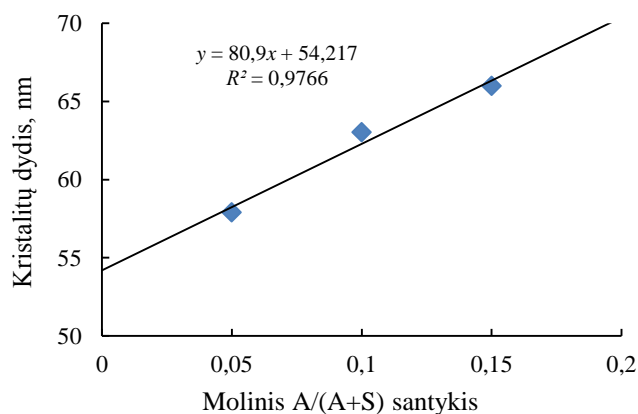
3.10 pav. Sintezės produktų, susidariusių po 8 hidroterminės sintezės valandų, VTA kreivės, kai mišinio sudėtis atitinka molinį C/S = 0,55 ir A/(S+A) = 0,15 santykį. Čia: 1 – TGA; 2 – DSK, 3 – DTGA

Kaip ir tikėtasi, ilginant sintezės trukmę, KHAS grupės junginiams būdinga kristalitų dydžio vertė didėja nuo 57,90 nm iki 65,99 nm atitinkamai didėjant ir aliuminio oksido kiekiui (0,05 – 0,15) pradiniame mišinyje (3.6 lentelė, 3.11 pav.).

3.6 lentelė. KHAS grupės junginiams, susidariusiems po 8 hidroterminės sintezės valandų, būdingų kristalitų dydžio priklausomybė nuo molinio A/(A+S) santykio

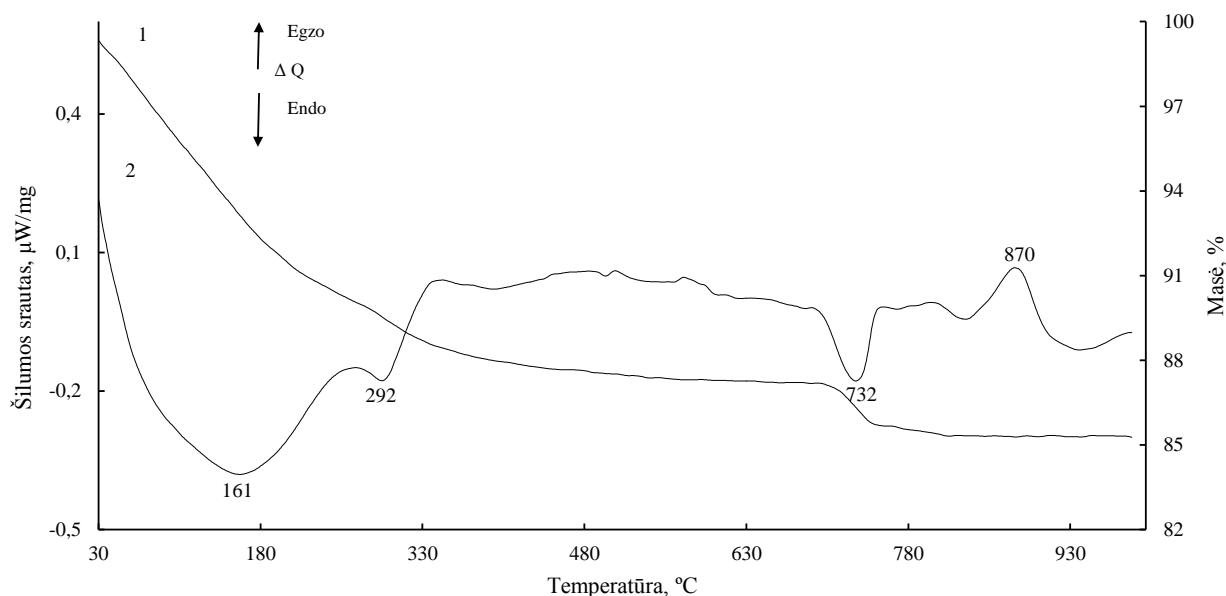
Matavimo Nr.	D, nm, kai molinis A/(A+S) santykis mišinyje:		
	0,05	0,10	0,15
1	57,68	62,88	65,02
2	57,61	63,83	66,75
3	58,85	62,61	66,35
4	57,45	62,79	65,84
Vidutinė reikšmė	57,90	63,03	65,99
Patikimo intervalo žemutinė riba χ_z^*	$\chi_z = 57,90 - 0,51$	$\chi_z = 63,03 - 0,35$	$\chi_z = 65,99 - 0,47$
Patikimo intervalo viršutinė riba χ_v^*	$\chi_v = 57,90 + 0,51$	$\chi_v = 63,03 + 0,35$	$\chi_v = 65,99 + 0,47$

* Apskaičiuota iš priedų 1 ir 2 lentelių parenkant atitinkamas kriterijų reikšmes



3.11 pav. KHAS grupės junginių, susidariusių po 8 hidroterminės sintezės valandų, kristalitių dydžio priklausomybė nuo Al_2O_3 kiekio mišinyje

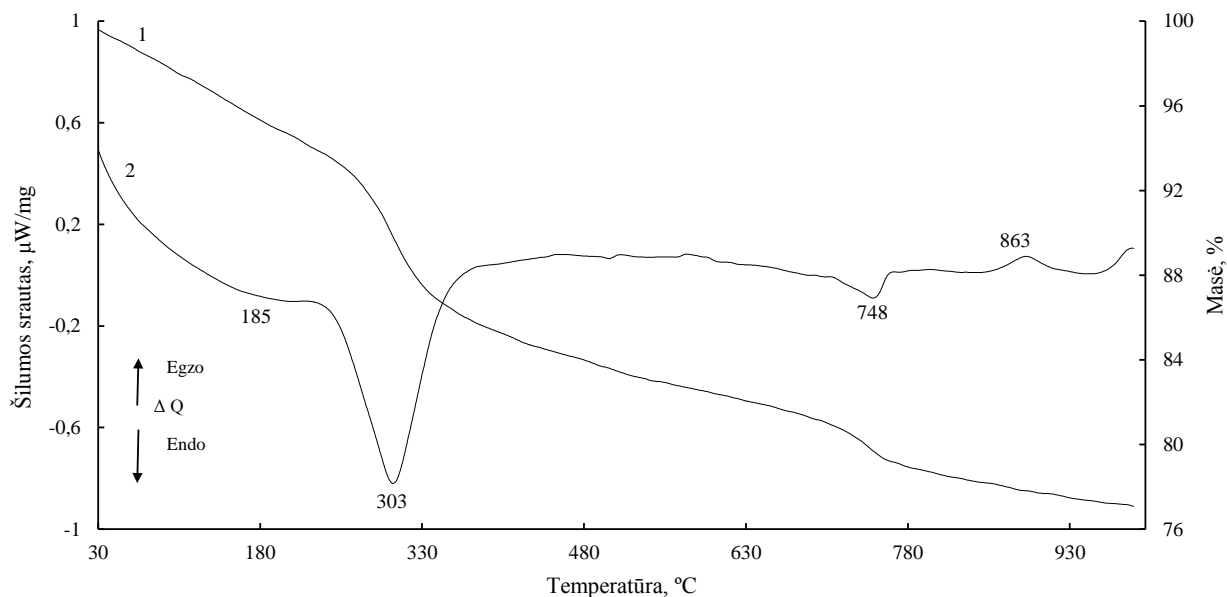
Tuo tarpu, po 16 hidroterminės sintezės valandų, mišiniuose, kurių sudėtis išreikšta moliniais $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 0,55$ ir $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3) = 0,05$ santykiais, susidariusių produktų mineralinė sudėtis išlieka nepakitusi. Tai patvirtino ir VTA rezultatai (3.12 pav.): DSK kreivėje, stebimi tie patys endoterminiai/egzoterminiai efektai. Tačiau, endoterminio efekto, esančio 275 – 331 °C temperatūros intervale, metu sunaudojama ~1,5 karto mažiau dehidracijos šilumos nei po 8 h (3.12 pav., 1 kr.). Pažymėtina, kad 870 °C temperatūroje esantis efektas priskirtinas C–S–H(I) su įsiterpusiais Al^{3+} jonais persikristalizavimui į volastonitą (3.12 pav., 2 kr.).



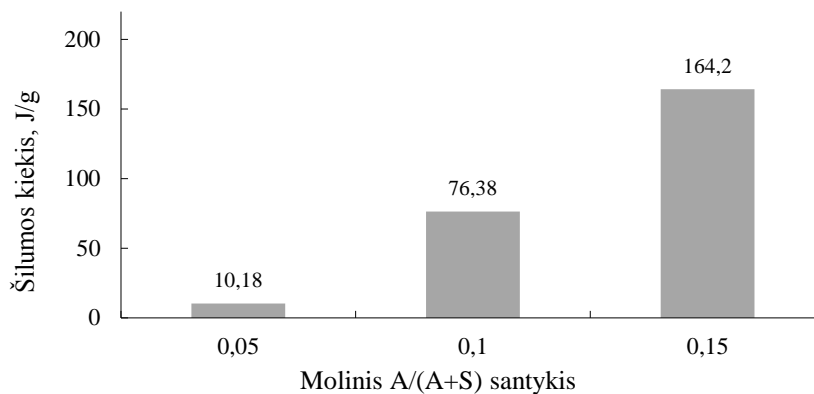
3.12 pav. Sintezės produktų, susidariusių po 16 hidroterminės sintezės valandų, VTA kreivės, kai mišinio sudėtis atitinka molinį $\text{C}/\text{S} = 0,55$ ir $\text{A}/(\text{S} + \text{A}) = 0,05$ santykį. Čia: 1 – TGA; 2 – DSK

Be to, mišinyje, kurio sudėtis nusakoma moliniais $\text{C}/\text{S} = 0,55$ ir $\text{A}/(\text{S} + \text{A}) = 0,15$ santykiais, beveik visas Al_2O_3 įsiterpia į KHAS grupės junginių struktūrą. Tai patvirtina VTA rezultatai:

251 – 348 °C temperatūros intervale stebimas intensyvus endoterminis virsmas (3.13 pav., 2 kr.). Iš DSK duomenų apskaičiuota, kad šio proceso metu sunaudojama 164,2 J/g šilumos, t. y. ~16 kartų daugiau nei esant mažesniam moliniui santykiui mišinyje ($A/(S+A) = 0,05$) (3.14 pav.).



