



**KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS**

Justina Mikaliūnaitė

**HIDRAULINĖS RIŠAMOSIOS MEDŽIAGOS IŠ
DVIBAZIŲ KALCIO SILIKATŲ SINTEZĖ IR JOS
SAVYBĖS**

Baigiamasis magistro darbas

Vadovas

Prof. dr. Raimundas Šiaučiūnas

Kaunas, 2015

KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS
SILIKATŲ TECHNOLOGIJOS KATEDRA

TVIRTINU

Padalinio vadovas

Prof. Dr. Rimvydas Kaminskas

HIDRAULINĖS RIŠAMOSIOS MEDŽIAGOS IŠ
DVIBAZIŲ KALCIO SILIKATŲ SINTEZĖ IR JOS
SAVYBĖS

Baigiamasis magistro darbas

Studijų programa Chemijos inžinerija (kodas 621H81004)

Darbą atliko

Justina Mikaliūnaitė

Konsultantai

Lietuvių kalbos

Lekt. Dr. Virginija Stankevičienė

Vadovas

Prof. Dr. Raimundas Šiaučiūnas

Recenzentas

Doc. Dr. Kęstutis Baltakys

Kaunas, 2015



KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS

Justina Mikaliūnaitė

Studijų programa Chemijos inžinerija (kodas 612H81001)

Baigiamojo darbo „Pavadinimas“

AKADEMINIO SAŽININGUMO DEKLARACIJA

2015 m. birželio mėn. 5 d.

Kaunas

Patvirtinu, kad mano **Justinos Mikaliūnaitės** baigiamasis darbas tema „ Hidraulinės rišamosios medžiagos iš dvibazių kalcio silikatų sintezė ir jos savybės “ 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)

KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS

Tvirtinu:
Cheminės technologijos fakulteto dekanas
Prof. E.Valatka

Suderinta:
..... katedros vedėjas

Dekano įsakymas Nr. ST17-F-02-3
2015 m. balandžio mėn. 16 d.

Prof. Dr. Rimvydas Kaminskas

2015 m. balandžio mėn. 16 d.

MAGISTRO BAIGIAMOJO DARBO UŽDUOTIS

Išduota studentui (-ei) **Justinai Mikaliūnaitei**

1. Darbo tema: hidraulinės rišamosios medžiagos iš dvibazių kalcio silikatų sintezė ir jos savybės

2. Darbo tikslas ir uždaviniai:

1. Iš pramoninių karbonatinių ir silikatinių uolienu gauti aktyvius mišinius hidroterminai kalcio hidrosilikatų sintezei.
2. Nustatyti optimalias α -C₂SH gavimo iš kreidos mergelio ir karbonatinės opokos sąlygas, išnagrinėti jo susidarymo mechanizmą.
3. Ištirti tribocheminės ir terminės aktyvacijos parametrų įtaką nano matmenų kalcio silikatų savybėms, struktūros patvarumui ir hidrauliniam aktyvumui.
4. Identifikuoti silikatinės rišamosios medžiagos hidratacijos produktus, atlikti išsiskiriančios šilumos ir kinetikos tyrimus, apibūdinti hidratacijos reakcijų mechanizmą.
5. Ištirti iš silikatinės rišamosios medžiagos pagaminto cemento akmens struktūrą bei savybes ir palyginti su įprastinių cementų savybėmis.

3. Darbo sudėtinės dalys:

- 3.1. Literatūrinių duomenų analizė
- 3.2. Naudotos medžiagos ir tyrimų metodai
- 3.3. Rezultatai ir jų aptarimas
- 3.4. Išvados
- 3.5. Bibliografinių nuorodų sąrašas.

Užduoties išdavimo data 2015 m. balandžio mėn. 16 d.

Užbaigto darbo pateikimo terminas 2015 m. gegužės 19 d.

Vadovas: Prof. Raimundas Šiaučiūnas
(vardas, pavardė)

2015-04-16 _____
(parašas, data)

Užduotį gavau: Justina Mikaliūnaitė
(studento vardas, pavardė)

2015-04-16 _____
(parašas,

data)

SIMBOLIAI IR SANTRUMPOS	7
SUMMARY	8
1. LITERATŪRINIŲ DUOMENŲ ANALIZĖ	12
1.1. Portlandcemenčio gamybos problemos	12
1.2. Alternatyvios rišamosios medžiagos	14
1.3. Belitiniai cementai	14
1.3.1. Dvibaziai kalcio silikatai	15
1.3.2. Gamybai naudojamos medžiagos	19
1.3.3. Reakcingo belito gavimo būdai	26
1.3.4. Belitinių cementų savybės	28
1.4. Hidraulinė rišamoji medžiaga iš kalcio hidrosilikatų	31
1.4.1. Kalcio hidrosilikatų pritaikymas rišamajai medžiagai gauti	32
1.4.2. α – C_2SH sintezė ir jo kristalų gardelės struktūra	33
1.4.3. Hidraulinių cementų iš kalcio hidrosilikatų gavimas ir savybės	35
2. NAUDOTOS MEDŽIAGOS IR TYRIMŲ METODAI	42
2.1. Naudotos medžiagos ir jų paruošimas	42
2.2. Tyrimų metodika	42
3. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS	46
3.1. Opokos-kreidos mergelio mišinio paruošimas	46
3.2. α - C_2SH sintezė iš opokos – kreidos mergelio mišinio	48
3.3. Hidraulinė rišamoji medžiaga iš α - C_2SH	55
3.3.1. Tribocheminė α - C_2SH aktyvacija	56
3.3.2. Tribocheminė ir terminė α - C_2SH aktyvacija	63
3.4. Hidraulinės rišamosios medžiagos iš α - C_2SH savybės	67
3.5. Rišamosios medžiagos iš α - C_2SH ir kvarcinio smėlio gamybos technologinės rekomendacijos	80
IŠVADOS	83
BIBLIOGRAFINIŲ NUORODŲ SĄRAŠAS	84

SIMBOLIAI IR SANTRUMPOS

OPC – įprasto portlandcemenčio trumpinys (Ordinary Portland Cement)

$S_{pav.}$ – savitasis paviršiaus plotas

VTA – vienalaikė terminė analizė

DSK-TG – diferencinė skenuojanti kalorimetrija ir termogravimetrija

RSDA – rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės

FT – IR – infraraudonojo spektro molekulinė absorbcinė spektrinė analizė

V/K – vandens kietos medžiagos santykis

SEM – elektroninė skenuojamoji mikroskopija

BMR – branduolių magnetinis rezonansas

C/S – molinis CaO/SiO₂ santykis

AAS – atominė adsorbcinė spektrinė analizė

S_{BET} – savitojo paviršiaus ploto tyrimas, taikant Brunauerio, Emmeto ir Tellerio (BET) metodą

SUMMARY

The purpose of this study was to create hydraulically active binder made from hydrothermally synthesized dibasic calcium silicate hydrates. For this reason, a mixture of opoka and chalk marl was prepared. Preparation of mixture was simplified by burning both materials simultaneously due to their similarity in calcination temperature. The optimal temperature for burning the opoka–chalk marl mixture was determined to be 825 °C for 2 h: the amount of free CaO is the largest and the crystals of formed wollastonite are poorly crystalline. α -C₂SH was obtained by hydrothermal treatment of opoka–chalk marl mixture under these conditions: mixture with molar ratio of CaO/SiO₂ = 2.0 was hydrothermally synthesized at 200 °C for 4 h in stirred suspension (W/S = 10). The main product of the synthesis is α -C₂SH (61.29 %), which is hydraulically unreactive. During tribochemical activation with quartz sand (1:1), hydrogen bonds that stabilize the autoclaved product as well as Si – OH bonds are destroyed. The newly formed product is hydraulically active: heat flow value of main exothermic hydration reaction is 1,0 mW/g. Since the latter factor is directly related to the comprehensive strength, the product was further thermally treated at 450 °C for 0.5 h. After tribochemical-thermal treatment, maximum heat flow value of the main exothermic hydration reaction reaches 3,01 mW/g, which is close to OPC (3,62 mW/g). The higher amount of α -C₂SH in the mix, the more heat is produced during the wetting period. Induction period is shorter than OPC 46 – 60 min and 1,5 h respectively. Exothermic reaction accelerates and reaches its peak in about four hours. This is due to the growth of C-S-H phase crystals and intensity rate of the reaction is proportional to the amount of α -C₂SH. Results of comprehensive strength experiments determined 11,5 MPa of binding material after three days of curing and 16,7 MPa – after 28 days. Duration of hydration period has an effect of constant but slow increase of comprehensive strength. Concrete and mortar with the comprehensive strength of 20 MPa can be made by mixing the binding material with sand or other filling agent. Such concrete consists of 25 % calcium hydrosilicates synthesized during hydrothermic reaction and 75 % sand (25 % quartz used in tribochemical activation and 50 % standard sand). Such mix is general practice in making portlandite cement and is used to determine comprehensive strength of concrete samples. Comprehensive strength of the mix can be increased up to 35 MPa by fomentation at 80 °C.

Darbo tikslas – iš izomorfinių Ca-Si uolienuų sukurti naujos, aplinkai draugiškos hidraulinės rišamosios medžiagos gavimo būdą, susidedantį iš hidroterminės kalcio hidrosilikatų sintezės ir jų tribocheminio bei terminio aktyvavimo.

Darbo uždaviniai:

1. Iš pramoninių karbonatinių ir silikatinų uolienuų gauti aktyvius mišinius hidroterminiui kalcio hidrosilikatų sintezei.
2. Nustatyti optimalias α -C₂SH gavimo iš kreidos mergelio ir karbonatinės opokos sąlygas, išnagrinėti jo susidarymo mechanizmą.
3. Ištirti tribocheminės ir terminės aktyvacijos parametrų įtaką nano matmenų kalcio silikatų savybėms, struktūros patvarumui ir hidrauliniui aktyvumui.
4. Identifikuoti silikatinės rišamosios medžiagos hidratacijos produktus, atlikti išsiskiriančios šilumos ir kinetikos tyrimus, apibūdinti hidratacijos reakcijų mechanizmą.
5. Ištirti iš silikatinės rišamosios medžiagos pagaminto cemento akmens struktūrą bei savybes ir palyginti su įprastinių cementų savybėmis.

Ivadas

Portlandcemenčio gamyba yra svarbus CO₂ emisijos šaltinis, nes *Pasaulio išteklių instituto* duomenimis jai tenka 3,8 % visų (5-7 % pramonės), į atmosferą išmetamų, šiltnamio efektą sukeliančių dujų. Pasaulyje per metus 1 žmogui pagaminama ~ 1 m³ betono, t.y. ~ 10 kartų daugiau, negu visų kitų dirbtinių medžiagų, kartu paėmus. Vien Lietuvoje per 2012 m. AB „Akmenės cementas“ į atmosferą išmetė ~ 1,09 Mt CO₂ dujų. Tarptautinė energetikos agentūra nustatė, kad cemento pramonė, CO₂ emisiją turi sumažinti nuo 2,0 Gt (2007 m.) iki 1,55 Gt (2050 m.). Tačiau tyrimai rodo, kad cemento gamyba kasmet didės 0,8-1,2 % ir 2050 m. tikimasi net 43-72 % prieaugio.

Siekiant sumažinti išmetamų CO₂ dujų kiekį, vis daugiau investuojama į technologijų tobulinimą. Tačiau pripažįstama, kad vis dėlto sumažinti energijos suvartojimą ir CO₂ emisiją galima tik sukūrus ir plačiai pradėjus naudoti alternatyvias rišamąsias medžiagas. Nors alternatyvūs cementai žinomi keletą dešimtmečių, tačiau jų naudojimas naudojamas yra ribotas, nes savybėmis neprilygsta portlandcemenčiui. Daugeliui alternatyvių cementų būdingos tos pačios problemos: nepakankamai ištirta ir supраста reakcijų kinetika bei produktų susidarymas. Todėl pastaraisiais metais didžiulis dėmesys skiriamas naujų, aplinkai draugiškų rišamųjų medžiagų kūrimui ir plačiam nanotechnologijų taikymui šiame procese.

Cementai, savo sudėtyje turintys didelį kiekį C₂S, vadinami belitiniais. Jie pritaikomi keramikoje, vaistų pramonėje kaip bioaktyvios medžiagos ir laikomi aplinkai mažai kenksmingais, nes jų gamyboje, palyginus su portlandcemenčiu, sunaudojama kur kas mažiau energijos: C₂S susidarymo šiluma yra 1336 kJ/kg, o C₃S – 1848 kJ/kg. Įvertinus tai, matyti, kad gamybos metu sutaupoma 15-20 % energijos. Be to, sunaudojama mažiau CaCO₃ (mažesnis LSF faktorius), tai lemia mažesnę CO₂ kiekį. Deja, pradinio kietėjimo etapų metu, šių rišamųjų medžiagų stipris yra mažesnis. Šiuo metu pradedami tirti belitinių cementų hidraulinio aktyvumo didinimo būdai: mechaninis C₂S aktyvavimas, reakcingesnių C₂S formų stabilizavimas, didelio savitojo paviršiaus C₂S sintezė.

Neseniai pasiūlyta nauja idėja – alternatyvią hidraulinę rišamąją medžiagą gaminti iš kalcio hidrosilikatų. Gamyba susideda iš dviejų etapų: hidroterminės produktų sintezės ir jų mechanocheminio arba terminio apdorojimo kartu su smėliu, stiklu ar šlaku. Naudojant šią technologiją, CO₂ išsiskiria apie 2 kartus mažiau, nei portlandcemenčio gamybos metu.

Šiame darbe siūlomas modernus ir perspektyvus, aplinkai draugiškas hidraulinės rišamosios medžiagos iš vietinių žaliavų gavimo būdas, susidedantis iš hidroterminės nano matmenų kalcio silikatų sintezės ir jų kietafazio aktyvavimo žemoje temperatūroje.

Toks rišamosios medžiagos sukūrimas ir pritaikymas yra svarbus, nes būtų sumažintos energijos sąnaudos (dėl žemos proceso temperatūros), reikalingos jam pagaminti, CO₂ emisija bei bendras šilumos kiekis, išsiskiriantis hidratacijos metu. Be to, rišamosios medžiagos hidraulinio kietėjimo metu į jos struktūrą galima įterpti ir utilizuoti agresyviuosius neorganinius jonus.

Tikimasi, kad gauta rišamoji medžiaga atitiks esminius reikalavimus, lyginant ją su žinomu technikos lygiu, pasižymėdama reikiamomis fizikinėmis, cheminėmis ir mechaninėmis savybėmis, ilgaamžiškumu bei atsparumu korozijai.

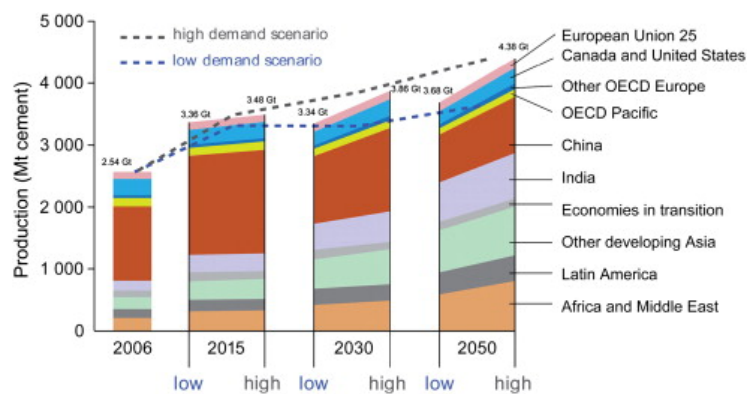
1. LITERATŪRINIŲ DUOMENŲ ANALIZĖ

1.1. Portlandcemenčio gamybos problemos

Prieš 180 metų (1834m.) Joseph Apsdin gavo patentą cementui, kurį pavadino pagal D. Britanijos vietovės pavadinimą – portlancemenčiu. Išradėjas Portlendo apylinkėse pastatė primityvią krosnį gamtiniam, toje vietoje randamam, natūraliam molio ir kreidos mišiniui (mergeliui) degti. Medžiaga buvo išdegama iki tokios temperatūros, kad molis ir kreida sukeptų sudarydami visiškai naujų mineralų konglomeratą (klinkerį). Išdegtą produktą sumalus į miltelius ir užmaišius vandeniu, gautas cementas kietėjo ne tik ore, bet ir vandenyje, pasiekdamas labai didelį stiprumą. Tai buvo hidraulinių (vandenyje kietėjančių) rišamųjų medžiagų eros pradžia.

Šiandien cemento gamyba siekia 2,8 milijonus tonų per metus ir tikėtina, kad gali didėti iki 4 milijonų [1]. Didžiausias augimas tikėtinas Kinijos ir Indijos bei Vidurio rytų šalyse ir Šiaurės Afrikoje. (1 pav.) [2].

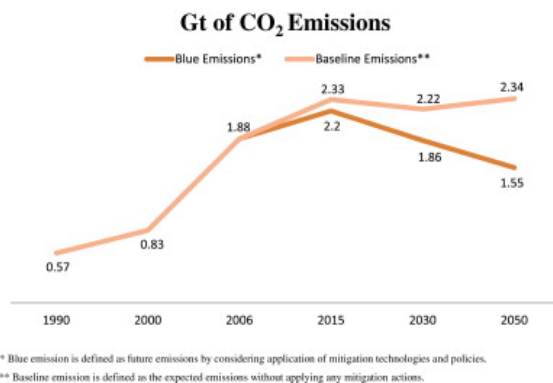
Tuo pačiu, cemento gamyba susiduria su problemomis: augančia energijos kaina, reikalavimais sumažinti CO₂ emisiją bei pagrindinių žaliavų kokybės prastėjimu ir jų mažėjimu.



1 pav. Pasaulinė cemento gamyba [3]

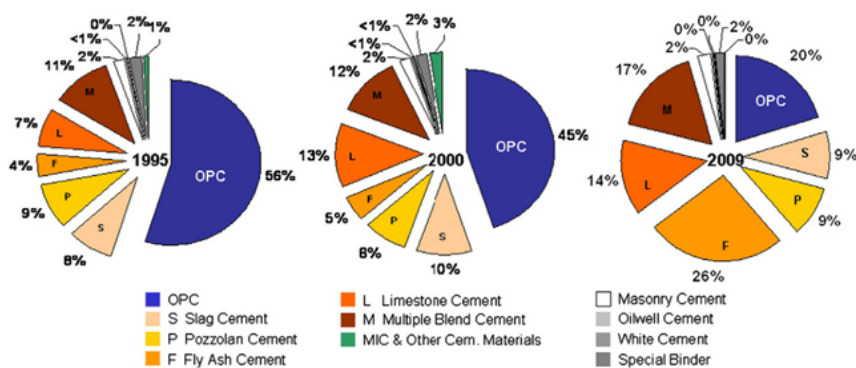
Pasaulio pramonė į atmosferą išskiria 61 % CO₂ [4], cemento pramonė išskiria didžiausią dalį šių dujų. Taip yra ne tik dėl didelės gamybos apimties, bet ir dėl paties gamybos proceso: gaminant 1 toną cemento, į atmosferą išskiriama 900 kg CO₂ [5]. Didėjant gamybos apimčiai – didėja ir išmetamo CO₂ kiekis, 1990 m. cemento pramonė į aplinką išskyrė 576 milijonų tonų CO₂, 2006 m. išmetimas padidėjo beveik trigubai ir siekė 1,88 milijardus tonų [6]. Cemento gamybai augant numatytomis tendencijomis išmetamo CO₂ kiekis 2050 m. turėtų viršyti 2,34

milijardus tonų. Tačiau taikant naujas strategijas: energijos taupymą, alternatyvaus kuro naudojimą, klinkerio pakeitimą, bei CO₂ mažinimą remiantis CCS (angl. Carbon Capture and Storage) strategija, emisija 2050 gali būti sumažinta iki 1,55 milijardų tonų [3]. Cemento pramonės išskiriamo CO₂ kiekio augimas nuo 1990 iki 2050 m. pateiktas 2 pav.



2 pav. Pasaulinė cemento pramonės CO₂ emisija nuo 1990 iki 2050 m. [3]

Dar praėjusiame amžiuje buvo bandoma sumažinti cemento pramonės CO₂ emisiją. Nuspręsta dalį klinkerio pakeisti naujomis medžiagomis: lakiaisiais pelenais (gautais iš akmens anglimi kūrenamų elektrinių), granuliuotu šlaku (geležies gamybos atlieka) taip pat natūraliais pucolanais. Pakeitus klinkerį minėtomis alternatyviomis žaliavomis galima sumažinti išskiriamą CO₂ kiekį. 3 paveiksle pateikiama portlandcemenčio gamybos apimčių mažėjimas 1990 – 2009 m. ir naujos sudėties cemento produktų gamybos didėjimas. Įmonėje „Holcim“ 2010 m. pasiekta 20 % mažesnė CO₂ emisija nei 1990 m. [1].



3 pav. „Holcim“ įmonėje gaminamų cementų rūšys 1990 – 2009 m. [1]

Tačiau visuotinai pripažįstama, kad ženkliai sumažinti energijos suvartojimą ir CO₂ emisiją galima tik sukūrus ir plačiai pradėjus naudoti alternatyvias rišamąsias medžiagas.

1.2. Alternatyvios rišamosios medžiagos

Vis labiau didėja susidomėjimas naujomis rišamosiomis medžiagomis, kurios galėtų pakeisti portlandcementį. Pagrindinis tikslas: sukurti tokią alternatyvią medžiagą, kuri savo stipruminėmis savybėmis nenusileistų OPC, tačiau gamybos proceso metu išsiskirtų minimalus CO₂ kiekis. Jau yra pasiūlyta keletas alternatyvų: kalcio aluminatiniai (CA) ir kalcio sulfoaluminatiniai (CSA) cementai, kurie buvo išrasti jau prieš 100 metų [7 – 9]. Dėl savo privalumų kalcio sulfoaluminatiniai cementai vėl patraukė mokslininkų dėmesį. Šie cementai pasižymi dideliu pirminiu stiprumu, ilgaamžiškumu, geromis savybėmis agresyviose aplinkose, mažesnėmis energijos sąnaudomis [10 – 14]. Tačiau šių cementų gamyboje, kaip žaliava naudojami boksitas, dėl to šio cemento kaina išauga [15].

Siekiant pagaminti cementą atsparų sulfatams, buvo išrastas aluminatinis cementas. Šis cementas, kaip ir anksčiau minėtas, pasižymi dideliu pirminiu stiprumu, mažu išskiriamu CO₂ kiekiu, dideliu atsparumu trinčiai [12,15 – 18]. Tačiau ir šio cemento gamybos savikaina didesnė nei portlandcemenčio, todėl jį prasminga naudoti tik esant ankstyvaus stiprumo poreikiui ar esant didelėms temperatūroms ar agresyvioms aplinkoms [19 – 20].

Šarmų aktyvuoti riškiai suteikia galimybę rišamąją medžiagą gaminti iš antrinių žaliavų ar net atliekų [21]. Tačiau visoms alternatyvoms būdingos tos pačios problemos: žaliavų mišinio sudėties įtaka reakcijos kinetikai ir reakcijos produktų susidarymas dar nepakankamai ištirti ir suprasti [18].

1.3. Belitiniai cementai

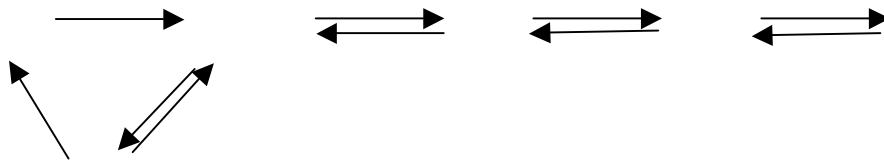
Cementai savo sudėtyje turintys didelį kiekį C₂S vadinami belitiniais. Šie cementai sulaukė didelio susidomėjimo dėl jų plačių pritaikymo galimybių kuriant naujus cementus, keramikoje [22], vaistų pramonėje kaip bioaktyvios biologiškos medžiagos [23 – 24]. Be to, šios medžiagos laikomos aplinkai nekenksmingomis, dėl to, kad jų gamyboje sunaudojama kur kas mažiau energijos nei cemento gamyboje [25]: C₂S susidarymo šiluma 1336,8 kJ/kg, o C₃S 1848,1 kJ/kg [26]. Dėl tokio skirtumo sutaupoma 15-20 % energijos gamybos metu [27]. Be to, esant didesniam kiekiui C₂S sunaudojama mažiau CaCO₃ (mažesnis LSF faktorius), o dėl to sumažėja ir išsiskiriančio CO₂ kiekis.

Vis dėlto, belitinių cementų naudojimą limituoja mažai ištirtas hidratacijos procesas, nors jau seniai atliekami įvairūs tyrimai siekiant pagerinti jo reakcingumą ir valdyti kristalizacijos

500 °C 660 °C
 procesą [28 – 29]. Todėl ir šiandien viena svarbių tyrimo krypčių yra belitinių cementų aktyvacija siekiant gauti konkurencingus rezultatus portlandcemenčiui [25].

1.3.1. Dvibaziai kalcio silikatai

Siekiant plačiau naudoti belitinius cementus būtina gerai suprasti C₂S polimorfizmą. Manoma, kad Ca₂SiO₄ turi penkias polimorfines atmainas. Tai α, α_H, α_L, β ir γ, šių formų terminis atsparumas mažėja nurodyta seka [30]. γ forma yra stabili kambario temperatūroje, be to, atspari hidratacijai. β forma nestabili kambario temperatūroje, ją galima stabilizuoti pridodant priedų ar kontroliuojant dalelių dydį. Tačiau β forma hidratuojasi kambario temperatūroje, todėl yra ypač svarbi sudedamoji portlandcemenčio hidratacijos produktų dalis [31]. Iš tiesų, šios polimorfines atmainas sudaro sudėtingą sistemą, kurios pokyčiai nulemia tarpusavio elgseną, hidratacijos savybes ir t.t.. C₂S polimorfines atmainas yra vienas svarbiausių objektų cemento chemijos tyrimuose [32].



4 pav. Ca₂SiO₄ polimorfinių atmainų kitimas jas kaitinant [34]

4 paveiksle pateiktas šių atmainų kitimas, keičiantis temperatūrai. Analogiški perėjimai vyksta tiek keliant temperatūrą, tiek ją mažinant. Išimtis: γ atmaina kaitinama virsta α_L (tuo tarpu vėsinant α_L atmainą, ji nevirsta γ atmaina), o vėsinant β – gaunama γ atmaina [30]. Remiantis rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės rezultatais (5 pav.) nustatyta, kad perėjimas iš γ į α_L atmainą prasideda virš 800 °C temperatūros. Pasiekus 842 °C temperatūrą vis dar vyrauja γ atmaina ir tik esant 870 °C temperatūrai užfiksuotas γ ir α_L mišinys. Virš 900 °C temperatūros aptikta tik α_L forma. Toliau keliant temperatūrą iki 1140 – 1170 °C prasideda α_L į α_H perėjimas, tačiau šių atmainų tarplokštuminiai atstumai persidengia.

Pagrindinis skirtumas yra tas, kad α_L- Ca₂SiO₄ spektre yra nedidelio intensyvumo papildomų smailių (1056 °C tarplokštuminiai atstumai d = 0,3578; 0,3092; 0,2711; 0,2177 nm), kurios nuosekliai išnyksta pereinant iš α_L atmainos į α_H atmainą. Keliant temperatūrą, vyksta α_H perėjimas į α atmainą 1450 – 1480 °C temperatūros intervale. Pasiekus 1500 °C temperatūrą aptikta tik α atmaina. Nagrinėjant β atmainos virsmus būdinga ta pati seka. Pradžioje β į α_L

Ca(2)O₈ kvadratinų antiprizmių; bet toks struktūros apibūdinimas nepadedą geriau įsivaizduoti struktūros ar lyginti su kitomis struktūromis). Net ir γ struktūros nepavyksta tiksliai apibūdinti: teiginys “analogiška olivino struktūrai” pasako nedaug, tik kad O yra labiau nutolęs nuo katijono centro, nei mažesnių jonų (Mg₂SiO₄) reguliarių šešiakampių. CaO₆ oktaedrai labai skiriasi nuo įprastų: briaunų ilgis d(O···O) kinta nuo 2,61 iki 4,17 Å Ca(1)O₆ poliedre ir nuo 2,60 iki 3,93 Å Ca(2)O₆ poliedre. Reguliarios sanglaudos ir reguliarios koordinacijos poliedrų Ca₂SiO₄ polimorfiniuose atmainose nebuvimas paaiškina, kodėl dauguma išvadų padaryta remiantis SiO₄ tetraedrų savybėmis. Tačiau šias struktūras galima apibūdinti remiantis jų geometriniais ir topologiniais skirtumais. Katijonų išsidėstymo masyvai (6 pav.) gali padėti geriau apibūdinti struktūras, bei nustatyti santykį tarp šių atmainų [30].

Struktūra

β – C₂S kristalų gardelės struktūrą pirmą kartą išnaginėjo Midgley [36], kiek vėliau ją patikslino Cruickshank [37]. Abiejų autorių rezultatuose pastebimi ženklūs SiO₄ tetraedrų nukrypimai nuo taisyklingos formos. Dėl šios priežasties ir dėl to, kad susidaranti β – C₂S struktūra portlandcemenčio kietėjimo metu nėra detalai iširta, β – C₂S išlieka svarbiu tyrimų objektu [38].

SiO₄ tetraedrai

Tarpatominiai atstumai pateikti 1 lentelėje, palyginimui pateikti γ – C₂S tarpatominiai atstumai, 2 lentelėje pateikti valentiniai kampai. Akivaizdu, kad SiO₄ tetraedrai yra normalūs. Atstumas tarp Si ir O(1) yra trumpesnis lyginant su ryšiais susidaranciais tarp Si ir O(2), O(3) ir O(4), tai galima paaiškinti tuo, kad O(1) daug rečiau dalyvauja CaO_x poliedro susidaryme, nei kiti O atomai. Pagrindinis Si – O atstumas β – C₂S yra 0,02 Å trumpesnis, nei γ – C₂S. Taip gali būti dėl to, kad β – C₂S būdingas didesnis Ca – O atstumas, dėl to geriau persidengia Si ir O orbitalės.

1 lentelė. Tarpatominiai Si – O atstumai $\beta - C_2S$ ir $\gamma - C_2S$ kristalų gardelės struktūrose.

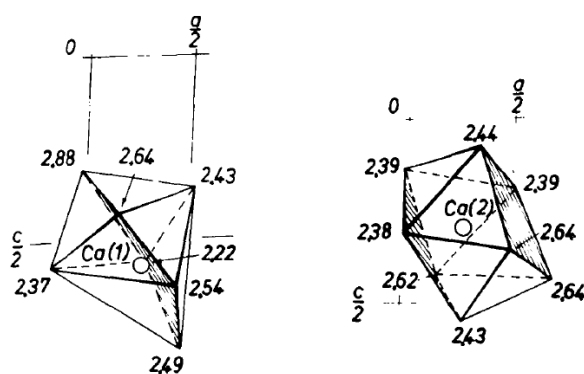
Ryšys	Atstumas $\beta - C_2S, \text{Å}$	Atstumas $\gamma - C_2S, \text{Å}$
Si – O(1)	1,61	1,63
Si – O(2)	1,63	1,65
Si – O(3)	1,64	1,66
Si – O(4)	1,65	1,66
<Si – O>	1,63	1,65

2 lentelė. Valentiniai kampai $\beta - C_2S$.

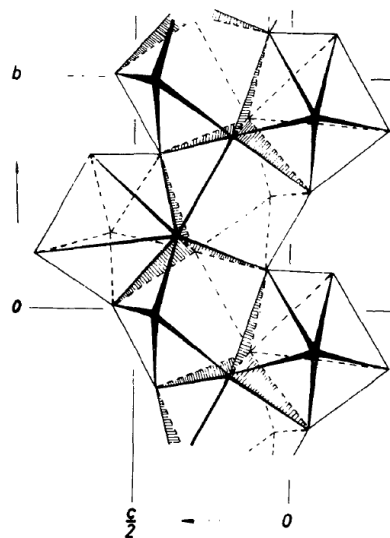
Valentiniai kampai	Vertė, °
O(1) – Si – O(2)	111,0
O(1) – Si – O(3)	109,4
O(1) – Si – O(4)	111,5
O(2) – Si – O(3)	111,8
O(2) – Si – O(4)	110,2
O(3) – Si – O(4)	102,8
<O – Si – O>	109,5

CaO_x poliedrai

7 paveiksle pavaizduoti du simetriškai nesusiję CaO_x poliedrai. Manoma, kad visi O atomai išsidėstę spinduliu, kurio atstumas 2,88 Å, aplink Ca atomą, priklauso jo koordinacinei sferai. Už šios sferos visi O atomai yra nutolę nuo Ca atomo didesniu nei 3,14 Å atstumu. Ca(1) yra apsuptas septyniais O atomais, kurie suformuoja netaisyklingą penkiakampę bipiramidę. Jos centrinė plokštuma yra lygiagreti [101] plokštumai. Ca(2) koordinacinis skaičius 8, jis sudaro netaisyklingą kvadratinę antiprizmę. Svarbu tai, kad nors koordinaciniai skaičiai tarp šių poliedrų yra skirtingi, vidutinis Ca – O atstumas yra beveik toks pat.



7 pav. Ca(1) ir Ca(2) poliedrai. Ca – O atstumai pateikti paveiksle [38]



8 pav. Koloninės struktūros susidarymas, susijungiant CaO_x poliedram bendromis plokštumomis [38]

Bendra struktūra

Struktūros projekcija pavaizduota 8 paveiksle. Kaip būdinga junginiams, turintiems didelį CaO/SiO₂ santykį, CaO_x poliedrai susijungę trim dimensijom. Jie tankiausiai išsidėstę stulpeliais lygiagrečiais [010] plokštumai. Stulpelius sudaro Ca(2) kvadratinės antiprizmės išsidėsčiusios išilgai 2₁ ašies. Prie jų, bendromis plokštumomis, prisijungia Ca(1) bipiramidės. Stulpeliai tarpusavyje susijungia tik briaunomis ir kampais.

3 lentelė. β – C₂S vienietinės gardelės parametrai.

Junginys	a, Å	b, Å	c, Å	Simetrijos klasė	Šaltinis
β – C ₂ S	5,48	6,76	9,28	P2 ₁ /n	[37]

1.3.2. Gamybai naudojamos medžiagos

Gaminant belitą, kurio molinis santykis CaO/SiO₂ = 2, jį lengviausia gauti iš reagentinių žaliavų, t.y., naudojant SiO₂ ir CaCO₃ [39 – 40], Ca(NO₃)₂, Ca(C₂H₃OO)₂ [41] ar CaSO₄ [25]. Taip pat šį junginį galima gauti naudojant gamtines žaliavas, kurios taip pat naudojamos cemento pramonėje: kalkakmenį ir mergelį [41].

1.3.2.1. Kreidos mergelis

Kreidos mergelis (molinga kreida) – kreidos periodo naudingoji žaliava. Tai homogeniška karbonatinga uoliena sudaryta iš kalcitinių organizmų kriauklelių ir 10 – 30 % molio dalelių [11]. Pagal komponentų tarpusavio procentinę sudėtį mergelis skirstomas į:

- klintingą mergelį;
- dolomitingą mergelį;
- dolomitinį mergelį;
- molingą mergelį;
- molingą dolomitingą mergelį.

Kai mergelyje, be minėtų uolienu, yra papildomų priemaišų, prie rūšies pavadinimo nurodoma ir priemaiša: smėlingas, žėrutingas, glaukonitingas, gipsingas, bitumingas ir pan. [43].

Kai kurių telkinių kreidos mergelio cheminė sudėtis pateikta 4 lentelėje.

Visų telkinių kreidos mergeliuose aptinkami mikrogrūdžio kalcito, organogeninio detrito (vandens baseino dugne nugulusi organinė medžiaga, susidedanti iš gyvūnų ir augalų liekanų) ir

priemaišų: feldšpatų, glaukonito, kvarco ir muskovito grudelių, kurie gali sudaryti iki 5 % uolienos masės [44].

4 lentelė. Kai kurių telkinių kreidos mergelių cheminė sudėtis, %.

Mergelio ėminio paėmimo vieta	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Kaitmenys	Hidraulinis modulis m
Varėnos – Valkininkų							
Merkio slėnis	4,7 – 15,0	0,9 – 2,5		45,0 – 52,7	0,3 – 0,4	36,6 – 41,3	2,57 – 9,4
Mielupis	2,6	0,5	0,5	51,9	0,5	41,1	14,4
Matuizai	26,7 – 53,9	1,2 – 3,4	1,5 – 2,7	21,5 - 26,8	0,6 – 1,3	18,1 – 23,4	0,37 – 0,85
Šarkiškiai	41,2	3,7	1,9	28,2	0,4	24,3	0,61
Skirsnemunės – Jurbarko							
Skirsnemunė	10,2 – 17,20	1,15 – 3,15	0,88 – 2,24	39,4 – 46,96	0,4 – 0,7	35,8 – 46,08	2,1 – 3,9
Kauno apylinkės							
Jiesios slėnis	5,92 – 15,45	1,10 – 3,80	1,03 – 2,60	42,30 – 47,40	0,41 – 0,92	35,20 – 38,92	2,2 – 4,1
Jakštūnai	14,99	5,82		46,51	0,30	33,25	2,5
Marva	12,30	5,85		43,00	1,18	37,15	2,4

Kreidos mergeliai dažniausiai yra beryšė, vandenyje minkštėjanti masė, kurioje yra apie 25 % standžių grumstų. 5 lentelėje pateikti iš 3 m gylio paimto, parą mirkyto ir šlapiai sijoto Skirsnemunės kreidos mergelio granulimetrinė sudėtis ir CaCO₃ kiekis frakcijose [45].