3.13 pav. Sintezės produktų, susidariusių po 16 hidroterminės sintezės valandų, VTA kreivės, kai mišinio sudėtis atitinka molinį $C/S = 0,55$ ir $A/(S+A) = 0,15$ santykį. Čia: 1 – TGA; 2 – DSK



3.14 pav. Šilumos kiekio J/g (250 – 360 °C temperatūros intervale) priklausomybė nuo Al_2O_3 priedo kiekio mišinyje

3.7 lentelė. Sintezės produktams, susidariusiems po 16 hidroterminės sintezės valandų, būdingo endoterminio efekto, esančio 250 – 360 °C temperatūros intervale, parametrai

Al ₂ O ₃ priedo kiekis, atitinkantis molinį Al ₂ O ₃ /(SiO ₂ +Al ₂ O ₃) santykį	Terminio virsmo temperatūra			Masės nuostoliai, %
	Pradinė t _{pr} , °C	Vidutinė t _{vid} , °C	Pabaigos t _{pab} , °C	
0,05	275,2	292,0	331,3	1,56
0,1	251,6	293,3	336,3	4,07
0,15	251,4	303,1	347,9	7,87

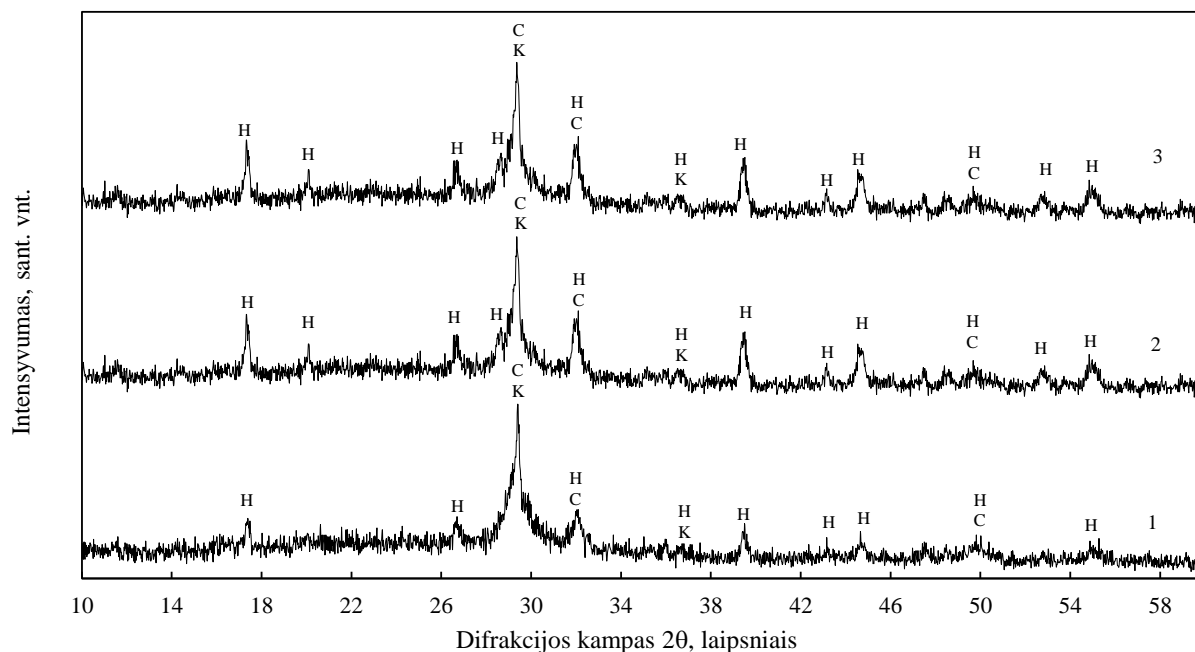
Granulimetrinė analizė parodė, kad sintezės trukmė ir Al₂O₃ priedo kiekis mišinyje turi įtakos sintezės produktų dalelių dydžiui ir jų pasiskirstymui. Nustatyta, kad, kai molinis A/(S+A) santykis yra lygus 0,05, didesnės nei 425 µm frakcijos dalelių susidaro 6,13 %, o smulčiausios frakcijos (< 80 µm) – net 71,23 %. Tuo tarpu, mišiniuose su didesniu Al₂O₃ kiekiu (A/(S+A) = 0,15) stambiausios frakcijos (> 425 µm) gauta net 31,16 %, o smulčiausios frakcijos (< 80 µm) – 24,65 %. (3.8 lentelė).

3.8 lentelė. Sintezės produktų, gautų po 16 hidroterminės sintezės valandų, granulimetrinė sudėtis

Al ₂ O ₃ priedo kiekis, atitinkantis molinį A/(S+A) santykį mišinyje	Sieto akučių dydis, µm	Sijojimo trukmė, min	Medžiagos masė, g	Medžiagos likutis ant sietų, g	Medžiagos likutis ant sietų, %
0,05	425	5	2,12	0,13	6,13
	212			0,09	4,25
	106			0,24	11,32
	80			0,15	7,07
	< 80			1,51	71,23
0,10	425	5	2,13	0,52	24,41
	212			0,28	13,15
	106			0,39	18,31
	80			0,11	5,16
	< 80			0,83	38,97
0,15	425	5	2,15	0,67	31,16
	212			0,43	20,00
	106			0,38	17,67
	80			0,14	6,52
	< 80			0,53	24,65

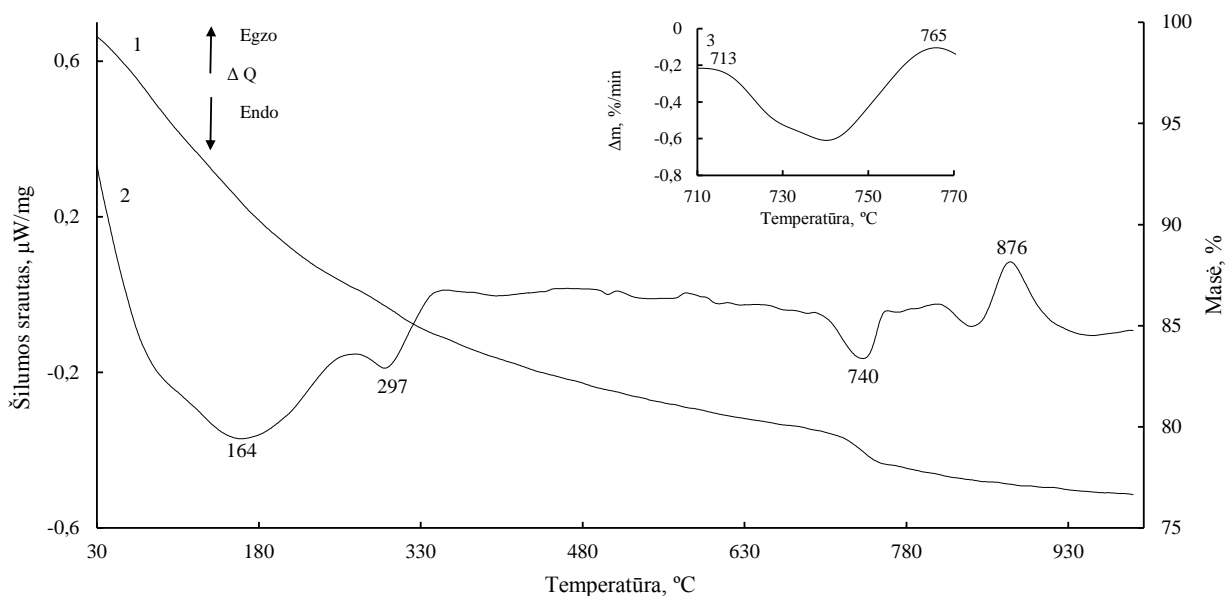
Nustatyta, kad, ilginant hidroterminio apdorojimo trukmę iki 48 – 72 h, mišinyje su nedideliu Al₂O₃ priedo kiekiu (A/(S+A) = 0,05), KHAS grupės junginių susidaro kur kas kiekis

mažėja, nes RSDA kreivėje matomos mažesnio intensyvumo smailės, būdingos šiems junginiams (3.15 pav., 1 kr.). Taigi, galima teigti, kad, ilginant hidroterminės sintezės trukmę, susidaro napatvarūs KHAS, kurie persigrupuoja į sintezės metu susidariusius junginius – C–S–H(I) tipo kalcio hidrosilikatus su įsiterpusiais Al^{3+} jonais.



3.15 pav. Sintezės produktų, susidariusių po 72 hidroterminės sintezės valandų, RSDA kreivės, kai mišinio sudėtis atitinka molinį santykį $C/S = 0,55$, o $A/(S+A)$ atitinkamai lygus: 1 – 0,05; 2 – 0,10; 3 – 0,15. Čia: C – C–S–H(I), H – KHAS grupės junginiai, K – $CaCO_3$

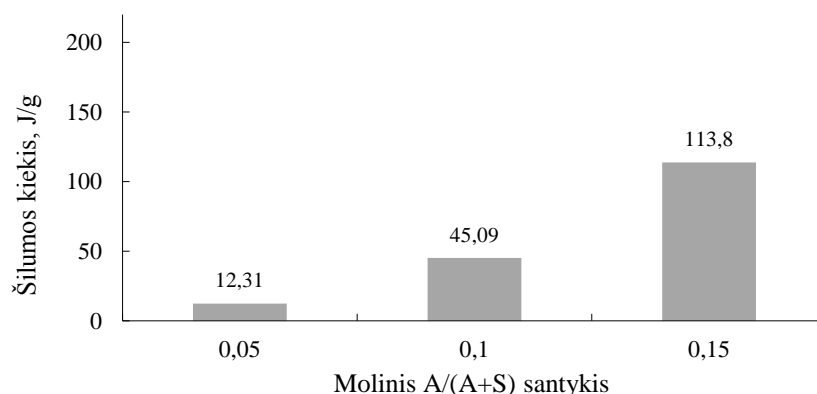
Ištirta, kad endoterminio efekto, esančio 277 – 337 °C temperatūros intervale, metu yra sunaudojama 12,31 J/g šilumos (3.16 pav., 3.17 pav.). Iš DTGA kreivės nustatyta, kad kalcio karbonato skilimas vyksta 713 – 765 °C temperatūros intervale (3.16 pav., 3 kr.).



3.16 pav. Sintezės produktų, susidariusių po 72 hidroterminės sintezės valandų, VTA kreivės, kai mišinio sudėtis atitinka molinį $C/S = 0,55$ ir $A/(S+A) = 0,05$ santykį. Čia: 1 – TGA; 2 – DSK, 3 – DTGA

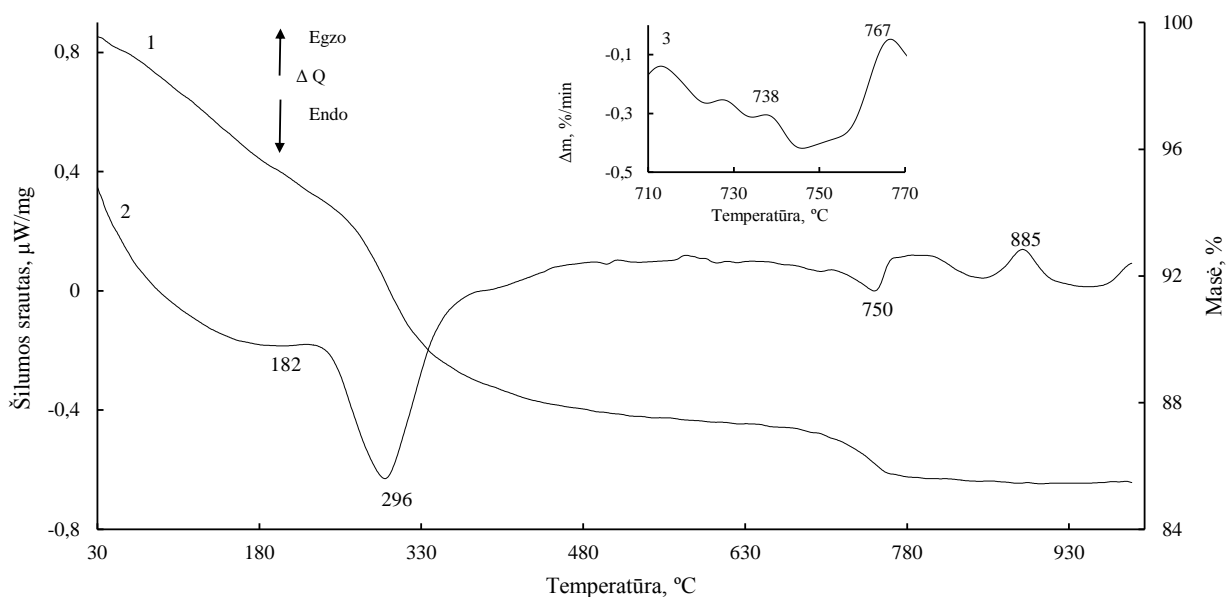
3.9 lentelė. Sintezės produktams, susidariusiems po 72 hidroterminės sintezės valandų, būdingo endoterminio efekto, esančio 250 – 360 °C temperatūros intervale, parametrai

Al ₂ O ₃ priedo kiekis, atitinkantis molinį Al ₂ O ₃ /(SiO ₂ +Al ₂ O ₃) santykį	Terminio virsmo temperatūra			Masės nuostoliai, %
	Pradinė t _{pr} , °C	Vidutinė t _{vid} , °C	Pabaigos t _{pab} , °C	
0,05	276,6	296,5	337,0	2,34
0,1	252,4	286,2	337,1	4,30
0,15	297,3	296,2	345,4	5,30



3.17 pav. Šilumos kiekio J/g (250 – 360 °C temperatūros intervale) priklausomybė nuo Al₂O₃ priedo kiekio mišinyje

Kaip ir tikėtasi, mišinyje su didesniu Al_2O_3 priedo kiekiu, kuris atitinka molinį $A/(S+A) = 0,15$ santykį, susidaro nedidelis kiekis KHAS grupės junginių, nes RSDA matomos neintensyvios smailės, būdingos šiems junginiams (3.15 pav., 3 kr.). Be to, DSK kreivėje identifikuotas endoterminis virsmas, esantis 297°C temperatūroje, priskirtinas KHAS pakopinei dehidratacijai (3.16 pav., 2 kr.). Remiantis TGA duomenimis, apskaičiuota, kad šio proceso metu bandinys netenka 5,30 masės % (3.9 lentelė). Kalcio karbonato skilimą apibūdina 750°C temperatūroje esantis endoterminis virsmas, kurio metu sunaudojama $11,41\text{ J/g}$ šilumos (3.18 pav. 1 ir 3 kr.).