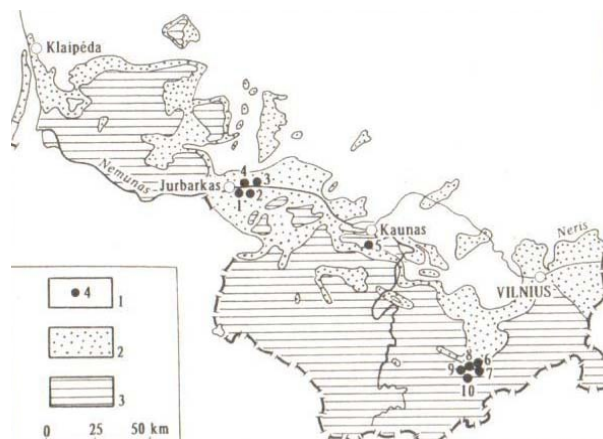
Daugiausia kreidos mergelio radimviečių yra Varėnos, Kauno ir Jurbarko apylinkėse (9 pav.). Tiesa, jo aptikta ir Vilniaus (Juodžių ir Piliakalnio apyl.) bei Šalčininkų (Tetėnų apyl.) rajonuose [46].

5 lentelė. Skirsnemunės telkinio kreidos mergelio granulimetrinė sudėtis, %

Stambumas, mm	Frakcijos kiekis, %	CaCO ₃ frakcijose, %	kiekis
Didesnis už 20	0,32	79 – 82	
Nuo 1,2 iki 20	20 – 55	78 – 83	
Nuo 0,075 iki 1,2	70 – 20	75 – 79	
Smulkesnis už 0,075	38 – 65	79 – 80	

Šiuo metu yra išžvalgyti 7 telkiniai, iš kurių didžiausias netoli Jurbarko, Nemuno upės slėnyje, Karališkių kreidos mergelio telkinys. Čia po 1 – 18 m (vidurkis 9,3 m) danga yra 8 – 23 m (vidurkis 17 m) kreidos mergelio sluoksnis. Planuota iš šios žaliavos gaminti vidutinio poringumo cementą, kurio trūko vietinėms statyboms. Tačiau dėl sudėtingų kasybos sąlygų

(pavasari užtvindoma Nemuno terasa) ir dėl ekonominių rodiklių telkinys nebuvo pradėtas naudoti [47]. Priešingame Nemuno krante yra kitas nedidelis Molynės telkinys prie Skirsnemunės (Jurbarko r.). Kiti 5 telkiniai yra išžvalgyti Varėnos rajone. Panašūs kreidos luistai randami Kauno rajone prie Pajieslio ir Šalčininkų rajone [42]. Kauno kreidos mergelio telkiniai yra išsidėstę keliuose plotuose. Tačiau Kauno apylinkių kreidos mergelis yra užterštas kvarciniu smėliu, be to Marvos, Veršvų ir kitų telkinių praktinis panaudojimas yra sudėtingas. Varėnos ir Valkininkų apylinkių telkiniai skiriasi nuo Jurbarko ir Kauno apylinkių mergelio telkinių. Šiuose telkiniuose (ypač Voriškio) mergelis yra smėlingas, jam būdinga pilka spalva, dėmėtumas, taip pat čia mergelis yra mikrogrūdis, kriauklėtas (iki 45 %). Aptinkama ir molio (apie 50 %), glaukonito (apie 20 %), iki 30 % kvarco, feldšpatų ir muskovito grūdelių priemaišų [44]. Kreidos mergelių išžvalgyti ištekliai sudaro apie 5 mln.t. ir numatoma dar apie 30 mln. t. perspektyvinių atsargų [45].



9 pav. Kreidos mergelio paplitimas Lietuvoje: plotai pažymėti taškeliais priskiriami apatinės kreidos uolienom, o linijom – viršutinės kreidos; telkiniai: Šiaudinė (1), Karališkiai (2), Skirsnemunė (3), Molynė (4), Pajūris (5), Kukiškės (6), Voriškės (7), Mielupis (8), Šarkiškės (9), Matuizos (10).

Vietos gyventojai Lietuvoje labai seniai žinojo balkšvo mergelio (kreidos) išėigas ir naudojo iš jų prisikastą uolieną trobesių sienoms, krosnims, kaminams baltinti bei kitur. Specialistai šių uolienų atodangomis susidomėjo XIX a. pradžioje, o laikyti jas naudingosiomis iškasenomis imta tik XX a. pradžioje.

1.3.2.2. Opoka

Opoka – kieta, mikroporinga kreidos periodo uoliena, kurios sudėtyje vyrauja amorfinis silicio oksidas. Joje gali būti opalo (iki 98 %), molingos medžiagos, organizmų skeletų (diatomėjų, spinduliuočių, titnaginių pinčių spikulų), taip pat mineralinių medžiagų (kvarco, feldšpatų, glaukonito) priemaišų. Opokai būdinga šviesiai ir tamsiai pilka spalva, kartais

randama beveik juodos spalvos opoka. Šios uolienos prigimtis yra diskutuotina: vieni mano, kad tai biogeninės kilmės uoliena, kiti – chemogeninės kilmės [43].

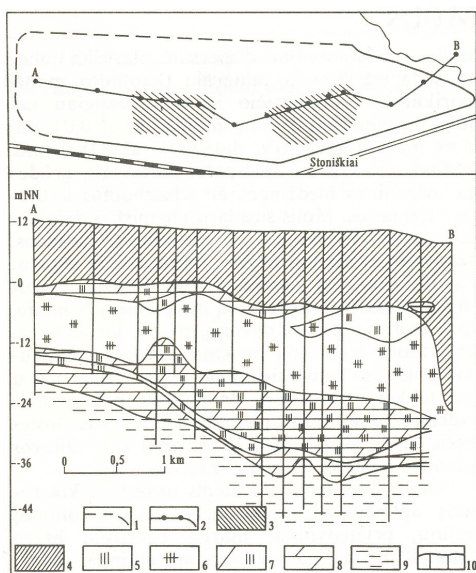
Atidengtame Stonišio karjere vyrauja tamsiai pilka tanki karbonatinė opoka. Joje yra ir šviesiai pilko opokos mergelio. Šių uolienų mišinys vadinamas karbonatine opoka. Ji susideda maždaug iš 50 % opalinio silicio dioksido ir 48 % kalcio karbonato. Opokos cheminė sudėtis pateikta 6 lentelėje [46].

6 lentelė. Opokos oksidinė sudėtis, %

Oksidai	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	CO ₂	H ₂ O	K. n.
Kiekis, nuo – iki, %	24,55 – 73,18	1,01 – 3,33	0,32 – 1,95	0,8 – 37,98	0,35 – 0,87	0,23 – 0,99	6,84 – 29,34	1,48 – 2,90	9,14 – 31,12
Vidurkis, %	55,84	2,00	1,10	20,71	0,51	0,48	16,19	1,81	18,72

Tinkamos sąlygos opokai formuotis mūsų krašte susidarė kreidos ir paleogeno laikotarpiais. Tuo metu vakarinėje ir pietinėje Lietuvos dalyje tyvuliavo jūra. Drauge su karbonatais vandenyje buvo ištirpę nemažai silicio turinčių medžiagų, o perteklius skatino titnagingų nuosėdų formavimąsi baseino dugne. Kai kurie organizmai (pintys, radioliarijos) savo kiauteliuose buvo sukaukę nemažai silicio, kuris, jiems žuvus, papildė nuosėdas jūros dugne. Vėlyvosios kreidos santonio amžiuje silicio junginiai gausiai pakliūdavo su šaltomis jūrinėmis srovėmis iš dabartinės Skandinavijos apylinkių ir pasklido sėklesnėje vakarinėje jūros dalyje, kuri buvo apėmusi Žemaitijos pietvakarius [48].

Vienintelis Lietuvoje esantis opokos telkinys yra susijęs su viršutinės kreidos santonio aukšto nuogulomis. Prieš daugiau nei 55 metus pietvakarinėje Lietuvos dalyje, Šilutės rajone, išžvalgytas Stoniškių opokos telkinys, susidedantis iš dviejų gretimų (700 m atstumu) sklypų. Žemaitkiemio sklypas pradėtas eksplotuoti maždaug prieš 23 metus, tačiau dabar dėl bendro statybinių medžiagų poreikio sumažėjimo yra apleistas. Šiame sklype iškasta maždaug 0,7 mln. t. opokos, o likę ištekliai sudaro maždaug 15,9 mln. t. Be to, gretimame sklype (Stoniškių telkinys) išžvalgyta 17,8 mln. t. opokos. Iš viso bendras ištirtos atsargos sudaro apie 35 mln. t. Šių telkinių kasybos sąlygos nėra labai sudėtingos, naudinga uoliena yra po smėlio ir priemolio sluoksniu, o naudingas sluoksnius abiejuose sklypuose yra maždaug 20 metrų storio. Tačiau reikia sausinti karjerą, nes naudingame sluoksnyje besikaupiantis vanduo yra spūdinis, o tai reikalauja papildomų investicijų [47].



10 pav. Stoniškių opokos telkinys: 1 – telkinio kontūras; 2 – grėžiniai pjūvio linijoje; 3 – išžvalgyti plotai; 4 – kvartero nuosėdos; 5 – tamsiai pilka opoka; 6 – karbonatinga opoka; 7 – silicingas mergelis; 8 – mergelis; 9 – karbonatingas aleuritas; 10 – grėžiniai vertikaliame pjūvyje [7].

Stoniškių telkinio opoka seniau daugiausiai naudota kaip aktyvus hidraulinis priedas portlandcemenčio gamyboje, būtent ši uoliena pakeitė iki tol iš Briansko srities (Rusija) importuotą trepelą. Tačiau atlikti bandymai parodė, kad galimas daug platesnis opokos panaudojimas [16]. Karbonatinė opoka – vertingas mineralinių rišamųjų medžiagų priedas. Hidraulinis aktyvumas pagal CaO surišimą sudaro 200 – 350 mgCaO/g [48]. Opoką galima naudoti kaip statybinį akmenį, dekoratyvinio cemento, silikatinių plytų, aktyvojo betono, portlandcemenčio gamyboje [42], o taip pat gaminti adsorbentus ir abrazyvus [46].

1.3.2.3. C_2S gavimui tinkamos antrinės žaliavos

Naujausi tyrimai parodė, kad minėtąjį mineralą galima gauti iš pramoninių atliekų. Tokių pradinių medžiagų naudojimas turi du pagrindinius privalumus: utilizuojamos pramoninės atliekos bei mažinamas gamtinių išteklių naudojimas.

Lakieji pelenai. Belito gavimui plačiausiai naudojami lakieji pelenai [49 – 50]. Cheminė sudėtis, nustatyta XRF analize, pateikta 7 lentelėje.

7 lentelė. Cheminė lakiųjų pelenų sudėtis [49].

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO*	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	K.n
Lakieji pelenai	23,9	11,1	5,6	29,5	1,1	14,7	1,4	0,1	0,4	0,4	9,6

* Įskaitant laisvą CaO

Siekiant išsiaiškinti mineralinę sudėtį atlikta RSDA analizė. Nustatyta, kad daugiausiai pelenuose yra anhidrito, kvarco, laisvojo CaO, hematito, kalcio karbonato pėdsakų ir portlandito bei stikliška dalis (nustatyta pelenus tirpinant 1 % HF) (11 pav.) [49].

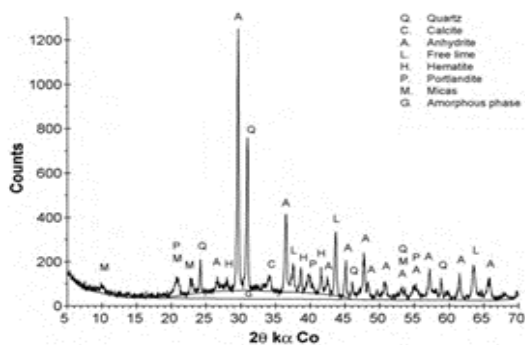
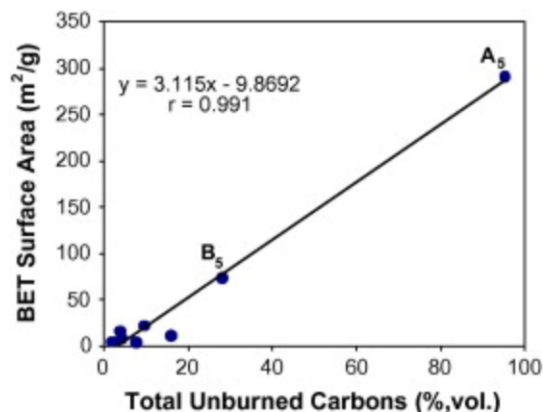


Fig. 1. XRD pattern of fluidized bed coal fly-ash.



11 pav. Lakiųjų pelenų RSDA kreivė

12 pav. Savitojo paviršiaus ploto priklausomybė nuo sudėtyje esančių neskilusių karbonatų.

Dominuojantys oksidai lakiuosiuose pelenuose – CaO ir SiO₂ [51]. Ca gausu todėl, kad jis yra vienas pagrindinių biomasės elementų. Minėtų oksidų koncentracijos priklauso nuo pelenų dalelių dydžio: pastebėta, kad CaO daugiausiai randama smulkiausioje pelenų frakcijoje, o SiO₂ vidutinėje. Ca randamas anhidrito ir kalcito formoje, tuo tarpu SiO₂ būna kvarco, įvairių silikatų bei stikliškosios dalies sudėtyje [52].

Atlikus fizikinius matavimus nustatyta, kad vidutinis dalelės skersmuo 60 μm [49], o savitasis paviršiaus plotas gali svyruoti nuo 4 iki 292 m²/g priklausomai nuo pelenuose esančių neskilusių karbonatų (12 pav) [52]. Lakiesiems pelenams būdinga šarminė terpė – išmatuota pH vertė – 12,3 [49].

Keraminės atliekos. Tyrimai parodė, kad belitą galima gauti naudojant keramines atliekas: plyteles, plytas, gėlių vazonus pagamintus tiek iš balto, tiek iš raudono molio [25, 53].

Degti moliai savo sudėtyje turi B₂O₃ [54]. Dėka šio oksido galima gauti reakcingesnes C₂S polimorfines atmainas [55]. Keraminių atliekų cheminė sudėtis pateikiama 8 lentelėje:

8 lentelė. Cheminė keraminių atliekų sudėtis [56].

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	ZnO	ZrO ₂
63,0	16,3	4,40	6,67	2,55	0,04	3,78	0,81	0,66	0,18	0,04	0,31	0,25

Keraminių atliekų dalelių dydis priklauso nuo paruošimo sąlygų: naudojamo malūno tipo, malimo trukmės ir pan., tačiau belitui gauti plačiausiai naudojama medžiaga su 45 – 90 μm frakcijos dalelėmis [25].

Betono gaminių atliekos. Daugiausiai šio tipo atliekų gaunama griauinant įvairios paskirties pastatus. Tyrimai rodo, kad per metus Japonijoje išmetama 83 mln. tonų šių atliekų. Nors betono gaminių atliekos naudojamos tiesiant kelius, jų lieka dar labai daug [57].

Betono gaminių atliekos pradėtos naudoti belito gavimui. Šios atliekos turi tinkamą oksidinę bei mineralinę sudėtį, tiesa dėl naudojamo užpildo – smėlio, gerokai išauga SiO₂ kiekis [58]

Maistinės atliekos. Pagrindinės maisto atliekos gaunamos grūdų apdorojimo procese. Gautos grūdų luobelės naudojamos įvairiuose srityse, kaip lengvieji betono užpildai ar net pagalvėms gaminti. Nustatyta, kad dėl tinkamos oksidinės sudėties austrių kriauklių ir ryžių luobelėlių pelenai gali būti naudojami kaip žaliavos belitui gauti [59]. Jų cheminė sudėtis pateikiama 9 lentelėje.

9 lentelė. Cheminė austrių kriauklių ir ryžių luobelėlių pelenų sudėtis [59].

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O
Austrių kriauklių pelenai	5,0	1,2	0,4	74,8	0,8	0,2	1,2
Ryžių luobelėlių pelenai	67,0	1,1	0,4	1,0	0,5	3,2	0,2

Pagrindinis komponentas austrių kriauklių pelenuose – CaO, todėl šia atlieka galima pakeisti kalkakmenį, ryžių luobelėlių pelenai gali pakeisti smiltainį [59].

Kitos atliekos. Metalurgijoje formuojant gaminius naudojamos smėlio formos. Dėl jose esančių įvairių sudedamųjų dalių (klijų, priemaišų) šis smėlis nėra perdirbamas, tačiau tyrimai rodo, kad jis gali būti naudojamas belitui gauti. Taip pat ir įvairūs šlakai. Pavyzdžiui, Al – anodavimo ir paviršiaus dengimo, metalurginiai šlakai [60], taip pat galvanizavimo šlakai. Šių šlakų perdirbimas itin aktualus, nes juose gausu sunkiųjų metalų, kuriuos būtina apdoroti ir saugiai utilizuoti [61]. Cheminė galvanizavimo šlako sudėtis pateikta 10 lentelėje.

10 lentelė. Cheminė galvanizavimo šlako sudėtis [61].

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	Ni	Zn	Cu	Cr
Galvanizavimo šlakas	2,6	0,2	10,1	4,3	0,4	0,1	0,8	125,37	16,65	43,79	55,83

C₂S gavimas

Autoriai [62 – 63] išskiria tris pagrindinius belito gavimo būdus:

Pirmuoju reikiamos sudėties mišinys degamas aukštoje temperatūroje (850 – 1300 °C), po to gautą medžiagą greitai aušinant arba chemiškai stabilizuojant. Belitą taip pat galima gauti jį degant 1450 °C 20 h (medžiaga aušinama 1 °C/min) [41], kiti autoriai dega žemesnėje temperatūroje: 900, 1000, 1100, 1150, 1200 ir 1250 °C, apdorojimo trukmė 2 h [42] arba 1350 °C 45 min [30], 1000 °C 4 h [40] ar 1450 °C trukmė 2 h [64].

Antrasis būdas: zolių – gelių metodas. Naudojama žema temperatūra (750 – 940 °C). Zolių-gelių metodas naudojamas labai homogeniškiems stiklo, keramikos formavimo mišiniams gauti. Nustatyta, kad šis metodas taip pat tinkamas ir gryniems klinkerio mineralams gauti. Pirmieji

C₂S zolių gelių metodu gavo Roy and Oyefesobi [65], sintezei jie naudojo silicio gelį. Vėliau, Stephan ir kiti [66] C₂S gavo iš silicio gelio ir kalcio nitrato. Hong and Young [67] gavo dikalcio silikatą naudojant Pechini metodą (sintezės metodo esmė: naudojami labai homogeniški ir smulkiai disperguoti oksidai, o tarpinis produktas – polimerinis gelis). Biologiškai aktyvūs kalcio silikatai taip pat gaminami zolių-gelių metodu [68 – 70]. Be to, šiuo sintezės būdu gali būti gaminamas baltas kalcio silikatinis cementas [71]. Tačiau pagrindinis šios sintezės trūkumas – didelė pradinių smulkiadispersių medžiagų kaina.

Trečiasis būdas: susideda iš 2-jų stadijų: hidroterminės kalcio hidrosilikatų sintezės ir po to sekančio jų degimo pakankamai žemoje temperatūroje [49]. Sintezės metu, naudojant CaO, Ca(OH)₂ ir SiO₂ (lakuosius pelenus ir pan. [72]) gaunami pusiau kristaliniai C-S-H junginiai. Keičiant temperatūrą ir slėgį galima gauti α -Ca₂[SiO₃(OH)](OH) (α -C₂SH) ar Ca₂[SiO₃](OH)₂ (hilebranditą), esant aukštai temperatūrai ir slėgiui susidaro Ca₆[Si₂O₇][SiO₄](OH)₂ (delaitas). Tuomet gautas produktas termiškai apdorojamas 600 – 900 °C temperatūroje ir gaunamas C₂S. Iš visų minėtų hidroterminės sintezės metu gautų produktų, mažiausiai ekonomiškai dėl aukštos sintezės temperatūros ir didelio slėgio yra delaitas. Hilebrandito dehidrataciją tyrinėjo keli autoriai [73 – 74], tačiau kinetiniai duomenys rodo, kad jam būdinga lėta hidratacija, todėl C₂S gavimas iš hilebrandito mažai naudojamas ir taikomas. Kol kas labiausiai tinkamas hidrauliškai aktyviam C₂S gauti yra α -C₂SH [75].

Trečiasis metodas yra ekonomiškiausias iš pateiktųjų, todėl populiariausias ir labiausiai paplitęs gaminant C₂S. Svarbu ir tai, kad sintezei galima naudoti kristalines SiO₂ atmainas, nes didinant slėgį ir temperatūrą jų tirpumas didėja [76 – 77]. Be to, autoriai [78] teigia, kad belitas, gautas hidroterminėmis sąlygomis yra reakcingesnis nei aukščiau minėtais būdais paruoštas C₂S. Reakcingumo nesumažina ir jo gamyboje naudojamos antrinės žaliavos, t.y., lakieji pelenai, ryžių luobelės. Nustatyta, kad keičiant sintezės sąlygas, pradinius reagentus ir kitus parametrus galima gauti didesnio savitojo paviršiaus produktą, kurio hidraulinis aktyvumas yra didesnis [79]. Tikėtina, kad reakcingumą padidina gauto produkto smulkumas [80].

Be minėtų trijų būdų, naudoti ir kiti, mažiau paplitę būdai. Autoriai [81] belitą gauna drėgnas pradines medžiagas 15 MPa slėgiu supresuojant į tabletes. Šios tabletės išdžiovinamos džiovykloje 100 °C temperatūroje 1 h ir degamos krosnyje 1280 °C temperatūroje 30 min.

1.3.3 Reakcingo belito gavimo būdai

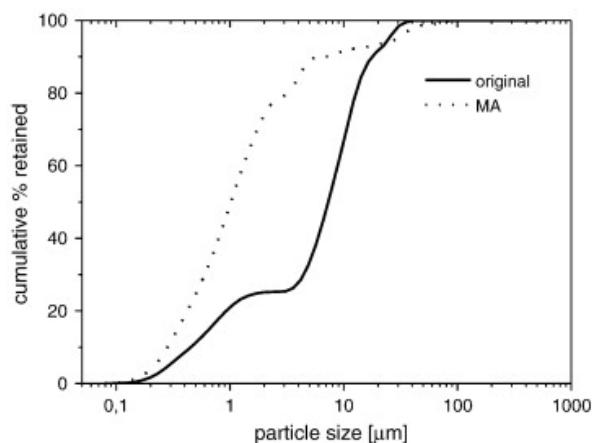
Siekiant gauti reakcingą belitinį cementą, svarbu jį stabilizuoti į pageidaujamą atmainą. Kiekvienai atmainai būdingas skirtingas reakcingumas su vandeniu. Taikomi įvairūs cheminiai,

terminiai metodai siekiant, kad produkte susidarytų ir išliktų hidrauliškai aktyvios atmainos (α'_L , α'_H ir β).

Cheminė stabilizacija. Dažniausiai stabilizuojama pridedant papildomų jonų. Išsamiai ištirti cheminiai būdai stabilizuoti β -C₂S [82], taip pat pateikta keletas teorinių spėjimų apie kai kurių jonų gebą stabilizuoti β -C₂S (Na₂O, K₂O, BaO, MnO₂, Cr₂O₃ ar jų mišiniai) [83]. Paskelbti rezultatai [84], leidžia teigti, kad papildomi oksidai tokie kaip: MgO, P₂O₅, K₂O, BaO ir SO₃, padidina α' -C₂S susidarymą ir pagreitina jo hidraulinės savybes. B₂O₃ taip pat tyrinėtas, kaip junginys galintis stabilizuoti β -C₂S ir α' -C₂S kambario temperatūroje [85 – 86]. Kai kurie autoriai [85 – 87] teigia, kad vien B₂O₃ nepakanka siekiant stabilizuoti α' atmainas. Tačiau derinant B₂O₃ ir Na₂O jas galima stabilizuoti [86], tačiau nėra aišku kurią (α'_L ar α'_H) atmainą pavyko stabilizuoti. Be to, kiti tyrimai rodo [88], kad boras gebą stabilizuoti α' atmainas cemento matriksoje. α -C₂S yra sudėtinga stabilizuoti kambario temperatūroje, tačiau šią atmainą pavyko stabilizuoti šarminiais oksidais belitiniame portlandcementeje [89 – 90]. Remiantis autorių atliktais tyrimais [91], galima teigti, kad sunkieji metalai: Ni, Zn ir Cr gali stabilizuoti β -C₂S.

Mechaninė aktyvacija. Mechaninė aktyvacija buvo pasiūlyta kaip būdas pagerinanti cemento sudedamųjų dalių hidraulinį aktyvumą. Malimo metu dalelės susmulkėja, padidėja savitasis paviršiaus plotas, dalelių paviršiuje atsiranda fizikocheminių pasikeitimų, dislokacijų ir kitų defektų. Dėl to pagerėja bandinių stipruminės ir rišimosi savybės [92]. Mechaninei aktyvacijai naudojami įvairaus tipo malūnai [92 – 93]. Pripažinta nauda tribocheminės aktyvacijos cemento sudedamosioms dalims [92]. Rutuliniai malūnai yra efektyvūs malūnai dėl smulkaus sumalimo ir mažo dalelių dydžio išsibarstymo [94]. Autoriai [41] naudoja rutulinį malūną (malimo kūnai – 1 mm ZrO₂). Malama 6 h etanolyje 5000 aps/min greičiu. Mechaninės aktyvacijos metu dalelės susmulkėja (13 pav.). Sintezės produkte vyraujantis dalelių dydis – 7 μ m ir 18 μ m, atitinkamai, po malimo vyraujančių dalelių dydis sumažėjo iki 1 μ m ir 6 μ m. Savitojo paviršiaus plotas, išmatuotas BET metodu, padidėjo nuo 3,1 m²/g iki 6,2 m²/g po aktyvacijos.

Terminė aktyvacija. Dažniausiai naudojama, kai belitas gaminamas iš tarpinio produkto gauto hidroterminės sintezės metu [49]. Visų pirma ši aktyvacija minėtam atvejui būtina, nes gaunami kalcio hidrosilikatai, kuriuos reikia dehidratuoti. Sintezės produktai pradeda dehidratuotis į bevandenius junginius maždaug 440 – 600 °C temperatūroje. Šiame temperatūrų intervale dehidratuojasi ir Ca(OH)₂. Autoriai [36] teigia, kad β – C₂S iš C – S – H susidaro 450 °C temperatūroje.



13 pav. Dalelių dydžio pasiskirstymas sintezės produkte ir po mechaninės aktyvacijos [41]

1.3.4 Belitinių cementų savybės

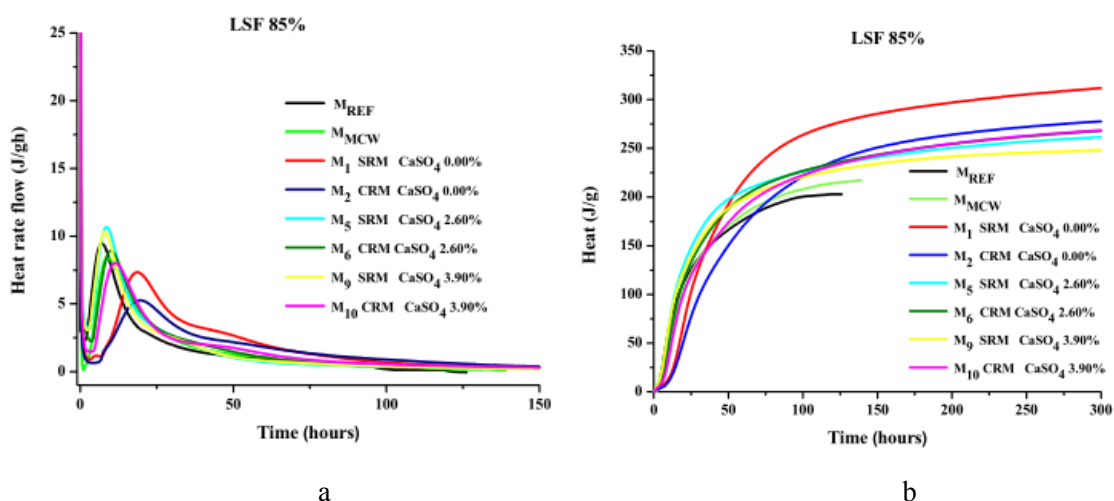
Mikrokalorimetriniai matavimai

Gaminant belitinį cementą 1350 °C temperatūroje iš 9 lentelėje pateiktų medžiagų, gauti cementai pasižymintis hidraulinėmis savybėmis. Atlikus mikrokalorimetrinius matavimus, pastebėta, kad į bandinį įdėjus CaSO_4 , indukcinis periodas sutrumpėja ir greičiau prasideda hidratacijos reakcija (12 pav.). Be to, šis priedas sutrumpina hidratacijos trukmę, smailė gaunama siauresnė. Gauti rezultatai artimi cemento bandiniams (M_{REF} ir M_{MCW}) (12 pav. (b)) ir rodo, kad net ir esant didesniam C_2S kiekiui hidratacijos reakcija vyksta pakankamai greitai. Taip pat galima teigti, kad keraminėse atliekose esantis B_2O_3 aktyvavo C_2S . Suminė išsiskyrusi šiluma didesnė belitinių cementų, negu M_{REF} ir M_{MCW} , taip gali būti dėl intensyvesnių drėkinimo reakcijų [25].

11 lentelė. Pradinių mišinių sudėtis (%) ir CaO prisotinimo faktorius (LSF) [25]

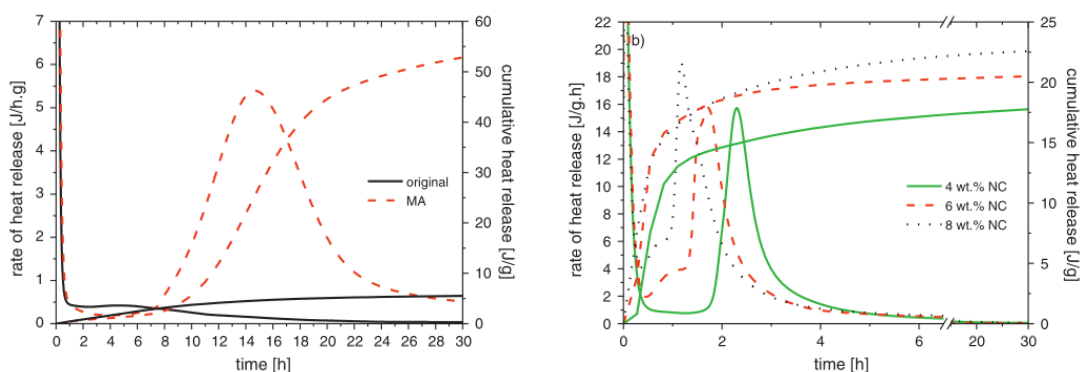
	Kalkakmenis	Molis	Fe	Gipsas	Keraminės atliekos	LSF faktorius
M1	79,87	18,07	0,34	0,00	-----	85
M2	81,45	-----	0,70	0,00	17,86	85
M3	81,17	16,94	0,32	0,00	-----	90
M4	82,68	-----	0,66	0,00	16,66	90
M5	76,73	17,93	0,34	3,28	-----	85
M6	78,29	-----	0,70	3,28	17,74	85
M7	78,01	16,81	0,32	3,28	-----	90
M8	79,51	-----	0,65	3,28	16,56	90
M9	75,15	17,86	0,34	4,93	-----	85
M10	76,70	-----	0,69	4,93	17,68	85
M11	76,42	16,75	0,32	4,93	-----	90
M12	77,92	-----	0,65	4,93	16,50	90

Atlikti γ -C₂S ir to paties mechaniškai aktyvuoto junginio mikrokalorimetriniai matavimai (14 pav., a). Matyti, kad neaktyvuotam γ -C₂S būdingas neintensyvus ir platus egzoterminis efektas, o suminės išsiskyrusios šilumos kiekis po 30 h siekia tik 5,5 J/g. Kaip matyti iš grafiko, didžioji dalis šilumos išsiskiria jau reakcijos pradžioje, todėl galima teigti, kad tai tik drėkinimo ir jonų atpalaidavimo šiluma. Tolimesnė hidratacija yra labai lėta dėl γ -C₂S struktūros ypatybių (reguliarus Ca jonų išsidėstymas kristalų gardelėje) ir dėl susiformavusio reakciją stabdančio sluoksnio. Tik 20 – 25 % γ -C₂S sureaguoja per penkerius metus. Tačiau net ir esant tokiai lėtai hidratacijai susidaro C–S–H ir portlanditas, kurių dėka stipris gniuždant po 90 dienų kietėjimo pasiekia 5 MPa [41]. Deja, jis nebedidėja toliau ilginant kietėjimo trukmę [95]. Akivaizdu, kad γ -C₂S prastai reaguoja su vandeniu. Tačiau šią medžiagą mechaniškai apdorojus, išsiskyrusios šilumos kiekis gerokai padidėja. Endoterminė reakcija tarp 7 – 24 h padidino išsiskyrusią šilumos kiekį iki 50 J/g po 30 h hidratacijos. Tikėtina, kad malimo metu atsirado kristalinės gardelės defektų, be to susidarė ir amorfinė fazė, todėl medžiaga tapo reakcingesnė.



14 pav. Mikrokalorimetrinės analizės rezultatai. a – šilumos srautas, b – suminis išsiskyrusios šilumos kiekis.

Bandinių aktyvuotų NaOH (NH) smailės skyrėsi forma ir aukščiu priklausomai nuo NH koncentracijos. Esant didžiausiai šarmo koncentracijai smailės maksimumas pasiekiamas ties 1,4 h. Didžiausias išsiskyrusios šilumos kiekis po 30 h – 20 J/g, be to, didinant NH koncentraciją, suminė išsiskyrusi šiluma nežymiai mažėja. Panašūs dėsningumai užfiksuoti ir naudojant Na₂CO₃ (15 pav b). Maksimali suminė šiluma gauta su 8 % Na₂CO₃ – 22,5 J/g.



15 pav. Mikrokolorimetriniai matavimai mechaniškai aktyvuoto ir pradinio γ -C₂S [41]

Stipruminės savybės

12 lentelėje pateiktos mechaniškai ir chemiškai aktyvuoto γ -C₂S stipruminės savybės po 3, 7, 28 ir 90 dienų hidratacijos. Ženklus stipruminių savybių skirtumas pastebimas per pirmąsias 28 hidratacijos paras. Po 3 parų hidratacijos chemiškai aktyvuoto bandinio stiprumas net 4 kartus didesnis nei mechaniškai aktyvuoto γ -C₂S. Po 90 dienų hidratacijos rezultatai labai panašūs (paklaidų ribose). TG ir FTIR analizių rezultatai parodė, kad daugiau C-S-H susiformuoja chemiškai aktyvuotose bandiniuose, tai paaikškina didesnes AA bandinių stiprumines savybes [41] Tačiau persikristalizavimas po 28 ir 90 parų hidratacijos gali turėti neigiamos įtakos stiprumui [96]. Tačiau, akivaizdu viena, kad tiek mechaniškai, tiek chemiškai aktyvuotas γ -C₂S pasižymi hidraulinėmis savybėmis.

12 lentelė. Mechaniškai (MA) ir chemiškai aktyvuotų (AA) γ -C₂S stipruminės savybės (MPa)

	3 paros	7 paros	28 paros	90 parų
MA	1,1 ± 0,1	2,2 ± 0,1	2,5 ± 0,6	9,1 ± 2,5
AA + 8NH	4,5 ± 0,5	5,4 ± 0,6	9,2 ± 1,4	10,3 ± 2

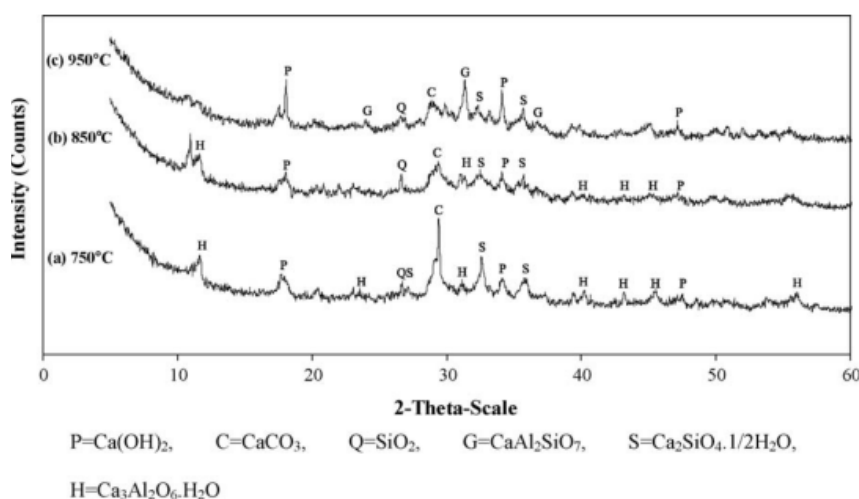
Belitinių cementų, gautų hidroterminės sintezės metu, savybės pateikiamos 13 lentelėje. Rišimosi trukmė sąlyginai trumpa, ženklus pailgėjimas būdingas tik bandiniam su NaOH ir aukšta degimo temperatūra. Trumpa rišimosi trukmė gaunama, dėl dalelių smulkumo ir didelio kiekio laisvų kalkių [50]. Būdingas savitasis paviršius įprastam ir greitai kietėjančiam cementui yra 3000 – 3500 ir 4000 – 4500 cm²/g [97]. Tuo tarpų gautų bandinių vidutinis savitasis paviršiaus plotas 2 – 3 kartus didesnis nei portlandcemenčio.