3.18 pav. Sintezės produktų, susidariusių po 72 hidroterminės sintezės valandų, VTA kreivės, kai mišinio sudėtis atitinka molinį $C/S = 0,55$ ir $A/(S+A) = 0,15$ santykį. Čia: 1 – TGA; 2 – DSK, 3 – DTGA

Atlikus granulimetrinę analizę, pastebėta, kad po 72 hidroterminės sintezės valandų, produktuose vyrauja stambesnės frakcijos dalelės nei po 16 valandų. Kai molinis $A/(S+A)$ santykis yra lygus 0,05, frakcija, kurios dydis $> 425\ \mu\text{m}$, sudaro 7,41 %, o smulkiausia ($< 80\ \mu\text{m}$) – 70,37 %. Pastebėta, kad gautų produktų dalelės stambėja, didėjant Al_2O_3 priedo kiekiui ($A/(S+A) = 0,15$) mišinyje: $> 425\ \mu\text{m}$ frakcija sudaro 33,03 %, o $< 80\ \mu\text{m}$ – 14,22 % (3.10 lentelė).

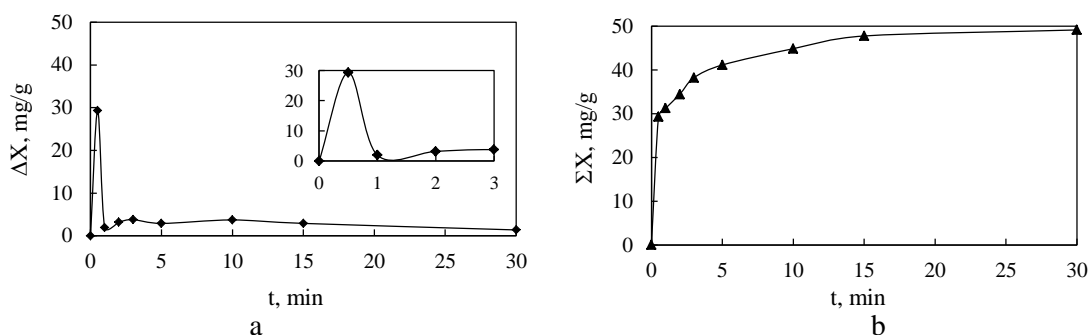
3.10 lentelė. Sintezės produktų, gautų po 72 hidroterminės sintezės valandų, granulimetrinė sudėtis

Al ₂ O ₃ priedo kiekis, atitinkantis molinį A/(S+A) santykį mišinyje	Sieto akučių dydis, μm	Sijojimo trukmė, min	Medžiagos masė, g	Medžiagos likutis ant sietų, g	Medžiagos likutis ant sietų, %
0,05	425	5	2,16	0,16	7,41
	212			0,10	4,63
	106			0,21	9,72
	80			0,17	7,87
	< 80			1,52	70,37
0,10	425	5	2,14	0,68	31,78
	212			0,29	13,55
	106			0,37	17,29
	80			0,14	6,54
	< 80			0,66	30,84
0,15	425	5	2,18	0,72	33,03
	212			0,53	24,31
	106			0,49	22,48
	80			0,13	5,96
	< 80			0,31	14,22

Apibendrinant gautus rezultatus, galima teigti, kad KHAS grupės junginių susidarymui turi įtakos tiek Al₂O₃ priedo kiekis mišinyje, tiek izoterminio išlaikymo trukmė. Didinant Al₂O₃ priedo kiekį nuo 5,34 % iki 15,38 %, didėja KHAS būdingi kristalitų bei dalelių dydžiai. Be to, nustatyta, kad palankiausios hidroterminės sintezės sąlygos 130 °C temperatūroje yra, kai mišinio moliniai C/S = 0,55 ir A/(A+S) = 0,15 santykiai ir 8 h išlaikymo trukmė.

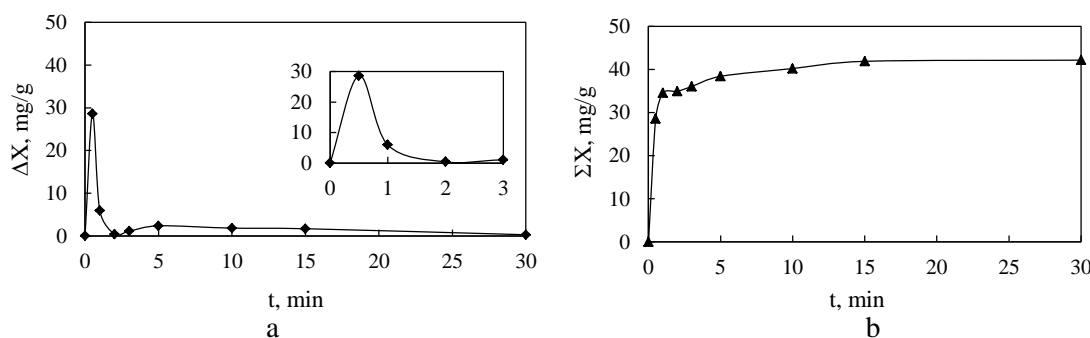
3.2. KHAS adsorbcijos geba sunkiųjų metalų jonams

Iširta, kad Cu²⁺ jonų mainai intensyviai vyksta jau pirmosiomis minutėmis, nes po 30 sekundžių įsiterpusių jonų kiekis į KHAS struktūrą yra lygus 29,31 mg Cu²⁺/g, kai pradinė vario jonų koncentracija tirpale siekia 0,5 g/dm³ (3.19 pav., a). Ilginant sąveikos trukmę, vario jonų koncentracija tirpale mažėja ir po 15 minučių nusistovi pastarųjų jonų pusiausvyra tirpale, nes koncentracija nebekinta ir yra lygi 47,80 mg Cu²⁺/g (3.19 pav., b).



3.19 pav. Cu^{2+} jonų adsorbcijos KHAS diferencinė (a) ir integralinė (b) kinetinės kreivės, kai Cu^{2+} jonų pradiniam tirpale koncentracija yra $0,5 \text{ g/dm}^3$

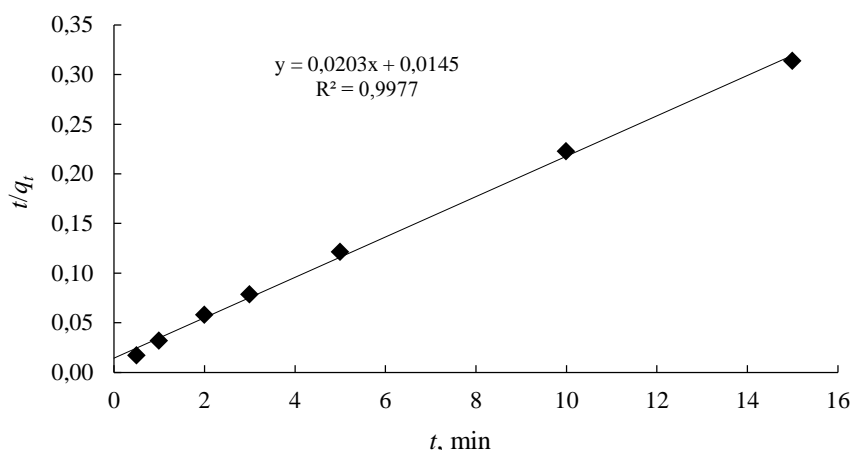
Nustatyta, kad KHAS kristalų gardelėje esantys kalcio jonai (nėra tiksliai žinoma ar tarp sluoksniuose, ar sluoksniuose) keičiasi su tirpale esančiais Cu^{2+} jonais, t. y. į jų kristalų gardelę iš tirpalo įsiterpia Cu^{2+} jonai, o į tirpalą pereina Ca^{2+} jonai. Pažymėtina, kad Ca^{2+} jonų desorbcijos kinetinių kreivių pobūdis artimas Cu^{2+} jonų adsorbcijos kreivėms, nes didžioji dalis kalcio jonų į tirpalą pereina per pirmąją minutę ($34,56 \text{ mg Ca}^{2+}/\text{g}$) (3.20 pav., a). Tęsiant procesą, kaip ir vario jonų adsorbcijos metu, kalcio jonų koncentracija tirpale didėja, o proceso pusiausvyrą pasiekama po 15 minučių, kai minėtų jonų koncentracija tirpale lygi $44,76 \text{ mg Ca}^{2+}/\text{g}$ (3.20 pav., b).



3.20 pav. Ca^{2+} jonų koncentracijos vario nitrato tirpale diferencinė (a) ir integralinė (b) kinetinės kreivės

Sorbcijos metu vykstančius procesus, apibūdinančius reakcijos kitimą laike, nurodo greičio konstanta bei reakcijos laipsnis. Greičio konstantai įvertinti buvo pasirinkti pseudo–pirmojo ir pseudo–antrojo laipsnio greičio modeliai.

Analizuojant eksperimentinius duomenis pagal pseudo–pirmojo ir pseudo–antrojo laipsnio reakcijos greičio kinetikos modelius buvo nustatyta, kad Cu^{2+} jonų KHAS sorbcijos kinetiką geriau aprašo pseudo–antrojo laipsnio reakcijos lygtis, nes koreliacijos koeficiento R^2 vertė yra artima vienetui ir lygi $0,9977$ (3.11 lentelė, 3.21 pav.). Be to, apskaičiuotos ir eksperimentiškai nustatytos q_e vertės yra artimos.



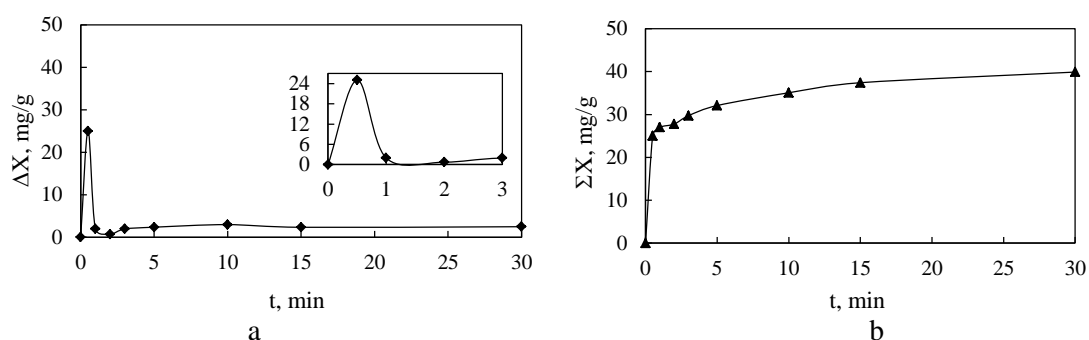
3.21 pav. q_e ir k_2 verčių priklausomybė nuo Cu^{2+} jonų adsorbcijos trukmės pagal Ho modelį

3.11 lentelė. Pseudo–pirmojo laipsnio ir pseudo–antrojo laipsnio reakcijos modelių parametrai

Pseudo–pirmojo laipsnio reakcijos parametrai			Pseudo–antrojo laipsnio reakcijos parametrai		
$k_1, (\text{min}^{-1})$	R^2	$q_e, \text{mg/g}$	$k_2, (\text{min}^{-1})$	R^2	$q_e, \text{mg/g}$
0,1958	0,9227	25,2847	0,00042	0,9977	49,26

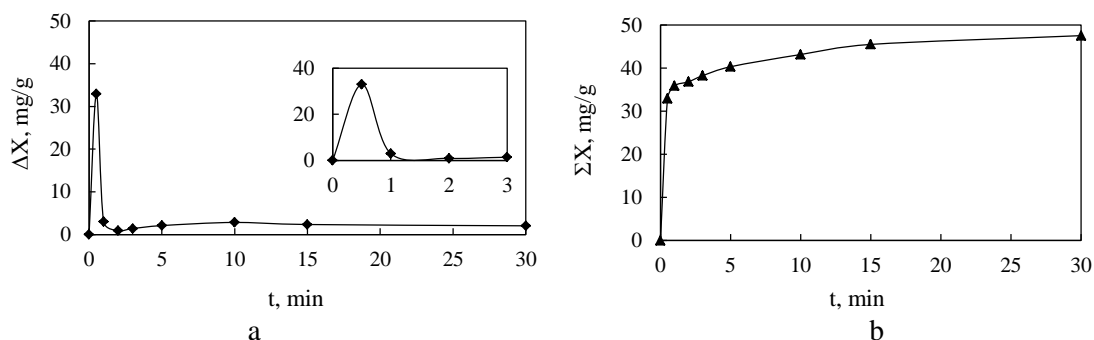
Čia: k_1 – pseudo pirmojo laipsnio lygties greičio konstanta; k_2 – pseudo antrojo laipsnio lygties greičio konstanta; q_e – adsorbuotos medžiagos kiekis pusiausvyros sąlygomis (mg/g); R^2 – koreliacijos koeficientas.

Ištyrus KHAS grupės junginių sorbcinę gebą Ni^{2+} jonams, pastebėta, kad procesas vyksta taip pat intensyviausiai per pirmąją reakcijos minutę – į KHAS kristalų struktūrą įsiterpia 27,02 mg Ni^{2+} /g jonų (3.22 pav., a). Ilginant sąveikos trukmę, adsorbuotų Ni^{2+} jonų kiekis didėja ir po 30 minučių pasiekama proceso pusiausvyra (3.22 pav., b).



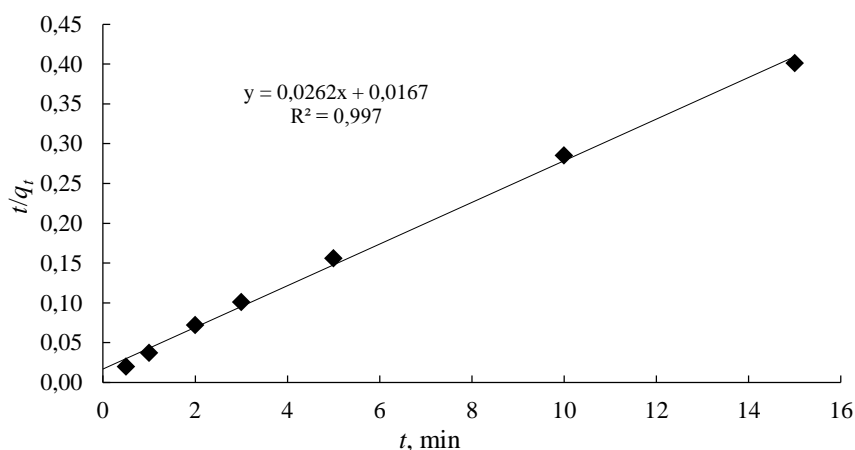
3.22 pav. Ni^{2+} jonų adsorbcijos KHAS diferencinė (a) ir integralinė (b) kinetinės kreivės, kai Ni^{2+} jonų pradiniam tirpale koncentracija yra $0,5 \text{ g/dm}^3$

Pažymėtina, kad didelis kiekis ($32,94 \text{ mg Ca}^{2+}/\text{g}$) kalcio jonų taip pat desorbuojasi į tirpalą per pirmąją minutę (3.23 pav., a). Ilgėjant trukmei, procesas lėtėja, o pusiausvyra pasiekama po 15 minučių, kai į tirpalą desorbuojasi $45,53 \text{ mg Ca}^{2+}/\text{g}$ (3.23 pav., b).



3.23 pav. Ca^{2+} jonų koncentracijos nikelio nitrato tirpale diferencinė (a) ir integralinė (b) kinetinė kreivės

Iš tiesinės priklausomybės t/q_t nuo t (3.24 pav.) polinkio buvo nustatytas adsorbuotų Ni^{2+} jonų kiekis, pasiekus pusiausvyrą q_e , ir apskaičiuota greičio konstanta k_2 . Šiose koordinatėse gautos tiesės koreliacijos koeficiento vertė yra artima vienetui ($R^2 = 0,98\text{--}0,99$), todėl galima teigti, kad reakcijos greičio kinetiką aprašo pseudo–antrojo laipsnio reakcijos modelis (3.12 lentelė).



3.24 pav. q_e ir k_2 verčių priklausomybė nuo Ni^{2+} jonų adsorbcijos trukmės pagal Ho modelį

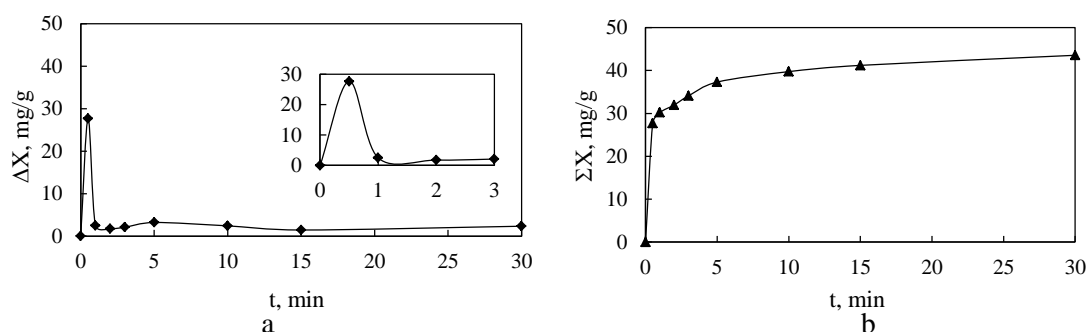
3.12 lentelė. Pseudo–pirmojo laipsnio ir pseudo–antrojo laipsnio reakcijos modelių parametrai

Pseudo–pirmojo laipsnio reakcijos parametrai			Pseudo–antrojo laipsnio reakcijos parametrai		
$k_1, (\text{min}^{-1})$	R^2	$q_e, \text{mg/g}$	$k_2, (\text{min}^{-1})$	R^2	$q_e, \text{mg/g}$
0,1414	0,8403	18,7632	0,0038	0,9970	38,1679

Čia: k_1 – pseudo pirmojo laipsnio lygties greičio konstanta; k_2 – pseudo antrojo laipsnio lygties greičio konstanta; q_e – adsorbuotos medžiagos kiekis pusiausvyros sąlygomis (mg/g); R^2 – koreliacijos koeficientas.

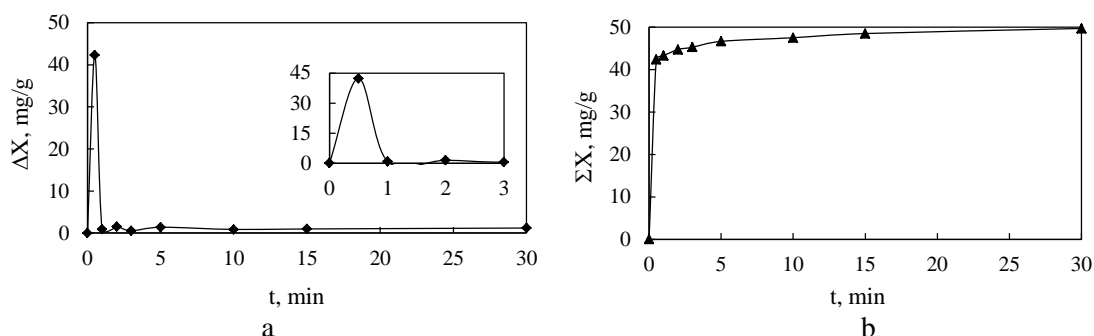
Atlikus mangano jonų adsorbciją iš mangano nitrato tirpalo (Mn^{2+} jonų tiriamame tirpale koncentracija yra $0,5 \text{ g/dm}^3$) ir sudarius adsorbcijos kinetines kreives matyti, kad po 30

sekundžių į KHAS kristalų struktūrą įsiterpia 27,68 mg Mn²⁺/g (3.25 pav., a). Tuo tarpu, pusiausvyra mangano nitrato tirpale pasiekama tik po 15 minučių (3.25 pav., b).



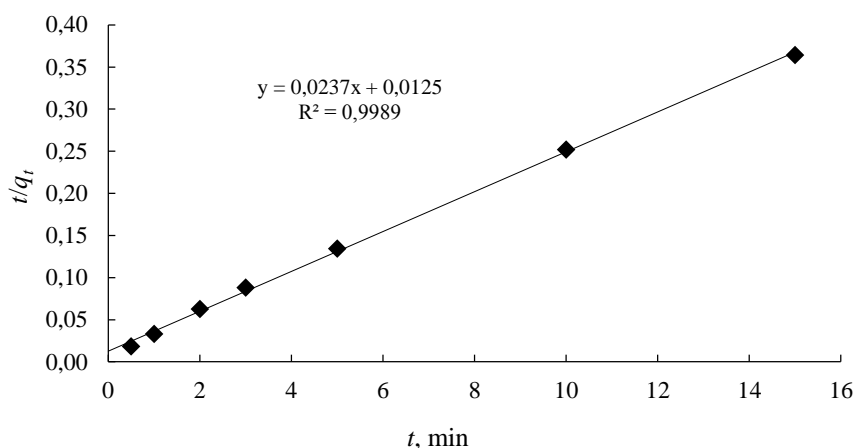
3.25 pav. Mn²⁺ jonų adsorbcijos KHAS diferencinė (a) ir integralinė (b) kinetinės kreivės, kai Mn²⁺ jonų pradiniam tirpale koncentracija yra 0,5 g/dm³

Nustatyta, kad per pirmąją minutę į tirpalą iš KHAS struktūros yra desorbuojama net 42,33 mg Ca²⁺/g (3.26 pav., a), o proceso pusiausvyra pasiekama po 15 minučių (48,50 mg Ca²⁺/g) (3.26 pav., b).



3.26 pav. Ca²⁺ jonų koncentracijos mangano nitrato tirpale diferencinė (a) ir integralinė (b) kinetinė kreivės

Be to, mangano jonų adsorbcijos procesą, kaip ir vario bei nikelio jonų atveju, geriausiai aprašo pseudo antrojo laipsnio lygtis, nes gautos tiesės koreliacijos koeficiento vertė (R^2) yra lygi 0,997, o eksperimentiškai nustatytos ir apskaičiuotos q_e vertės sutampa (3.13 lentelė, 3.27 pav.).



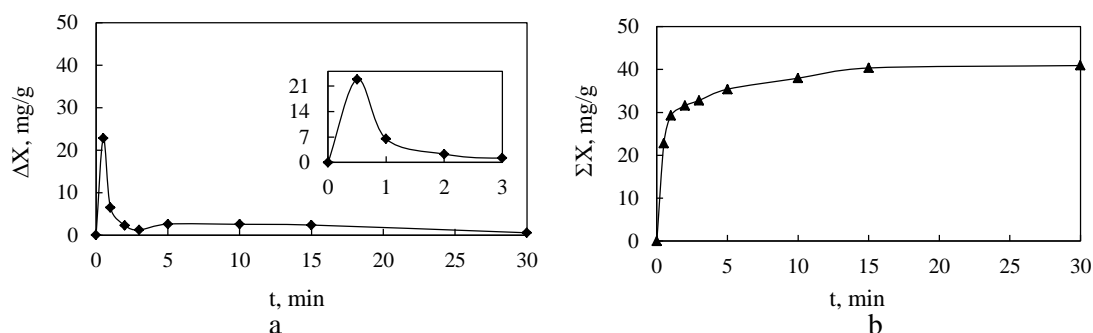
3.27 pav. q_e ir k_2 verčių priklausomybė nuo Mn^{2+} jonų adsorbcijos trukmės pagal Ho modelį

3.13 lentelė. Pseudo–pirmojo laipsnio ir pseudo–antrojo laipsnio reakcijos modelių parametrai

Pseudo–pirmojo laipsnio reakcijos parametrai			Pseudo–antrojo laipsnio reakcijos parametrai		
$k_1, (\text{min}^{-1})$	R^2	$q_e, \text{mg/g}$	$k_2, (\text{min}^{-1})$	R^2	$q_e, \text{mg/g}$
0,1542	0,8248	18,8064	0,0034	0,9989	42,1941

Čia: k_1 – pseudo pirmojo laipsnio lygties greičio konstanta; k_2 – pseudo antrojo laipsnio lygties greičio konstanta; q_e – adsorbuotos medžiagos kiekis pusiausvyros sąlygomis (mg/g); R^2 – koreliacijos koeficientas.