Po 28 parų hidratacijos, neaktyvuotiems bandiniams būdingas didesnis stiprumas, nei aktyvuotiems su NaOH. Tikėtina, kad didesnis neaktyvuotų bandinių smulkumas, suteikia ir didesnes stiprumines savybes. Didžiausias stiprumas, 9,5 MPa, gaunamas neaktyvuoto bandinio,

kurio kalcinacijos temperatūra 750 °C. Šie rezultatai gerai koreliuoja su RSDA rezultatais (16 pav.). Belito smailių intensyvumas yra didelis po degimo 750 ir 850 °C temperatūroje. Nors 950 °C temperatūroje išdegto bandinio belito smailių intensyvumas dar didesnis, stiprumas po 28 parų hidratacijos mažesnis. Taip yra dėl to, kad aukštoje temperatūroje susidaro gelenitas. Be to, atlikta hidratacijos bandinių RSDA analizė parodė, jog neaktyvuotuose bandiniuose, degtuose žemesnėje temperatūroje, susidaro daugiau kalcio hidrosilikatų ($\text{Ca}_2\text{SiO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ arba C–S–H) [50].

13 lentelė. Hidroterminės sintezės metu gautų belitinių cementų savybės.

Sintezės sąlygos	Rišimosi trukmė (min)	Stipris gniuždant po 28 parų (MPa)
Neaktyvuotas, 750 °C	125	9,5
Neaktyvuotas, 850 °C	170	8,5
Neaktyvuotas, 950 °C	50	7,0
1 M NaOH, 750 °C	195	7,0
1 M NaOH, 850 °C	230	8,0
1 M NaOH, 950 °C	645	6,5
3 M NaOH, 750 °C	60	7,5
3 M NaOH, 850 °C	60	8,0
3 M NaOH, 950 °C	500	5,0



16 pav. RSDA analizės rezultatai belitinių cementų, kalcinuotų skirtinguose temperatūrose.

1.4. Hidraulinė rišamoji medžiaga iš kalcio hidrosilikatų

Kalcio hidrosilikatai (KHS) – pagrindiniai portlandcemenčio hidratacijos produktai, gaminiams suteikiantys rišamųjų savybių, yra tyrinėjami daugiau nei pusė amžiaus. Deja, nei kristalų gardelės struktūra, nei fizinių bei cheminių veiksnių įtaka (pavyzdžiui temperatūra, C/S santykis, naudojami priedai) junginių susidarymui bei savybėms dar detaliam neištirtos [98]. KHS

struktūros tyrimai yra sudėtingi, nes jų įvairovė yra labai didelė: aptikta nuo visiškai amorfinių iki pilnai išsikristalinusių junginių, C/S santykis kinta nuo 0,5 iki 3 (vidutinis C/S = 1,7). Tačiau dalis KHS, nors ir retai, randami gamtoje, juos taip pat galima susintetinti hidroterminės sintezės metu. Šiais atvejais gaunami kristaliniai junginiai, o jų kristalų gardelės struktūrą ištirti kur kas lengviau [99]. CaO – SiO₂ – H₂O sistemoje išskiriama daugiau kaip 20 junginių [100], kurie skirstomi į šias klases: girolito, tobermorito, ksonotlito, hilebrandito, dženito ir kt.

1.4.1. Kalcio hidrosilikatų pritaikymas rišamajai medžiagai gauti

Reaktyvių belitinių cementų naudojimas, atrodo gerokai sumažintų CO₂ išsiskyrimą, tačiau belito aktyvacija vykdoma taip pat pakankamai aukštoje temperatūroje, todėl ženkliai padidėja energijos suvartojimas [101]. Autoriai [102] hidroterminės sintezės metu (200 °C, 4 h) naudodami lakiuosius pelenus ir SiO₂ susintetino belitinį cementą, kurio aktyvacijai reikėjo mažesnės temperatūros (700 – 900 °C). Tokių cementų sudėtyje vyraavo α'_L -Ca₂SiO₄ (α'_L C₂S), β -Ca₂SiO₄ (β -C₂S), kalcio aluminatai ir kalcio sulfoaluminatai. Hidraulinis aktyvumas tokių cementų gana prastas: autorių [103] užfiksuotas išsiskyres šilumos kiekis siekia tik 30 – 80 J/g po 24 valandų hidratacijos. Mechaninis stiprumas labai mažas. Bandinių, kurie buvo paruošti su pakankamai dideliu vandens kiekiu (V/K = 1,05 – 1,5), stiprumas po septynių parų buvo tik 0,3 – 11,4 MPa [104].

Paplito idėja, kad hidroterminės sintezės metu reikia gauti hilebranditą (Ca₂(SiO₃)(OH)₂) ar α -C₂SH (Ca₂[HSiO₄](OH)). Tiesa, hilebranditą gana sunku gauti hidroterminės sintezės metu. Tačiau jo skilimas prasideda 500 °C, susidarant mažai išsikristalinusiam β -C₂S. Tokių cementų hidratacija palyginti greita. Nustatyta, kad rišiklis, aktyvuotas 600 °C, pilnai susihidratavo po 28 dienų (V/K = 0,5) [105]. Tuo tarpu, belitinio cemento gamyba, naudojant α -C₂SH dehidrataciją 500 – 1000 °C temperatūrose jau yra patentuota [106]. Ishida [107] nustatė, kad α -C₂SH pradeda skilti 390 – 490 °C temperatūroje, susidarant γ -C₂S ir tarpiniam produktui. Vėliau šis tarpinis produktas buvo pavadintas x-C₂S [108].

Skylant α -C₂SH 500 °C temperatūroje susidaręs x-C₂S pilnai susihidratuoja po 24 h esant 25 °C (V/K = 1,0), tuo tarpu esant γ -C₂S, hidratacijos reakcija vyksta ypač lėtai. Jei susidaro delaitas, hidratacijos reakcija išvis nevyksta [107]. Visom medžiagom, kurios buvo aktyvuotos 600–1000 °C būdinga lėta hidratacija [109]. Tikėtina, kad dėl žemos α -C₂SH dehidratacijos temperatūros ir palyginti gero x-C₂S hidraulinio aktyvumo, galima gauti hidrauliškai aktyvų belitinį cementą, kurio gamyboje išsiskirtų minimalus CO₂ dujų kiekis. Be to, buvo sukurta nauja hidraulinių rišamųjų medžiagų grupė [110 – 111].

1.4.2. α – C_2SH sintezė ir jo kristalų gardelės struktūra

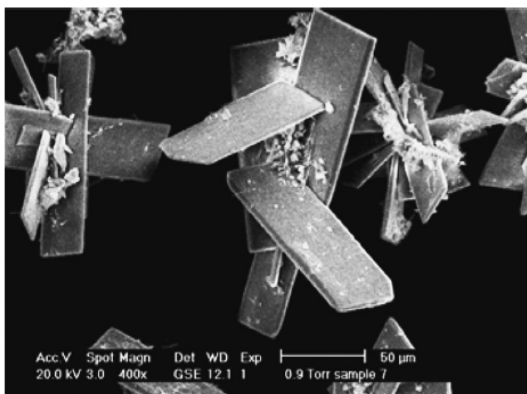
α - $Ca_2[SiO_3(OH)]$ arba α - C_2SH yra kalcio hidrosilikatas susidarantis cemento hidratacijos metu. Šis mineralas turi didelę reikšmę cemento chemijoje, nes jo terminio apdorojimo metu susidaro junginiai, kurie yra hidrauliškai aktyvūs. Ypač svarbus šis mineralas yra belito cementuose [112].

α - C_2SH galima gauti hidroterminės sintezės metu, 95 – 200 °C temperatūros intervale. Autoriai [34] α - C_2SH gavo iš CaO (gauto išdegus $CaCO_3$) ir kvarco (dalelių dydis $<10 \mu m$) mišinio, jį veikiant sočiųjų garų aplinkoje (130 °C temperatūroje, trukmė – 70 parų) Marey tipo slėginiame inde. Kiti autoriai teigia, kad α - C_2SH galima gauti trumpesnės hidroterminės sintezės metu, bet aukštesnėje temperatūroje (180 °C temperatūroje, trukmė – 24 h) [113]. Pakėlus temperatūrą iki 200 °C ir sintezei naudojant mišinius, kurių pradinis molinis santykis $C/S = 2$, α - C_2SH gaunamas per 2 h [114]. Autoriai [115] šį junginį gavo iš $Ca(OH)_2$ ir smulkiadispersio SiO_2 . Mišinio, kurio molinis santykis $C/S = 2$, o suspensijos $V/K = 10$. Sinteze vykdyta 700 ml inde, 200 °C 16 h, suspensijas maišant 200 aps/min greičiu. Taip pat buvo įdėta 5 % α - C_2SH kristalų, kristalizacijai pagerinti. Suspensijose ir silikatiniuose dirbiniuose jis susidaro per tarpinį junginį – C-S-H (II) ir yra stabilus tol, kol yra laisvo $Ca(OH)_2$. Esant SiO_2 pertekliui, α - C_2SH persikristalizuoja į mažesnio baziškumo kalcio hidrosilikatus. Tačiau junginys retai gaunamas grynas, o dažniau sudaro mišinius su kitais kalcio hidrosilikatais. Susidariusio α - C_2SH kiekis priklauso nuo SiO_2 komponento aktyvumo [30]. Be to, gryną α - C_2SH labai sunku susintetinti naudojant gamtines pramonines žaliavas [31]. Teigiama, jog minėtasis junginys susidaro ir yra stabilus esant padidintam slėgiui (400 bar) 120 °C temperatūroje [32]. Tie patys autoriai daro išvadą, kad slėgio didinimas pirmajame hidroterminio apdorojimo etape skatina α - C_2SH susidarymą bei stabdo jo persikristalizavimą į patvaresnius junginius hilebranditą ir dženitą [33].

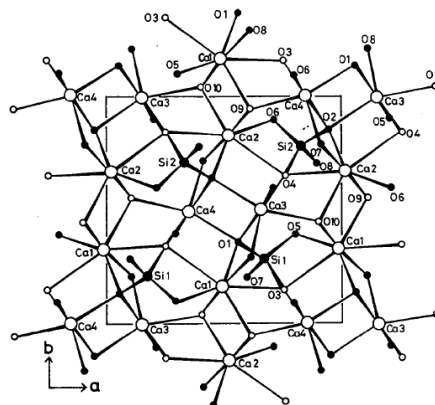
α - C_2SH skiriasi nuo kitų kalcio hidrosilikatų, nes jis kristalinasi į pakankamai dideles ($200 \times 50 \times 10 \mu m$) stačiakampes plokšteles (17 pav.) [112]. Kristalai yra ortorombiniai [35]. Yano, Urabe ir kt. [34] teigia, kad dauguma atspindžių $Ca_2(SiO_3OH)(OH)$ struktūroje atitinka $Pbca$ simetrijos klasei būdingas ekstincijos taisyklės, bet aptikta ir nežymių neatitikimų. Dėl šios priežasties kiti autoriai patikslino ir nustatė, kad $P2_12_12_1$ yra labiau tinkama simetrijos klasė [25].

18 paveiksle pavaizduota struktūros projekcija išilgai $[001]$ plokštumai. Deguonies atomai O(9) ir O(10) nėra tiesiogiai sujungti su Si atomu, todėl vadinami laisvaisiais deguonimis. Užfiksuoti du kristalografiškai nepriklausomi Si tetraedrai. Kiekvienas Si atomas turi vieną OH

ir tris O^{2-} anijonus. $Si(1)O_4$ tetraedras yra netaisyklingas, tuo tarpu $Si(2)O_4$ yra taisyklingos formos.



17 pav. $\alpha - C_2SH$ SEM nuotrauka [22]



18 pav. $\alpha - C_2SH$ struktūra išilgai [001] plokštumos [34].

Viena iš priežasčių, kodėl atsiranda netaisyklingos formos Si tetraedrai – tai vandenilinių ryšių susidarymas. Atstumas Si – O(– H) (1,75 Å) yra ilgesnis, nei kad Si – O atstumas (1,56 – 1,62 Å). Kitu atveju, $Si(1)O_4$ netaisyklingumas yra mažas. Nėra tiksliai žinoma, kodėl susidaro skirtingos formos tetraedrai.

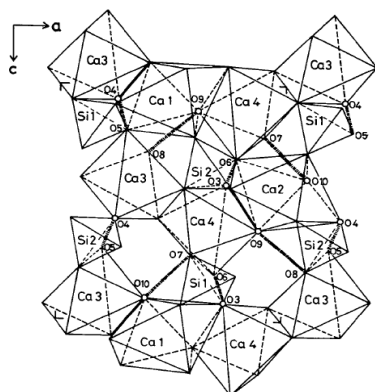
Taip pat aptikti dviejų tipų Ca poliedrai. Ca(1) atomo koordinacinis skaičius 7 (jis apsuptas keturiais OH^- ir trimis O^{2-} jonais) ir atstumas tarp Ca – O gali būti nuo 2,27 Å iki 2,91 Å (vyrauja 2,48 Å). Ca(3) atomo koordinacinis skaičius 6, jį supa du OH^- ir keturi O^{2-} jonai, o atstumas Ca – O svyruoja nuo 2,30 Å iki 2,57 Å (vyrauja 2,39 Å).

Ca – O atstumas Ca(1) ir Ca(2) dekaedrose didesnis nei 2,7 Å, nes jie įtraukia OH^- grupės, koordinuotos į tetraedrą, O atomus. Tie patys fenomenai užfiksuoti tobermorite (tarp sluoksniniame Ca poliedre Ca – O atstumas 3,31 Å), rosenhanite (2,92 Å) ir afvilite (2,87 Å).

$Ca(1)O_7$ poliedras yra susijungęs bendromis briaunomis su dviem $Si(1)O_3OH$ ir viena bendra viršūne su $Si(2)O_3OH$ poliedrais. Tas pats poliedras yra susijungęs su kitais keturiais CaO_x poliedrais bendromis briaunomis (7 pav). $Ca(3)O_6$ poliedras yra susijungęs su dviem $Si(1)O_3OH$ ir trim $Si(2)O_3OH$ poliedrais bendromis viršūnėmis bei keturiais CaO_x poliedrais bendromis briaunomis.

Ca poliedrai sujungti tiek [100], tiek ir [010] plokštumų kryptimis, todėl susidaro pakankamai tankus Ca poliedrų sluoksnis lygiagretus [001] plokštumai. Šis poliedro sluoksnis yra banguotas (gofruotas), skirtingai nei plokščias sluoksnis $Ca(OH)_2$ oktaedre. SiO_3OH

tetraedrai ir Ca poliedro paviršiai išsidėstę išilgai [001] plokštumos (19 pav.), yra sujungti vandeniliniais ryšiais. Tarp poliedrų sluoksnių susidaro ovalios formos tuščios ertmės [34].



19 pav. α -C₂SH poliedrų struktūra išilgai [010] plokštumos. Brūkšnine linija vaizduojami vandeniliniai ryšiai [34].

1.4.3. Hidraulinių cementų iš kalcio hidrosilikatų gavimas ir savybės

Celitement[®] yra naujas, ekologiškas cementas, sukurtas Karlsruhe technologijos institute (KIT) ir gavęs Baden-Württemberg apdovanojimą už aplinką saugančią technologiją [31]. Teigiama, kad tai nauja hidraulinių rišamųjų medžiagų grupė, savo savybėmis panaši į standartinius cementus, tarp jų ir į portlandcementį. Naujoji rišamoji medžiaga gaminama dviem stadijomis: hidroterminė sintezė, kurios maksimali temperatūra yra apie 200 °C ir malimas. Paprasčiausiu atveju gaminama iš grynų smėlio ir CaO žaliavų.

Lyginant su portlandcemenčio gamyba, gerokai mažiau sunaudojama energijos ir teigiama, kad portlandcementį pakeitus Celitement[®], CO₂ emisija gamybos metu sumažėtų net iki 50 %.

Hidraulinių junginių gavimas. Būtinai šios rišamosios medžiagos komponentai – CaO ir SiO₂. Silikatinės žaliavos: kvarcinis smėlis, lauko špatas, molis ar net smulkintas stiklas. CaO šaltinis: kalkakmenis, negesintos kalkės, taip pat kitos portlandcemenčio gamyboje naudojamos medžiagos. Tiesa, jas būtina išdegti maždaug 1000 °C temperatūroje, kad suskiltų visas CaCO₃ [111]. Žaliavų mišinys sumaišomas moliniu santykiu C/S = 2 ir homogenizuojamas.

Iš šio mišinio ir vandens paruošiama suspensija (V/K = 10), iš kurios 150 – 210 °C temperatūros sočių vandens garų aplinkoje susidaro α -C₂SH [118]. Vandeninė terpė užtikrina pakankamai greitą SiO₂ hidrolizę, panašiai kaip lydalas portlandcemenčio gamyboje. Tinkamos sudėties, slėgio ir temperatūros parinkimas užtikrina kalcio hidrosilikatų, kuriuose yra silanolio funkcinės grupės, susidarymą. Tačiau sintezės produktas – hidrauliškai neaktyvus, jį stabilizuoja vandeniliniai ryšiai, kuriuose dalyvauja ir silanolio grupė.

Siekiant tarpinį produktą paversti hidrauliškai aktyvia medžiaga ją būtina aktyvuoti. Literatūros šaltiniuose rasti trys aktyvacijos variantai: pirmas, malant su nereakcinga žaliava, kurioje yra SiO_2 : stiklu, lauko špatu, kvarciniu smėliu. Proceso metu vandeniliniai ryšiai, stabilizavę sintezės produktą, yra suardomi, susidaro hidrauliškai aktyvūs, bet amorfiniai junginiai, todėl jų struktūrą ir cheminę sudėtį apibūdinti yra sudėtinga [111]. Antras būdas – terminė aktyvacija. Dehidratuojant $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ 420 – 800 °C temperatūrų intervale susidaro daugi fazė medžiaga. RSDA rezultatai rodo, kad susidaro $x\text{-C}_2\text{S}$, $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ ir amorfinė dalis, o esant aukštesnei nei 600 °C temperatūrai taip pat ir $\beta\text{-C}_2\text{S}$.

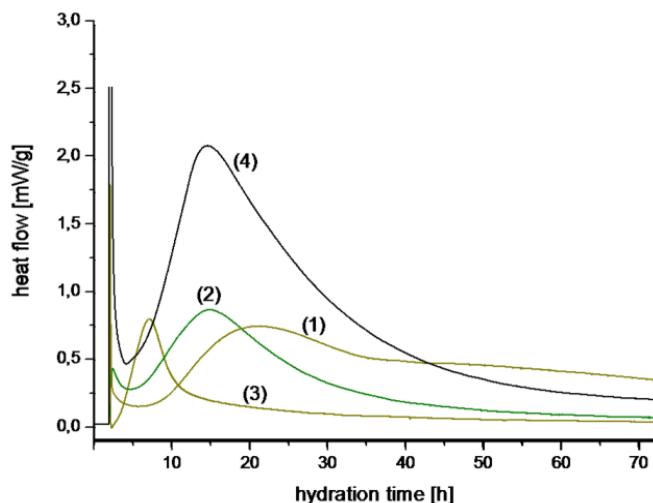
Nustatyta, kad pats reaktingiausias komponentas medžiagoje – amorfinė dalis. Tuo tarpu, $x\text{-C}_2\text{S}$ yra reaktingiausias iš visų C_2S polimorfinių atmainų. $x\text{-C}_2\text{S}$ gautas, sintezės produktą kaitinant 420 °C temperatūroje, pilnai hidratuojasi per 40 h. Akivaizdu, kad medžiagos degtos žemose temperatūrose yra labai reakcingos. Hidratacijos laipsnis po 3 parų siekia beveik 89 %. Mineralinė rišamosios medžiagos sudėtis gali būti kontroliuojama parenkant degimo sąlygas: izoterminio išlaikymo trukmę, temperatūrą ir kt. Kaitinant medžiagą 420 °C temperatūroje gaunamas didžiausias $x\text{-}/\gamma\text{-C}_2\text{S}$ santykis, keliant temperatūrą jis mažėja. Be to, gaunamas ir didžiausias kiekis amorfinės dalies. Jis taip pat mažėja keliant temperatūrą, pilnai kristalinės medžiagos gaunamos kaitinant 800 °C ir aukštesnėse temperatūrose. Taigi, siekiant gauti reakcingą rišamąją medžiagą, jos aktyvacija turi vykti žemesnėje nei 500 °C, tokiu atveju gaunamas didžiausias amorfinės dalies kiekis ir $x\text{-}/\gamma\text{-C}_2\text{S}$ santykis. Lieka mažai inertinio $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ [115].

Autoriai [119] hidroterminės sintezės produktą aktyvuoja dvejų stadijų procesu: pirma, po sintezės medžiaga vibraciniame malūne malama 4 h, kartu su smėliu (santykis 1:1), antra sumalta medžiaga degama 6 h 300 – 460 °C temperatūrų intervale, kas 20 °C ir 500 °C temperatūroje.

Remiantis tyrimų duomenimis, tikėtina, kad galima sukurti daug panašaus tipo rišamųjų medžiagų keičiant pradinių medžiagų sudėtis, dalelių granulometriją, malimo sąlygas, degimo temperatūrą. Taigi, tai ne konkreti rišamoji medžiaga, bet naujos kartos rišamųjų medžiagų grupė, kurios esminis principas – įvairių KHS susidarymas ir jų aktyvacija [111].

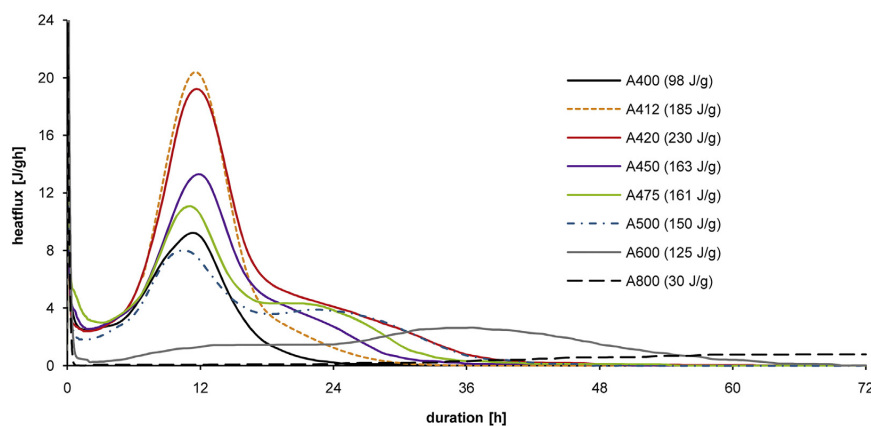
Hidratacija. Šios rišamosios medžiagos mišinį sumaišius su vandeniu ($V/K = 0,5$) ir priedais, ji elgiasi kaip hidraulinė rišamoji medžiaga ir sudaro C-S-H tipo junginius, panašius į tuos, kurie susidaro portlandcemenčio hidratacijos metu. Kalorimetrinės kreivės pateiktos 20 paveiksle. Pastebėta, kad sumaišius Celitement® su vandeniu indukcinis periodas yra trumpesnis, o išsiskyres maksimalus hidratacinės šilumos kiekis užfiksuotas tarp 5-15 valandos nuo

hidratacijos pradžios [120]. Kiti autoriai [121] nurodo vėlyvesnį intervalą – 16-20 h. Lyginant su portlandcemenčiu, hidratacijos šiluma yra mažesnė: po 7 dienų Celitement® hidratacijos išsiskiria 200 J/g, kai tuo tarpu po tokios pat hidratacijos trukmės CEM I 42.5R išsiskiria 320 J/g, o CEM I 52.5R – 370 J/g. Be to, standartinės konsistencijos tešlai paruošti iš Celitement® reikia mažesnio kiekio vandens, nei iš portlandcemenčio, nes α -C₂SH jau yra chemiškai sujungto vandens [121].



20 pav. Rišamųjų medžiagų kalorimetrinės kreivės: 1 – α -C₂SH sumaišytas su aukštakrosnių šlaku; 2 – α -C₂SH sumaišytas su kvarcu; 3 – C_{1,25}SH sumaišytas su kvarcu; 4 – CEM I 42,5 R.

Kiti autoriai [115] pastebi, kad bandinys A400 (21 pav.), kuriame yra α -C₂SH, kalcito, skautito ir amorfinės dalies, labai audringai reaguoja per pirmąsias 24 h. Kadangi, tiek α -C₂SH, tiek skautitas ir kalcitas yra inertiški, šiluma išsiskiria dėl vandens reakcijos su amorfine dalimi. Drėkinimo periodo metu išsiskiria daug šilumos, kuri jau per pusvalandį nukrenta iki 2,5 J/gh. Maždaug po 5 h, atsiranda antra šilumos išsiskyrimo banga, maksimumą pasiekia po 12 h. Tuomet reakcija pradeda lėtėti, o po 24 h, nebuvo užfiksuoti jokie šilumos pakilimai. Suminė išsiskyrusi šiluma – 98 J/g.

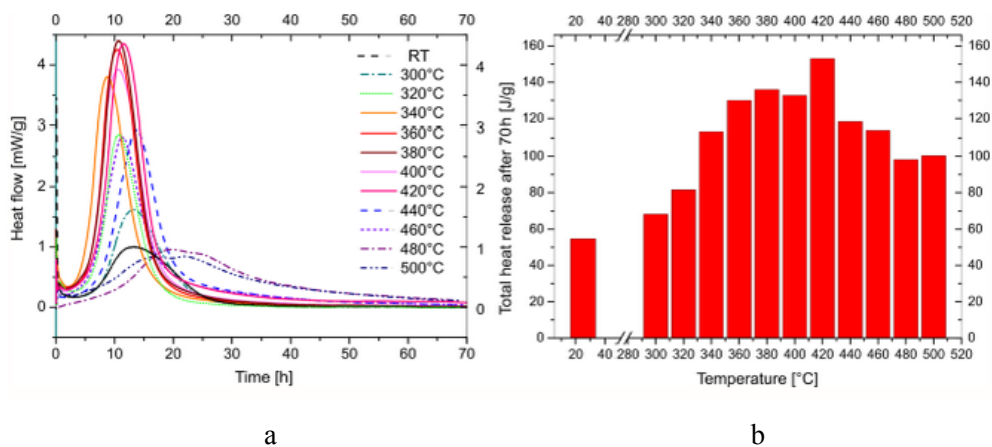


21 pav. Rišamųjų medžiagų mikrokalorimetrinės kreivės. Čia skaičius prie A atitinka degimo temperatūrą.

Bandiniams A412, A420, A450, A475 ir A500 būdingi du egzoterminiai efektai po

indukcinio periodo. Bandinių A412 ir A420 maksimalus pirmojo efekto išsiskyrusios šilumos srautas siekia maždaug 20 J/gh, kitų bandinių jis mažesnis. Didėjant bandinių apdorojimo temperatūrai, maksimalus išsiskyrusios šilumos srautas mažėja. Tuo tarpu, antrojo egzoterminio efekto vertės skiriasi: bandiniui A412 būdingas mažiausias šilumos srautas ir trumpiausia trukmė – baigiasi maždaug po 30 h. A420, A450, A475 ir A500 bandiniuose matyti ryškesnis ir ilgesnis antrasis egzoterminis efektas, nei A412. Šilumos išsiskyrimas fiksuojamas net po 36 (A450) ir 40 h (A420, A475 ir A500). Iš tiesų bandiniams A475 ir A500 būdingas papildomas maksimumas (4 J/gh) po 24 h. Bandiniui A420 būdingas didžiausias suminis išsiskyrusios šilumos kiekis – 230 J/g po 72 h. Didinant aktyvacijos temperatūrą suminis išsiskyrusios šilumos kiekis mažėja iki 160 J/g bandiniams A450 ir A475, ir iki 150 J/g bandiniui A500. Bandiniui A600 taip pat būdingas dviejų stadijų šilumos išsiskyrimas. Tačiau indukcinio periodo šilumos srautas labai mažas ir siekia tik 0,5 J/gh. Neženklus šilumos srauto padidėjimas stebimas po 5 h, bet po 12 h siekia tik 2 J/gh ir po to išlieka beveik pastovus iki 24 h, kai šilumos srautas vėl pradeda didėti ir pasiekia maksimumą po 36 h. Po 72 h šilumos išsiskyrimas nebefiksuojamas, suminės išsiskyrusios šilumos kiekio vertė yra 125 J/g. Tuo tarpu bandiniui A800 būdingas savitas šilumos išsiskyrimo pobūdis: po drėkinimo periodo, šilumos išsiskyrimas nefiksuojamas iki 36 h, po to nedidelis pakilimas fiksuojamas iki 72 h. Akivaizdu, kad šilumos išsiskyrimas nesibaigia ties 72 h, tačiau bandymas toliau nebuvo vykdytas. Todėl suminis šilumos kiekis iki 72 h siekia vos 30 J/g ir yra pats mažiausias tarp visų bandinių. Apibendrinant galima pasakyti, kas suminis išsiskyrusios šilumos kiekis po 72 h priklauso nuo bandinio aktyvacijos temperatūros: didžiausias būdingas bandiniui A420 ir mažėja keliant aktyvacijos temperatūrą [115].

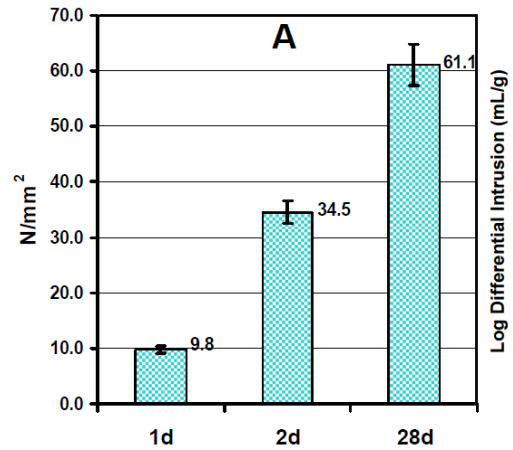
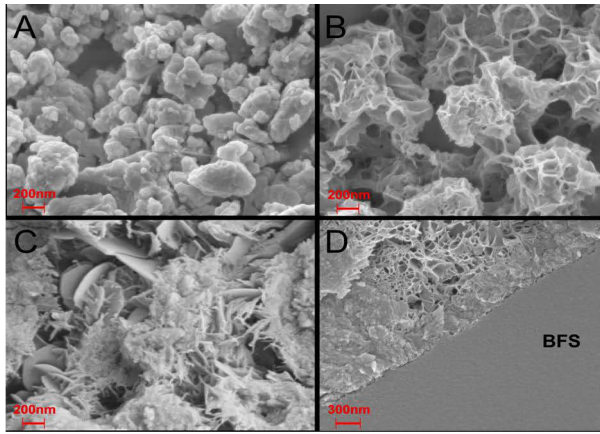
Panašius dėsningumus pastebi ir autoriai [119]. Bandiniams, kurie buvo papildomai apdoroti vibraciniame malūne 4 h ir išdegti 360 – 420 °C temperatūroje (kas 20 °C) maksimalus išsiskyrusios šilumos srautas siekė 3,8 – 4,4 mW/g (22 pav. a.). Suminis išsiskyrusios šilumos kiekis taip pat gaunama didžiausia šiame temperatūrų intervale (22 pav. b.). Tuo tarpu bandiniui apdorotam 500 °C temperatūroje būdingas dviejų stadijų hidratacijos procesas prie 18 ir 24 h ir daug mažesnė maksimali išsiskyrusios šilumos vertė – 0,7 mW/g. Bandinių apdorotų 380 ir 420 °C temperatūroje, didesnis suminės šilumos kiekis negali būti aiškinamas didesniu paviršiaus plotu, nes BET analizės rezultatai parodė priešingai. Taip pat nustatyta, kad visuose bandiniuose, nepriklausomai nuo jų paruošimo būdo, po hidratacijos susidarė C-S-H.



22 pav. Bandinių maltų 4 h, kartu su smėliu (santykis 1:1), ir degtų 6 h 300 – 460 °C temperatūros intervale, kas 20 °C ir 500 °C temperatūroje mikrokalorimetrinės kreivės: a) išsiskyrusios šilumos srautas, b) suminis išsiskyrusios šilumos kiekis.

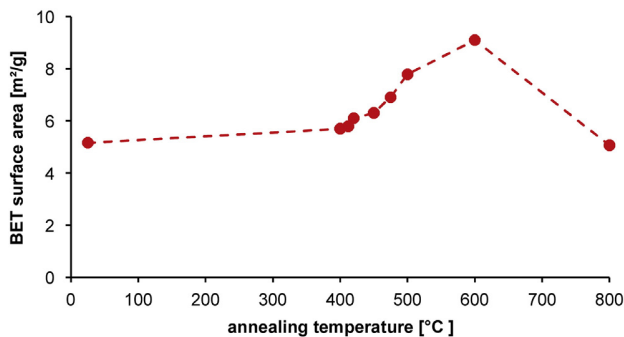
Porų pasiskirstymą hidratuotame Celitement® skiedinyje autoriai nustatė gyvsidabrio porometrijos metodu [111]. Po dviejų kietėjimo parų vyrauja poros, kurių skersmuo – 10 nm. Tuo tarpu 28 paras standartinėmis sąlygomis kietėjusiame CEM I 52.5 R, vyrauja poros, kurių skersmuo didesnis nei 10 nm [111]. Šiuos rezultatus patvirtina SEM (23 paveikslo A dalyje) pateikta nuotrauka po 10 min hidratacijos. Matomos sferinės dalelės, kurių dydis nuo 100 nm iki 1 – 2 μm, tačiau hidraulinės reakcijos pėdsakų neaptikta. Po 8 h hidratacijos pastebima amorfinė masė (rentgeno spinduliuotės difrakcinė analizė nerodė jokių kristalų susidarymo požymių), dalelės pradeda susijungti tarpusavyje. Nepaisant to, poros išlieka didelės – didesnės nei 1 μm. Po 24 h hidratacijos matomos gerai išsikristalinusios iki 0,5 μm dydžio heksagoninės dalelės, užpildančios porų tuštumas. Nors C-S-H fazė ne tik sujungia tarpusavyje daleles, bet ir užpildo tuštumas, pastebimos poros, kurių dydis siekia 200 nm. 23 paveikslo D dalyje pateikta mikroskopinė nuotrauka po 7 dienų hidratacijos. Struktūros porėtumas gerokai sumažėjęs, pavienių porų dydis siekia vos kelias dešimtis nano metrų [121, 122].

Mažas poringumas lemia ir stipresnės struktūros susidarymą. 24 paveiksle pateiktas stiprumas po 1, 2, 28 parų kietėjimo standartinėmis sąlygomis. Nustatyta, kad po 1 paros kietėjimo stipruminės savybės yra artimos CEM I 42.5R, po 2 dienų kietėjimo gaunamas stipresnis bandinys nei CEM I 42.5R. Po 28 dienų kietėjimo gaunami rezultatai lygiaverčiai CEM I 52.5R [121].



23 pav. Hidratuoto Celitement[®] mikrostruktūra. A – po 10 min, B – po 8 valandų, C – po 24 valandų ir Dpo 7 parų (D) hidratacijos
24 pav. Celitement[®] bandinių stipris gniuždant po 1, 2 ir 28 dienų hidratacijos 20 °C temperatūroje.

Tuo tarpu autoriai [115] nustatė BET savitąjį paviršių (25 pav.). Bandiniams, kurie buvo apdoroti 400–450 °C temperatūroje stebimas tik nedidelis savitojo paviršiaus ploto padidėjimas lyginant su pradiniu α -C₂SH savituoju paviršiumi. Didinant aktyvacijos temperatūrą, BET savitasis paviršius didėja ir pasiekia maksimalią vertę prie 600 °C temperatūros. Toliau didinant aktyvacijos temperatūrą, paviršiaus plotas mažėja [115].

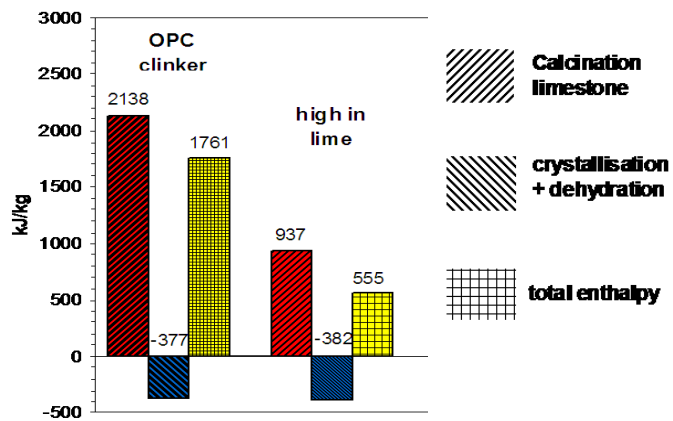


25 pav. BET savitojo paviršiaus nustatymas α -C₂SH ir termiškai aktyvuotiems bandiniams

Pagrindinis parametras, kuris pagrindžia naujovės pritaikymą pramoninėje gamyboje, yra energijos sąnaudos. Techniniam optimizavimui svarbiausias rodiklis – junginio susidarymo iš pradinių medžiagų šiluma – entalpija (ΔH_f^0) [118]. Susidarymo šilumos pateiktos 26 paveiksle.