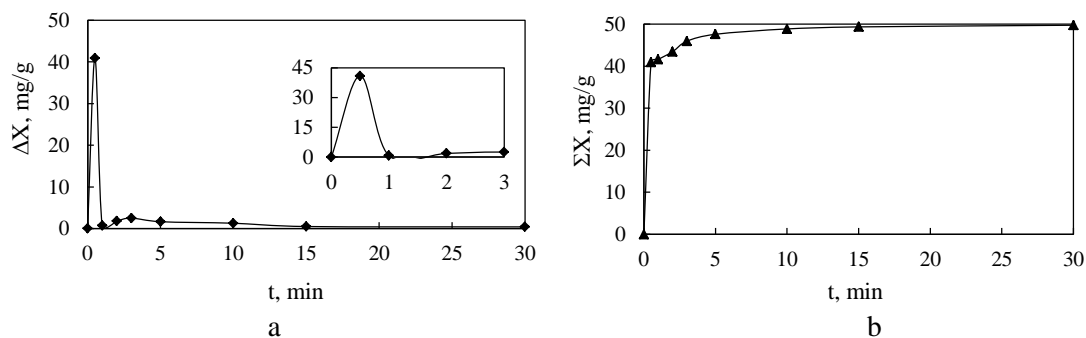
Išnagrinėta, kad Co^{2+} jonų terpmasis į KHAS vyksta lėčiau, lyginant su anksčiau tirtais jonais, nes po 30 sekundžių į KHAS kristalų gardelę įsiterpia tik 22,78 mg Co^{2+} /g (3.28 pav., a). Toliau tęsiant adsorbciją, įsiterpusių Co^{2+} jonų kiekis į adsorbento struktūrą neženkliai didėja. Pažymėtina, kad reakcijos pusiausvyra pasiekama per tą pačią trukmę (15 minučių), kaip ir Mn^{2+} jonų atveju, tačiau įsiterpusių Co^{2+} jonų kiekis yra mažesnis – 40,35 mg Co^{2+} /g (3.28 pav., b).



3.28 pav. Co^{2+} jonų adsorbcijos KHAS, diferencinė (a) ir integralinė (b) kinetinės kreivės, kai Co^{2+} jonų pradiniam tirpale koncentracija yra 0,5 g/dm³

Nustatyta, kad adsorbcijos metu Ca^{2+} jonų koncentracija tiriamajame tirpale didėja, nes didesnis minėtų jonų kiekis į tirpalą pereina per pirmąsias minutes (40,94 mg Ca^{2+} /g) (3.29 pav., a, b).

Be to, gauti rezultatai parodė, kad KHAS grupės junginių selektyvumas Co^{2+} jonams yra mažas (3.28 pav., a).



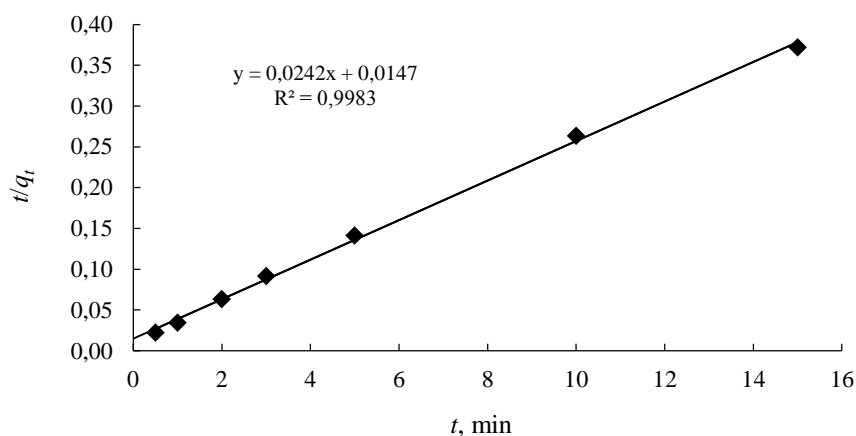
3.29 pav. Ca^{2+} jonų koncentracijos kobalto nitrato tirpale diferencinė (a) ir integralinė (b) kinetinės kreivės

Remiantis kinetiniais skaičiavimais, nustatyta, kad tik pseudo–antrojo laipsnio reakcijos modelis tinkamai aprašo KHAS adsorbcijos kobalto jonams mechanizmą, nes apskaičiuota koreliacijos koeficiento R^2 vertė yra beveik lygi 1 ($R^2 = 0,9983$), o q_e (apskaičiuota) vertė sutampa su eksperimentiškai nustatyta q_e (eksperimentinė) verte (3.14 lentelė, 3.30 pav.).

3.14 lentelė. Pseudo–pirmojo laipsnio ir pseudo–antrojo laipsnio reakcijos modelių parametrai

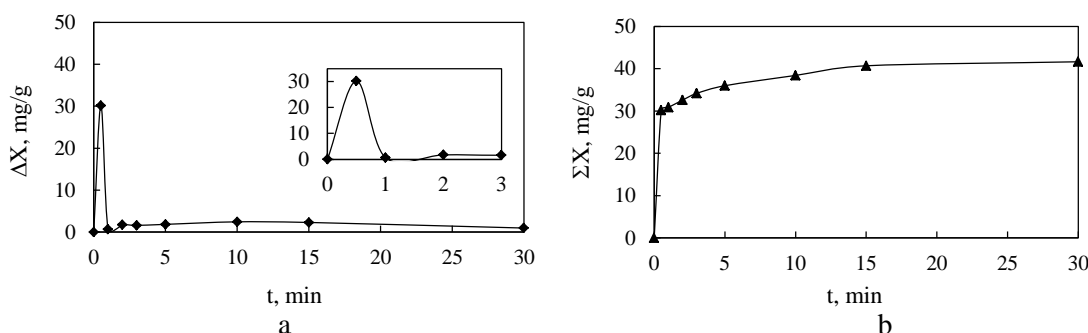
Pseudo–pirmojo laipsnio reakcijos parametrai			Pseudo–antrojo laipsnio reakcijos parametrai		
$k_1, (\text{min}^{-1})$	R^2	$q_e, \text{mg/g}$	$k_2, (\text{min}^{-1})$	R^2	$q_e, \text{mg/g}$
0,0841	0,6828	25,8445	0,0068	0,9983	41,3223

Čia: k_1 – pseudo pirmojo laipsnio lygties greičio konstanta; k_2 – pseudo antrojo laipsnio lygties greičio konstanta; q_e – adsorbuotos medžiagos kiekis pusiausvyros sąlygomis (mg/g); R^2 – koreliacijos koeficientas.



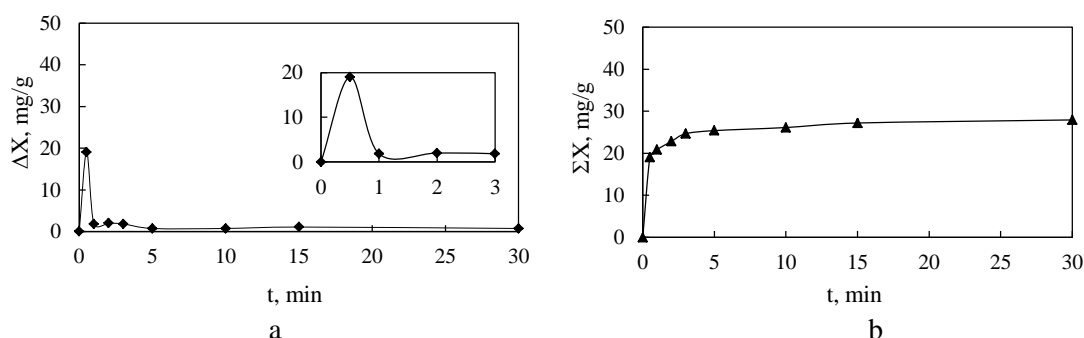
3.30 pav. q_e ir k_2 verčių priklausomybė nuo Co^{2+} jonų adsorbcijos trukmės pagal Ho modelį

Ištirta, kad Zn^{2+} jonų terpmasis į KHAS kristalų struktūrą intensyviai vyksta adsorbcijos pradžioje, kai pradinė šių jonų koncentracija tirpale siekia $0,5 \text{ g/dm}^3$ (3.31 pav., a). Po 30 adsorbcijos proceso sekundžių įsiterpęs cinko jonų kiekis į adsorbento struktūrą yra lygus $30,17 \text{ mg Zn}^{2+}/\text{g}$. Pailginus sąveikos trukmę iki 1 minutės, minėtų jonų kiekis kinta neženkliai ir toliau tęsiant procesą, jų koncentracija tirpale mažėja. Pažymėtina, kad pusiausvyra tirpale pasiekama po 15 minučių, o įsiterpęs į KHAS Zn^{2+} jonų kiekis pasibaigus procesui yra lygus $41,64 \text{ mg Zn}^{2+}/\text{g}$. (3.31 pav., b).



3.31 pav. Zn^{2+} jonų adsorbcijos KHAS diferencinė (a) ir integralinė (b) kinetinės kreivės, kai Zn^{2+} jonų pradiniam tirpale koncentracija yra $0,5 \text{ g/dm}^3$

Nustatyta, kad Ca^{2+} jonų desorbcijos kinetinių kreivių pobūdis yra artimas Zn^{2+} jonų adsorbcijos kreivėms. Didžioji dalis kalcio jonų į tirpalą pereina per pirmąją minutę ir pailginus sąveikos trukmę, pastarųjų koncentracija tirpale didėja, o proceso pusiausvyra pasiekama po 30 minučių ($27,94 \text{ mg Ca}^{2+}/\text{g}$) (3.32 pav., b).



3.32 pav. Ca^{2+} jonų koncentracijos cinko nitrato tirpale diferencinė (a) ir integralinė (b) kinetinės kreivės

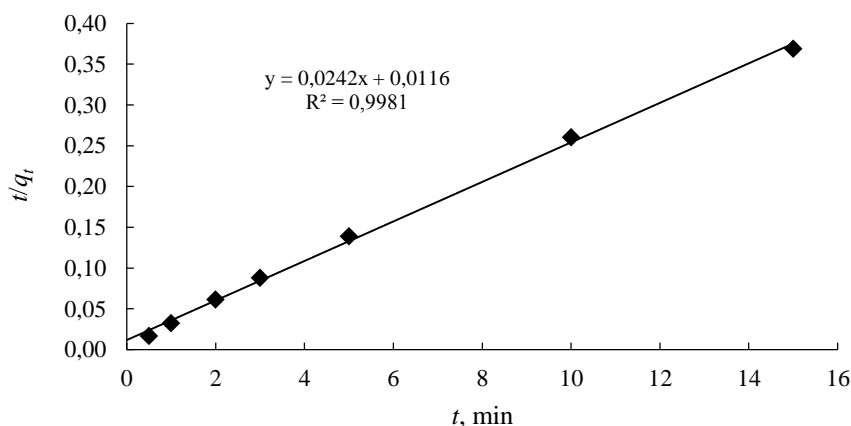
Iš tiesinės priklausomybės t/q_t nuo t (3.33 pav.) polinkio buvo nustatytas adsorbuotų Zn^{2+} jonų kiekis bei pagal pseudo–antrojo laipsnio reakcijos modelį apskaičiuota greičio konstanta k_2 (3.15 lentelė). Palyginus apskaičiuotas ir eksperimentiškai nustatytas q_e vertes, bei koreliacijos

koeficiento R^2 vertę (0,9981), matyti, kad šios reakcijos greičio kinetiką, kaip ir prieš tai tirtais atvejais, geriau aprašo pseudo–antrojo laipsnio reakcijos modelis (3.15 lentelė, 3.33 pav.).

3.15 lentelė. Pseudo–pirmojo laipsnio ir pseudo–antrojo laipsnio reakcijos modelių parametrai

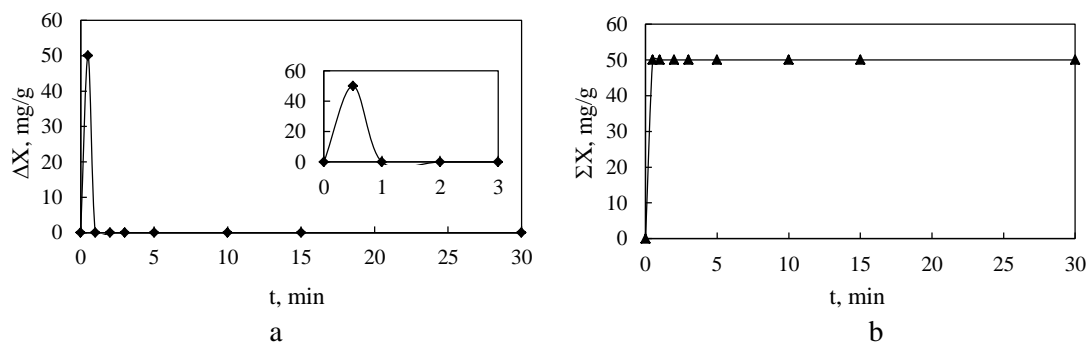
Pseudo–pirmojo laipsnio reakcijos parametrai			Pseudo–antrojo laipsnio reakcijos parametrai		
$k_1, (\text{min}^{-1})$	R^2	$q_e, \text{mg/g}$	$k_2, (\text{min}^{-1})$	R^2	$q_e, \text{mg/g}$
0,1920	0,8599	16,7802	0,0029	0,9981	41,3223

Čia: k_1 – pseudo pirmojo laipsnio lygties greičio konstanta; k_2 – pseudo antrojo laipsnio lygties greičio konstanta; q_e – adsorbuotos medžiagos kiekis pusiausvyros sąlygomis (mg/g); R^2 – koreliacijos koeficientas.



3.33 pav. q_e ir k_2 verčių priklausomybė nuo Zn^{2+} jonų adsorbcijos trukmės pagal Ho modelį

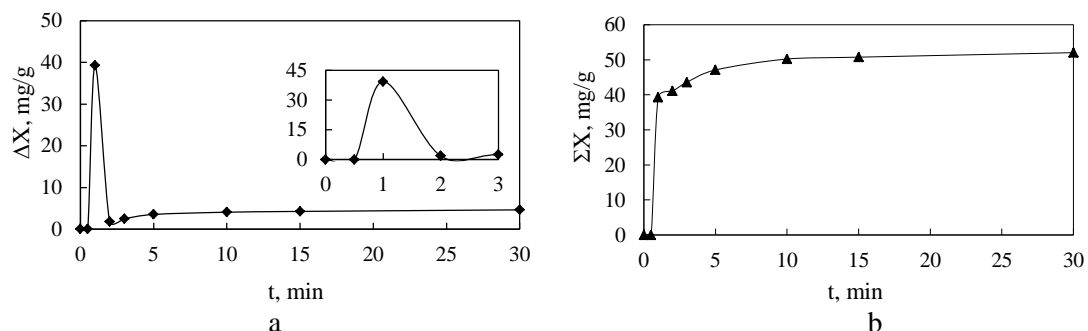
Pažymėtina, kad Fe^{3+} jonų adsorbcijos procesas vyksta intensyviausiai, nes po 30 sekundžių į KHAS grupės junginių struktūrą įsiterpia net $\sim 50 \text{ mg Fe}^{3+}/\text{g}$ (3.34 pav., a).



3.34 pav. Fe^{3+} jonų adsorbcijos KHAS, diferencinė (a) ir integralinė (b) kinetinės kreivės, kai Fe^{3+} jonų pradiniam tirpale koncentracija yra $0,5 \text{ g/dm}^3$

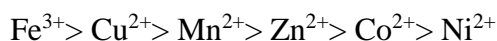
Be to, KHAS kristalų gardelėje esantys kalcio jonai keičiasi su tirpale esančiais Fe^{3+} jonais, t. y. į jų kristalų gardelę iš tirpalo įsiterpia geležies jonai, o į tirpalą pereina kalcio jonai. Tuo tarpu, Ca^{2+} jonų desorbcija KHAS intensyviai vyksta jau pirmosiomis minutėmis, nes iš šio

junginio struktūros į tiriamąjį tirpalą desorbuojama 39,96 mg Ca²⁺/g (3.25 pav., a). Ilginant sąveikos trukmę, kalcio jonų kiekis tirpale didėja, o po 30 minučių pastarųjų jonų koncentracija yra lygi 60,05 mg Ca²⁺/g (3.35 pav., b).



3.35 pav. Ca²⁺ jonų koncentracijos geležies nitrato tirpale diferencinė (a) ir integralinė (b) kinetinė kreivė

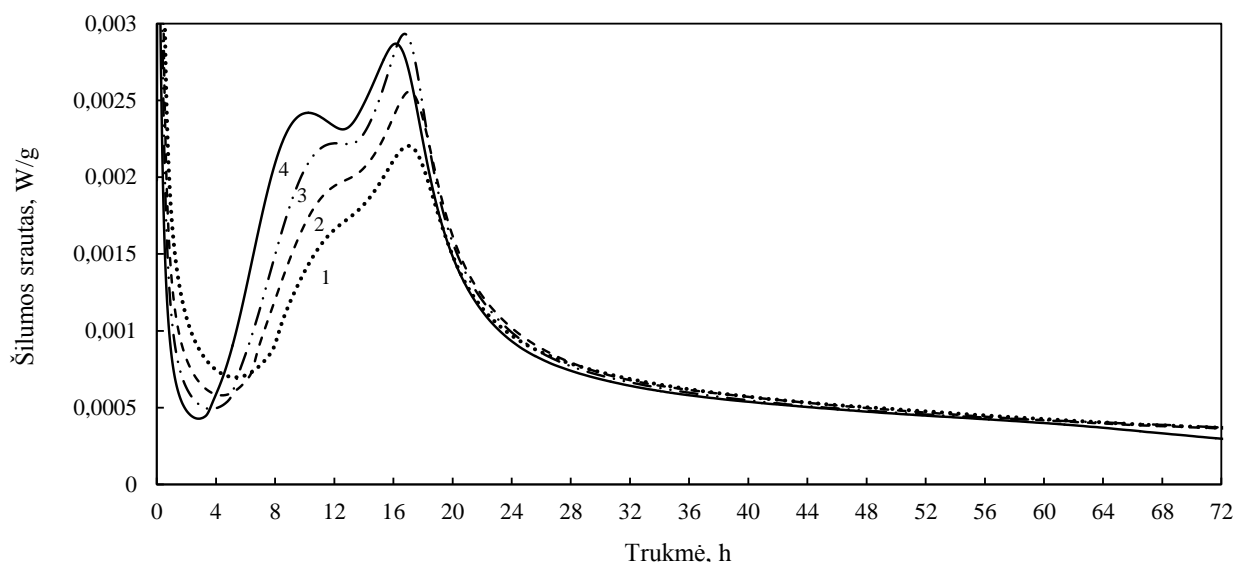
Apibendrinant gautus tyrimo rezultatus nustatyta, kad KHAS būdinga adsorbcinė sunkiųjų metalų jonų eilė yra tokia:



3.3. KHAS su įsiterpusiais sunkiųjų metalų jonais įtaka portlandcemenčio hidratacijai

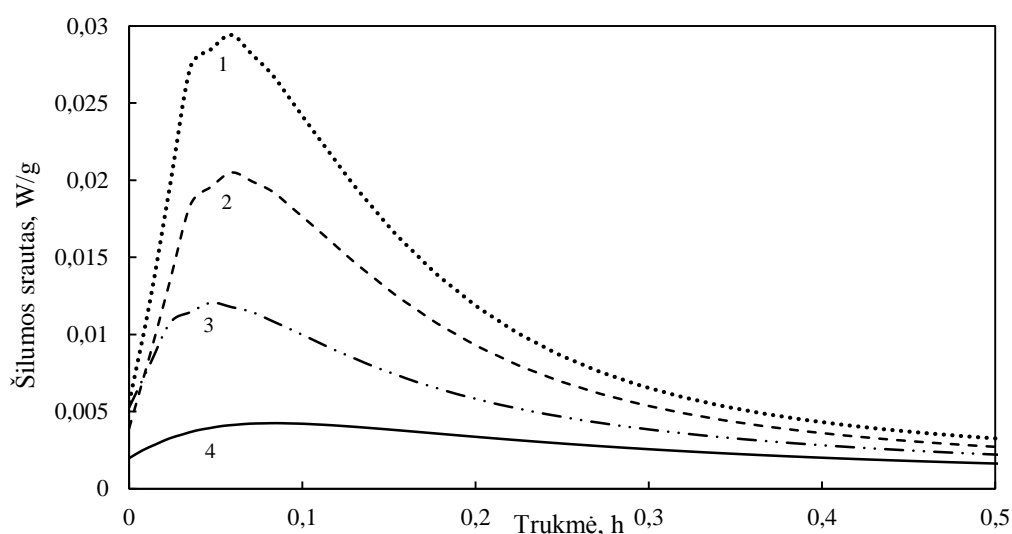
Norint įvertinti KHAS su įsiterpusiais Fe³⁺, Zn²⁺, Cu²⁺, Mn²⁺, Ni²⁺ ir Co²⁺ jonais utilizavimo ir panaudojimo cemento gamyboje galimybes, tyrimams parinkti hidroterminėmis sąlygomis (130 °C, 8 h, A/(S+A) = 0,15) susintetinti ir prisotinti minėtais sunkiaisiais metalų jonais KHAS (2.2 poskyris, 2.3 lentelė). Pažymėtina, kad cemento bandinių su priedu (5, 10, 15 %) šilumos srauto vertės perskaičiuotos pagal portlandcemenčio kiekį tiriamajame mišinyje.

Atlikus mikrokalorimetrinę analizę, kreivėse identifikuotos penkios klasikinės stadijos, būdingos cemento bandinių hidratacijos procesui: pradinė reakcija, indukcinė, pagreitėjimo, sulėtėjimo bei lėtoji stadija (3.36 pav.).

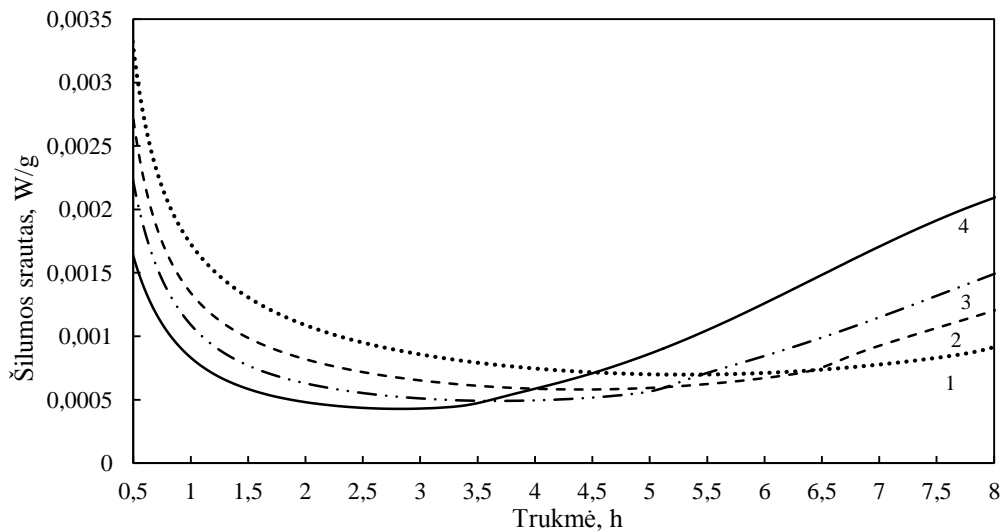


3.36 pav. Išsiskyres šilumos srautas iš gryno portlandcemenčio (4) ir portlandcemenčio su KHAS, į kuriuos įsiterpę sunkiųjų metalų jonai, priedu, esant skirtingam jo kiekiui bandinyje, %: 1 – 5; 2 – 10; 3 – 15

Nustatyta, kad pirmosios (pradinė reakcija) stadijos metu išsiskiria didelis šilumos kiekis ir maksimali smailės vertė pasiekama per pirmąsias 2 – 3 minutes. (3.37 pav.). Pirmą kartą ištirta, kad KHAS su įsiterpusiais Fe^{3+} , Zn^{2+} , Cu^{+2} , Mn^{2+} , Ni^{2+} ir Co^{2+} jonais pasižymi geromis adsorbcinėmis savybėmis. Pastarasis priedas paspartina pirmąją stadiją, kurios metu adsorbuoja šarminių ir žemių šarminių metalų jonus/anijonus ir to pasekoje greitina cemento bandinių hidrataciją, t. y. dėl mažėjančios Me^{x+} jonų koncentracijos skystojoje terpėje didėja OPC junginių tirpimo greitis (3.37 pav.).