α -C₂SH susidarymo šiluma nėra tiksliai žinoma, vietoj jos naudojama hilebrandito susidarymo šiluma. Kadangi hilebranditas yra aukštatemperatūre dvibazių KHS polimorfizmo atmaina, α -C₂SH susidarymo šiluma gaunama didesnė. Celitement[®] susidarymo šiluma (555 kJ/kg) yra beveik tris kartus mažesnė nei portlandcemenčio susidarymo šiluma (1761 kJ/kg). Norint pradėti vykdyti pramoninę gamybą, būtina įvertinti visas energijos sąnaudas. Apskaičiuota, kad gaminant hidraulinius cementus iš kalcio hidrosilikatų, bendros energijos

sąnaudos turėtų būti 3150 kJ/kg (įskaitant visas šiluminės ir elektros energijos sąnaudas nuo pradinių žaliavų gavimo iki produkto sumalimo). Tuo tarpu pirminis energijos kiekis, reikalingas gaminant portlandcementį, yra 4360 kJ/kg. Tačiau patikimai energijos sąnaudas bus galima įvertinti tik pradėjus pramoninę gamybą [118].



26 pav. Portlandcemenčio ir Celitement[®], turinčio prisotinto CaO bei neprisotinto CaO, susidarymo šilumos iš žaliavų.

2. NAUDOTOS MEDŽIAGOS IR TYRIMŲ METODAI

2.1. Naudotos medžiagos ir jų paruošimas

Juodžių karjero (Vilniaus raj.) kreidos mergelis ir Stoniškių–Žemaitkiemio telkinio (Šilutės raj.) opoka buvo džiovinti 24 h $100\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūroje ir sumalti rutuliniame malūne iki savitojo paviršiaus ploto $S_{\text{pav}} = 890$ ir $970\text{ m}^2/\text{kg}$ atitinkamai. Jų cheminė sudėtis pateikta 14 lentelėje.

14 lentelė. Kreidos mergelio ir opokos cheminė sudėtis, masės %

Medžiaga	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	F	SO ₃	K.n.
Opoka	22,64	52,56	2,42	0,78	0,61	0,62	0,12	0,45	18,97
Mergelis	51,87	3,72	0,87	0,42	0,29	0,12	0,17	< 0,1	41,99

Sintezei buvo naudojamas NaOH tirpalas, kurio koncentracija pagal Na₂O atitinkamai lygi 5, 15 ir 25 masės %, pagamintas ištirpinus distiliuotame vandenyje NaOH granules („Reachem“, Slovakija, grynumas 99 %).

2.2. Tyrimų metodika

Hidroterminė sintezė vykdyta autoklave „Parr Instruments“ 4765 (Vokietija) suspensijas maišant arba ne. Suspensijų nemašant, išdegtas mišinys buvo užpiltas distiliuotu vandeniu, kad suspensijoje vandens ir kietųjų medžiagų santykis V/K būtų lygus 10. Sintezė vykdyta 25 ml talpos PTFE induose, sudėtuose į autoklavą, kai sočių vandens garų temperatūra 200 °C arba 175 °C, o izoterminio išlaikymo trukmė – 2, 4, 8, 16, 20, 24 ir 48 h. 200 °C temperatūra buvo pasiekta per 2,5 h, 175 °C temperatūra – 2,4 h. Suspensijas maišant, išdegtas mišinys užpiltas distiliuotu vandeniu, kad suspensijoje vandens ir kietųjų medžiagų santykis V/K būtų lygus 10. Sintezė vykdyta 600 ml talpos autoklave, suspensiją maišant 150 aps/min greičiu, kai sočių vandens garų temperatūra 200 °C, o izoterminio išlaikymo trukmė – 2, 4, 8 h. Sintezių produktai buvo praplauti acetonu, kad sumažinti karbonizaciją, ir išdžiovinti 100 °C temperatūroje 24 h.

Rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės (RSDA) tyrimai atlikti difraktometru DPOH – 6. Naudota: spinduliuotė – CuK_α, filtras – Ni, detektoriaus judėjimo žingsnis – 0,02 °C, intensyvumo matavimo trukmė žingsnyje – 0,5 s, anodinė įtampa U_a = 30kV, srovės stiprumas I = 20 mA, difrakcinės kreivės užrašytos 2÷60° kampų intervale. Rietveldo analizei naudota *Autoquan* programinė įranga.

Rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės (RSDA) tyrimai atlikti difraktometru D8 Advance (Bruker AXS, Karlsruhe, Vokietija). Naudota: spinduliuotė – $\text{CuK}\alpha$, filtras – Ni 0.02 mm, anodinė įtampa $U_a = 40$ kV srovės stiprumas $I = 40$ mA. Difrakcinės kreivės užrašytos $2\theta = 2\div 60^\circ$ kampų intervale, skanavimo greitis 6° min^{-1} naudojant dvigubą $2\theta/\theta$ skanavimą, Difrakcinės kreivės užrašytos naudojant Brago-Brentano geometriją.

Vienalaikės terminės analizės VTA (DSK, TG) tyrimai atlikti Netzsch STA 409 PC Luxx (Vokietija) terminiu analizatoriumi. Parametrai: temperatūros kėlimo greitis – $15^\circ \text{C}/\text{min}$, temperatūros intervalas – $30\text{--}1000^\circ \text{C}$, etalonas – tuščias Pt/Rh tiglio, atmosfera krosnyje – oras. Matavimų tikslumas $\pm 3^\circ \text{C}$.

Diferencinės skenuojamosios kalorimetrijos DSK tyrimai atlikti „Linseis“ PT10 (Vokietija) terminiu analizatoriumi. Parametrai: temperatūros kėlimo greitis – $10^\circ \text{C}/\text{min}$, temperatūros intervalas – $30\text{--}550^\circ \text{C}$, etalonas – tuščias Pt tiglio, atmosfera krosnyje – oras. Matavimų tikslumas $\pm 0,1^\circ \text{C}$, entalpijos $< 1\%$.

IR spektrinė analizė atlikta spektrometru Perkin Elmer FT – IR System. Analizei naudota vakuuminėje presformoje supresuota tabletė (1 mg medžiagos sumaišyta su 200 mg KBr). Analizuota infraraudonojo spektro pagrindiniame diapazone nuo 4000 cm^{-1} iki 400 cm^{-1} . Skiriamoji geba $0,3 \text{ cm}^{-1}$.

Skenuojamoji elektroninė mikroskopija (SEM) atlikta naudojant prietaisą „ZEISS EVO-50“. SEM parametrai: didinimas (Mag) – 9000 ar 22000 kartų, greitinanti įtampa (ETH) – 20 kV, darbinis atstumas tarp bandinio ir paskutinės elektrooptinės lizės briaunos (WD) – 4,5 mm, detektorius – SE. Buvo dirbama aukšto vakuumo (HV) režime. Šiame skenuojamajame elektroniniame mikroskope įmontuotas energiją sklaidantis rentgeno spindulių spektrometras (EDS), kurio pagalba buvo atlikta energijos dispersijos rentgeno spektrometrija.

Bandiniai ($20\times 20\times 20$ mm) stipriui gniuždant matuoti buvo formuojami iš sintezės produkto (gauto iš kreidos mergelio ir opokos mišinio) ir kvarcinio smėlio mišinio.

Siekiant nustatyti betono stiprumą, rišamoji medžiaga sumaišyta su skirtingais kiekiais standartinio smėlio. Parinkti santykiai: 100:0, 50:50, 40:60 ir 30:70. Stipriui lenkiant bei gniuždant nustatyti buvo suformuotos prizmės ($40\times 40\times 160$ mm). Visi bandiniai pirmą parą laikyti formose $20\pm 1^\circ \text{C}$ temperatūroje, esant normaliam drėgniui. Po to perkelti į $20\pm 1^\circ \text{C}$ temperatūros vandenį.

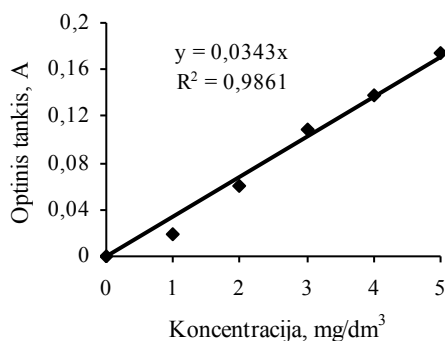
Hidratacijos metu iš bandinių išsiskyręs šilumos srautas (W/g) išmatuotas *TAM AIR III* aparatu. Eksperimentai vykdyti stiklinėse ampulėse (20 ml), kurios kartu su 3 g sausų medžiagų buvo patalpinamos į *TAM AIR III* aparatą. Nusistovėjus izoterminėms sąlygoms $25\pm 0,1^\circ \text{C}$

temperatūroje, į ampulę supilamas distiliuotas vanduo 1,5 g ir po to gauta suspensija 20 s intensyviai sumaišoma (maišymo dažnis 2–3 s⁻¹).

Granulimetrinė sudėtis nustatyta šlapiuoju būdu, naudojant Cilas 1090 LD dalelių dydžių analizatorių intervale nuo 0,04 μm iki 500 μm, nešiklis – vanduo arba izopropilo spiritas. Dalelės buvo disperguojamos ultragarsu 2 min kol pasiektas medžiagos pasiskirstymas vandens terpėje – 14 %. Ultragarso trukmė matavimo metu – 2 min. Vibracijų dažnis 50 Hz. Naudota standartinė operacinė sistema *Fraunhofer*.

Tirpalų pH vertės matuotos *Scientific Instruments I.Q. 240* pH-metras, pH iki 14.00. Tikslumas 0,01.

Ca²⁺ jonų koncentracijos tiriamuosiuose tirpaluose nustatytos atominės absorbcijos spektrometrijos (AAS) būdu „Perkin Elmen“ firmos prietaisu „AASIN“. 27 paveiksle pateikti gradavimo grafikai naudoti Ca²⁺ jonų koncentracijoms tiriamosiose terpėse apskaičiuoti.



27 pav. Gradavimo grafikas Ca²⁺ jonų koncentracijoms apskaičiuoti

SiO₂ kiekis žaliavose ir kaitmenys nustatyti klasikiniiais metodais [123].

Laisvojo CaO kiekis nustatytas etilenglikoliniu metodu [123]. Apskaičiuotas pagal formulę:

$$CaO_l = \frac{V \cdot N \cdot 28,04}{m \cdot 1000} \cdot 100\% \quad (1)$$

čia: V – titravimui sunaudotas benzoinės rūgšties kiekis, ml; N – benzoinės rūgšties normalinė koncentracija; m – sintezės produkto svėrinys, g.

CaO kiekis karbonatuose paskaičiuotas remiantis kaitmenų duomenimis pagal formulę:

$$CaO_k = \frac{K_n \cdot M(CaO)}{M(CO_2)} \cdot 100\% \quad (2)$$

čia: K_n – kaitinimo nuostoliai; M – atitinkamų junginių molinės masės, g/mol.

Bandinių po 3 ir 180 parų hidratacijos savitasis paviršiaus plotas buvo nustatytas Brunauerio, Emmeto ir Tellerio (BET) metodu. Matavimai atlikti prietaisu *Sorptometer KELVIN 1042 (Costech Instruments)*, panaudojant azoto adsorbcijos izotermę 77 K temperatūroje. Savitasis paviršiaus plotas apskaičiuotas pagal BET lygtį [124]. Suminis porų tūris ir porų pasiskirstymas pagal spindulius apskaičiuotas pagal koreliuotą Kelvino lygtį ir C. Orr bei J.M. Dalla Valle schemą [125] naudojant N_2 desorbcijos izotermą esant 77 K.

Siekiant įvertinti šarminės korozijos tikimybę suformuotos prizmelės (40×40×160 mm) su įdėtinėmis detalėmis. Išformuoti bandiniai apdorojami švitrinium popieriumi – apšlifuojamos prizmių kraštinės ir kampai (viena puse šlifuojama apie 12 sek). Prizmės sudedamos į vonelę, į kurią pripilama dejonizuoto vandens, tiek kad apsemtų prizmes, tuo pat metu į kitą vonelę įpylimas toks pat kiekis 1 M NaOH tirpalo. Vonelė su 1 M NaOH tirpalu pasveriami. Vonelės kartu su uždaru indu, į kurį pripilama dejonizuoto vandens, paliekami 1 parą šutintis krosnelėje prie 80 °C temperatūros. Sekančią parą vonelės ištraukiamos iš krosnelių, nusausinamos prizmės, pasveriamos, išmatuojami geometriniai matmenys (su slankmačiu), išsimatuojamas pradinis ilgis (su dilatometru), pažiūrima, kiek iš vonelės su 1 M NaOH nugaravo vandens, kompensuojami nuostoliai, prizmės sudedamos į 1M NaOH tirpalą ir paliekamos 1 parai krosnelėje (80 °C). Matavimai atliekami po 1, 5, 8, 13 ir 14 parų laikymo 1 M NaOH tirpale 80 °C temperatūroje, matuojami ilgio ir masės pokyčiai. Žalinga šarminės korozijos grėsmė egzistuoja tuomet jei bandiniuose ilgis padidėjo daugiau, nei 0,1 % nuo pradinės vertės.

3. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

3.1 Opokos-kreidos mergelio mišinio paruošimas

Mūsų anksčiau atlikti tyrimai parodė [126], kad kreidos mergelio ir opokos optimalios degimo temperatūros yra artimos (kai suskyla beveik visas CaCO_3 ir susidaro didžiausias laisvojo CaO kiekis), todėl buvo nuspręsta ištirti jų mišinio degimo kinetiką, kad komponentų nereiktų ruošti atskirai ir po degimo homogenizuoti. Remiantis pradinių medžiagų cheminės analizės ir degimo kinetikos duomenimis, paruoštas mišinys, kurio molinis santykis $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 2$ (62,8 % kreidos mergelio ir 37,2 % opokos). Jame yra 40,99 % CaO , 21,88 % SiO_2 , 3,03 % kitų oksidų, o kaitmenys sudaro 33,43 %.

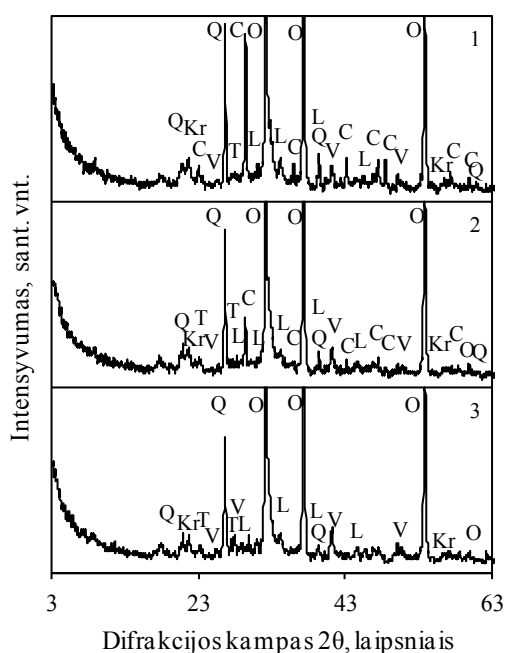
Šis mišinys išdegtas 775, 800, 825 ir 850 °C temperatūroje, kai izoterminio išlaikymo trukmė – 2 h. Nustatyta, kad degimo temperatūra lemia opokos ir kreidos mergelio komponentų skilimą ir tarpusavio reakcijų aktyvumą. Rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės (RSDA) rezultatai parodė, kad 775 °C temperatūroje jau susidaro bevandenio kalcio silikato – larnito ($\beta\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$) pėdsakai (*tarpplokštuminiai atstumai* $d = 0,278; 0,279; 0,2745; 0,219$ nm) (28 pav., 1 kr.). Vis dėlto, reikia pažymėti, kad šioje temperatūroje dekarbonizacijos procesas vyksta lėtai ir net 29,98 % viso CaO (15 lentelė) yra kalcito sudėtyje (28 pav., 1 kr.; *tarpplokštuminiai atstumai* $d = 0,303; 0,187; 0,190; 0,228$ nm). Kalcito smailių intensyvumas nuosekliai mažėja didinant temperatūrą – jam būdingų difrakcinių atspindžių nepastebėta po 2 valandų mišinio degimo 825 °C temperatūroje (28 pav., 3 kr.).

15 lentelė. CaO pasiskirstymas degtame opokos – kreidos mergelio mišinyje ir nuo viso CaO kiekio Čia: $\text{CaO}_{\text{karb.}}$ – karbonatuose esantis CaO ; $\text{CaO}_{\text{laisv.}}$ – laisvojo CaO kiekis; $\text{CaO}_{\text{suj.}}$ – silikatuose esantis CaO .

Temperatūra, °C	Larnito pagr. smailės intensyvumas, sant. vnt	Kaitinimo nuostoliai, %	CaO pasiskirstymas mišinyje, %			Nuo viso CaO kiekio, %		
			$\text{CaO}_{\text{karb.}}$	$\text{CaO}_{\text{laisv.}}$	$\text{CaO}_{\text{suj.}}$	$\text{CaO}_{\text{karb.}}$	$\text{CaO}_{\text{laisv.}}$	$\text{CaO}_{\text{suj.}}$
775	656	12,30	17,84	17,05	26,68	28,98	27,69	43,33
800	359	4,99	6,68	26,77	28,12	10,85	43,48	45,67
825	51	1,36	1,75	31,20	28,62	2,84	50,67	46,48
850	-	1,11	1,37	29,10	31,10	2,22	47,26	50,51

Pagrindinis šioje temperatūroje susidarantis produktas yra laisvas kalcio oksidas (*tarpplokštuminiai atstumai* $d = 0,303; 0,333; 0,228; 0,191; 0,187$ nm), kuris sudaro 50,67 % viso mišinyje esančio CaO (15 lentelė). Taip pat susidaro larnitas ir volastonitas $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (*tarpplokštuminiai atstumai* $d = 0,298; 0,309; 0,332$ nm) (26 pav., 3 kr.). Volastonito

užuomazgos buvo pastebėtos jau 775 °C temperatūroje (šis kalcio silikatas mišinyje gaunamas žemesnėje temperatūroje, negu degant opoką, nes yra CaO perteklius), tačiau ir išdegus 825 °C temperatūroje jo smailių intensyvumas yra mažas. Tai reiškia, kad degimo metu susidaro smulkūs, deformuoti kristalų gardelės silikatai, iš kurių hidroterminėje sočių vandens garų aplinkoje galėtų būti lengvai susintetinamas α -C₂SH. Taip pat reikia paminėti, kad pirmiausia sureaguoja amorfinis SiO₂, nes RSDA kreivėse užfiksuotos kvarco (*tarpplokštuminiai atstumai* $d = 0,335; 0,426; 0,182$ nm), tridimito (*tarpplokštuminiai atstumai* $d = 0,435; 0,411; 0,384$ nm), ir kristabolito (*tarpplokštuminiai atstumai* $d = 0,405; 0,249; 0,284$ nm) smailės (26 pav.). Didinant degimo temperatūrą iki 850 °C temperatūros, laisvojo kalcio oksido kiekis, lyginant su 825 °C temperatūroje išdegta medžiaga, sumažėja (15 lentelė). Tačiau, išauga junginiuose esančio CaO kiekis, susiformuoja nauji kalcio silikatai, kurių kristališkumas didesnis nei esant žemesnei degimo temperatūrai, todėl, jie sunkiai reaguos hidroterminėje sintezėje. Be to, 850 °C temperatūros degimui, reikia daugiau energijos, todėl ši temperatūra yra per aukšta ir ekonomiškai nepalanki.

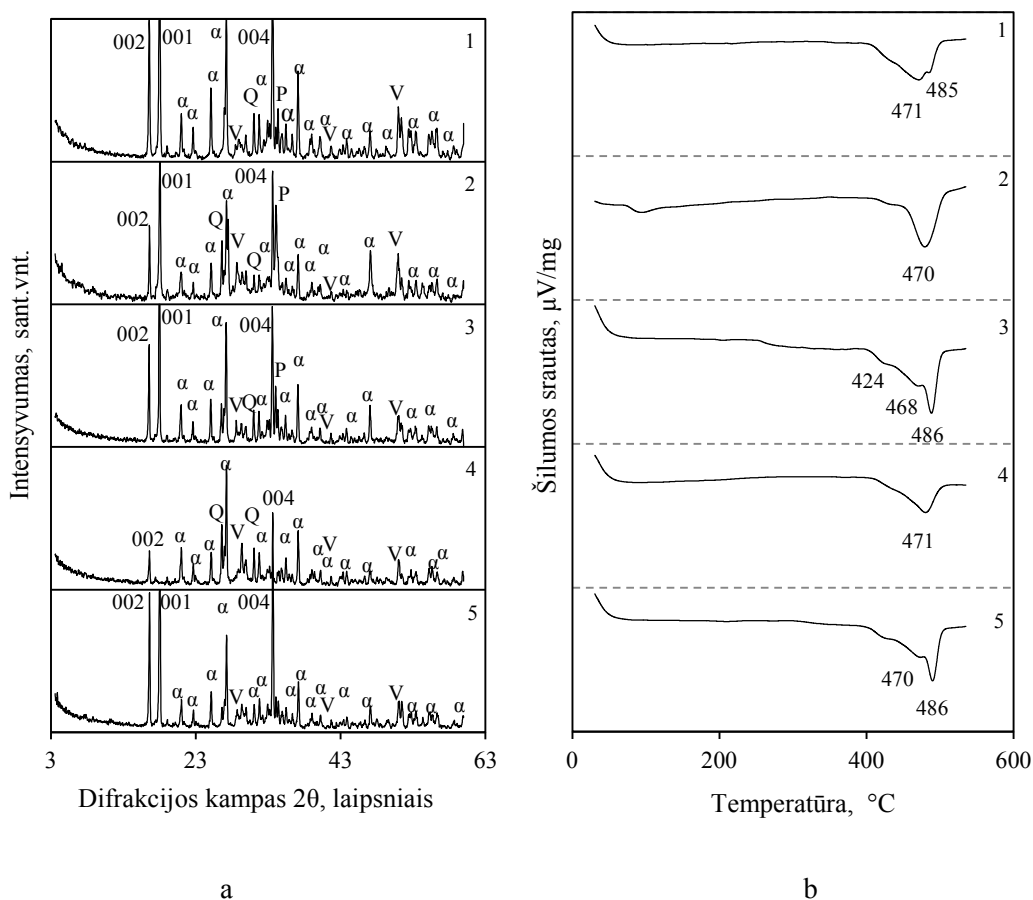


28 pav. Degtų (2 h) opokos–kreidos mergelio RSDA kreivės. Čia 1 – 775 °C, 2 – 800 °C, 3 – 825 °C; žymenys: Q – kvarcas, Kr – kristabolitas, C – kalcitas, O – kalcio oksidas, V – volastonitas, T – tridimitas, L – larnitas.

Remiantis gautais rezultatais, galima teigti, kad optimali opokos – kreidos mergelio mišinio degimo temperatūra yra 825 °C, o trukmė – 2 val.: taip termiškai apdorotas mišinys turi didžiausią aktyvaus CaO kiekį, o susidariusių naujadarų kristalai yra smulkūs, deformuoti, todėl turėtų aktyviai reaguoti hidroterminėse sąlygose. Taip paruoštas mišinys buvo naudotas α -C₂SH sintezei.

3.2. α -C₂SH sintezė iš opokos – kreidos mergelio mišinio

Opokos – kreidos mergelio mišinys buvo sumaltas iki $S_{pav} = 935 \text{ m}^2/\text{kg}$, sumaišytas su vandeniu ir suspensijų nemaišant, hidrotermiškai apdorotas 175 ir 200 °C temperatūroje. Rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės rezultatai parodė, kad po 8 h sintezės 175 °C temperatūroje susidaro pakankamai daug α -C₂SH (29 pav. a, 1 kr.; tarpplokštuminiai atstumai $d = 0,327; 0,242; 0,288; 0,422 \text{ nm}$; 29 pav., b, 1 kr. endoterminis efektas 471 °C temperatūroje) ir C-S-H (II) (tarpplokštuminiai atstumai $d = 0,303; 0,280; 0,184 \text{ nm}$). Deja, nesureaguoja pakankamai dideli kiekiai portlandito ($d = 0,492; 0,262; 0,193$; endoterminis efektas 485 °C temperatūroje) bei kvarco (tarpplokštuminiai atstumai $d = 0,335; 0,426; 0,182 \text{ nm}$).



29 pav. Sintezės produktų RSDA (a) ir DSK (b) kreivės. Čia: 1 – 175 °C, 8 h; 2 – 200 °C, 2 h; 3 – 200 °C, 4 h; 4 – 200 °C, 4 h, praplautas vandeniu; 5 – 200 °C, 8 h. Žymenys: α – α -C₂SH, P – portlanditas, V – volastonitas, Q – kvarcas.

Nustatyta, kad hidroterminio apdorojimo sąlygomis larnitas yra metastabilus ir persikristalيزuoja į α -C₂SH ir C-S-H (II). Tuo tarpu volastonitas ir SiO₂ kristalinės atmainos lieka stabilios, o α -C₂SH difrakciniai maksimumai neženkliai didėja. Norint gauti reikiamos

mineralinės sudėties produktus hidroterminės sintezės 175 °C temperatūroje trukmę reiktų gerokai pailginti. Ekonominiu požiūriu geriau yra didinti hidroterminio apdorojimo temperatūrą iki 200 °C.

Esant 200 °C temperatūros sočių vandens garų aplinkoje, kalcio hidrosilikatų susidarymo reakcijos vyksta intensyviai. Tridimitas, kristabolitas ir larnitas visiškai sureaguoja, o α -C₂SH susidaro jau po pirmų dviejų hidroterminio apdorojimo valandų (27 pav, a, 2 kr.). Tiesa, lieka daug nesureagavusio portlandito, kvarco ir volastonito (27 pav, a, 2 kr.). Šiuos rezultatus taip pat patvirtina DSK analizės rezultatai: endoterminis efektas ~470 °C temperatūroje atsiranda dėl α -C₂SH ir portlandito dehidratacijos (27 pav, b, 2 kr.).

Po 4 valandų sintezės gerokai išaugo α -C₂SH difrakcinių kreivių 0,532 nm nuo (002) plokštumos ir 0,266 nm nuo (004) plokštumos intensyvumai lyginant su duomenų bazės duomenimis (intensyvumai atitinkamai 30 ir 13 sant. vnt.). Iš kitos pusės, jų intensyvumas viršijo ir pagrindinės difrakcinės kreivės 0,327 nm nuo (122) plokštumos intensyvumą (27 pav, a, 3 kreivė). Taip pat sumažėja nesureagavusio portlandito kiekis, tačiau jo smailių RSDA kreivėje intensyvumai taip pat skiriasi nuo duomenų bazėje pateiktų: pagrindinės kreivės intensyvumas (*tarpplokštuminis atstumas* $d = 0,262$ nm) sumažėja, bet difrakcinio maksimumo (*tarpplokštuminis atstumas* $d = 0,490$ nm) nuo plokštumos (001) gerokai išauga. Būtina paminėti, kad DSK kreivėse identifikuoti trys endoterminiai efektai: 424, 468 ir 486 °C temperatūroje (27 pav, b, 3 kr.). Galimos dvi gautų ir standartinių duomenų nesutapimo priežastys: 1. α -C₂SH kristalų orientacija bandinio paruošimo RSDA analizei metu, 2. autorių [127] teigimu, gali kristalintis dvi α -C₂SH atmainos: klasikinė, kurios bazinės smailės nuo plokštumos (122) atspindys $d = 0,326$ nm ir plokštelinė, kurios bazinės smailės nuo plokštumos (004) atspindys $d = 0,265$ nm. Pirmosios atmainos kristalai yra stori, dažnai netaisyklingos formos, matmenys 0,006 × 0,002 nm, antrosios – didelės, plonos plokštelės, matmenys 0,003 × 0,001 nm. Siekiant geriau suprasti šios ypatumus, nuspręsta sintezės produktą praplauti vandeniu (V/K= 500).

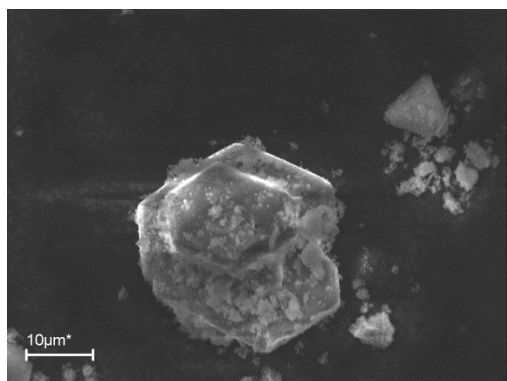
Kaip ir tikėtasi Ca(OH)₂ pilnai išsiplovė: RSDA kreivėje neužfiksuoti portlandito difrakciniai maksimumai, taip pat DSK kreivėje išnyko endoterminis efektas 486 °C temperatūroje (29 pav, b, 4 kr.). Vadinasi, dvigubas endoterminis efektas 424 °C ir 468 °C temperatūroje atsiranda dėl α -C₂SH dehidratacijos, tuo tarpu endoterminis efektas nuo 480 iki 485 °C atsiranda dėl portlandito skilimo.

Būtina paminėti, kad po plovimo RSDA kreivėje gerokai pasikeičia intensyvumai. α -C₂SH difrakcinių smailių intensyvumas sumažėja: *tarpplokštuminis atstumas* $d = 0,532$ nm nuo 468 sant. vnt. iki 210 sant. vnt., o *tarpplokštuminis atstumas* $d = 0,266$ nm nuo 636 sant. vnt. iki 290

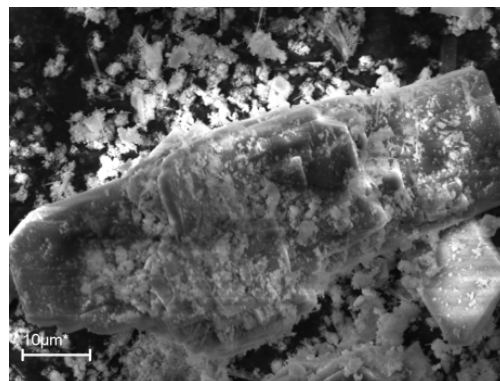
sant. vnt. (29 pav, a, 3 ir 4 kr.). Iš kitos pusės, smailės, kurios *tarpplokštuminis atstumas* $d = 0,327$ nm (ji PDF duomenų bazėje nurodoma kaip pagrindinė, bazinė α -C₂SH smailė) intensyvumas kinta paklaidų ribose: nuo 564 sant. vnt. iki 552 sant. vnt.

Ilginant sintezę iki 8 h α -C₂SH smailių intensyvumas padidėja, tuo tarpu kvarco sumažėja (29 pav., a, 5 kr.). Taip pat identifikuoti volastonito pėdsakai. Sintezės produktą praplovus vandeniu, pastebimas analogiškas smailių intensyvumo kitimas: smailės, kurios *tarpplokštuminis atstumas* $d = 0,532$ nm, sumažėja nuo 748 sant. vnt. iki 254 sant. vnt., taip pat smailės (*tarpplokštuminis atstumas* $d = 0,266$ nm) sumažėja nuo 1074 sant. vnt. iki 460 sant. vnt. Tačiau pagrindinės smailės intensyvumas vėl praktiškai nekinta: 472 ir 462 sant. vnt.

Ilginant hidroterminio apdoravimo trukmę iki 48 h dominuojantis produktas yra dvibaziai kalcio silikatai. Taip pat nustatyta, kad kvarcas visiškai sureaguoja – RSDA kreivėje neužfiksuoti jam būdingi difrakciniai maksimumai (31 pav., 1 kr.). Šiuos rezultatus taip pat patvirtina SEM nuotraukos: ilginant sintezę α -C₂SH plokštelių dydis išauga nuo 20 μ m iki 80 μ m (30 pav.).



a

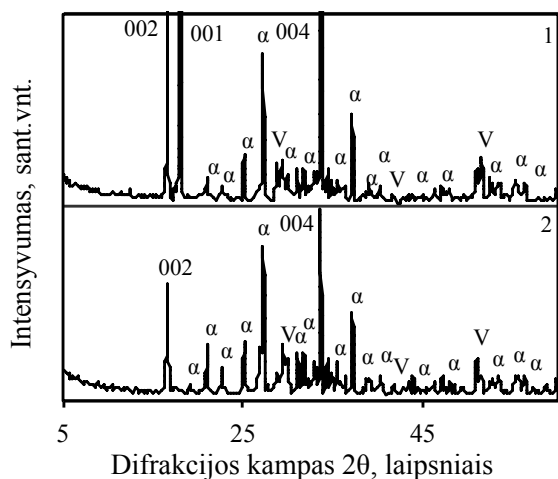


b

30 pav. Sintezės produkto SEM nuotraukos. Hidroterminio apdoravimo 200 °C temperatūroje trukmė: a – 8 h; b – 48 h.

Panašus α -C₂SH difrakcinių smailių intensyvumo sumažėjimas nuo (002) ir (004) plokštumų pastebėtas ir 48 h sintezės produktą praplovus vandeniu. Smailės, kurios *tarpplokštuminis atstumas* $d = 0,532$ nm, intensyvumas sumažėja nuo 1052 sant. vnt. iki 405 sant. vnt. o smailės su $d = 0,266$ nm nuo 1412 sant. vnt. iki 653 sant. vnt. (31 pav.). Būtina paminėti, kad po plovimo difrakcinis maksimumas nuo (001) plokštumos nebuvo identifikuotas. (31 pav, 2 kr.). Analizuojant susintetintų ir praplautų bandinių rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės duomenis, buvo padaryta prielaida, kad hidroterminės sintezės metu į α -C₂SH kristalų gardelės struktūrą (vienos kristalografines ašies kryptimi esantį tarpfluksinį) įsiterpia Ca(OH)₂, šia kryptimi praplėsdamas gardelę. Vandenyje, šis papildomai įsiterpęs kalcio hidroksidas, ištirpsta.

Deja, plovimo tirpalo pH matavimai šią prielaidą paneigė – pH vertės yra $\approx 11,5$, t.y. gerokai mažesnės, nei sotaus $\text{Ca}(\text{OH})_2$ tirpalo ($\text{pH} = 12,45$). Be to, SEM tyrimai tai pat paneigė, autorių [127] teiginį apie dviejų $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ atmainų egzistavimą – sintezės produktuose rasti tik vienos morfologijos kristalai, kurių matmenys kito tik nuo sintezės trukmės. Praplovimas vandeniui kristalų dydžiui įtakos neturėjo, t.y. RSDA kreivėse apie 2,5 karto sumažėjus atspindžio nuo (002) ir (004) plokštumų intensyvumui, stambiausi kristalai neišnyko.



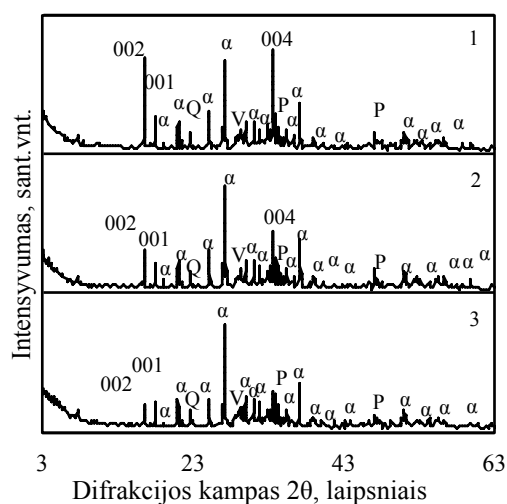
31 pav. Sintezės ($200\text{ }^\circ\text{C}$) produktų RSDA kreivės. Čia: 1 – 48 h sintezės produktas, 2 – 48 h sintezės produktų praplauti vandeniui. Žymenys: α – $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$, V – volastonitas.

Siekiant $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ plačiau pritaikyti praktikoje, ne tik reikia sumažinti jo gamybos kaštus, žeminant hidroterminio apdorojimo trukmę ar temperatūrą, bet ir gauti pastovių savybių produktą. Atmetus prielaidą apie dviejų $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ atmainų egzistavimą, patikrinome ar priežastis, kodėl skiriasi mūsų gauti rezultatai nuo PDF duomenų bazėje pateiktų verčių, nėra bandinių paruošimo metu susidaranti portlandito ir $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ kristalų orientacija. Tuo tikslu buvo užrašytos skirtingai paruoštų bandinių difrakcinės kreivės.

Bandinys gali būti nusodinamas ant stiklo, keraminės ar Si monokristalinės plokštelės arba įtvirtinamas specialiame laikiklyje – žiede arba kiuvetėje iš amorfinio stiklo ar amorfinio kvarco.

Tas pats bandinys paruoštas trim skirtingais būdais: stipriai ir lengvai trinant įspraustas į laikiklį bei laisvai paskleistas ant stiklinės plokštelės. Stipriai įsprautame bandinyje gauti analogiški rezultatai, kaip ir anksčiau atliktuose rentgenogramose (32 pav. 1 kr.). Difrakcinio maksimumo intensyvumai nuo (002) ir (004) plokštumų yra didesni, nei pagrindinės $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ smailės (*tarpplokštuminis atstumas* $d = 0,327\text{ nm}$). Bandinį laikiklyje tik lengvai įspraudus, $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ smailių intensyvumai nuo (002) ir (004) plokštumų gerokai sumažėja: nuo 58,46 iki 25,81

sant. vnt¹. (nuo plokštumos (002)) ir nuo 62,40 iki 32,76 sant. vnt. (nuo plokštumos (004)). Šiek tiek sumažėja ir portlandito difrakcinio maksimumo intensyvumas nuo (001) plokštumos: nuo 34,92 iki 23,18 sant.vnt.. Tuo tarpu tiek α -C₂SH, tiek portlandito pagrindinių smailių intensyvumai nepakinta ir atitinkamai lygūs: 56,07 ir 31,23 sant. vnt.. Užrašius to paties bandinio rentgenogramą (32 pav. 3 kr.), tik jį laisvai supylus ant stiklo plokštelės, minėtų difrakcinių maksimumų intensyvumai dar labiau sumažėja: nuo plokštumos (002) iki 9,95 sant. vnt., nuo (004) iki 14,43 sant. vnt.. Pagrindinės α -C₂SH smailės intensyvumas sumažėja neženkliai – iki 46,72 sant. vnt.. Portlandito pagrindinės smailės intensyvumas šiek tiek padidėja (iki 10,98 sant. vnt.), o difrakcinio maksimumo nuo (001) plokštumos sumažėja iki 10,01 sant. vnt. Taigi, gauti rezultatai leidžia teigti, jog α -C₂SH ir portlandito bandiniuose susidaro kristalų orientacija, todėl būtina tinkamai parinkti bandinio paruošimo būdą. Laisvai paskleidžiant miltelius ant stiklinės plokštelės gaunami intensyvumai atitinka PDF duomenų bazėje pateikiamas vertes.



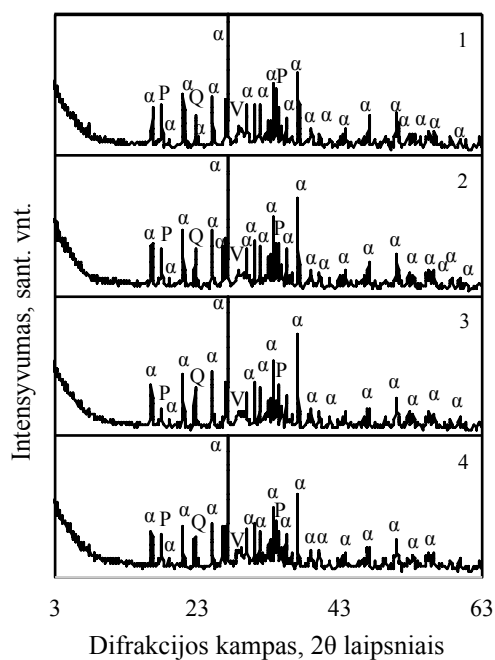
32 pav. Skirtingais būdais analizei paruoštų sintezės produktų RSDA kreivės. Čia: 1 – stipriai trinant išpaustas laikiklyje; 2 – lengvai trinant išpaustas laikiklyje; 3 – paskleistas ant stiklinės plokštelės. Žymenys: α – α -C₂SH, P – portlanditas, Q – kvarcas.

Apibendrinant gautus rezultatus, galima pasakyti, kad 200 °C temperatūroje jau per pirmąsias 2 sintezės valandas susidaro pakankamai daug α -C₂SH. Deja, ilginant izoterminio išlaikymo trukmę, šio junginio kiekis didėja lėtai ir net per 48 h naujadarų susidarymo reakcijos nesibaigia, nes lieka laisvo Ca(OH)₂.

3.1. skyriuje yra pateikti duomenys, kad 2 h 825 °C temperatūroje išdegus kreidos mergelio – opokos mišinį, jame lieka kristalinės SiO₂ atmainos – kvarcas, tridimitas ir kristabolitas. Jų reakcingumas hidroterminėse sąlygose yra gerokai mažesnis, nei amorfinio SiO₂. Tačiau, žinoma,

¹ Pastaba: tyrimai atlikti difraktometru D8 Advance (Bruker AXS), kuriame bandinys įstatomas horizontalioje padėtyje, todėl skiriasi intensyvumas nuo anksčiau atliktu tyrimų prietaisu ДРОН – 6.

kad į CaO – kvarco mišinį įmaišius šarminių metalų jonų jie ardo kvarco dalelių paviršių, padidina jo tirpimo greitį, o tuo pačiu ir SiO₄⁴⁻ jonų koncentraciją. Dėl šios priežasties suintensyvěja daugelis cheminių reakcijų, tame tarpe ir kalcio hidrosilikatų susidarymas. Siekiant sumažinti α-C₂SH susidarymo trukmę atlikta serija sintezių su skirtingos koncentracijos NaOH tirpalais, kad priedo kiekis pagal Na₂O atitinkamai būtų 3, 5, ir 7 masės %. Sintezė vykdyta 200 °C temperatūroje 4 h. Atlikus RSDA analizę (33 pav.), nustatyta, kad pridėjus 3 % Na₂O priedo, pagrindinės α-C₂SH smailės intensyvumas lyginant su kontroliniu bandiniu išauga nuo 41,57 iki 54,19 sant. vnt. Kadangi smailių intensyvumai išauga, galima teigti, kad susidaro didesnis kiekis ir tvarkingesnės kristalų gardelės α-C₂SH. Padidinus Na₂O priedo kiekį iki 5 % pagrindinės smailės intensyvumas kinta paklaidų ribose ir yra 54,48 sant. vnt., o padidinus iki 7 %, jis sumažėja iki 52,35 sant. vnt.. Tikėtina, kad per didelis kiekis NaOH trukdo susidaryti α-C₂SH, nes Na₂O gali reaguoti su SiO₂. Rentgeno difrakcinės spinduliuotės analizės rezultatai rodo, kad didinant Na₂O kiekį mišinyje, kvarco pagrindinės smailės intensyvumas mažėja: kai mišinyje nėra Na₂O priedo intensyvumas yra 17,65 sant. vnt., o didinant iki 7 % intensyvumas sumažėja iki 11,87 sant. vnt.. Portlandito pagrindinės smailės intensyvumas, esant skirtingiems Na₂O priedo kiekiams, nekinta ir yra lygus 21 sant. vnt.

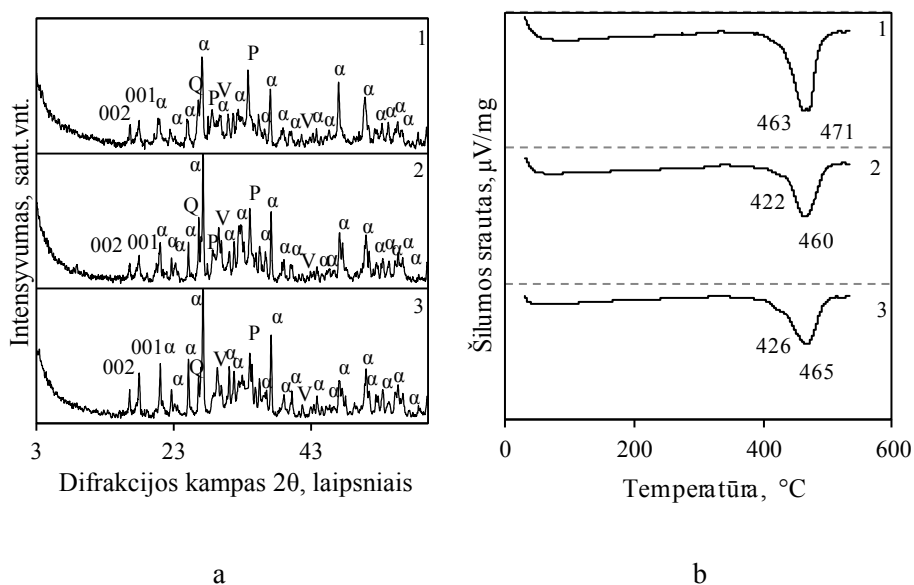


33 pav. Sintezės 200 °C 4 h su NaOH priedu produktų RSDA kreivės. Čia: 1 – 0 % NaOH; 2 – 3 % NaOH; 3 – 5 % NaOH; 4 – 7 % NaOH; Žymenys: α – α-C₂SH, V – volastonitas, P – portlanditas, Q – kvarcas.

Taigi, sintetinant α-C₂SH iš kreidos mergelio – opokos mišinio į jį galima įdėti 3 – 5 % Na₂O priedo ir taip šiek tiek suintensyvinti hidrotermines reakcijas. Tačiau nėra aišku kokią poveikį papildomi Na⁺ jonai turės rišamosios medžiagos hidratacijos metu. Galutinai atsakyti, ar

šarminių metalų priedą verta naudoti α -C₂SH sintezėje, bus galima tik ištyrus rišamosios medžiagos kietėjimo procesą ir iš jos pagamintų bandinių stiprumą.

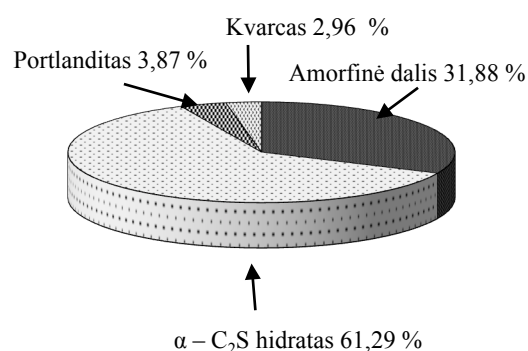
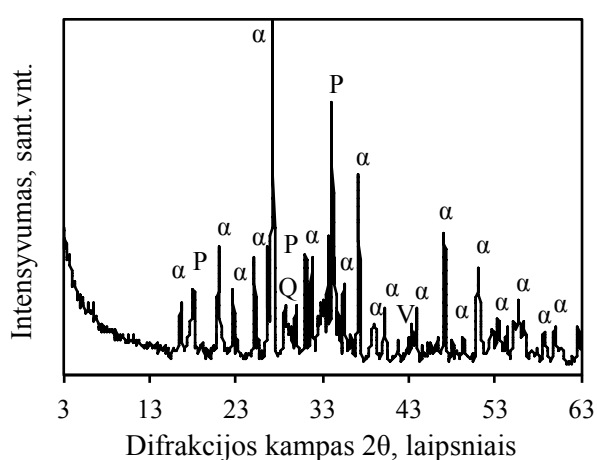
Žinoma, kad kalcio hidrosilikatų susidarymas kaip ir kitos cheminės reakcijos, greičiau vyksta suspensijas maišant. Dėl to nuspręsta ištirti maišymo įtaką α -C₂SH susidarymo procesams. Nustatyta, kad po 2 h sintezės 200 °C temperatūroje gautame produkte yra dar daug portlandito (34 pav., a, 1 kr.). DSK kreivėje šio junginio endoterminė smailė 471 °C temperatūroje netgi aiškiai atsiskiria nuo α -C₂SH dehidratacijos smailės 463 °C temperatūroje (34 pav., b, 1 kr.). Tačiau izoterminio išlaikymo trukmę pailginus iki 4 h, portlandito smailių intensyvumas RSDA kreivėje jau yra mažesnis už α -C₂SH smailių intensyvumą. Be to, DSK kreivėje endoterminio efekto maksimumas yra 460 °C temperatūroje, t.y., jis pasislenka link grynam α -C₂SH būdingos dehidratacijos temperatūros (34 pav., b, 2 kr.). Be to, nustatyta, kad Ca(OH)₂ mišinyje yra tik 2,45 %. Pratęsus sintezę iki 8 h, α -C₂SH difrakcinių kreivių intensyvumas išauga, tuo tarpu portlandito sumažėja (34 pav., a, 3 kr.). Iš kitos pusės, 4 bei 8 h sintetintų produktų endoterminių dehidratacijos reakcijų šilumos yra artimos, atitinkamai: 103,60 J/g ir 104,22 J/g. Tai rodo, kad abiejų sintezių metu susidarė artimas α -C₂SH kiekis. Atsižvelgiant į tai, kad 4 h hidroterminės sintezės energijos sąnaudos yra beveik 2 kartus mažesnės, nuspręsta, kad optimalios α -C₂SH, kuris bus naudojamas kaip sudedamoji hidrosilikatinės hidrauliškai kietėjančios rišamosios medžiagos dalis, sintezės sąlygos yra šios: mišinio molinis santykis C/S = 2,0; suspensijos V/K = 10; hidroterminės sintezės temperatūra – 200 °C; trukmė – 4 h.



34 pav. 200 °C temperatūroje susintetintų sintezės produktų RSDA (a) ir DSK (b) kreivės, kai izoterminio išlaikymo trukmė, h: 1 – 2; 2 – 4; 3 – 8 h. Žymenys: α – α -C₂SH, P – portlanditas, Q – kvarcas, V – volastonitas.

3.3. Hidraulinė rišamoji medžiaga iš α -C₂SH

Siekiant nustatyti cementinio akmens savybes būtinas didesnis α -C₂SH kiekis. Todėl sintezė vykdyta didesnio tūrio (600 ml) autoklave, o suspensijos homogeniškumui užtikrinti ji maišyta didesniu greičiu – 150 aps/min. Izoterminio išlaikymo parametrai nepakeisti: temperatūra – 200 °C, trukmė – 4 h. Hidroterminio apdorojimo metu gauti tie patys junginiai, kaip ir sintezę vykdant mažesnio tūrio autoklave (35 pav.). Tiesa portlandito smailių intensyvumas šiek tiek išaugo. Tačiau atlikus kiekybinę RSDA analizę nustatyta, kad sintezės produkte yra 3,87 % portlandito (36 pav.). Toks jo kiekis neturės neigiamos įtakos cementinių bandinių kietėjimo procesams, nes hidratuojantis portlandcemenčio mineralams irgi susidaro portlanditas.

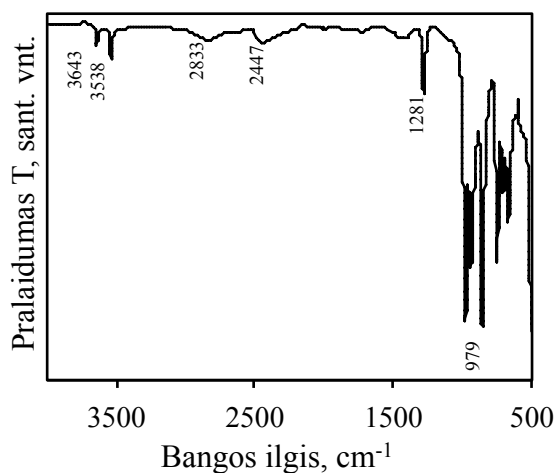


35 pav. Sintezės produkto RSDA kreivė. Čia α – α -C₂SH, P – portlanditas, V – volastonitas, Q – kvarcas.

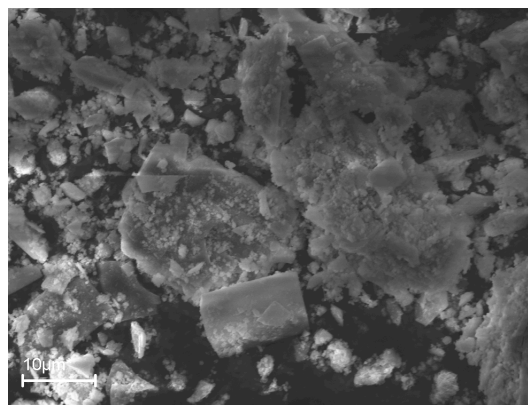
36 pav. Sintezės produkto RSDA kiekybinė Rietveldo analizė.

SEM nuotraukoje (38 pav.) matomos gerai išsikristalinusios α -C₂SH plokštelės. Tačiau jų paviršius yra padengtas portlandito ir pusiau amorfinių, neturinčių aiškios kristalų gardelės struktūros, kalcio hidrosilikatų sankaupomis. Jų taip pat yra ir tarpuose tarp plokštelių.

FT – IR spektroskopijos rezultatai patvirtino RSDA rezultatus – produkte yra portlandito (3642,7 cm⁻¹ juosta) bei kvarco (978,9 cm⁻¹) (37 pav.). Taip pat aptiktos juostos, kurios būdingos α -C₂SH: 3537,8 cm⁻¹ būdinga struktūrinio vandens O – H ryšiui; 1280,7 cm⁻¹ priskiriama Si – OH ryšiui. Be to, užfiksuotos ir vandeniliniam ryšiui būdingos juostos (2832,8 ir 2446,5 cm⁻¹), kurios stabilizuoja sintezės produktą ir todėl jis hidrauliškai neaktyvus. Norint sintezės produktą paversti hidrauliškai aktyviu, šiuos ryšius būtina suardyti. Remiantis mokslinėje literatūroje paskelbtais duomenimis [31], pirmiausia ištyrėme α -C₂SH hidraulinio aktyvumo kitimą jį tribochemiškai apdorodami, t.y. intensyviai maldami su kvarcinio smėlio priedu.



37 pav. Sintezės produkto FT – IR analizė.



38 pav. α -C₂SH SEM nuotrauka

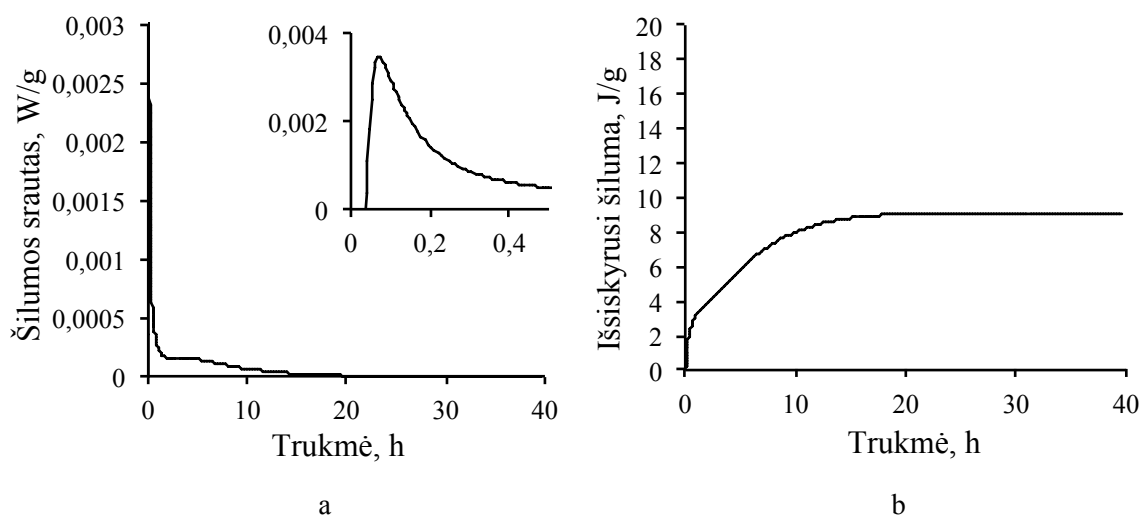
3.3.1 Tribocheminė α -C₂SH aktyvacija

α -C₂SH buvo sumaišytas su Anykščių karjero kvarciniu smėliu (dalelių skersmuo $d \leq 0,4$ mm) santykiu – 1:1. Malta diskiniame vibraciniame malūne, 950 aps/min greičiu. Tyrimai pradėti nuo minimalios malimo trukmės – 2 min. Atlikus mikrokalorimetrinę analizę, nustatyta, kad rišamajai medžiagai iš α -C₂SH ir kvarcinio smėlio, tribochemiškai apdorotai 2 min, būdingos egzoterminės reakcijos. Šiluma išsiskiria dėl cheminių ryšių suardymo ir naujų susidarymo. Nustatyta, kad iš karto po kontakto su vandeniu išsiskiria didelis šilumos kiekis (39 pav. a). Tai drėkinimo periodo metu išsiskirianti šiluma, atsirandanti dėl jonų disociacijos į tirpalą. Iškart po to (maždaug po kelių minučių) šilumos išsiskyrimas sumažėja ir nusistovi pusiausvyra (39 pav, b). Žinoma, kad C-S-H formuojasi ant kvarco grūdelių ir sudaro difuzinį sluoksnį. Todėl, vanduo ir tirpale esantys jonai sunkiau pasiekia SiO₂ branduolį, todėl tolimesnė hidratacija stipriai sulėtėja.

2 min tribocheminė aktyvacija nėra pakankama, nes po 40 h hidratacijos išsiskyres suminis šilumos kiekis yra mažas ir neviršija 10 J/g (39 pav. b). Ją būtina ilginti, todėl tos pačios sudėties mišinys maltas 5, 10, 15 ir 20 min.

Aptariant malimo trukmės įtaką produktų mineralinei sudėčiai, reikia pažymėti, kad per pirmąsias 2 malimo minutes mišinys amorfizuojasi nežymiai, nors RSDA kreivėje matyti tik labai mažo intensyvumo α -C₂SH $d = 0,533$ ir $0,266$ nm smailės (40 pav., a, 2 kr). Tačiau šio junginio smailės, kurios tarpplokštuminis atstumas $d = 0,327$ nm (ji PDF duomenų bazėje nurodoma kaip pagrindinė, bazinė α -C₂SH smailė) intensyvumas kinta nežymiai. 3.1. skyriuje

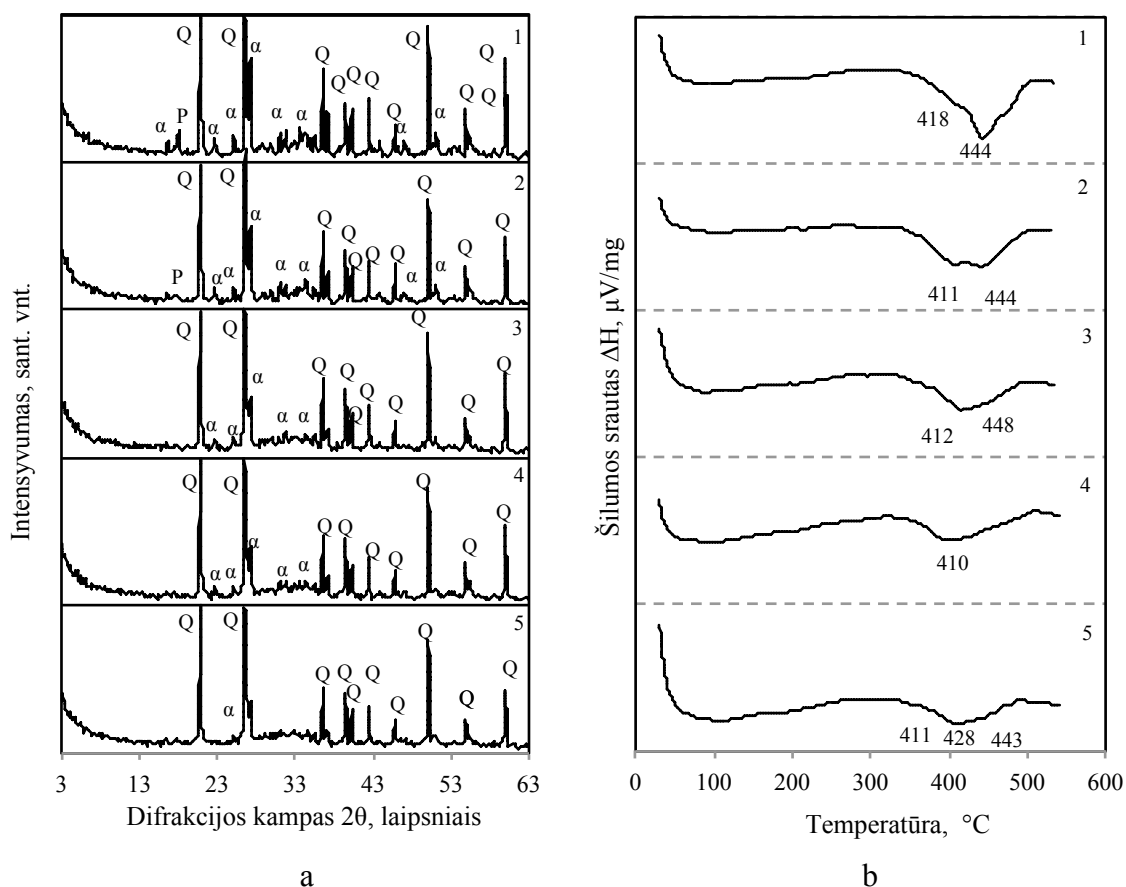
buvo įrodyta, kad α -C₂SH RSDA kreivėse smailių $d = 0,533$ ir $0,266$ nm intensyvumas neproporcingai išauga dėl kristalų orientacijos bandinio paruošimo analizei metu. Dėl šios priežasties apie α -C₂SH suardymą reikia spręsti iš bazinės junginio smailės $d = 0,327$ nm intensyvumo kitimo. DSK kreivėje 420 – 480 °C temperatūros intervale endoterminis efektas yra dar gana ryškus, tačiau maždaug 40 °C pastumtas žemesnės temperatūros kryptimi (40 pav., b, 2 kr.). Šiame temperatūros intervale Ca(OH)₂ ir α -C₂SH netenka vandens. Kadangi RSDA kreivėje (40 pav. a) matome, kad portlandito smailių intensyvumas gerokai sumažėja, galime teigti, kad per pirmąsias dvi tribocheminės aktyvacijos minutes suardoma didžioji dalis portlandito ir tik nedidelė dalis α -C₂SH. Būtina paminėti, kad charakteringoji kvarco smailė (*tarpplokštuminis atstumas* $d = 0,335$ nm) sumažėja nuo 5262 sant. vnt. (pradiniame mišinyje) iki 4332 sant. vnt. (pav. kr.). Tai reiškia, kad intensyvaus malimo metu, dalis kvarco amorfizuojasi arba sureaguoja su atpalaiduotais iš portlandito Ca²⁺ jonais.



39 pav. Tribochemiškai 2 min apdoroto α -C₂SH ir kvarco mišinio (1:1) mikrokalorimetrinės analizės kreivės: a – šilumos srauto, b – šilumos kiekio.

Proceso trukmei kintant nuo 5 iki 15 min α -C₂SH amorfizacija vyksta intensyviau (40 pav. kr.) RSDA kreivėse α -C₂SH smailių intensyvumas nuosekliai mažėja, o po 20 min aktyvacijos bazinės smailės, kurios *tarpplokštuminis atstumas* $d = 0,327$ nm (40 pav. a, 5 kr.) intensyvumas tiek sumažėjo, kad ją sunku atskirti nuo šalia esančios kvarco smailės. Šie duomenys rodo, kad intensyviai 20 min malant smėlio ir α -C₂SH mišinį, pastarasis junginys beveik visiškai suardomas, lieka tik jo pėdsakai. Gerokai sumažėja ir kvarcui būdingos $d = 0,335$ nm smailės intensyvumas: nuo 4042 sant. vnt. (po 5 min aktyvacijos) iki 3334 sant. vnt. (po 20 min). Apibendrinant RSDA analizės rezultatus galima pasakyti, kad smailių intensyvumo

sumažėjimas, smailių išplatėjimas ir foninio triukšmo atsiradimas rodo, jog tribocheminės aktyvacijos metu dalelės smulkėjo, atsirado kristalų gardelės defektų, įsitempimų, be to, padidėjo amorfinės dalies kiekis.



40 pav. α -C₂SH ir kvarcinio smėlio mišinio (santykis 1:1) RSDA (a) ir DSK (b) kreivės, po tribocheminės aktyvacijos, kurios trukmė: 1 – 2 min, 2 – 5 min, 3 – 10 min, 4 – 15 min, 5 – 20 min. Žymenys: α – α -C₂SH, P – portlanditas, Q – kvarcas

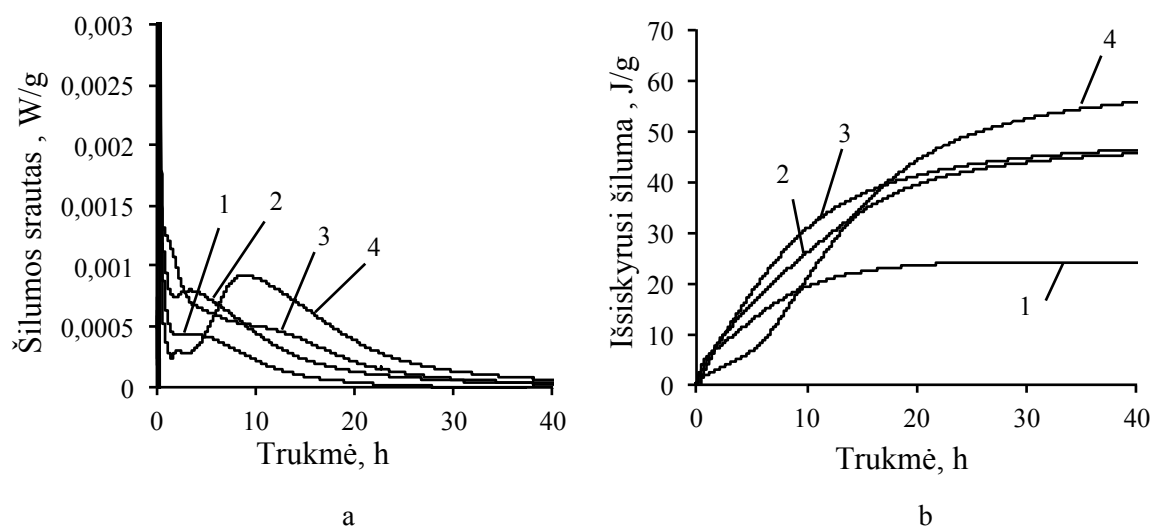
Šiuos rezultatus taip pat patvirtina ir DSK duomenys: α -C₂SH dehidratacijos proceso (~444 °C) metu išsiskyres šilumos kiekis mažėja: nuo 87,9 μV/mg (10 min) iki 43,8 μV/mg (15 min) ir 27,3 μV/mg (20 min) (40 pav. b).

Mikrokalorimetrinės analizės rezultatai patvirtino, kad tribocheminės aktyvacijos trukmė turi įtakos hidraulinėms rišamosios medžiagos savybėms. Esant ilgesnei aktyvacijos trukmei gaunamos smulkesnės dalelės – didesnis paviršius, kurį hidratacijos metu reikia sudrėkinti, dėl to drėkinimo periodu išsiskiria didelis šilumos srautas (41 pav. a). Taip pat būtina pažymėti, kad rišamosios medžiagos iš α -C₂SH ir smėlio mišinio hidratacijos kreivės pobūdis yra analogiškas portlandcemenčio hidratacijos kreivei, nes galima aptikti visus penkis portlandcemenčiui būdingus hidratacijos periodus: drėkinimo, indukcinį, pagreitėjimo, sulėtėjimo ir lėtos reakcijos.

Pirmoji stadija pasiekama po 2 min hidratacijos ir yra lygi 0,006 W/g (41 pav. a.). Tuo tarpu, indukcinis periodas prasideda tik po 30 min. Ženklus išsiskyrusios šilumos srauto padidėjimas išaugimas (pagreitėjimo periodas) stebimas tarp 2 ir 5 h, jo dydis pasiekia 0,001 W/g. Po to iki 20 h stebimas sulėtėjimo periodas, po kurio nusistovi lėtos reakcijos periodas.

Aptariant proceso metu išsiskyrusios sumines šilumos kiekio vertes, galima pasakyti, kad kuo smulkesnės dalelės, tuo didesnis šilumos kiekis išsiskiria drėkinimo periodu, o tai lemia didesnį bendrą suminės išsiskyrusios šilumos kiekį. Po 5 min aktyvacijos suminė išsiskyrusios šilumos kiekio vertė siekia 24 J/g – daugiau nei dvigubai didesnė lyginant su šilumos kiekiu po 2 min aktyvacijos. Ilginant trukmę iki 10 min, suminė šilumos kiekio vertė dar padvigubėja, tačiau ilginant iki 15 min ji beveik tokia pat, kaip ir po 10 min atitinkamai: 45,1 ir 45,4 J/g. Po 20 min aktyvacijos išsiskyręs šilumos kiekis padidėja nežymiai – iki 55,3 J/g. Tai reiškia, kad optimali tribocheminės aktyvacijos trukmė yra 5 – 10 min. Ją ilginant, gerokai išauga proceso kaštai, o α -C₂SH – kvarco mišinio hidraulinis aktyvumas didėja tik nežymiai.

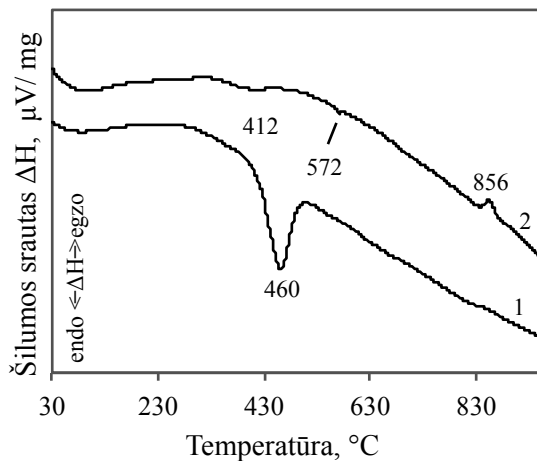
Apibendrinant galima pasakyti, kad net ir po 20 min tribocheminės aktyvacijos, maksimalus išsiskyręs šilumos kiekis siekia tik 0,001 W/g – norint gaminti hidraulinę rišamąją medžiagą, kurios savybės būtų artimos portlandcemenčiui, toks kiekis yra nepakanamas ir reikia ieškoti būdų hidrauliniui aktyvumui padidinti.



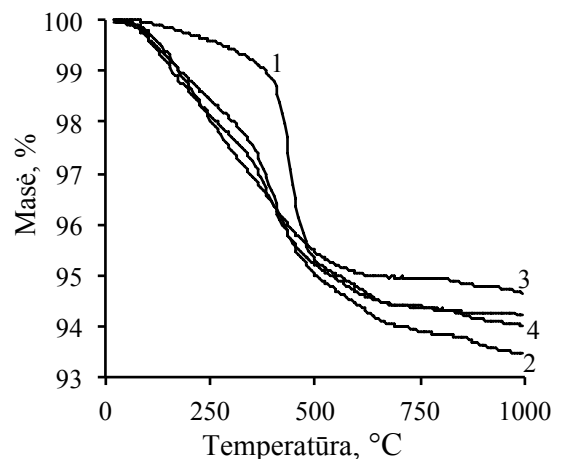
41 pav. Mikrokalorimetrinės analizės kreivės. Šilumos srautas (a) ir šilumos kiekis (b) tribochemiškai apdoroto α -C₂SH ir kvarco mišinio (1:1), kai aktyvacijos trukmė: 1 – 5 min, 2 – 10 min, 3 – 15 min, 4 – 20 min.

Vienalaikė terminė analizė parodė, kad malimo metu vyksta ne tik pradinių komponentų suardymas bei amorfizacija, bet ir naujų junginių susidarymas: 10 min malto produkto DSK kreivėje atsiranda egzoterminė smailė 856 °C temperatūroje, kuri yra būdinga pusiauamorfino, neturinčio apibrėžtos kristalų struktūros kalcio hidrosilikatų C-S-H(I) perėjimui į volastonitą (42 pav., 2 kr.). Kitos smailės yra būdingos: 412 °C temperatūroje – α -C₂SH likučių dehidratacijai, o 572 °C temperatūroje – kvarco α atmainos perėjimui į β atmainą. Šie duomenys gerai koreliuoja su DSK rezultatais (40 pav.). Jei 2 min malimo kreivėje aiškiai matomas portlanditui būdingas endoterminis virsmas 444 °C temperatūroje, tai po 5 min jo plotas yra gerokai sumažėjęs, o po 10 min vos galima įžiūrėti pėdsakus. Taigi, intensyvios tribocheminės aktyvacijos metu portlanditas yra suardomas ir atpalaiduoti Ca²⁺ jonai sureaguoja su rūgščiais mišinio oksidais, sudarydami kalcio hidrosilikatus.

Siekiant įvertinti visus galimus faktorius, nuspręsta iširti, skirtinguose malūnuose tribochemiškai apdorotos medžiagos savybes. Tuo tikslu medžiaga buvo apdorota rutuliniame ir diskiniame malūne. Atlikus termogravimetrinę analizę (TGA), nustatyta, kad iš α -C₂SH struktūrinis vanduo (43 pav., 1 kr.) atskyla 450 – 480 °C temperatūrų intervale. Šį bandinį lyginant su bandiniais po tribocheminės aktyvacijos naudojant skirtingus malūnus, matyti, kad kreivių pobūdis pasikeičia – jos tampa nuožulnesnės, sunku išskirti α -C₂SH dehidratacijos temperatūrą, o tai rodo, kad α -C₂SH struktūra yra suardyta. Be to, didžioji dalis vandens pasišalina iki 200 °C. Tikėtina, kad iš α -C₂SH struktūros atskilęs vanduo lieka tarpsluoksniuose, tribocheminės aktyvacijos metu jis nepasišalina iš produkto, todėl bendras jo kiekis medžiagoje lieka toks pats. Tai patvirtina bendri masės nuostoliai, kurie yra beveik vienodi, svyruoja paklaidų ribose. Tikėtina, kad struktūroje likęs vanduo gali trukdyti hidratacijos procesui. Be to, net ir naudojant skirtingus malūnus, rezultatai gaunami labai panašūs, vanduo lieka struktūroje, mažindamas medžiagos hidraulinį aktyvumą.