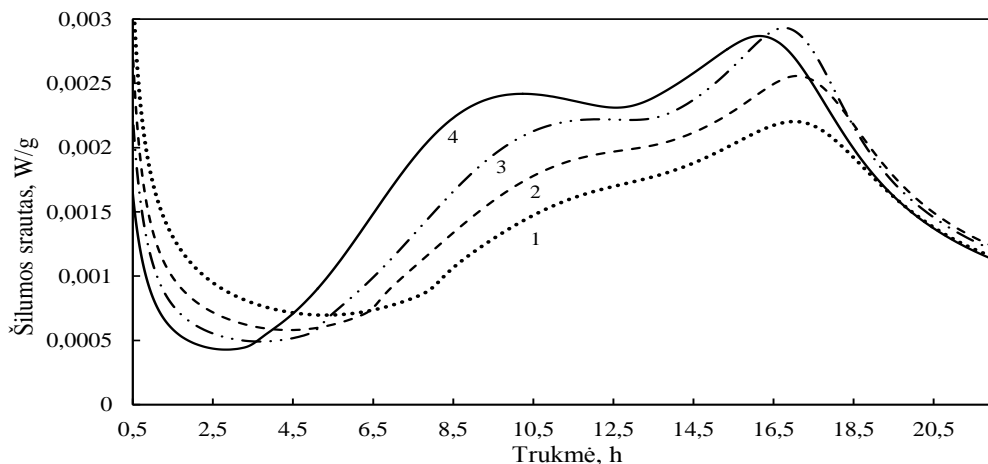
3.37 pav. Išsiskyres šilumos srautas pirmosios stadijos (pradinės reakcijos) metu iš gryno portlandcemenčio (4) ir portlandcemenčio su KHAS, į kuriuos įsiterpę sunkiųjų metalų jonai, priedu, esant skirtingam jo kiekiui bandinyje, %: 1 – 5; 2 – 10; 3 – 15



3.38 pav. Išsiskyres šilumos srautas indukcinės ir pagreitėjimo stadijų metu iš gryno portlandcemenčio (4) ir portlandcemenčio su KHAS, į kuriuos įsiterpę sunkiųjų metalų jonai, priedu, esant skirtingam jo kiekiui bandinyje, %: 1 – 5; 2 – 10; 3 – 15

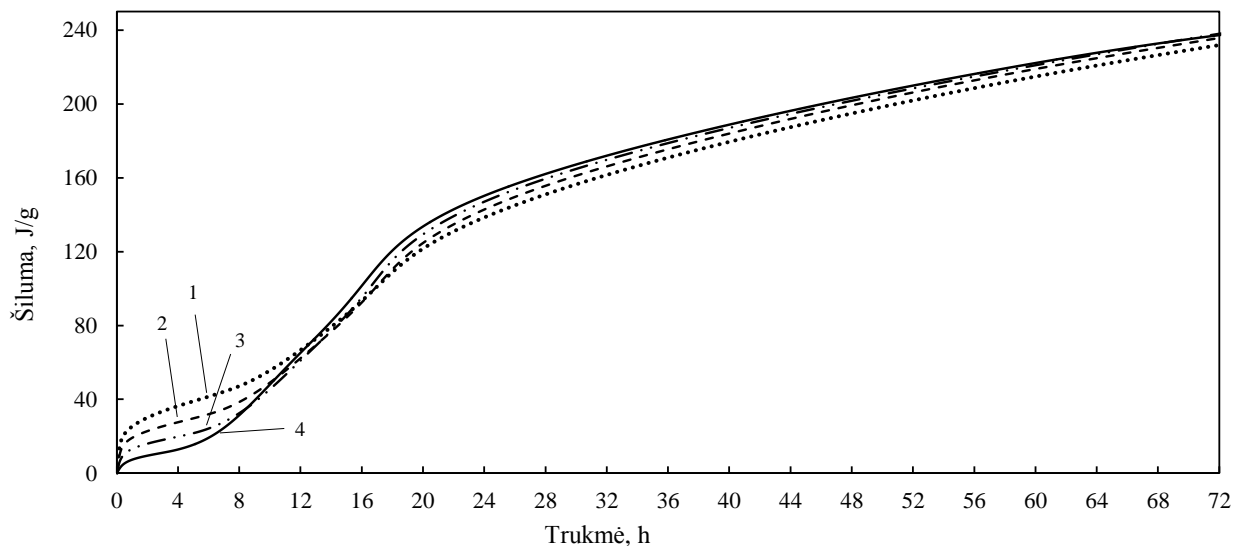
Nustatyta, kad šie priedai ilgina indukcinio ir pagreitėjimo stadijų trukmę (3.38 pav., 1, 2, 3 kr.). Pažymėtina, kad, esant mažiausiam (5 %) priedo kiekiui bandinyje, šių stadijų trukmė yra ilgiausia (3.38 pav., 4 kr.). Tuo tarpu, išsiskyrusios šilumos kiekis antrosios (indukcinės) stadijos metu, esant 5 % priedui bandinyje, yra kelis kartus didesnis nei gryno bandinio, todėl gauti rezultatai leidžia teigti, kad pastarasis skatina kristalizaciją (3.38 pav., 1 kr.).

Pažymėtina, kad KHAS su įsiterpusiais sunkiaisiais metalų jonais, taip pat ilgina ir antrąją egzoterminę reakciją (trečioji stadija), kuri yra būdinga kalcio aluminatų (C_3A) hidratacijai ir etringito susidarymui. Gryno portlandcemenčio bandinyje šios stadijos maksimali vertė stebima po 16,5 hidratacijos valandų, tuo tarpu, esant didžiausiam priedo (15 %) kiekiui bandinyje, ši trukmė pailgėja iki 17 valandų (3.39 pav., 3 kr.).



3.39 pav. Išsiskyres šilumos iš gryno portlandcemenčio (4) ir portlandcemenčio su KHAS, į kuriuos įsiterpę sunkiųjų metalų jonai, priedu, esant skirtingam jo kiekiui bandinyje, %: 1 – 5; 2 – 10; 3 – 15

Be to, ketvirtosios (sulėtėjimo) stadijos metu (iki 72 valandų) išsiskyrusios šilumos kiekis bandinyje su 15 % priedu kinta tolygiai ir stadijos pabaigoje beveik susivienodina su gryno portlandcemenčio išsiskyrusios šilumos kiekiu, kuris yra lygus 234 J/g.



3.40 pav. Bendras išsiskyrusios šilumos kiekis iš gryno portlandcemenčio (4) ir portlandcemenčio su KHAS, į kuriuos įsiterpę sunkiųjų metalų jonai, priedu, esant skirtingam jo kiekiui bandinyje, %: 1 – 5; 2 – 10; 3 – 15

Apibendrinant gautus mikrokolorimetrijos tyrimų rezultatus, galima teigti, kad KHAS su įsiterpusiais sunkiųjų metalų jonais, priedas bandinyje su portlandcemenčiu lėtina hidratacijos antrąją (indukcinę) stadiją iki 6,5 h. Tačiau išsiskyręs šilumos kiekis yra didesnis, esant 15 % priedo kiekiui bandinyje.

IŠVADOS

1. Ištirta, kad kalcio hidroaliumosilikatų grupės junginių susidarymui turi įtakos tiek aliuminio oksido kiekis mišinyje, tiek hidroterminės reakcijos trukmė. Palankiausiomis hidroterminės sintezės sąlygomis, kai pradinio mišinio moliniai $C/S = 0,55$ ir $A/(A+S) = 0,15$ santykiai, išlaikymo $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūroje trukmė yra 8 h, o KHAS dehidratacijos šilumos kiekis yra didžiausias (196 J/g).
2. Nustatyta, kad KHAS būdingi kristalitų matmenys kinta nuo $55,79 - 60,17\text{ nm}$ (4 h) iki $57,90 - 65,99\text{ nm}$ (8 h), kai pradinio mišinio molinis $A/(A+S)$ santykis didėja nuo 0,05 iki 0,15. Be to, minėto priedo kiekis turi įtakos susidariusių junginių dalelių dydžiui ir jų pasiskirstymui, t. y. ilginant sintezės trukmę, produktuose pradeda vyrėti didesnės nei $425\text{ }\mu\text{m}$ dalelės.
3. Ištirta, kad adsorbtyvo prigimtis turi didelę įtaką sunkiųjų metalų jonų terpmosi spartai į KHAS struktūrą: Co^{2+} jonų adsorbcija vyksta ~ 4 kartus lėčiau nei geležies jonų ir ~ 2 kartus nei vario jonų. Tuo tarpu, didžiausia pusiausvyroji KHAS adsorbcijos geba nustatyta geležies jonams ($49,99\text{ mg Fe}^{3+}/\text{g}$).
4. Nustatyta ir kinetiniais skaičiavimais patvirtinta, kad KHAS būdingos pakaitų reakcijos yra negrįžtamos, t. y. beveik visi Fe^{3+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} ir Ni^{2+} jonai buvo adsorbuoti pagal cheminę sąveiką. Ištirta, kad KHAS būdinga adsorbcinė sunkiųjų metalų jonų eilė yra tokia: $\text{Fe}^{3+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$.
5. Ištirta, kad KHAS su įsiterpusiais sunkiųjų metalų jonais priedas portlandcemenčio hidratacijos metu pasižymi adsorbcinėmis savybėmis šarminių ir žemių šarminių metalų jonams ir skatina pradinę cemento bandinių hidrataciją, nors bendras išsiskyrusios šilumos kiekis iš portlandcemenčio bandinių (236 J/g) yra didesnis nei jo bandinių su priedais (230 J/g).

LITERATŪROS SĄRAŠAS

1. Wanga Sh., Peng Y. Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal*, 2010, vol. 156, p.11–24.
2. Matulis, B.; Valančius, Z.; Vaickelionis, G. Silikatai, aliumosilikatai, ceolitai. Kaunas: leidykla „Technologija“, 2011, 212 p. [žiūrėta 03 12 2013]. Prisijungta iš: <https://www.ebooks.ktu.lt/eb/890/silikatai-aliumosilikatai-ir-ceolitai>. e-ISBN 978-9955-25-983-1.
3. Balandis, A.; Pacauskas, E.; Vaickelionis, G.; Valančius Z.. Silikatų chemija, Kaunas: leidykla „Technologija“, 2010, 204 p. ISBN 978-9955-25-781-3
4. Potdar A., Shula A., Kumar A. Effect of gas modification of analcime zeolite composite membrane on separation of surfant by ultrafiltracion. *Journal of Membrane Sciece*, 2001, vol. 210, p. 209–225.
5. Dilnesa B.Z. Synthesis and characterization of hydrogarnet $\text{Ca}_3(\text{Al}_x\text{Fe}_{1-x})_2(\text{SiO}_4)_y(\text{OH})_{4(3-y)}$. *Cement and Concrete Research*, 2014, vol. 59, p. 96–111.
6. Xavier K.O., Chacko J., Mohammed Y.K.K. Zeolite-encapsulated Co(II), Ni(II) and Cu(II) complexes as catalysts for partial oxidation of benzyl alcohol and athylbenzene. *Applied Catalysis A: General*, 2004, vol. 258, p. 251–259.
7. Lopes A. C., Martins P., Lanceros – Mendez S. Aluminosilicate and aluminosilicate based polymer composites: present status, applications and future trends. *Progress in Surfase SCience*, 2014, vol. 89, p. 239–277.
8. Bragg, W.L. Atomic structure of minerals. New York: Cornell University Press, 1937, 292 p.
9. Balandis A.; Traidaitė A.; Sinkevičienė I. Ceolitinės struktūros aliumosilikatai: analcimas ir leucitas. Kaunas: leidykla „Technologija“, 2011, 355 p. ISBN 978-609-02-0111-4
10. Vasylechko V.O., Gryshchouk G.V., Kuzma Y.B., Zakordonskiy V.P., Vasylecho L.O., Lebedynets L.O., Kalytovska M.B. Adsorption of cadmium on acid-modified Transcarpathian clinoptilolite. *Journal of Microporous and mesoporous materials*, 2003, vol. 60, p. 183–196.
11. Mishra T., Tiwari S. K. Studies on sorption properties of zeolite derived from Indian fly ash. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, vol. 137, p. 299–303.
12. Meyer D.C., Levin A.A., Paufler, P. Crystalline coatings of aluminosilicate Al_2SiO_5 polymorphs formed by solid state reaction of alumina layers with silicon/silica substrates. *Thin Solid Films*, 2005, vol. 489, p. 5–16.
13. Bičkauskas, G.; Brazauskas, A.; Kleišmantas, A.; Motuza, G. Bendrosios geologijos pratybos. Vilnius: Vilniaus universiteto leidykla, 2011, 174 p. ISBN 978-609-459-047-4