42 pav. α -C₂SH (1 kr.) ir 10 min malto jo mišinio su kvarciniu smėliu (santykis 1:1) (2 kr.) DSK kreivės

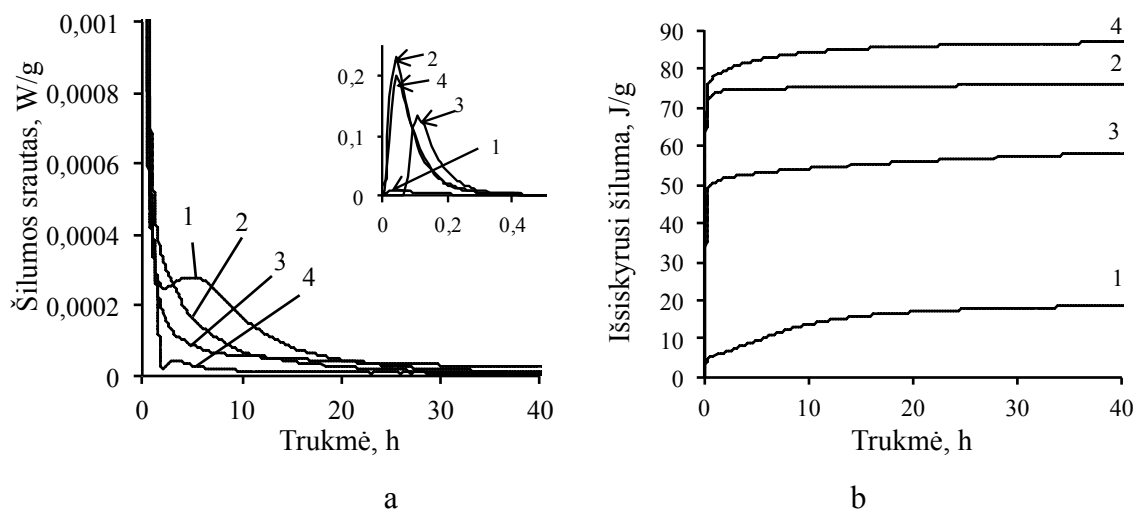


43 pav. Termogravimetrinės analizės rezultatai. Žymenys: 1 – hidroterminės sintezės produktas, tribochemiškai apdorojus 20 min: 2 – rutuliniame malūne, 3 – vibraciniame-diskiniame malūne, 4 – diskiniame malūne.

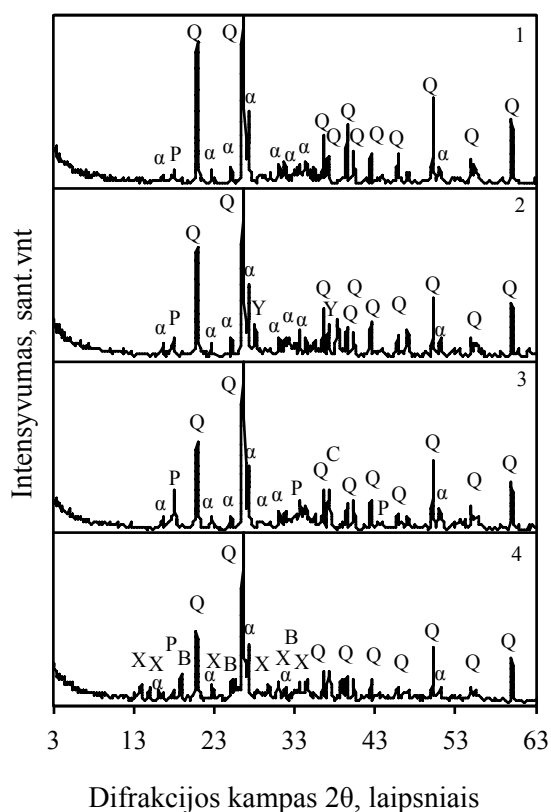
Vienas iš būdų pašalinti šį vandenį – malimo metu naudoti higroskopiškas medžiagas, kurios sugertų vandenį, išsiskyrusį iš α -C₂SH struktūros. Šios medžiagos turi būti giminingos sintezės produktui, kad turėtų kuo mažesnę įtaką rišamosios medžiagos sudėčiai, o priedais, atitinkančiais keliamus reikalavimus, buvo pasirinkti CaO, CaCl₂, BaO. Reikiamas priedų kiekis paskaičiuotas remiantis stochiometriniais skaičiavimais, kad pilnai užtektų sugerti išsiskiriantį vandenį: CaO – 5,60 %, CaCl₂ – 5,55%, BaO – 15,30 %. Priedai pridėti į α -C₂SH ir kvarcinio smėlio mišinį (1:1), maišyti homogenizatoriuje 10 min. Mišiniai malti diskiniame vibraciniame malūne 5 min 950 aps/min greičiu.

Atlikus mikrokalorimetrijos matavimus, nustatyta, kad bandinio be priedo, maksimalus išsiskyrusios šilumos srautas 0,28 mW/g. Naudojant priedus, gaunamos mažesnės išsiskyrusios šilumos vertės. Bandinyje, kuriame naudotas BaO, aiškiai atsiskiria drėkinimo ir hidratacijos periodai, bet maksimalus išsiskyrusios šilumos srautas yra gerokai mažesnis – 0,04 mW/g. Tuo tarpu, naudojant CaO ir CaCl₂ aiškaus hidratacijos periodo negalima atskirti: jis persidengia su drėkinimo periodu (44 pav., a). Kadangi maksimalus išsiskyrusios šilumos srautas naudojant priedus yra mažesnis, galima teigti, kad šių bandinių hidratacija vyksta silpniau. Tačiau suminis šilumos kiekis bandiniuose su priedu kelis kartus didesnis (44 pav., b. 2-4 kr.). Iš kreivės pobūdžio matyti, kad praktiškai visa šiluma išsiskiria per pirmąsias 20 min t.y., drėkinimo periodu. Tikėtina, kad bandiniuose liko nesureagavusių priedų, kurie jau reakcijos pradžioje intensyviai reaguoja su vandeniu. Naudojant BaO priedą išsiskiria 86,8 J/g šilumos. Naudojant

kitus priedus šilumos išsiskiria mažiau: CaO – 76,1 J/g , CaCl₂ – 58,2 J/g, tačiau vis tiek daugiau, nei bandinyje be priedo (18,5 J/g).



44 pav. Mikrokalorimetrinės analizės kreivės Šilumos srautas (a) ir suminis šilumos kiekis (b) tribochemiškai aktyvuotuose produktuose. Čia: 1 – be priedo, 2 – CaO, 3 – CaCl₂, 4 – BaO.



45 pav. RSDA kreivės tribochemiškai 5 min apdorotų bandinių. Čia 1 – be priedo, 2 – CaCl₂, 3 – CaO, 4 – BaO. Žymenys: α – α-C₂SH, Q – kvarcas, Y – CaCl₂, P – portlanditas, C – CaO, B – BaO, X – Ba(OH)₂.

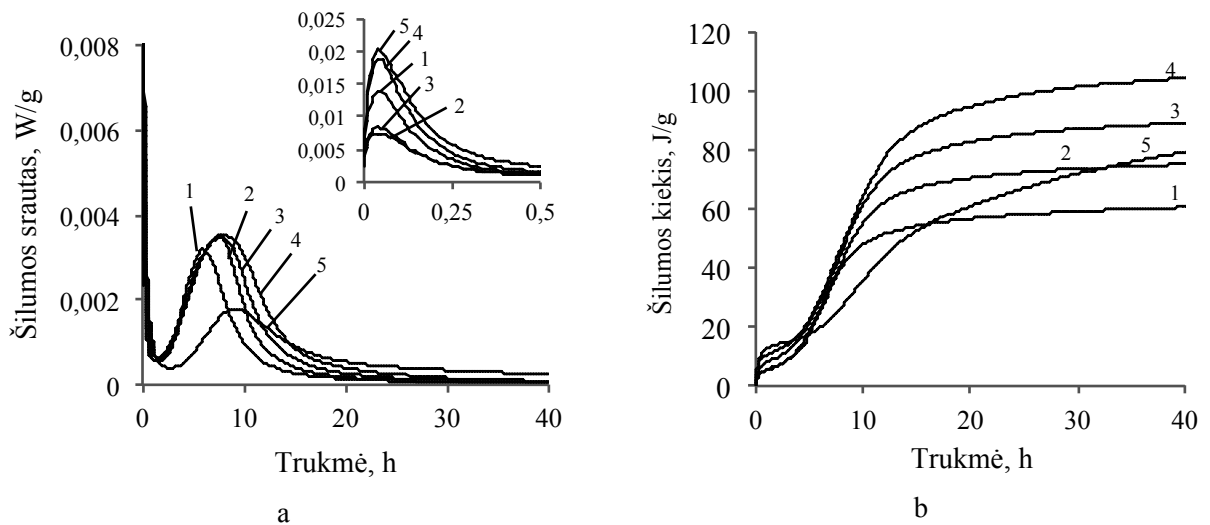
RSDA analizės rezultatai parodė (45 pav.), kad naudojant CaCl₂ priedą nesusidaro jokių naujų, galinčių dalyvauti hidratacijos reakcijoje. Taip pat neaptikti ir junginiai, kurie rodytų,

jog malimo metu išsiskyres vanduo buvo surištas. Tuo tarpu kaip priedus naudojant CaO ir BaO susidaro jų hidroksidai, tačiau lieka pakankamai daug pradinių medžiagų.

Tokie rezultatai, leidžia teigti, kad priedo naudojimas neturi teigiamos įtakos, netgi priešingai –hidratacijos periodas išnyksta arba labai sumažėja. Todėl priedų naudojimas, siekiant pašalinti vandenį, susidarantį malimo metu suardant α -C₂SH ir portlanditą, nėra tinkamas būdas.

3.3.2 Tribocheminė ir terminė α -C₂SH aktyvacija

Ankstesnių tyrimų metu nustatyta, kad tribocheminę aktyvacija naudinga papildyti terminiu apdorojimu, kurio metu, produkte likęs vanduo, trukdantis hidratacijai, būtų pašalintas. Nustatyta, kad jau malimo metu, malant 20 min, temperatūra pakyla iki 90 °C. Tačiau akivaizdu, kad tai nėra pakankama temperatūra, nes pagrindinės hidratacijos reakcijos metu išsiskyres šilumos srautas siekia 0,001 W/g. Pateikti duomenys (43 pav.) parodė, kad vanduo tiek iš nemalto α -C₂SH ir kvarcinio smėlio mišinio, tiek iš mišinio po 5 min tribocheminės aktyvacijos pasišalina iki 500 °C temperatūros. Siekiant nustatyti optimalią terminio apdorojimo temperatūrą, paruoštas mėginys (α -C₂SH ir smėlio santykis 1:1, tribocheminės aktyvacijos trukmė – 5 min), apdorotas 400–500 °C temperatūrų intervale (kas 25 °C), išlaikymo trukmė – 0,5 h.

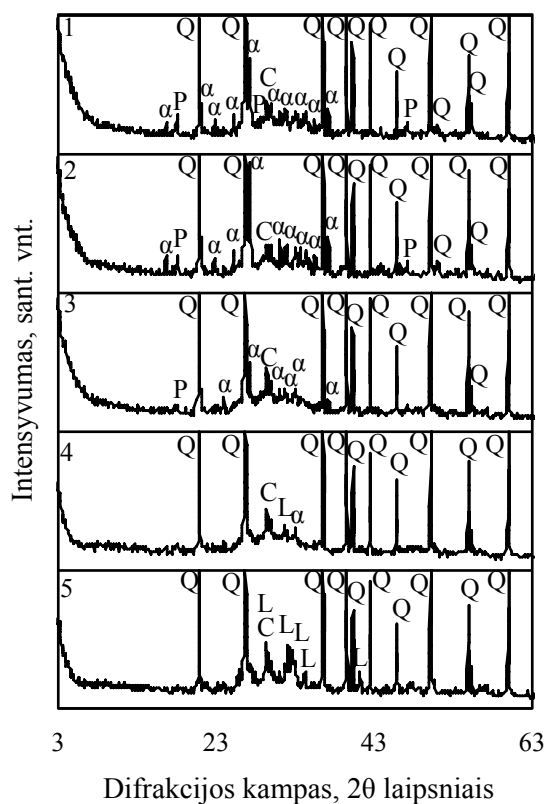


46 pav. Mikrokolorimetrinės analizės kreivės. Šilumos srautas (a) ir suminis šilumos kiekis (b) tribochemiškai (5 min) ir termiškai (0,5 h) apdoroto α -C₂SH ir kvarco mišinio (1:1). Temperatūra: 1 – 400 °C, 2 – 425 °C, 3 – 450 °C, 4 – 475 °C, 5 – 500 °C

Atlikus mikrokolorimetrinius tyrimus nustatyta, kad didžiausios šilumos srauto ir suminės šilumos kiekio vertės gaunamos medžiagą išdegus 425 – 475 °C temperatūrų intervale. Esant

400 °C temperatūrai, per 40 hidratacijos valandų, išsiskiria mažiausias suminis šilumos kiekis – 60,38 J/g (46 pav., b.). Šilumos srautas, gaunamas 5 – 7 h intervale, yra 3,16 mW/g (46 pav., a). Tikėtina, kad šioje terminio apdorojimo temperatūroje, iš produkto pašalinamas ne visas vanduo, todėl hidratacijos reakcijos vyksta pakankamai lėtai. Didinant temperatūrą iki 425 °C suminė išsiskyrusios šilumos vertė padidėja iki 75,12 J/g, o šilumos srauto vertė iki 3,47 mW/g (46 pav., b ir a). Toliau keliant temperatūrą iki 450 ir 475 °C, šilumos srauto vertės yra panašios, apie 3,50 mW/g, tačiau padidėja suminis išsiskyrusios šilumos kiekis – atitinkamai 89 ir 104 J/g. Pakėlus terminės aktyvacijos temperatūrą iki 500 °C, šilumos srautas gerokai sumažėja – iki 1,71 mW/g, o išsiskyrusios šilumos kiekis – 79 J/g. Tikėtina, kad esant aukštesnei aktyvacijos temperatūrai dehidratuoti produktai reaguoja tarpusavyje ir suformuoja stabilius bevandenius produktus. Galima teigti, kad 500 °C temperatūra yra per aukšta.

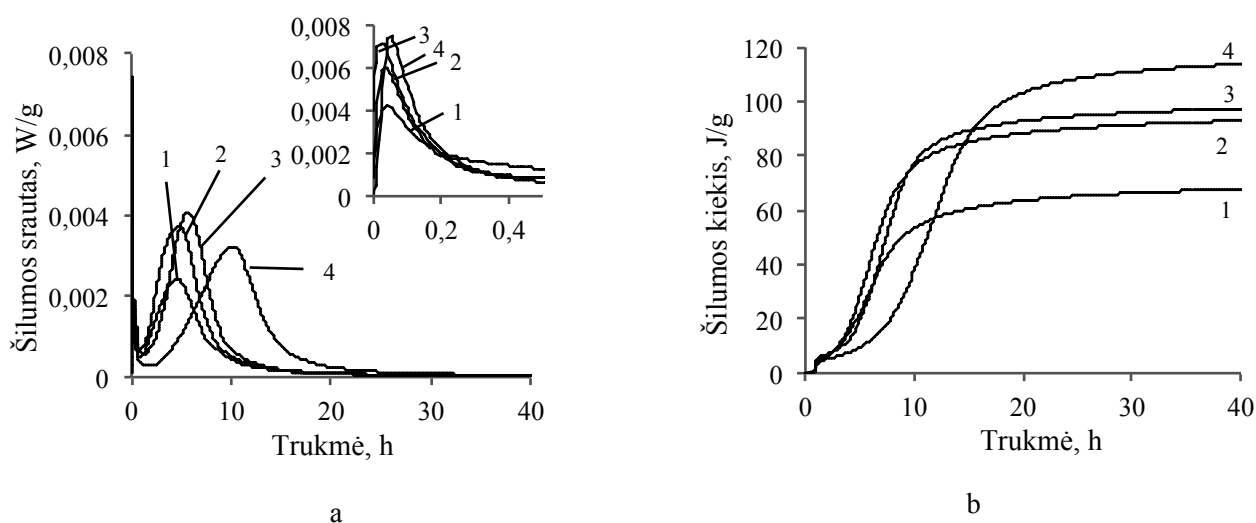
Atlikus rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės tyrimus nustatyta, kad po terminio apdorojimo 400 ir 425 °C temperatūroje lieka α -C₂SH (47 pav. 1 kr.). Pakėlus temperatūrą iki 450 °C pastebimas žymus α -C₂SH ir portlandito smailių intensyvumo sumažėjimas. Toliau didinant temperatūrą susidaro bevandenis kalcio silikatas – larnitas (47 pav. 4 kr.). 500 °C temperatūroje visiškai nebelieka α -C₂SH ir ženkliai išauga larnito smailių intensyvumas.



47 pav. RSDA kreivės bandinių, apdorotų 5 min tribochemiškai ir degtų skirtingose temperatūrose: 1 – 400 °C, 2 – 425 °C, 3 – 450 °C, 4 – 475 °C, 5 – 500 °C. Žymenys: α – α -C₂SH, Q – kvarcas, P – portlanditas, C – CaCO₃, L – larnitas.

Nustatyta, kad optimali terminio apdorojimo temperatūra – 450 °C: suminė išsiskyrusi šiluma ≈ 90 J/g ir šilumos srautas $\approx 3,5$ mW/g sąlyginai dideli, o energijos sąnaudos mažesnės lyginant su 475 °C temperatūros terminiu apdorojimu.

Nustačius optimalią terminio apdorojimo temperatūrą, joje išdegti bandiniai ir tribochemiškai apdoroti esant skirtingom trukmėm. Šis eksperimentas atliktas siekiant išsiaiškinti optimalią α -C₂SH ir kvarcinio smėlio mišinio, tribocheminio apdorojimo trukmę. Atlikus mikrokalorimetrinius matavimus nustatyta, kad po 5 min intensyvaus malimo, maksimalus, išsiskyrusios šilumos srautas yra 3,7 mW/g, o suminė šilumos vertė – 92,93 J/g. (48 pav., a ir b). Pailginus trukmę iki 10 min, šios vertės padidėja nežymiai (3,97 mW/g ir 97,27 J/g). Kai tribocheminės aktyvacijos trukmė 20 min, maksimali šilumos srauto vertė sumažėja (3,2 mW/g), be to, maksimumas pasiekiamas vėliau, nei trumpesnių malimų atveju. Suminė šiluma po 20 min tribocheminės aktyvacijos yra didžiausia ir lygi 113,36 J/g. Tokia vertė pasiekama, nes medžiaga yra labai smulki ir jau drėkinimo periodo metu išsiskiria didelis šilumos kiekis. Šio periodo metu hidraulinės rišamosios medžiagos dalelės padengiamos naujai susidariusiais junginiais, kurie lėtina hidratacijos reakciją, todėl pagreitėjimo periodas prasideda ir baigiasi vėliau.

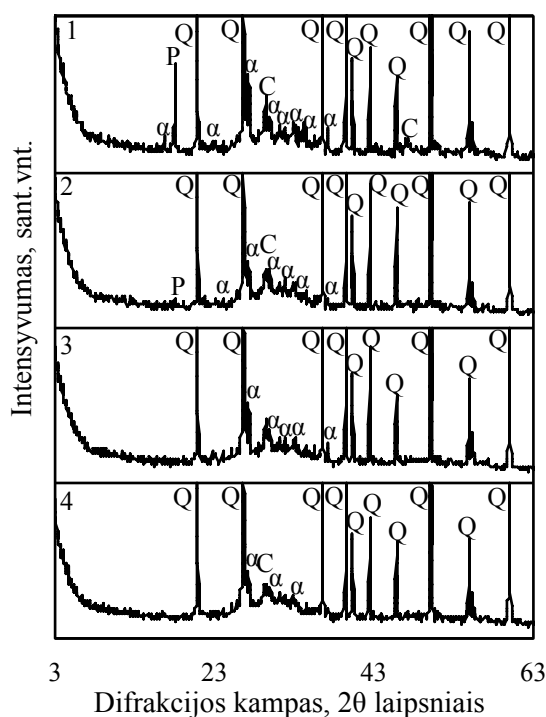


48 pav. Mikrokalorimetrinės analizės kreivės. Šilumos srautas (a) ir suminis šilumos kiekis (b) tribochemiškai ir termiškai (450 °C, 0,5 h) apdoroto α -C₂SH ir kvarco mišinio (1:1). Tribocheminės aktyvacijos trukmė: 1 – 2 min, 2 – 5 min, 3 – 10 min, 4 – 20 min.

Tribocheminės aktyvacijos trukmės įtaka taip pat įvertinta atlikus RSDA analizę. Nustatyta, kad 2 min malimas nėra pakankamas. Rentgenogramoje matyti būdingos α -C₂SH smailės. Kaip jau patvirtinta mikrokalorimetriniais matavimais, nesuardytas α -C₂SH apsunkina hidratacijos

procesą. Todėl tribocheminės aktyvacijos trukmę būtina ilginti. Jau po 5 min malimo, matyti ženklus α -C₂SH smailių intensyvumo sumažėjimas (49 pav. 2 kr.). Panašūs rezultatai gaunami ir po 10 min malimo. Tuo tarpu po 20 min malimo α -C₂SH praktiškai nelieka, intensyvaus malimo metu jis yra suardomas (49 pav. 4 kr.).

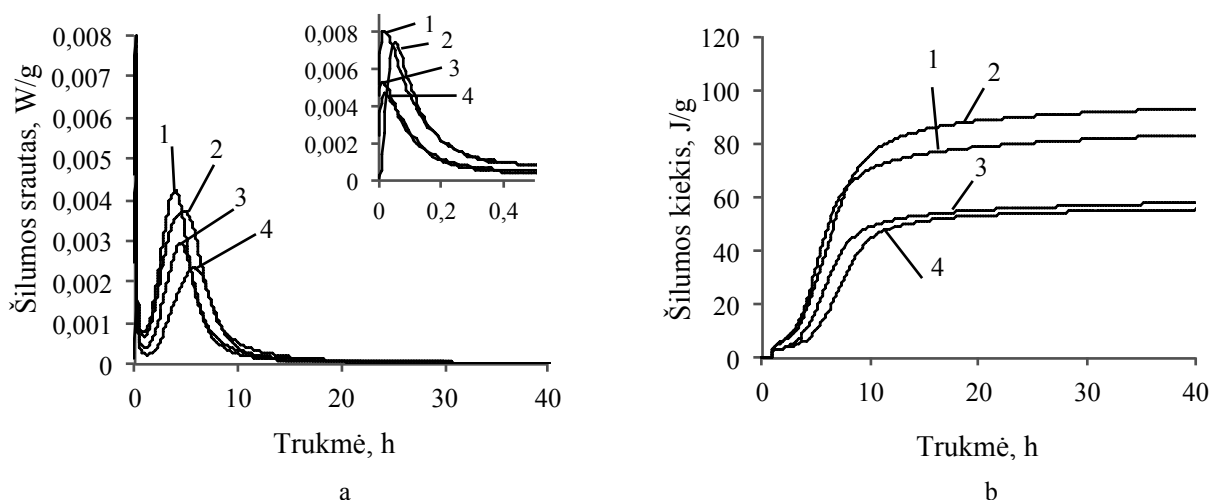
Akivaizdu, kad geriausi rezultatai gaunami medžiagą malant 5 ir 10 min. Trumpesnė tribocheminės aktyvacijos trukmė nepakankama, o po ilgesnės aktyvacijos gauto šilumos srauto vertės yra mažesnės. Atsižvelgiant į energijos sąnaudas, nuspręsta, kad optimali trukmė yra 5 min.



49 pav. RSDA kreivės bandinių, apdorotų termiškai (450 °C, 0,5 h) ir tribochemiškai: 1 – 2 min, 2 – 5 min, 3 – 10 min, 4 – 20 min. Žymenys: α – α -C₂SH, Q – kvarcas, P – portlanditas, C – CaCO₃.

Visi aukščiau aprašyti tyrimai buvo atlikti, kai α -C₂SH ir kvarco mišinio santykis – 1:1. Ištirta mišinio sudėties įtaka jo hidrauliniam aktyvumui. Pasirinkti šie α -C₂SH ir kvarcinio smėlio santykiai: 7:3, 5:5, 4:6, 3:7. Mišiniai apdoroti pagal anksčiau nustatytus optimalius parametrus: tribocheminės aktyvacijos trukmė 5 min, o terminės aktyvacijos temperatūra – 450 °C. Pastebėta, kad mišiniui, kuriame yra 7 dalys α -C₂SH, būdinga, kad didelis šilumos kiekis išsiskiria drėkinimo periodu (50 pav. 1 kr.). Tai paaiškinama tuo, kad α -C₂SH dalelės yra labai smulkios, taip pat mišinyje yra nedaug kvarco. Šį mišinį hidratuojant, maksimali išsiskyrusio šilumos srauto vertė – 4,09 mW/g, tačiau suminis šilumos kiekis siekia tik 83,1 J/g. Mišinyje mažinant α -C₂SH kiekį (5:5), suminis išsiskyrusios šilumos kiekis padidėja – 93,9 J/g, tuo tarpu

šilumos srauto vertė šiek tiek sumažėja – 3,89 mW/g. Nors išsiskyręs šilumos srautas mažesnis, tačiau iš kreivės pobūdžio matyti, kad pagreitėjimo periodas trunka maždaug visą valandą ilgiau ir gaunamas didesnis suminės šilumos kiekis. Tikėtina, kad tai gali turėti teigiamos įtakos šios rišamosios medžiagos kietėjimo procesui. Tolimesnis α -C₂SH kiekio mažinimas turi neigiamą įtaką: tiek šilumos srauto, tiek suminė šilumos kiekio vertės mažėja. Kai rišamojoje medžiagoje yra 40 % α -C₂SH, šilumos srauto vertė sumažėja iki 3,2 mW/g, o suminis išsiskyrusios šilumos kiekis iki 57,9 J/g. Sumažinus α -C₂SH kiekį iki 30 %, suminė šilumos vertė pakinta jau nežymiai (sumažėja iki 57,1 J/g), tuo tarpu šilumos srauto vertė siekia tik 2,3 mW/g.



50 pav. Mikrokolorimetrinės analizės kreivės. Šilumos srautas (a) ir suminis šilumos kiekis (b) tribochemiškai (5 min) ir termiškai (450 °C, 0,5 h) apdorotų α -C₂SH ir kvarco mišinių kai santykis: 1 – 7:3, 2 – 5:5, 3 – 4:6, 4 – 3:7.

Taigi, mikrokolorimetrinės analizės ir rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės rezultatai parodė, kad derinant tribocheminę ir terminę aktyvaciją, iš α -C₂SH ir kvarcinio smėlio mišinio galima gauti rišamąją medžiagą, pasižyminčia dideliu hidrauliniu aktyvumu. Rekomenduojami technologiniai parametrai: α -C₂SH ir kvarco mišinio santykis – 1:1, tribocheminės aktyvacijos vibraciniame diskiniame malūne, esant 950 aps/min greičiui, trukmė – 5 min, terminės aktyvacijos temperatūra – 450 °C, trukmė – 30 min.

3.4. Hidraulinės rišamosios medžiagos iš α -C₂SH savybės

Instrumentinės analizės metodai leidžia nustatyti tiriamosios medžiagos sudėtį bei kai kurias savybes, kurias žinant, galima įvertinti jos perspektyvas, tinkamumą rišamosios medžiagos gamybai. Deja, to nepakanka – galutinį atsakymą galima gauti tik suformavus gaminius ir ištyrus jų stiprumines bei kitas eksploatacines savybes. Tuo tikslu buvo suformuoti bandiniai

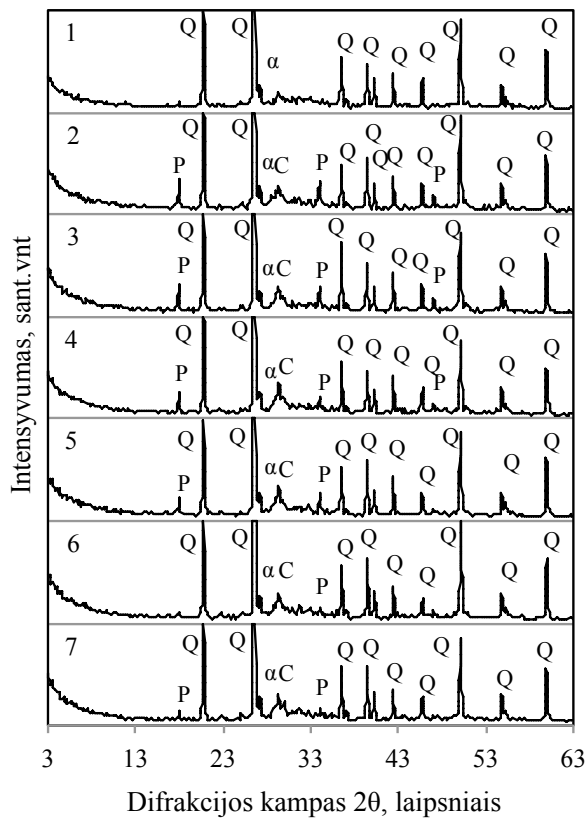
(20×20×20 mm). Vandens ir rišamosios medžiagos santykis buvo pasirinktas pagal normaliai tešlos konsistencijai reikalingą kiekį ir lygus $V/C = 0,347$. Po hidratacijos išmatuotas bandinių stipris gniuždant (16 lentelė). Nustatyta, kad po 3 parų stipris gniuždant yra 11,65 MPa, ši vertė atitinka cementui numatytą vertę ≥ 10 MPa, po 7 parų stiprio gniuždant vertė padidėja nežymiai, kiek didesnis stiprio išaugimas užfiksuotas po 28 parų – 16,68 MPa. Tačiau po 180 parų stiprio gniuždant vertė siekia tik 19,44 MPa. Nors po 3 parų hidratacijos bandinių stiprio gniuždant vertės atitiko aukščiausios cemento klasės vertes, tolimesnės hidratacijos metu bandiniai neįgavo pakankamai didelio stiprio.

16 lentelė. Hidratuotų bandinių stipris gniuždant

Paros	3	7	14	28	90	180
Stipris gniuždant, MPa	11,65	12,25	13,77	16,68	18,51	19,44

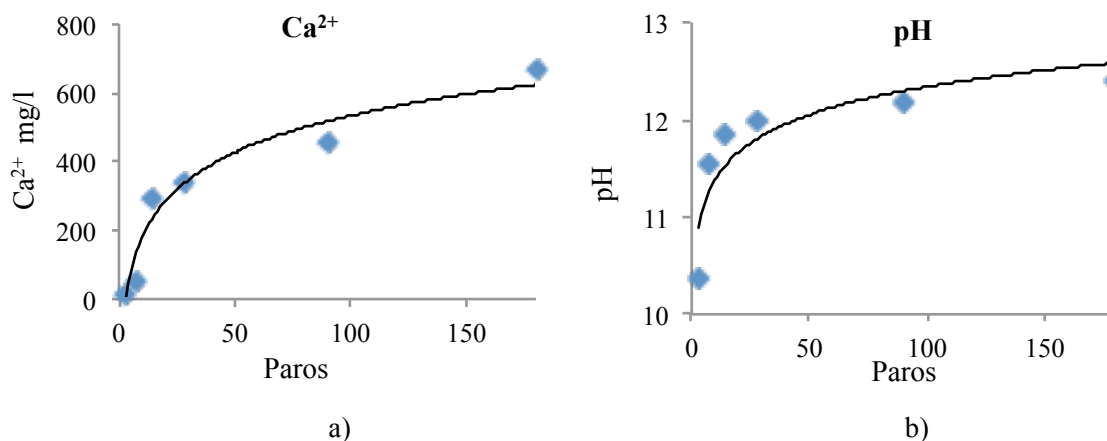
Atlikus hidratuotų produktų RSDA analizę (51 pav.) nustatyta, kad jau po 3 parų susidaro nauji C-S-H junginiai, tačiau juos sunku tiksliai identifikuoti – jų difrakciniai atspindžiai silpni – būdinga “kalno” pavidalo smailė, nes vyrauja amorfiniai junginiai. Taip pat identifikuoti kalcio silikatų hidratacijos produkto – portlandito difrakciniai maksimumai (51 pav. 2 kr.) (*tarpplokštuminis atstumas* $d = 0,492; 0,263$ nm). Tačiau jau po 7 parų, pagrindinės portlandito smailės intensyvumas sumažėja nuo 157 sant. vnt. (po 3 parų) iki 135 sant. vnt., o po 14 parų net iki 98 sant. vnt.. Tikėtina, kad tik susidaręs portlanditas pradeda reaguoti su amorfiniu silicio dioksidu, kuris susidarė tribocheminės aktyvacijos metu. Vykstant šiai reakcijai susidaro nauji kalcio hidrosilikatai C-S-H, todėl ilgėjant hidratacijos trukmei, C-S-H “kalnas” tampa smailesnis, o difrakcinio atspindžio intensyvumas išauga nuo 99 sant. vnt. (po 3 parų) iki 150 sant. vnt. po 28 parų hidratacijos. Tiesa, ilgėjant hidratacijos trukmei, naujų junginių nesusidaro – net ir po 180 parų, C-S-H smailės intensyvumas išauga tik iki 158 sant. vnt.. Svarbu paminėti, kad kvarco difrakciniai atspindžiai lyginant su pradine medžiaga praktiškai nekinta, kas byloja apie kvarco inertiškumą pradiniam hidratacijos periode.

Aptariant, α -C₂SH smailių intensyvumo pokytį, galima pasakyti, kad jų intensyvumas sumažėja nežymiai ir net po 180 parų hidratacijos intensyvumas siekia 70 sant. vnt. – kai žaliavoje intensyvumas buvo 98 sant. vnt.. Todėl galima teigti, kad kristalinio α -C₂SH likutis, kuris nebuvo suardytas tribocheminės aktyvacijos metu, hidratacijos metu praktiškai nereaguoja, nauji junginiai susidaro tik portlanditui ir tribocheminės aktyvacijos metu susidariusiems amorfiniams kalcio hidrosilikatams reaguojant su amorfiniu SiO₂. Tikėtina, kad būtent šių junginių tarpusavio reakcijos davė didelį pirminį bandinių stiprumą.



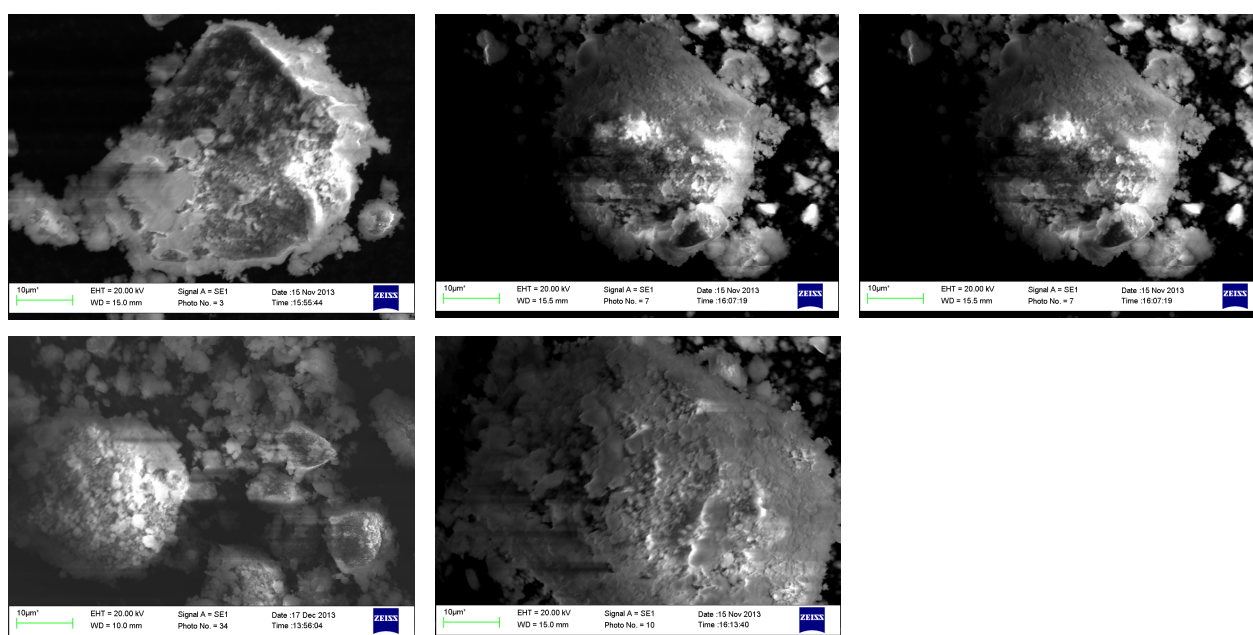
51 pav. Rišamosios medžiagos iš α -C₂SH RSDA kreivės, kai hidratacijos trukmė: 1 – 0 parų, 2 – 3 paros, 3 – 7 paros, 4 – 14 parų, 5 – 28 paros, 6 – 90 parų, 7 – 180 parų. Žymenys: α – α -C₂SH, P – portlanditas, Q – kvarcas, C – C-S-H.

Naudojantis atominė absorbcine spektrine analize (AAS) ištirtos skystoji terpė, kurioje buvo hidratuoti bandiniai. Nustatyta, kad ilgėjant hidratacijos trukmei Ca²⁺ jonų tirpale daugėja (52 pav. a.). Nuosekliai didėja ir pH vertė ilgėjant hidratacijos trukmei (52 pav. b.). Po 180 parų Ca²⁺ jonų koncentracija tirpale 0,67 g/l, sotus tirpalas nesudaro (1,73 g/l), nes didelė dalis portlandito sureaguoja su amorfiniu SiO₂ ir jis į tirpalą nebeperėja.



52 pav. Skystos terpės, kurioje buvo hidratuoti bandiniai Ca²⁺ jonų koncentracija (a) ir pH (b).

Skenuojamosios elektroskopiškos mikroskopijos rezultatai patvirtino RSDA duomenis: nehidratuotoje rišamojoje medžiagoje kvarco kristalai, kurie nebuvo suardyti tribocheminės aktyvacijos metu, yra padengti amorfiniais kalcio hidrosilikatais. Jau po 3 parų hidratacijos kvarco kristalai padengti didesnėmis amorfinėmis sankauptomis, tačiau dar galima matyti kvarco plokštelės kontūrus. Toliau ilginant iki 7 parų, amorfinių sankauptų labai padaugėja, o kvarco plokštelė pilnai padengiama per 14 parų. Dar ilginant hidratacijos trukmę, amorfinių sankauptų tik daugėja, kas patvirtina ir RSDA rezultatus: jos kreivėse kalcio hidrosilikatų smailių intensyvumas nuosekliai didėja.

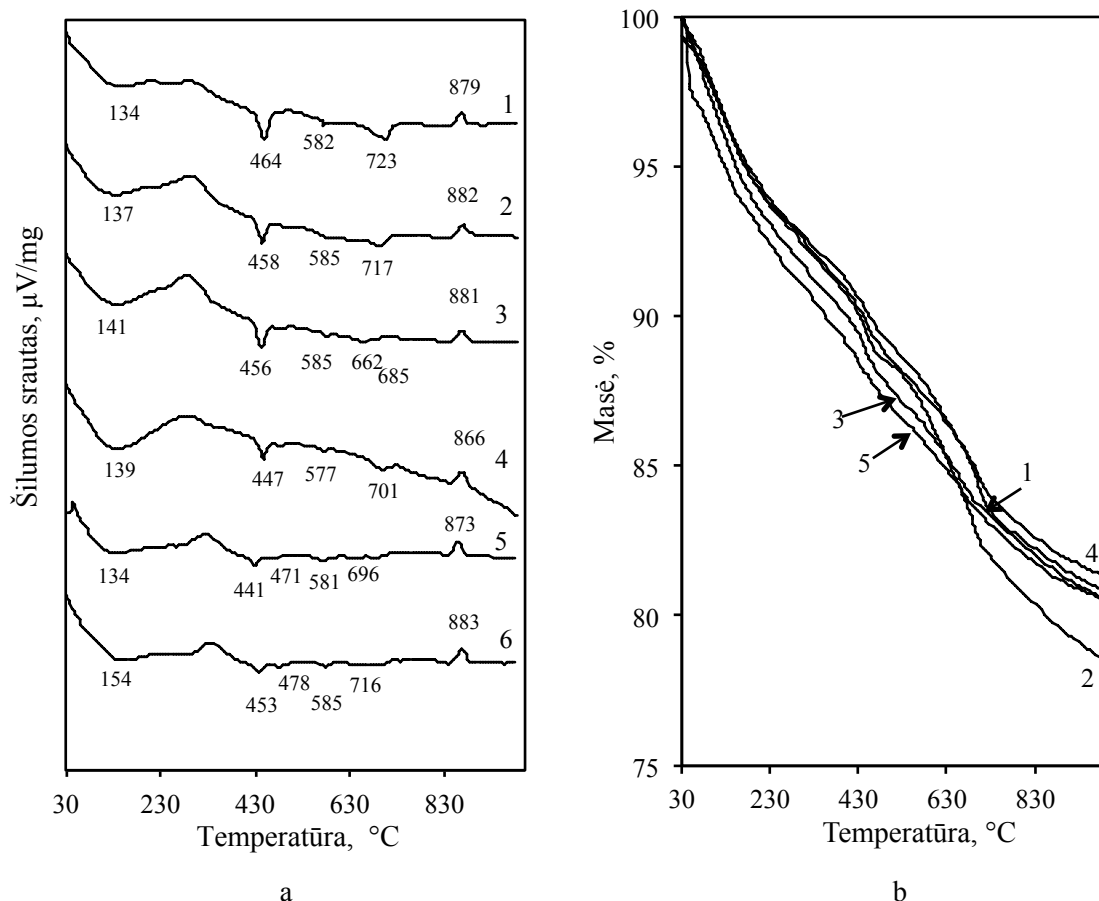


53 pav. Skenuojamosios elektroninės mikroskopijos nuotraukos, čia 1 – rišamoji medžiaga, 2 – rišamoji medžiaga po 3 parų hidratacijos, 3 – po 7 parų, 4 – po 14 parų, 5 – po 28 parų.

Diferencinės skenuojamosios kalorimetrijos ir termogravimetrijos (DSK-TG) analizės rezultatai parodė, kad hidratacijos produkte yra laisvo, kristalinio bei struktūrinio vandens, kuris sudaro pagrindinius masės nuostolius. Šie rezultatai gerai koreliuoja su RSDA gautais rezultatais: hidratacijos metu susidaro nauji, blogai išsikristalinę C-S-H mineralai, nes efektas apie 140 °C (54 pav., a. 1 – 6 kr.) gaunamas iš C-S-H atskylant fiziškai sujungtam vandeniui.

Kaip jau minėta, hidratacijos metu iš tribocheminės aktyvacijos procese suardyto α -C₂SH susidaro portlanditas, tačiau jo dehidrataciją sunku išskirti – efektas persidengia su α -C₂SH dehidratacija, gaunamas bendras α -C₂SH ir portlandito skilimo endoterminis efektas apie 458 °C (54 pav. a. 1 – 3 kr.). Be to, abiejų šių junginių rišamojoje medžiagoje yra labai nedaug. Tik po 90 parų hidratacijos matyti, kad efektas persislenka mažesnių temperatūrų kryptimi, kas rodo,

kad visas portlanditas sureaguoja, o endoterminis efektas 441 °C temperatūroje atsiranda dėl likusio α -C₂SH (54 pav. a. 4 kr.). Masės nuostoliai šioje temperatūroje po 28 parų sumažėja beveik dvigubai (17 lentelė). Tai reiškia, kad didžioji dalis portlandito sureaguoja per 28 paras, nors kiti instrumentinės analizės metodai (RSDA ir DSK) dar ir fiksuoja jo likučius. Po 180 parų hidratacijos portlandito kiekis sumažėja dar daugiau – iki 0,34 %. Todėl, sureagavus portlanditui po 28 – 180 parų gaunami mažesni masės nuostoliai, nei po 3 – 14 parų hidratacijos (17 lentelė). Visose kreivėse, užfiksuotas endoterminis efektas (apie 582 °C) atsiranda, dėl α - kvarco persikristalizavimo į β - kvarcą (54 pav., b, 1 – 5 kr.). Analizės metu nustatyta, kad hidratacijos proceso pradžioje susidaro karbonatai (endoterminis efektas – 723 °C (54 pav. a. 1 kr)). Tačiau ilgėjant hidratacijos trukmei jų kiekis mažėja ir 90 – 180 parų produktuose CaCO₃ nebelieka (54 pav. a. 6 kr.). Remiantis šiais rezultatais, galima teigti, kad ir karbonatai palengva reaguoja su amorfiniu SiO₂. Aukštesnėje nei 800 °C temperatūroje užfiksuotas egzoterminis virsmas priskiriamas volastonito susidarymui iš hidratacijos metu gautų pusiauamorfinių C-S-H junginių (54 pav. a. 1 – 6 kr.).



54 pav. Rišamosios medžiagos iš α -C₂SH DSK (a) ir TG (b) kreivės, kai hidratacijos trukmė: 1 – 3 paros, 2 – 7 paros, 3 – 14 parų, 4 – 28 paros, 5 – 90 parų, 6 – 180 parų.

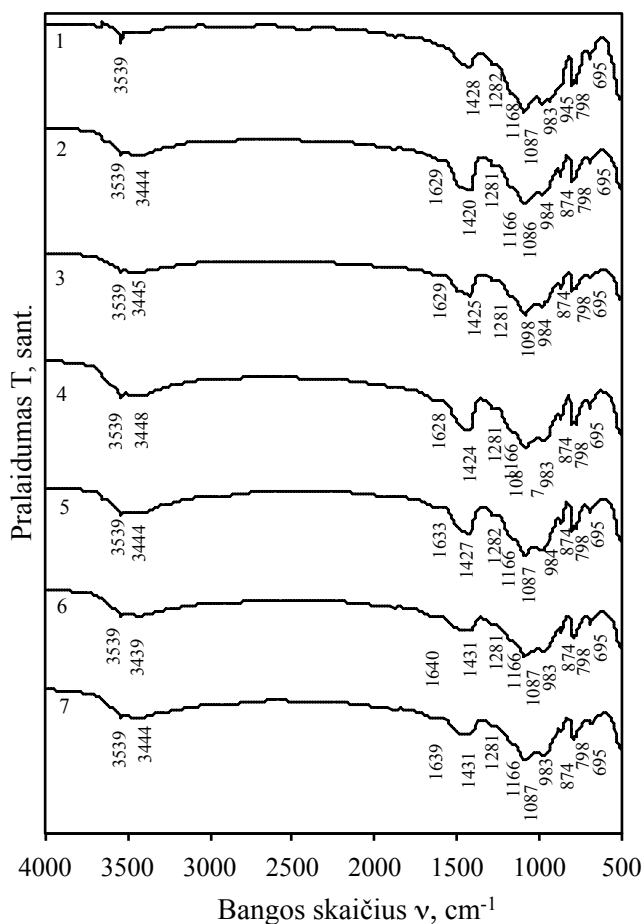
17 lentelė. Bandinių masės nuostoliai po hidratacijos

Paros	Masės nuostoliai, %		
	90 – 160 °C	~456 °C	~700 °C
3	2,54	1,93	2,29
7	2,58	1,54	1,96
14	2,78	1,53	1,57
28	2,55	0,85	1,66
90	2,51	0,84	0,62

Atlikus FT – IR analizę, nustatyta, kad jau po 3 parų hidratacijos atsiranda maksimumas – 3444 – 3448 cm^{-1} bangų srityje, kuris išlieka ir po 180 parų hidratacijos (55 pav. 2 – 7 kr.). Kadangi šio bangos ilgio virpesiai priskiriami O–H virpesiams, remiantis RSDA ir DSK rezultatais, galima teigti, kad tai C-S-H esančių OH^- grupių O–H virpesiai. Taip pat tikėtina, kad šie virpesiai persidengia su hidratacijos metu susidariusio portlandito juostomis, nes tiek RSDA, tiek DSK analizės parodė jo buvimą. Absorbcijos maksimumas 3539 cm^{-1} (55 pav. 1–7 kr.) būdingas $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ ν_1 $\text{OH}(\text{Ca})$ virpesiam. Jos hidratacijos metu neišnyksta, tačiau pradiniam mišinyje ši juosta yra siauresnė, kas rodo, kad OH^- grupės yra tarp gerai išsikristalinskių sluoksnių. Po trijų parų ši juosta sumažėja (55 pav, 2 kr.) ir yra panaši kaip ir po 7 parų, tačiau ilgėjant hidratacijos trukmei, pastebima, kad absorbcijos maksimumas padidėja. Tikėtina, kad $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ persikristalيزuoja į palankesnę struktūrą [115]. Tiesa, apie $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ buvimą byloja ir 1282 cm^{-1} (ν_1 $\text{OH}(\text{Ca})$), 984, 945 cm^{-1} (ν_3 Si – O), 874 cm^{-1} (ν_3 Si – O) absorbcijos maksimumai. Tačiau, 984 cm^{-1} absorbcijos maksimumas kaip ir 1166 – 1168 cm^{-1} gali būti priskiriami Si – O virpesiams C_2S molekulėje. Tiesa, šie absorbcijos maksimumai nekinta hidratacijos metu. Be to, svarbu paminėti, kad kaip ir Celitement FT – IR kreivėse, galima pastebėti, kad visoms kreivėms (pav. 1 – 7 kr.) būdingas panašus pobūdis – platus petys antisimetrinių Si – O vibracijų srityje (800 – 1000 cm^{-1}) [116].

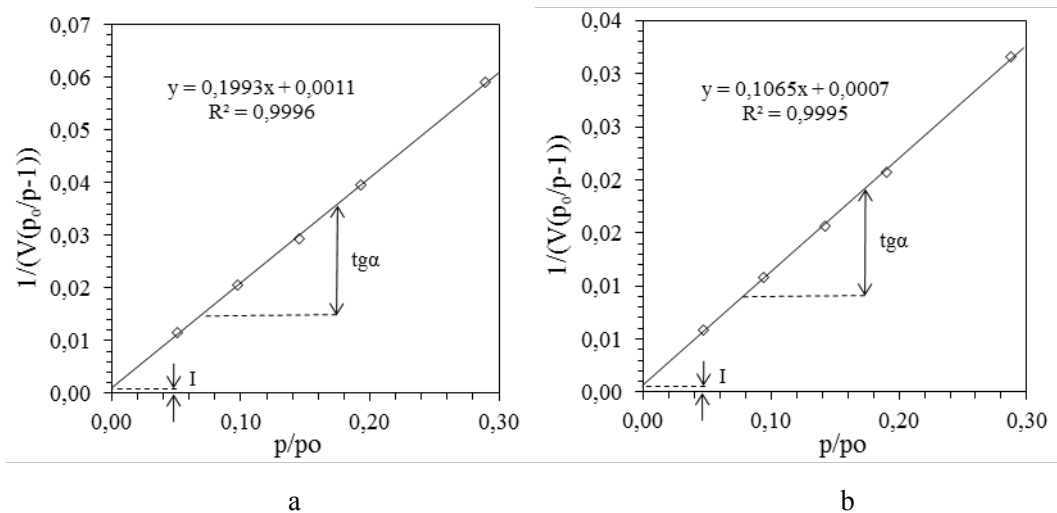
Lyginant su pradine medžiaga (55 pav. 1 kr.) jau po pirmųjų trijų parų hidratacijos atsiranda absorbcijos juosta 1633–1628 cm^{-1} dažnių srityje, kuri priklauso deformaciniams $\delta(\text{H}_2\text{O})$ virpesiams. Tikėtina, kad jie atsiranda hidratacijos metu adsorbuojantis vandeniui [110 – 112]. Spektuose taip pat matoma kalcio karbonatui būdinga karboksi grupė CO_3^{2-} , kurią apibūdina valentiniai virpesiai 1420 – 1428 cm^{-1} dažnių srityse [113]. Karbonatų atsiranda dėl to, kad neįmanoma išvengti atmosferoje esančio CO_2 prisijungimo. Be to, jų buvimą patvirtino abu RSDA ir DSK analizės rezultatai. Matyti, kad hidratacijos metu karbonatų kiekis išauga, tačiau ilgėjant hidratacijos trukmei jų kiekis didėja nežymiai arba net mažėja, nes kaip jau minėta, gali būti, kad jog ir karbonatai reaguoja su portlanditu. Absorbcijos maksimumai 1168, 1087, 798,

695 cm⁻¹ priskiriami kvarcui [116], hidratacijos metu šie maksimumai išlieka nepakitę.



55 pav. Rišamosios medžiagos iš α -C₂SH FT – IR kreivės, kai hidratacijos trukmė: 1 – 0 parų, 2 – 3 paros, 3 – 7 paros, 4 – 14 parų, 5 – 28 paros, 6 – 90 parų, 7 – 180 parų.

Atlikus savitojo paviršiaus ploto (S_{BET}) matavimus pastebėta, kad ilgėjant hidratacijos trukmei kinta bandinio struktūra taip pat ir savitojo paviršiaus plotas. Nustatyta, kad hidratuotų produktų porų paviršiuje susidaro stabilus adsorbuoto N₂ vienmolekulis sluoksnis ir S_{BET} skaičiavimai yra patikimi, nes esant santykiniams slėgiams $0,05 \leq p/p_0 \leq 0,30$, BET koordinatėse $1/(X((p_0/p)-1))$ visiems hidratuotiems bandiniams gaunamos tiesės (56 pav., a ir b). Po 3 ir 180 parų hidratacijos bandinių tiesės reikšmingumo koeficientai R^2 yra atitinkamai lygūs 0,9996 ir 0,9995.



56 pav. Hidratuotų bandinių N₂ adsorbcijos 77 K temperatūroje izotermė BET koordinatėse, esant $0,05 \leq p/p_0 \leq 0,30$, kai hidratacijos trukmė, paromis: a – 3; b – 180.

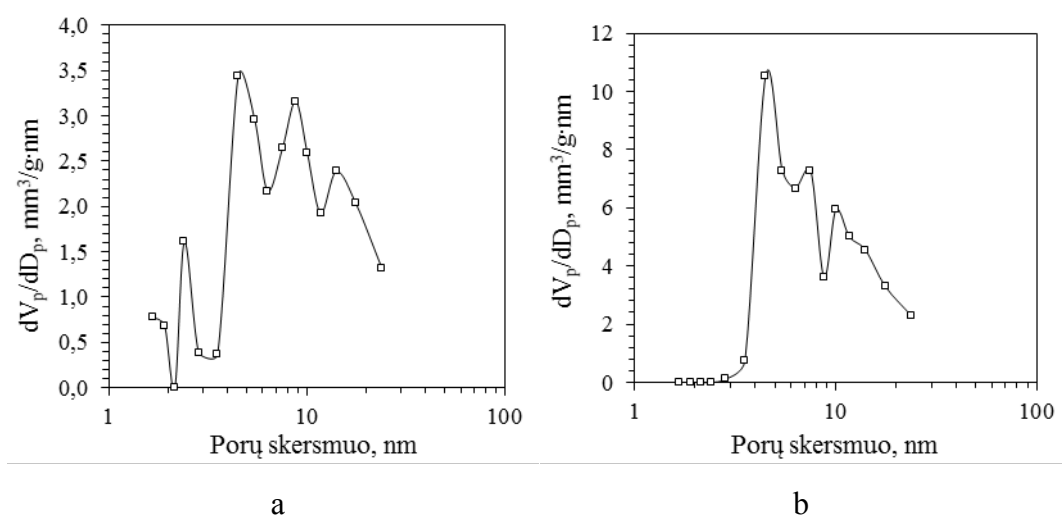
Atlikus S_{BET} skaičiavimus (18 lentelė) nustatyta, kad po 3 parų hidratacijos S_{BET} vertė yra lygi 21,90 m²/g. Ilginant hidratacijos trukmę iki 180 parų S_{BET} padidėja beveik dvigubai iki 40,96 m²/g. Tikėtina, kad po ilgesnės hidratacijos susiformuoja nauji mažesnių kristalų dariniai su smulkiomis poromis, kurios ir padidina S_{BET} vertę.

18 lentelė. Bandinių po hidratacijos savitojo paviršiaus ploto S_{BET} skaičiavimų rezultatai

Hidratacijos trukmė, paros	BET tiesės lygties konstantos		Įkrovos monosluoksni o talpa, V _m , cm ³ /g	Savitasis paviršiaus plotas, S _{BET} , m ² /g	Konstanta, C _{BET}	Reikšmingumo koeficientas, R ²
	Tiesės polinkio kampas, S=tgα	Ordinačių ašyje atkertamos atkarpos ilgis, I				
3	0,1987	0,0011	4,988	21,90	176,50	0,9996
180	0,1067	0,0007	9,330	40,96	154,27	0,9995

Patikimiausi S_{BET} matavimų duomenys gaunami, kai C_{BET} konstantos vertė yra tarp 50 ir 250. Mažesnė konstantos vertė reikštų, jog adsorbato kondensuojasi porose ir apskaičiuotas S_{BET} būtų didesnis už realų. Priešingai, kai $C_{BET} > 250$, tai reiškia, kad tarp adsorbento paviršiaus ir adsorbato vyksta cheminė reakcija, bet pastarojo vienmolekulis sluoksniu nesudaro. Nustatyta, kad visomis tirtomis eksperimentinėmis sąlygomis apskaičiuotos hidratuotų bandinių C_{BET} konstantos vertės patenka į minėtą intervalą, todėl galima teigti, kad gauti S_{BET} skaičiavimų rezultatai yra patikimi (18 lentelė).

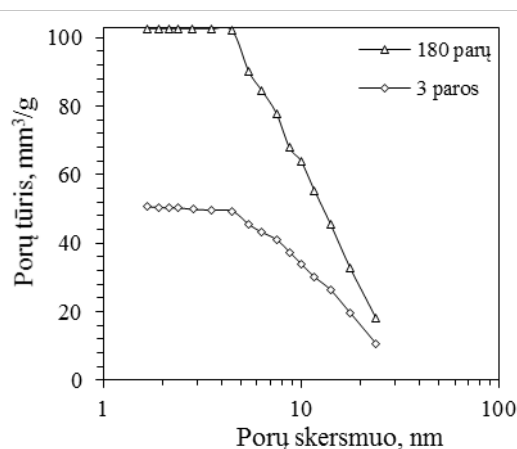
Norint įvertinti skirtingų hidratacijos trukmių įtaką rišamosios medžiagos bandinių porų tūriui ir pasiskirstymui pagal jų spindulius, buvo atlikti N₂ adsorbcijos-desorbcijos matavimai.



57 pav. Bandinių po hidratacijos porų diferencinis pasiskirstymas pagal spindulius, kai hidratacijos trukmė, paros: a – 3; b – 180.

Nustatyta, kad po 3 parų hidratacijos bandinyje dominuoja 4 dydžių poros (2,41; 4,51; 8,79; 14,12 nm) (57 pav., a), o po 180 parų – 3 dydžių poros (4,5; 7,52; 10,04). Pastebėta, kad po ilgesnės hidratacijos nebelieka pačių mažiausių ir didžiausių porų, kurios buvo užfiksuotos po 3 parų hidratacijos. Nustatyta, kad suminis porų tūris po 3 parų yra 51,65 mm³/g, o po 180 hidratacijos porų padidėja beveik dvigubai – 102,71 mm³/g (58 pav).

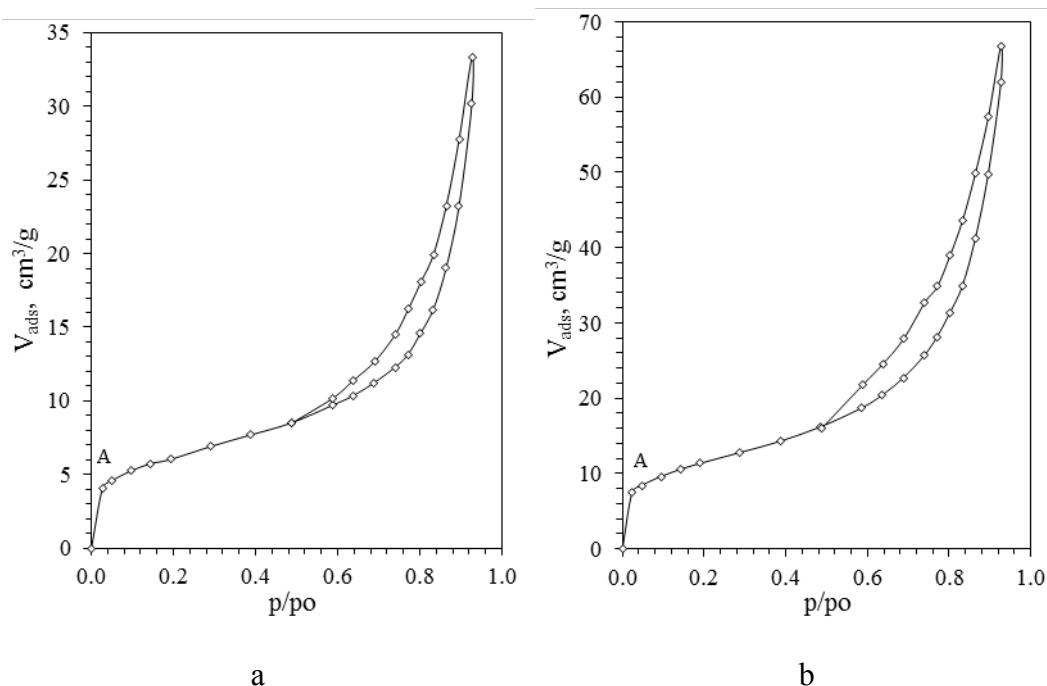
Apibendrinant galima pasakyti, kad ilgėjant hidratacijos trukmei junginių kristališkumas didėja: vyrauja didesnių matmenų poros, gaunamas ženkliai didesnis suminis porų tūris lyginant su rezultatais gautais hidratacijos pradžioje.



58 pav. Hidratuotų bandinių suminis porų tūris

Tyrimo rezultatai parodė, kad visiems rišamosios medžiagos bandiniams yra būdingas histerezės reiškinys: adsorbcijos ir desorbcijos izotermės nesutampa, desorbcijos izotermė yra kairiau nei adsorbcijos izotermė (59 pav. a ir b). Tai būdinga mezoporiams kietiesiems kūnams, kai porų skersmenys kinta nuo 1 iki 50 nm. Be to, mažų p/p_0 srityje ji turi aiškų išlinkimą (tašką A). Tuo tarpu mikroporiai sorbentai intervale $0,05 \leq p/p_0 \leq 0,30$ taško A neturi.

Pagal IUPAC klasifikaciją, išskiriami keturi histerezės kilpų tipai [140]: H1 tipo histerezė būdinga porėtoms medžiagoms, kuriose vyraujančios poros yra cilindrinės formos, joms būdingos siauros izotermos, be to adsorbcijos ir desorbcijos atšakos sutampa, esant $p/p_0 \approx 0,70$. H2 tipo histerezė būdinga medžiagoms, kuriose vyrauja netvarkingos (skirtingo dydžio ir formos) poros, tokios poros dažnai vadinamos „butelio kaklelio formos“ poromis. H3 tipui būdingos poros susidaro tarp lygiagrečių kristalinių plokštumų, esant adsorbcijos ir desorbcijos atšakų susikirtimui mažų santykinų slėgių $p/p_0 \approx 0,30$ srityje. Tuo tarpu H4 tipo histerezė charakteringa mikroporėms medžiagoms, kuriuose vyrauja mažos ir siaurų plyšių formos poros [118].



59 pav. Hidratacijos bandinių N_2 adsorbcijos ir desorbcijos izotermės, esant 77 K temperatūrai, kai hidratacijos trukmė, poros: a – 3; b – 180.

Remiantis IUPAC klasifikacija [118], gautos hidratuotų bandinių izotermos gali būti priskirtos dviem porų modeliams (59 pav. a ir b):

- kai poros susidaro tarp lygiagrečių kristalinių plokštumų, esant adsorbcijos ir desorbcijos atšakų susikirtimui mažų santykinų slėgių $p/p_0 \approx 0,30$ srityje;

- cilindrinės formos ir joms būdinga izoterma yra siaura, be to adsorbcijos ir desorbcijos atšakos sutampa, esant $p/p_0 > 0,50$.

Nustatyta, kad po 3 ir 180 parų hidratacijos bandinių izotermos susikerta esant $p/p_0 \approx 0,49$ (pav. a,b). Tai liudija, kad produktų struktūroje dominuoja netvarkingos, tarp lygiagrečių plokštumų, formos poros.

Rišamoji medžiaga dažniausiai naudojama, betonams ir skiediniams gaminti. Betonas (stambusis užpildas skiedinyje) yra sudėtingos struktūros medžiaga, kurio sudėtyje yra skirtingo dydžio dalelės – nuo kelių mikronų dydžio cemento dalelių iki kelių centimetrų dydžio užpildų dalelių [117]. Įprastai ruošiant betono mišinius, portlandcemenčio ir užpildo santykis yra 1:3. Šios rišamosios medžiagos gavimo technologija, mineralinė sudėtis ir hidratacijos procesas visai kitokie nei įprasto cemento, todėl ištirti keli skirtingi rišamosios medžiagos ir standartinio smėlio santykiai. Iš jų suformuotos prizmės (20×20×60 mm), išmatuotas stipris lenkiant bei gniuždant (19 lentelė).

19 lentelė. Prizmių stipris lenkiant ir gniuždant.

Santykis RM:SM	Stipris lenkiant, MPa	Stipris gniuždant, MPa	Stipris lenkiant, MPa	Stipris gniuždant, MPa	Stipris lenkiant, MPa	Stipris gniuždant, MPa
	3 paros		7 paros		28 paros	
1:0	-	-	-	-	4,77	17,38
1:1	4,81	15,42	5,11	16,8	5,17	20,43
1:2	-	-	-	-	2,57	6,76
1:3	-	-	-	-	1,70	4,43

Aptariant gautus rezultatus galima pasakyti, kad bandinių, kurių sudėtyje nėra smėlio, stipris lenkiant po 28 parų hidratacijos yra 4,77 MPa, o stipris gniuždant 17,38 MPa (19 lentelė). Tuo tarpu esant rišamosios medžiagos ir standartinio smėlio santykiui 1:1 po 28 parų hidratacijos gaunami stipresni bandiniai: stipris lenkiant – 5,17 MPa, o stipris gniuždant – 20,43 MPa. Svarbu paminėti, kad jau po 3 parų hidratacijos esant 1:1 santykiui, stipris lenkiant gaunamas šiek tiek didesnis, nei po 28 parų esant santykiui 1:0. Tikėtina, kad smėlis atlieka karkaso funkciją, dėl to, gaunamas didesnis stipris tiek lenkiant, tiek ir gniuždant (19 lentelė). Didinant standartinio smėlio kiekį, tiek stipris gniuždant, tiek lenkiant mažėja: esant santykiui 1:2 stiprio lenkiant vertė lyginant su 1:1 vertė sumažėja dvigubai iki 2,57 MPa, o stiprio gniuždant – tris kartus iki 6,76 MPa. Padidinus rišamosios medžiagos ir standartinio smėlio santykį iki 1:3 stiprio vertės dar sumažėja: stipris lenkiant – 1,70 MPa, gniuždant – 4,43 MPa.

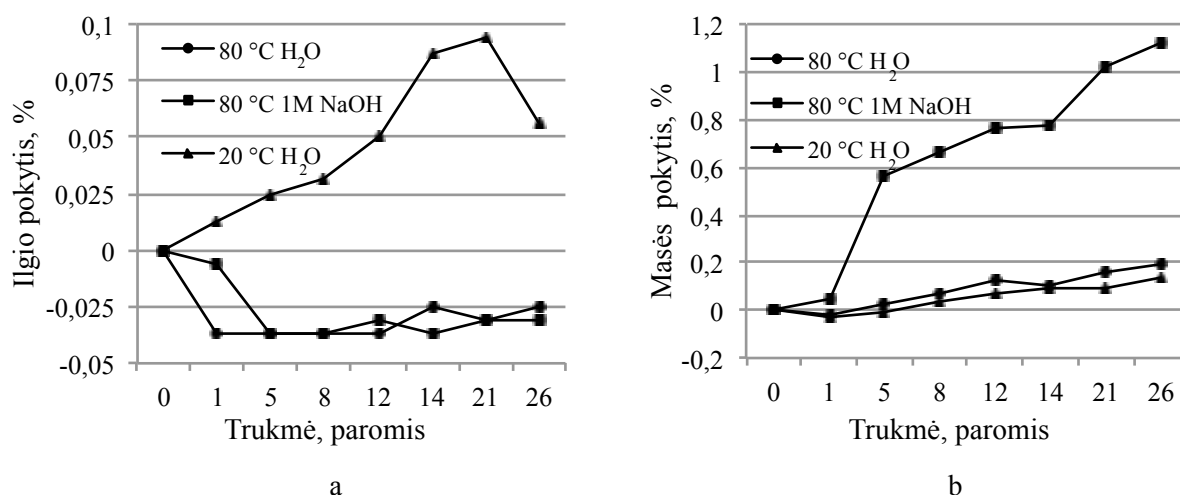
Apibendrinant galima pasakyti, kad geriausi stiprio rezultatai gaunami esant rišamosios medžiagos ir standartinio smėlio santykiui – 1:1. Šie rezultatai atrodo logiški, kai įvertinama, kad jau rišamosios medžiagos gamyboje naudojama 50 % smėlio: tuomet santykis gaunamas 1:3 – toks pat kaip naudojant portlandcementį.

Šarminė korozija

Šarminė betono korozija (AAR Alkali-aggregate reaction (angl.)) – tai šarmų ir užpildų cheminė reakcija. Rišamąją medžiagą sudaro šarminiai oksidai, tokios medžiagos šarmai neveikia, tačiau ruošiant betonus, kaip užpildai naudojami rūgštinių oksidų turintys užpildai: žvirgždas, smėlis. Šarminės betono korozijos metu vyksta cheminės reakcijos, kurių intensyvumas ir reakcijos produktai priklauso nuo betono ar skiedinio mišiniui naudotų užpildų savybių ir naudojamo rišklio. Užpilduose potencialiai reaktyvios uolienos yra opoka, titnagai, mergeliai, smiltainiai. Kai šių uolienu yra užpildų sudėtyje, padidėja tikimybė, kad tam tikromis sąlygomis (drėgna aplinka, didesnis nei kritinis šarmų kiekis betone) gali prasidėti šarminė betono korozija, nes šios uolienos yra vienos iš pagrindinių užpildų ir šarmų reakcijos dalyvių. Šarmai išsiskiria iš cemento jam hidratuojantis, tačiau gali būti papildyti šarmais iš kai kurių užpildų arba iš eksploatacinės aplinkos, pvz., iš ledą tirpinančių druskų.

Siekiant ištirti šarminės korozijos poveikį naujos rišamosios medžiagos ir standartinio smėlio mišiniui (1:1) suformuotos prizmės (40×40×160 mm) su įdėtinėmis detalėmis. Suformuoti bandiniai buvo laikomi 80 °C temperatūroje 1M NaOH tirpale ir 80 bei 20 °C temperatūros vandenyje. Atlikti ilgio bei masės pokyčio matavimai. Nustatyta, kad ilgio pokyčiam didelę įtaką turi temperatūra, kurioje bandiniai laikomi. Jau po pirmos paros pastebimi skirtumai tarp bandinių laikytų 20 °C ir 80 °C temperatūroje. Pastariesiems bandiniams būdingas susitraukimas: bandinys laikytas šarmo tirpale susitraukia tik 0,006 %, o vandenyje šiek tiek daugiau 0,037 % (61 pav.). Tikėtina, kad esant aukštesnei temperatūrai, hidratacijos reakcijos vyksta greičiau. Tuo tarpu bandinys laikytas 20 °C vandenyje iki 21 paros plečiasi iki 0,09 %, o po to pradeda trauktis. Šarme ir vandenyje 80 °C temperatūroje laikyti bandiniai traukiasi labai panašiai, išsibarstymas svyruoja paklaidų ribose (61 pav., a). Atlikus šiuos matavimus galima teigti, kad bandiniams šarminė terpė neigiamos įtakos neturi: nė vieno bandinio ilgio pokytis neviršijo leistinos 0,1 % pailgėjimo ribos. Šie tyrimai patvirtino, kad pradinėje žaliavoje – karbonatinėje opokoje esantis amorfinis SiO₂ rišamosios medžiagos gamybos stadijose pilnai sureaguoja ir nemažina jos atsparumo šarmams. Iš α-C₂SH – smėlio mišinio pagaminta rišamoji medžiaga ir jos gaminiai gali sėkmingai tarnauti šarminėje aplinkoje.

Atlikus masės pokyčio matavimus nustatyta, kad bandinio laikyto šarme masė padidėja 1,12 % (61 pav., b). Prieaugis atsiranda dėl to, kad tirpale esantys Na^+ jonai su rūgštiniais komponentais sudaro junginius, kurie kristalinasi kietėjančio betono porose. Tuo tarpu vandenyje laikytų bandinių masė nepriklausomai nuo laikymo temperatūros padidėja neženkliai – apie 0,13 %.



61 pav. Rišamosios medžiagos iš $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ bandinių šarminės korozijos metu atsiradę ilgio (a) ir masės (b) pokyčiai.

Po 28 parų hidratacijos 80 °C temperatūroje išmatuoti šių bandinių stipris gniuždant bei lenkiant (20 lentelė). Bandinių, laikytų 80 °C temperatūroje tiek vandenyje, tiek NaOH tirpale stiprio vertės gaunamos daug didesnės, nei anksčiau mūsų nustatytos bandiniams kietėjant kambario temperatūros vandenyje. NaOH tirpale laikytų bandinių stipris gniuždant siekia 39,5 MPa, ši vertė daugiau kaip 10 % yra didesnė, nei vandenyje laikytų – 35 MPa. Stiprio lenkiant verčių skirtumas yra dar didesnis – jis atitinkamai lygus 11,1 ir 7,7 MPa.