14. Kyritsis K., Meller N., Hall Ch. Chemistry and Morphology of Hydrogarnets Formed in Cement-Based CASH Hydroceramics Cured at 200 to 350 °C. *The American Ceramic Society*, 2009, vol. 92, p. 1105–1111.
15. Klimesch D. S. Effects of quartz particle size on hydrogarnet formation during autoclaving at 180 °C in the CaO–Al₂O₃–SiO₂–H₂O system. *Cements and concrete research*, 1998, vol. 28, p. 1309–1316.
16. Mercury R. J. M., Turrillas X., Aza A. H., Pena P. Calcium aluminates hydration in presence of amorphous SiO₂ at temperatures below 90 °C. *Journal of Solid State Chemistry*, 2006, vol. 179, p. 2988 – 2997.
17. Locock A. J. An Excel spreadsheet to recast analyses of garnet into endmember components, and a synopsis of crystal chemistry of natural silicate garnets. *Computers & Geosciences*, 2008, vol. 34, p. 1769 – 1780.
18. Meller N. Synthesis of cement based CaO–Al₂O₃–SiO₂–H₂O (CASH) hydroceramics at 200 and 250 °C: Ex – situ and in – situ diffraction. *Cement and Concrete Research*, 2007, vol. 37, p. 823–833.
19. Krivenko P.V. Aluminosilicate coatings with enhanced heat – and corrosion resistance. *Applied Clay Science*, 2013, vol. 73, p. 63–70.
20. Rios C. A., Williams C. D. Hydrothermal synthesis of hydrogarnet and tobermorite at 175°C from kaolinite and metakaolinite in the CaO–Al₂O₃–SiO₂–H₂O system: a comparative study. *Applied clay science*, 2009, vol. 43, p. 228–237.
21. Ray A., Klimesch D.S. DTA – TGA evaluations of the CaO–Al₂O₃–SiO₂–H₂O system treated hydrothermally. *Thermochimica acta*, 1999, vol. 334, p. 115–122.
22. Miyake M., Iwaya M., Suzuki T. Aluminum – substituted gyrolite as cation exchanger. *Journal of American ceramic society*, 1990, vol. 73, p. 3524–3527.
23. Hunnicutt W.A. Characterization of calcium–silicate–hydrate and calciumaluminosilicate–hydrate[online]. University of Illinois at Urbana–Champaign, 2013 [viewed 10 11 2014]. Available from: https://www.ideals.illinois.edu/bitstream/handle/2142/45395/William_Hunnicutt.pdf?sequence=1
24. Byrrapa K., Devaraju M.K., Madhusudan P. Synthesis and characterization of calcium aluminum silicate hydroxide (CASH) mineral. *Journal of Materials Science*, 2006, vol. 41, p. 1395–1398.
25. Matsui K., Kikuma J. In situ time – resolved X– ray diffraction of tobermorite formation in autoclaved aerated concrete: influence of silica source reactivity and Al addition. *Cement and concrete research*, 2011, vol. 41, p. 510–519.

26. Sevelsted T.F., Skibsted J. Carbonation of C–S–H and C–A–S–H samples studied by ^{13}C , ^{27}Al and ^{29}Si MAS NMR spectroscopy. *Cement and Concrete Research*, 2015, vol. 71, p. 56 – 65.
27. L'Hôpital E., Lothenbach B., Le Saout G., Kulik D., Scrivener K. Incorporation of aluminium in calcium-silicate-hydrates. *Cement and Concrete Research*, 2015, vol. 75, p. 91 – 103.
28. Myers R.J., L'Hôpital E., Provis J.L., Lothenbach B. Effect of temperature and aluminium on calcium (alumino) silicate hydrate chemistry under equilibrium conditions. *Cement and Concrete Research*, 2015, vol. 68, p. 83–93.
29. Ramesh K. Chapter four – zeolites and their potential uses in agriculture. *Advances in agronomy*, 2011, vol. 113, p. 219–241.
30. Lopes C. B., Coimbra J., Otero M., Pereira E., Duarte A.C., Lin Z., Rocha J. Uptake of Hg^{2+} from aqueous solutions by microporous titano– and zircono–silicates. *Quimica Nova*, 2008, vol. 31, p. 321–325.
31. Lujaniene G., Meleshevych S., Kanibolotsky V., Mazeika K., Strelko V., Remeikis V., Kalenchuk V., Sapolaite J. Synthesis and characterization of inorganic sorbents and their application to sorption of radionuclides. *Lithuanian Journal of Physics*, 2008, vol. 48, p. 107–114.
32. Anisimova R., Brannvall E., Paliulis D., Jasklevičius B. Eksperimentiniai gamtinio ceolito panaudojimo sunkiųjų metalų sorbcijai iš vandeninių tirpalų tyrimai ir analizė. *Journal of environmental engineering and landscape management*, 2004, vol. 12, p. 67–72.
33. Stravinskienė, V. Bioindikaciniai aplinkos vertinimo metodai. Kaunas: VDU leidykla, 2001, 215 p.
34. Korashy S.A. Cation exchange of alkali metal hydroxides with some hydrothermally synthesized calcium silicate compounds. *Journal of Ion Exchange*, 2004, vol. 15, p. 2–9.
35. Korashy S.A. Synthetic crystalline calcium silicate hydrate (I); Cation Exchange and caesium selectivity. *Monatshefte fur Chemie*, 2002, vol. 133, p. 333–343.
36. Paliulis D. Numerical modeling of kinetics of heavy metal sorption from polluted water. *Journal of environmental engineering and landscape management*, 2006, vol. 14, p. 10–15.
37. Šiaučiūnas, R.; Baltakys, K.. Kalcio hidrosilikatai: filosilikatų grupės junginių sintezė, savybės ir naudojimas. Kaunas: leidykla „Technologija“, 2010, 241 p. ISBN 978–9955–25–872–8
38. Kamarudin K.S.N.; Hamdan H.; Mat H. Zeolite Synthesis For Methane Adsorbent: Effect Of Experimental Conditions On Structural Framework Formation. *Proceeding of National Symposium of Science and Technology, Ministry of Science, Technology and Environmental*

- [online], [viewed 11 05 2014]. Available from: http://eprints.utm.my/999/1/KhairulSozana2003_ZeoliteSynthesisForMethaneAdsorbent.pdf
39. Plecas I., Peric A., Kostadinovic A., Drljaca J., Glodic S. Leaching behavior of ^{60}Co and ^{137}Cs from spent ion Exchange resins in cement matrix. *Cement and Concrete Research*, 1992, vol. 22, p. 937–940.
40. Martusevičius, M.; Kaminskas, R., Mituzas, J.A. Rišamųjų medžiagų cheminė technologija. Kaunas: leidykla „Technologija“, 2012, 208 p. ISBN 9955–09–255–6
41. Skripkūnas G. Statybinių konglomeratų struktūra ir savybės. Kaunas: leidykla „Vita Litera“, 2007, 336 p. ISBN 978–9955–686–50–7.
42. Gurskis, V. Statybinės medžiagos. Kaunas: leidykla „Ardiva“, 2008, 136 p. ISBN 978-9955-896-24-1.
43. Lothenbach B., Winnefeld F. Thermodynamic modelling of the hydration of Portland cement. *Cement and Concrete Research*, 2006, vol. 36, p. 209–226.
44. Jauberthie R., Fejean J., Lanos C. Formation et stabilité e l’ettringite responsable de la durée le prise de ciment Portland. *Journal de Physique Archives*, 2002, vol. 12, p. 51 – 58.
45. Perraki T., Kakali G., Kontoleon F. The effect of natural zeolites on the early hydration of portland cement. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2003, vol. 61, p. 205–212.
46. Vilimas E. Cemento tipo įtaka betono savybėms. 14-osios Lietuvos jaunuųjų mokslininkų konferencijos „Mokslas – Lietuvos ateitis“ 2011 metų teminės konferencijos straipsnių rinkinys [elektroninis šaltinis], [žiūrėta 10 09 2014]. Prisijungta iš http://dspace.vgtu.lt:8080/bitstream/1/773/1/7_Vilimas_S1.pdf
47. Boesten E. Influence of alternative raw materials on autoclaved aerated concrete. *Eindhoven University of Technology*. Netherlands, 2012 [online], [viewed 09 27 2014]. Available from: <http://alexandria.tue.nl/extra2/afstversl/bwk/749385.pdf>.
48. Vaičiukynienė D., Skipkiūnas G., Daukšys M., Sasnauskas V. Cement hydration with zeolite–based additive. *Chemija*, 2013, vol. 24, p. 271–278.
49. Mravec D., Hudec J., Janotka, I. Some possibilities of catalytic and noncatalytic utilization of zeolites. *Chemical Papers*, 2005, vol. 59, p. 62–69.
50. Kirchheim A. P., Fernandez–Altable V., Monteiro P.J.M., Dal Molin D.C.C., Casanova I. Analysis of cubic and orthorhombic C_3A hydration in presence of gypsum and lime. *Journal of Materials Science*, 2009, vol. 44, p. 2038–2045.
51. Mason H. The formation of metastable aluminosilicates in the Al–Si– H_2O system: results from solution chemistry and solid – state NMR spectroscopy. *Geochimica et cosmochimica acta*, 2011, vol. 75, p. 6080–6093.

PRIEDAI

1 lentelė. Stjudento kriterijaus t_{β} priklausomybė nuo laisvės laipsnių skaičiaus k ir nuo bendrosios visumos β^*

k	β					
	0,8	0,9	0,95	0,98	0,99	0,999
1	3,078	6,314	12,706	31,821	63,657	636,619
2	1,886	2,920	4,303	6,965	9,925	31,598
3	1,638	2,353	3,182	4,541	5,841	12,941
4	1,533	2,132	2,776	3,747	4,604	8,610
5	1,476	2,015	2,571	3,365	4,032	6,859
6	1,440	1,943	2,447	3,143	3,707	5,959
7	1,415	1,895	2,365	2,998	3,499	5,405
8	1,387	1,860	2,306	2,896	3,355	5,041
9	1,383	1,833	2,262	2,821	3,250	4,781
10	1,372	1,812	2,228	2,764	3,169	4,587
11	1,282	1,645	1,960	2,326	2,576	3,291

* $\beta=(1-\gamma)$. Čia: γ – tikimybė

2 lentelė. Kochreno kriterijaus G_L priklausomybė nuo bandymų skaičiaus n ir nuo tikimybės γ

k	γ			
	0,100	0,050	0,025	0,010
3	1,41	1,41	1,41	1,41
4	1,65	1,69	1,71	1,72
5	1,79	1,87	1,92	1,96
6	1,89	2,00	2,07	2,13
7	1,97	2,09	2,18	2,27
8	2,04	2,17	2,27	2,37
9	2,10	2,24	2,35	2,46
10	2,15	2,29	2,41	2,54
11	2,19	2,34	2,47	2,61
12	2,23	2,39	2,52	2,66
13	2,26	2,43	2,56	2,71
14	2,30	2,46	2,60	2,78