20 lentelė. Prizmių stipris lenkiant ir gniuždant po 28 parų šarminės korozijos

Temperatūra, °C	80	
	NaOH	H ₂ O
Stipris lenkiant, MPa	11,1	7,7
Stipris gniuždant, MPa	39,53	35,0

Gauti rezultatai parodė, kad esant aukštai temperatūrai (80 °C) bandinių lenkiant ir gniuždant stiprio vertės gaunamos ženkliai didesnės, nei vykstant hidratacijai įprastose sąlygose (20 °C temperatūroje). Tokie rezultatai leidžia teigti, kad ši rišamoji medžiaga gali būti

naudojama ir dirbiniams, kietėjantiems padidintoje temperatūroje, gaminti. Pramonėje tai nėra naujas metodas: garinimas naudojamas betono dirbinių kietėjimo procesams pagreitininti, jo metu bandiniai išlaikomi specialiose kamerose 80 – 90 °C temperatūroje sočių garų aplinkoje. Betono gaminių kietėjimo paspartinimas įgalina greičiau gauti gaminius, kurie iš karto gali būti naudojami statyboje, be to, taip efektyviau išnaudojami gamybiniai plotai.

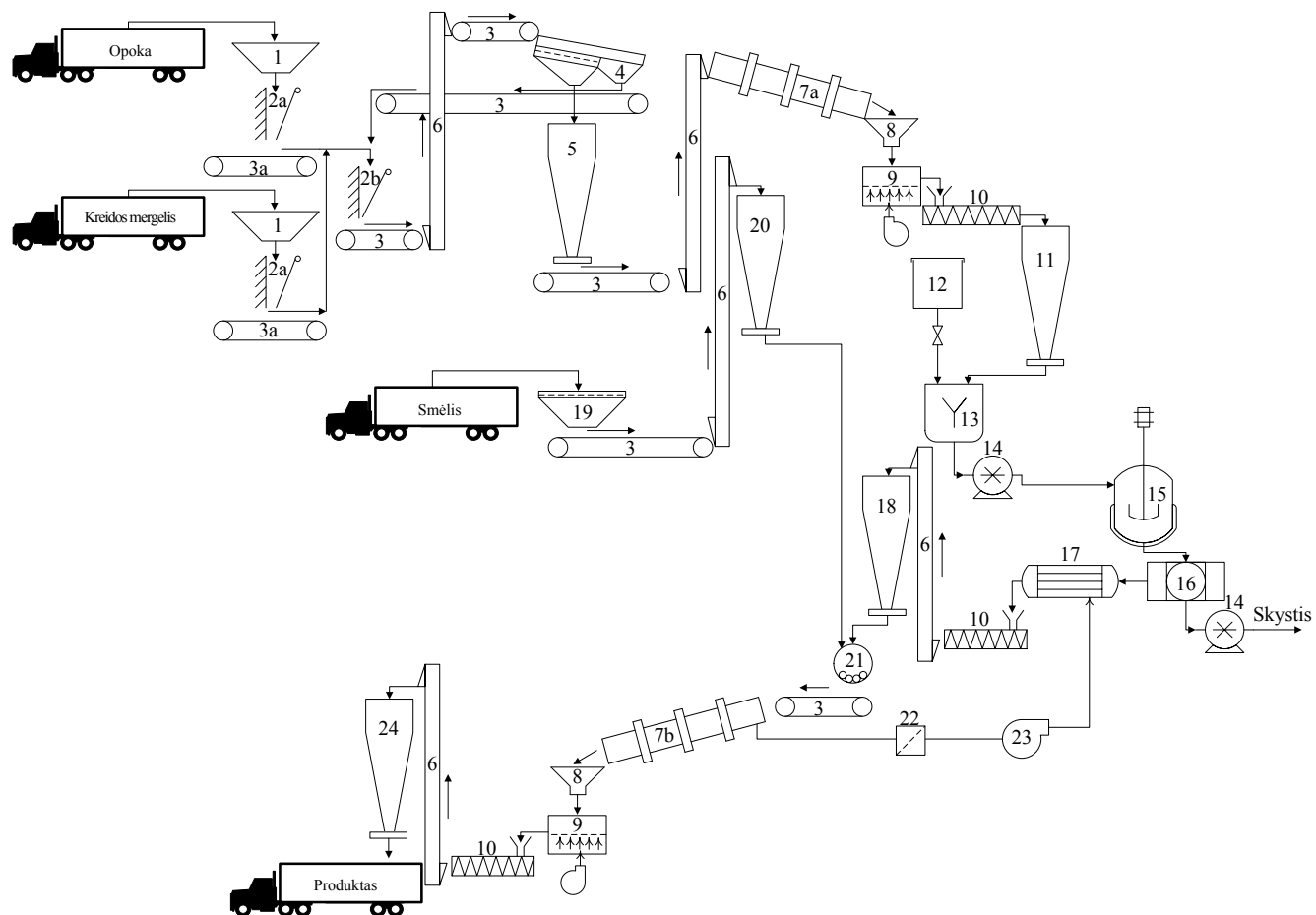
3.5 Rišamosios medžiagos iš α -C₂SH ir kvarcinio smėlio gamybos technologinės rekomendacijos

Hidroterminės α -C₂SH sintezės iš opokos ir kreidos mergelio bei rišamosios medžiagos gamybos, naudojant susintetintą produktą, parametrai parinkti pagal darbe nustatytas optimalias sąlygas. Hidroterminė sintezė atlikta 200 °C temperatūroje 4 h suspensiją maišant 150 aps./min dažniu. Gautas sintezės produktas džiovintas 100±1 °C temperatūroje 12 val. Gaminant rišamąją medžiagą sintezės produktas buvo sumaišytas su kvarciniu smėliu, maltas 950 aps./min. dažniu 5 min. ir termiškai apdorotas 450 °C temperatūroje 30 min.

Rišamosios medžiagos gamyba susideda iš šių etapų: pradinių žaliavų paruošimo ir sandėliavimo, opokos ir kreidos mergelio degimo sukamojoje krosnyje, žaliavų homogenizavimo, hidroterminės sintezės ir po to sekančio jos produkto malimo su kvarciniu smėliu bei degimo. Visos stadijos sudaro nuolatinio veikimo technologinį procesą. Rekomenduojama tokios rišamosios medžiagos gamybos principinė technologinė schema pateikta 62 paveiksle.

Opoka ir kreidos mergelis, atvežti iš karjero savivarčiais, patenka į priėmimo bunkerius (1), iš jų – į pirminio trupinimo žiauninius trupintuvus (2a), kur sutrupinamos iki <300 mm dalelių. Toliau sveriamaisiais transporteriais (3a) opoka ir kreidos mergelis tiekiami į bendrą antrinio trupinimo žiauninį trupintuvą (2b), kur dalelės dar labiau susmulkinamos. Susmulkintos žaliavos elevatoriumi (6) yra pakeliamos ant vibracinio sieto (4), kuriame atskiriamos <20 mm dalelės, kurios tiekiamos į žaliavų sandėliavimo silosą (5), o didesnės – grąžinamos atgal į trupintuvą. Iš siloso svoriniu dozatoriumi žaliavų mišinys dozuojamas ant transporterio ir elevatoriaus pagalba tiekiamas į sukamąją krosnį (7a). Krosnyje opokos ir kreidos mergelio mišinys degamas 825 °C temperatūroje 2 valandas. Termiškai apdorota žaliava nukreipimo bunkeriu (8) tiekama ant ardyninio aušintuvo (9), o iš jo – sraigtniu dozatoriumi (10) į degtos žaliavos sandėliavimo silosą (11). Iš jo svoriniu dozatoriumi dozuojama į maišyklę (13) į kurią taip pat paduodamas vanduo iš vandens talpyklos (12). Žaliavų suspensija siurbliu (14) tiekama į autoklavą (15), kuriame hidrotermiškai apdorojama 200 °C temperatūroje 4 h suspensiją maišant 150 aps./min.

dažniu. Po sintezės šlapias produktas tiekiamas į būgninį vakuumfiltrą (16), kuriame atidirbęs tirpalas pašalinamas, o iš jo – į būgninę džiovyklą (17), kurioje džiovinamas 100 °C temperatūroje. Į džiovyklą ventiliatoriumi (23) tiekiamas dujų valymo įrengimuose (22) išvalytas karštas rišamosios medžiagos degimo sukamojoje krosnyje (7b) atidirbęs oras. Iš džiovyklos sintezės produktas sraigtniu transporteriu (10) ir elevatoriumi (6) transportuojamas į saugojimo silosą (18). Iš siloso svoriniu dozatoriumi produktas dozuojamas į rutulinį malūną (21). Smėlis, atvežtas iš karjero, patenka ant ardyninio sijotuvo (19). Iš jo žaliava juostiniu transporteriu ir elevatoriumi tiekama į sandėliavimo silosą (20). Smėlis dozuojamas svoriniu dozatoriumi į rutulinį malūną (21), kartu su sintezės produktu (1:1 pagal masę). Sintezės produktas, sumaltas su kvarciniu smėliu juostiniu transporteriu (3) tiekiamas į sukamąją krosnį (7b), kur yra degamas 450 °C temperatūroje 30 min. Termiškai apdorota rišamoji medžiaga per nukreipimo bunkerį tiekama ant ardyninio aušintuvo (9), o iš jo sraigtniu transporteriu (10) ir elevatoriumi (6) į produkto saugojimo silosą (23).



62 pav. Rišamosios medžiagos gamybos iš opokos ir kreidos mergelio principinė technologinė schema. 1 – žaliavų priėmimo bunkeriai; 2a ir 2b – pirminio ir antrinio trupinimo žianiniai trupintuvai; 3 – juostiniai transporteriai; 3a – sveriamieji transporteriai; 4 – vibracinis sijotuvai; 5 – žaliavų mišinio sandėliavimo silosas; 6 – elevatoriai; 7a ir 7b – sukamosios krosnys; 8 – nukreipimo bunkeris; 9 – ardyniniai aušintuvai; 10 – sraigtiniai transporteriai; 11 – degtos žaliavos silosas; 12 – vandens talpykla; 13 – maišytuvas; 14 – siurbiai; 15 – autokalvas su maišykle; 16 – būgninis vakuumfiltras ; 17 – būgninė džiovykla ; 18 – sauso sintezės produkto silosas; 19 – ardyninis sijotuvai; 20 – smėlio silosas; 21 – rutulinis malūnas; 22 – dujų valymo sistema ; 23 – ventiliatorius; 24 – rišamosios medžiagos silosas.

IŠVADOS

1. Opokos ir kreidos mergelio mišinį ($\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 2$) išdegus $775 - 850$ °C temperatūros intervale nustatyta, kad tinkamiausia temperatūra yra 825 °C, trukmė – 2 h. Jame susidaro daugiausiai laisvojo CaO (50,67 %), o naujadarų kristalai yra smulkūs ir deformuoti. Be to, žaliavas degant kartu, jų nereikia atskirai ruošti ir po degimo homogenizuoti.
2. Palankiausias $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$, sintezės sąlygos yra šios: opokos – kreidos mergelio mišinio molinis santykis $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 2,0$; maišomos suspensijos $V/K = 10$; hidroterminės sintezės temperatūra – 200 °C; trukmė – 4 h. Produkte vyrauja $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$, o portlandito yra tik 3,87 %.
3. Nustatyta, kad hidratuojantis paruoštai rišamajai medžiagai pagrindinės egzoterminės reakcijos metu išsiskyręs šilumos srautas yra $1,0$ mW/g, kai $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ ir kvarco mišinio santykis yra 1:1, o malimo trukmė – 20 min.;
4. Siekiant paspartinti po tribocheminės aktyvacijos gauto produkto chemines reakcijas su vandeniu, ją rekomenduojama papildyti $0,5$ h trukmės terminiu apdorojimu 450 °C temperatūroje. Tokiu būdu iš $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ – kvarco mišinio (santykis – 1:1) gauta rišamoji medžiaga pasižymi geru hidrauliniu aktyvumu, pagrindinės egzoterminės reakcijos šilumos srauto vertė yra $3,01$ mW/g.
5. Rišamajai medžiagai hidratuojantis, drėkinimo periode išsiskiria tuo daugiau šilumos, kuo daugiau mišinyje yra $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$. Jame tirpalas prisotina Ca^+ , OH^- ir SiO_4^{2-} jonais. Antrasis, indukcinis periodas yra trumpesnis, nei OPC: atitinkamai maždaug $46 - 60$ min ir $1,5$ h. Pagreitėjimo periodo trukmė yra ~ 4 h ir jo metu išsiskiria maksimalus šilumos kiekis, nes intensyviai auga C-S-H fazės kristalai, o reakcijos intensyvumas tiesiogiai proporcingas $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ kiekiui. Suletėjimo periodas yra gerokai trumpesnis, nei OPC, atitinkamai maždaug 10 ir 25 h.
6. Rišamosios medžiagos tešlos normalios konsistencijos vertės kinta nuo $0,275$ iki $0,312$. Ji rišasi gerokai greičiau, nei OPC (rišimosi pradžia – 17 min, o pabaiga – 36 min). Nustatyta, kad per pirmąsias 3 kietėjimo paras bandiniai įgyja pakankamai didelį stiprumą ($11,5$ MPa), kuris, hidratacijos trukmę ilginant, didėja nors ir nuosekliai, tačiau lėtai.
7. Iš gautos rišamosios medžiagos galima gaminti betoną, kurio sudėtyje yra 25 % hidroterminės sintezės metu gautų kalcio hidrosilikatų (daugiausia – $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$), 25 % kartu su $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ tribocheminės aktyvacijos metu sumalto kvarcinio smėlio ir 50 % standartinio smėlio. Tokio betono stipris gniuždant viršija 20 MPa, o garinant 80 °C temperatūroje – net 35 MPa.

BIBLIOGRAFINIŲ NUORODŲ SĄRAŠAS

1. Schneider M, et al. Sustainable cement production—present and future. *Cem Concr Res.* 2011;41:642–650.
2. International Energy Agency World Business Council for Sustainable Development Cement Technology Roadmap 2009: Carbon Emissions Reductions up to 2050(2009).
3. International Energy Agency [on-line] Cement roadmap targets (2009) http://www.iea.org/papers/2009/Cement_Roadmap_targets_viewing.pdf [Žr. 2014, vasario mėn.]
4. Benhelala E, et al. Global strategies and potentials to curb CO₂ emissions in cement industry. *Journal of Cleaner Production.* 2013;51: 142–161.
5. A. Hasanbeigi, C. Menke, L. Price The CO₂ abatement cost curve for the Thailand cement industry *Journal of Cleaner Production*, 18 (15) (2010), pp. 1509–1518.
6. T. Boden, G. Marland, B. Andres Global CO₂ Emissions from Fossil-fuel Burning, Cement Manufacture, and Gas Flaring: 1751–2008 Carbon Dioxide Information Analysis Center, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee, U.S.A. (2011) cdiac.ornl.gov/ftp/ndp030/global.1751_2008.ems [žr. 2013, balandžio mėn.]
7. Klein A, Calciumaluminosulfate and expansive cements containing same, US Patent No. 3, 155, 526, 1963, 4 pp.
8. Scrivener K.L, et al. Calcium aluminate cements, in: P.C. Hewlett (Ed.). *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*, Elsevier, Ltd., Oxford, UK, 1998;713–782.
9. Glasser F.P, et al. High-performance cement matrices based on calcium sulfoaluminate–belite compositions, *Cem. Concr. Res.* 2001;21:1881–1886.
10. Gartner E, Industrially interesting approaches to “low-CO₂” cements. *Cem. Concr. Res.* 2004;34:1489–1498.
11. Yan Jun Liu et al. Sulfoaluminate Cement: An Alternative to Portland Cement. *Advanced Materials Research.* 2011;368-373:478.
12. Kai Wu, et al. Influence of heavy metals on the early hydration of calcium sulfoaluminate. *J Therm Anal Calorim. Pub. online*, 2013.
13. Wang L, et al. Hydration of calcium sulphoaluminate cements. *Adv. Cem. Res.* 1996;31:127–134
14. Zhang L. Development and use of sulfo- and ferro-aluminate cements in China. *Adv. Cem. Res.* 1999;11:15.
15. Nasser Y, et al. Chemical activation of calcium aluminate cement composites cured at elevated temperature. *Cem Concr Res.* 2012;34: 1187–1193.
16. Ukrainczyk N. Modeling of solid fraction evolution during calcium aluminate cement hydration. International Conference on Material Science and 64th RILEM Annual Week in Aachen.
17. Sakai E, et al. Mechanical properties and micro-structures of calcium aluminate based ultra high strength cement. *Cem Concr Res.* 2010;40:966–970.
18. Juenger M.C.G., et al. Advances in alternative cementitious binders. *Cem Concr Res.* 2011;41: 1232–1243.
19. Sanjuan M.A. Formation of chloroaluminates in calcium aluminate cements cured at high temperatures and exposed to chloride solutions. *J Mater Sci*, 1997;32:6207–6213.
20. Garcés P. Mechanical properties and corrosion of CAC mortars with carbon fibers. *Construction and Building Materials.* 2012;34:91–96.
21. Redden R, et al. Microstructure, strength, and moisture stability of alkali activated glass powder-based binders. *Cem Concr Comp.* 2014;45:46–56.

22. H.Y.Li, J.Chang, Stimulation of proangiogenesis by calcium silicate bioactive ceramic, *Acta Biomater.* 9 (2013) 5379–5389.
23. J. Wu, Y.J. Zhu, F. Chen, X.Y. Zhao, J. Zhao, C. Qi, Amorphous calcium silicate hydrate/block copolymer hybrid nanoparticles: synthesis and application as drug carriers, *Dalton Trans.* 42 (2013) 7032–7040.
24. Y.F. Zhu, M. Zhu, X. He, J.H. Zhang, C.L. Tao, Substitutions of strontium in mesoporous calcium silicate and their physicochemical and biological properties, *Acta Biomater.* 9 (2013) 6723–6731.
25. I. García-Díaz, et al. Preparation of belite cements using ceramic wastes as raw materials 1st Spanish National Conference on Advances in Materials Recycling and Eco – Energy Madrid, 12-13 November 2009 S04-7
26. Sharp J. H., Lawrence C. D. and Yang R. (1999) Calcium sulfoaluminate cements-low-energy cements, special cements. *Advances in Cement Research* 11(1), 3-13.
27. Popescu C. D., Muteam M. and Sharp J. H. (2003) Industrial trial production of low energy belite cements. *Cement and Concrete Composite* 31, 689-693
28. Relation between reactivity and electronic structure for α -L-, β - and γ -dicalcium silicate: A first-principles study
29. B. Ma, X.R. Li, Y.Y. Mao, X.D. Shen, Synthesis and characterization of high belite sulfoaluminate cement through rich alumina fly ash and desulfurization gypsum, *Ceram. Silik.* 57 (2013) 7–13.
30. Barbier, J. Hyde, B. (1985). The Structures of the Polymorphs of Dicalcium Silicate, Ca_2SiO_4 . *Acta Cryst.* 41 (B), 383 – 390 psl.
31. Toraya, H. Yamazaki, S. (2002). Simulated annealing structure solution of a new phase of dicalcium silicate Ca_2SiO_4 and the mechanism of structural changes from α – dicalcium silicate hydrate to α_L – dicalcium silicate via the new phase. *Acta Cryst.* 58 (B), 613 – 621 psl.
32. Smith, D. Majumdar, A. ir kt. (1964). The Crystal Structure of γ – Dicalcium Silicate. *Acta Cryst.* 18, 787 – 795 psl.
33. Remy, C. Andrault, D. (1997). High-Temperature, High-Pressure X-ray Investigation of Dicalcium Silicate. *Journal of the American Ceramic Society.* 80 (4), 851 – 860 psl.
34. Yano, T. Urabe, K. ir kt. (1993). Structure of α – Dicalcium Silicate Hydrate. *Acta Cryst.* 49 (C), 1555-1559.
35. Heller, L. (1952). The Structure of Dicalcium Silicate α – Hydrate. *Acta Cryst.* 5 (0), 724 – 728 psl.
36. Midgley, C. M. (1952). The Crystal Structure of β – Dicalcium Silicate. *Acta Cryst.* 5, 307 – 312 psl.
37. Cruickshank, D. W. J. (1964). *Acta Cryst.* 17, 685 – 686 psl.
38. Jist, K. H. Ziemer, B. ir kt. (1977). Redetermination of the Structure of β – Dicalcium Silicate. *Acta Cryst.* 33 (B), 1696 – 1700 psl.
39. Ana Cuesta et al. Reactive belite stabilization mechanisms by boron-bearing dopants *Cem Concr Res*, 2012, 42, 598–606 psl.
40. Lubica Kriskova, et al. Influence of mechanical and chemical activation on the hydraulic properties of gamma dicalcium silicate 2014, 55, 59–68 psl.
41. H. El-Didamony, et al. Preparation of β -dicalcium silicate (β -C2S) and calcium sulfoaluminate ($\text{C}_3\text{A}_3\text{CS}^-$) phases using non-traditional nano-materials, *Ceramics Silikaty* 2015; 59(1):17-23
42. Kavoliutė, F., Lietuvos gamtinis pamatas. I dalis: gelmės ir paviršius. Vilnius: Vilniaus universitetas, 2012, 70 – 72 psl.

43. Kemėšis V., Linčius A., Paškevičius J. Enciklopedinis geologijos terminų žodynas. I dalis = Encyclopaedic Glossary of Geologic Terms = Enzyklopädisches Wörterbuch der Geologischen Terminologie = Ėnciklopedičeskij slovar' geologičeskich terminov: lietuvių, anglų, vokiečių, rusų kalbomis / ats. red. Paškevičius J.; Vilniaus universitetas, Geologijos ir geografijos institutas, Lietuvos geologijos tarnyba. - Vilnius : Vilniaus universiteto leidykla, 2009. - 650 p. - SBN 978-9955-33-461-3
44. Matulis, B., Valančius, Z., Vaickelionis, G. Silikatai, aliumosilikatai ir ceolitai, Kaunas: Technologija, 2011, 40 – 41, 107 – 114, 116 – 117 psl.
45. Vektaris, B., Kalkinių skiedinių ir aktyviųjų betonų rišamosios medžiagos: Monografija, Kaunas: Technologija, 2007, 8-14 psl.
46. Kadūnas, V., Grigelis, A., Lietuvos geologija: Monografija, Vilnius, 1994, 253 – 259, 262 – 269, 277 – 279, 325 – 327 psl.
47. Gasiūnienė, V. E., Lietuvos kietosios naudingosios iškasenos = Lithuanian Solid Mineral Resources; Lietuvos geologijos tarnyba, Vilnius, 1998, 5 – 14, 19 – 20, 30 – 31, psl.
48. Linčius, A. Lietuvos gelmių lobiai, Vilnius: Mintis, 1972, 28 – 40, 48 – 55, 82 – 86 psl.
49. Larbi Kacimi, et al. Synthesis of alpha '(L)-C₂S cement from fly-ash using the hydrothermal method at low temperature and atmospheric pressure, Journal of Hazardous Materials, 2010, 181.
50. Pimraksa, K et al. Synthesis of belite cement from lignite fly ash, Ceramics International 35 (2009) 2415–2425 psl.
51. R.P. Girón, I. Suarez-Ruiz, B. Ruiz, E. Fuente, R.R. Gil Fly ash from the combustion of forest biomass (Eucalyptus globulus bark) in a biomass boiler system. Composition and physico-chemical properties Energy Fuels, 26 (3) (2012), 1540–1556 psl.
52. Giron, R.P., et al. Properties of fly ash from forest biomass combustion. Advances in Coal Science and Technology, 2013 (114), 71–77 psl.
53. Puertas, F., et al. Clinkers and cements obtained from raw mix containing ceramic waste as a raw material. Characterization, hydration and leaching studies Cement and Concrete Composites, 32(3), 2010, 175-186 psl.
54. Puertas F, Barba A, Gazulla MF, Gómez MP, Palacios M, Martínez-Ramírez S. Ceramic waste as alternative raw materials in portland cement clinker fabrication: characterization and alkaline activation. Materiales de Construcción 2006, 56, 73–84 psl.
55. García-Díaz I, Puertas F, Gazulla MF, Gómez MP, Palacios M. Effect of ZnO, ZrO₂ and B₂O₃ on the clinkerization process. Parte I. Clinkerization reactions and clinker composition. Materiales de Construcción 2008, 292, 81–99 psl.
56. García-Díaz I, et al. Belite cements obtained from ceramic wastes and the mineral pair CaF₂/CaSO₄. Cement and Concrete Composites, 2011, 33, 1063–1070 psl.
57. Doshō, Y. Development of sustainable concrete waste recycling system, Journal of Advanced Concrete Technology, 2007, 5, 27 – 42 psl.
58. Marcela Fridrichová, Hydration of belite cement prepared from recycled concrete residues, Ceramics – Silikáty 51 (1) 45-51 (2007)
59. Ying-Liang Chen, Characterization of mortars from belite-rich clinkers produced from inorganic wastes, Cement & Concrete Composites 33 (2011) 261–266 psl.
60. Pereira, F. et al. New waste based clinkers: Belite and lime formulations, Cement and Concrete Research, 2008, 58, 511 – 521 psl.
61. Chen, Y., et al. The influence of heavy metals on the polymorphs of dicalcium silicate in the belite-rich clinkers produced from electroplating sludge, Journal of Hazardous Materials 2009, 170(1), 443-448 psl.
62. A. K. Chatterjee, “High Belite Cements-Present Status and Future Technological Options: Part I,” Cem. Concr. Res., 26 [8] 1213–25 (1996).

63. A. K. Chatterjee, "Future Technological Options: Part II," *Cem. Concr. Res.*, 26 [8] 1227–37 (1996).
64. Singh, N. B. Hydrothermal synthesis of b-dicalcium silicate (β -Ca₂SiO₄). *National Symposium on Advances in Material Science*, 52, 2006, 77–83 psl.
65. D.M. Roy, S.O. Oyefesobi Preparation of very reactive Ca₂SiO₄ powder *J. Am. Ceram. Soc.*, 60 (3–4) (1977), pp. 178–180
66. D. Stephan, P. Wilhelm Synthesis of pure cementitious phases by sol–gel process as precursor *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 630 (2004), pp. 1477–1483
67. S.H. Hong, J.F. Young Hydration kinetics and phase stability of dicalcium silicate synthesized by the Pechini process *J. Am. Ceram. Soc.*, 82 (7) (1999), pp. 1681–168
68. P. Saravanapavan, L.L. Hench Mesoporous calcium silicate glasses. I. Synthesis *J. Non-Cryst. Solids*, 318 (2003), pp. 1–13
69. W. Zhao, J. Chang Sol–gel synthesis and in vitro bioactivity of tricalcium silicate powders *Mater. Lett.*, 58 (2004), pp. 2350–2353
70. Z. Gou, J. Chang Synthesis and bioactivity of dicalcium silicate powders *J. Eur. Ceram. Soc.*, 24 (2004), pp. 93–99
71. C.H. Page, C.H. Thombare, R.D. Kamat, A.K. Chatterjee Development of sol–gel technology for cement manufacture *Ceram. Trans.*, 16 (1991), pp. 643–660
72. A. Guerrero, S. Gon~ i, I. Campillo, and A. Moragues, "Belite Cement Clinker from Coal Fly Ash of High Ca Content. Optimization of Synthesis Parameters," *Environ. Sci. Technol.*, 38 [11] 3209–13 (2004).
73. H. Ishida, and N. Isu, "Innovative Processing for Cement Materials," *MRS Bull.*, 26 [11] 895–8 (2001).
74. Y. Okada, H. Ishida, K. Sasaki, J. F. Young, and T. Mitsuda, "Characterization of C–S–H from Highly Reactive β -Dicalcium Silicate Prepared from Hillebrandite," *J. Am. Ceram. Soc.*, 76 [5] 1313–8 (1994).
75. Garbev. K. et al. First Observation of α -Ca₂[SiO₃(OH)](OH)–Ca₆[Si₂O₇][SiO₄](OH)₂ Phase Transformation upon Thermal Treatment in Air, *Journal of the American Ceramic Society* 2007; 91(1), 263 – 271 psl.
76. F.A. Rodrigues, P.J.M. Monteiro, Hydrothermal synthesis of cements from rice hull ash, *J. Mater. Sci. Lett.* 18 (1999) 1551–1552.
77. H. Ishida, K. Mabuchi, K. Sasaki, T. Mitsuda, Low-temperature synthesis of α -Ca₂SiO₄ from hillebrandite, *J. Am. Ceram. Soc.* 75 (1992) 2427–2432.
78. El-Didamony, H, et al. Preparation of β -dicalcium silicate (β -C₂S) and calcium sulfoaluminate (C₃A₃CS) phases using non-traditional nano-materials *Construction and Building Materials*, 2012, 35, 77–83 psl.
79. Huang, X. Chang, J. (2007). Low – temperature synthesis of nanocrystalline β – dicalcium silicate with high specific surface area. *Journal of Nanoparticle Research.* 9, 1195 – 1200 psl.
80. N.B. Singh Hydrothermal synthesis of β -dicalcium silicate (β -Ca₂SiO₄) *Prog Cryst Growth Charact Mater*, 52 (2006), pp. 77–83
81. Bing Ma, Enhancing the addition of fly ash from thermal power plants in activated high belite sulfoaluminate cement *Construction and Building Materials*, 2014, 52, 261–266 psl.
82. S.N. Ghosh, P.B. Rao, A.K. Paul, K.J. Raina, The chemistry of the dicalcium silicate mineral, *Mater. Sci.* 14 (1979) 1554–1566.
83. My.Y. Benarchid, A. Diouri, A. Boukhari, J. Aride, J. Rogez, R. Castanet, Elaboration and thermal study of iron-phosphorus-substituted dicalcium silicate phase, *Cem. Concr. Res.* 34 2004, 1873–187 psl.

84. K. Fukuda, A. Takeda, H. Yoshida, Remelting reaction of α -Ca₂SiO₄ solid solution confirmed in Ca₂SiO₄-Ca₁₂Al₁₄O₃₃ pseudobinary system, *Cem. Concr. Res.* 31, 2001, 1185–1189 psl.
85. Y.-M. Kim, S.-H. Hong, Influence of minor ions on the stability and hydration rates of β -dicalcium silicate, *J. Am. Ceram. Soc.* 87 (2004) 900–905.
86. A. Wesselsky, O.M. Jensen, Synthesis of pure Portland cement phases, *Cem. Concr. Res.* 39 2009, 973–980 psl.
87. C.K. Park, Phase transformation and hydration of dicalcium silicate containing stabilizers, *J. Ceram. Soc. Jpn.* 109, 2001, 380–386 psl.
88. A.J.M. Cuberos, et al. Active Iron-Rich Belite Sulfoaluminate Cements: Clinkering and Hydration, *Environ. Sci. Technol.* 44 (2010) 6855–6862.
89. K. Morsli, A.G. De la Torre, S. Stöber, A.J.M. Cuberos, M. Zahir, M.A.G. Aranda, Quantitative phase Analysis of Laboratory-Active Belite Clinkers by Synchrotron Powder Diffraction, *J. Am. Ceram. Soc.* 90 (2007) 3205–3212.
90. K. Morsli, A.G. De la Torre, M. Zahir, M.A.G. Aranda, Mineralogical phase analysis of alkali and sulfate bearing belite rich laboratory clinkers, *Cem. Concr. Res.* 37, 2007, 639–646 psl.
91. Chen YL, Shih PH, Chiang LC, Chang YK, Lu HC, Chang JE. The influence of heavy metals on the polymorphs of dicalcium silicate in the belite-rich clinkers produced from electroplating sludge. *J Hazard Mater* 2009;170(1):443–8.
92. Sanjay Kumar, A. Bandopadhyay, V. Rajinikanth, T.C. Alex, Rakesh Kumar Improved processing of blended slag cement through mechanical activation *J Mat Sci*, 39 (2004), pp. 3449–3452
93. Sanjay Kumar, V. Rajinikanth, T.C. Alex, B.K. Mitra, Z.H. Khan, I.B. Mishra et al. Utilization of high volume of blast furnace slag and fly ash in blended cements through high energy milling N. Lakshmanan, S. Gopalakrishnan, H.G. Sreenath (Eds.), *Proc intl conf advances in concrete composites and structures*, Allied Publishers, Chennai (2005), pp. 113–120
94. A. Kwade, J. Schwedes Breaking characteristics of different materials and their effect on stress intensity and stress number in stirred media mills *Powder Technol*, 122 (2002), pp. 109–121
95. C. Shi, Characteristics and cementitious properties of ladle slag fines from steel production, *Cem. Concr. Res.* 32 (2002) 459–462.
96. E.N. Kani, A. Allahverdi, J.L. Provis, Efflorescence control in geopolymer binders based on natural pozzolan, *Cem. Concr. Compos.* 34 (2012) 25–33.
97. J. Bensted, P. Barnes, *Structure and Performance of Cements*, Spon Press Taylor & Francis Group, 2002, pp. 151.
98. Soyer-Uzun, S. Benmore, C. ir kt. (2011). Compositional Evolution of Calcium Silicate Hydrate (C–S–H) Structures by Total X-Ray Scattering. *Journal of the American Ceramic Society.* 95 (2), 798 - 798 psl.
99. Blacka, L. Garbeva, K. ir kt. (2002). Characterisation of crystalline C-S-H phases by X-ray photoelectron spectroscopy. *Cement and Concrete Research.* 33, 899 – 911 psl.
100. Yano, T. Urabe, K. ir kt. (1993). Structure of α – Dicalcium Silicate Hydrate. *Acta Cryst.* 49 (C), 1555-1559.
101. J.F. Young, Highly reactive dicalcium silicates for belite cements, in: J.-P. Bournazel (Ed.), *Proceedings of the RILEM International Conference, Concrete: From Material to Structure Arles, France, 1998.*

102. A. Guerrero, S. Goñi, I. Campillo, A. Moragues, Belite cement clinker from coal fly ash of high Ca content. Optimization of synthesis parameters, *Environ. Sci. Technol.* 38 (2004) 3209–3213.
103. A. Guerrero, S. Goñi, A. Macías, M.P. Luxán, Hydraulic activity and microstructural characterization of new fly ash-belite cements synthesized at different temperatures, *J. Mater. Res.* 14 (1999) 2680–2687.
104. A. Guerrero, S. Goñi, A. Moragues, J.S. Dolado, Microstructure and mechanical performance of belite cements from high calcium coal fly ash, *J. Am. Ceram. Soc.* 88 (2005) 1845–1853.
105. H. Ishida, K. Sasaki, T. Mitsuda, Highly reactive β -dicalcium silicate: I, hydration behavior at room temperature, *J. Am. Ceram. Soc.* 75 (1992) 353–358.
106. Patent DE 10 2005 037 771 B4, (2007), P. Stemmermann, K. Garbev, U. Schweike, G. Beuchle, Verfahren zur Herstellung von Belit-Bindemittel.
107. H. Ishida, S. Yamazaki, K. Sasaki, Y. Okada, T. Mitsuda, α -dicalcium silicate hydrate: preparation, decomposed phase, and its hydration, *J. Am. Ceram. Soc.* 76 (1993) 1707–1712.
108. M. Miyazaki, S. Yamazaki, K. Sasaki, H. Ishida, H. Toraya, Crystallographic data of a new phase of dicalcium silicate, *J. Am. Chem. Soc.* 81 (1998) 1339–1343
109. Patent DE 10 2009 018 632 B4, (2011), G. Beuchle, K. Garbev, U. Schweike, P. Stemmermann, Verfahren zur Herstellung eines belithaltigen Bindemittels.
110. Juenger M.C.G., et al. Advances in alternative cementitious binders. *Cem Concr Res.* 2011;41: 1232–1243.
111. Stemmermann P, et al. Celitement – a sustainable prospect for the cement industry, *Cement International* 2010;5266.
112. Garbev, K. Gasharova, B. ir kt. (2005). Single Crystal IR Imaging and X-ray Powder Diffraction Study of α – C₂SH. ANKA Annual Report. 20 - 21 psl.
113. Jernejcic, J., Vene, N. (1977). Thermal decomposition of α -dicalcium silicate hydrate. *Thermochimica Acta.* 20, 237 – 247 psl.
114. Ishid, H. Yamazaki, S. ir kt. (1993). α -Dicalcium Silicate Hydrate: Preparation, Decomposed Phase, and Its Hydration. *Journal of the American Ceramic Society.* 76 (7), 1707 – 1712 psl.
115. Link, T., et al. Reactivity and phase composition of Ca₂SiO₄ binders made by annealing of α -dicalcium silicate hydrate, *Cement and Concrete Research* 67 (2015) 131–137 psl.
116. Marsh, R. (1994). A Revised Structure for α – Dicalcium Silicate Hydrate. *Acta Cryst.* 50 (C), 996 – 997 psl.
117. Karlsruhe Institute of Technology, Press release (2011): Celitement® Is Granted Special Environmental Technology Award, 115, 1-3
118. Stemmermann P., Beuchle G., Garbev K., Schweike U.: Celitement®—A new sustainable hydraulic binder based on calcium hydrosilicates, p.158, 13th International Congress on the Chemistry of Cement (2011 liepos 3-8 d), Madrid, Ispanija.
119. Garbev, K., Preparation of a Novel Cementitious Material from Hydrothermally Synthesized C–S–H Phases *J. Am. Ceram. Soc.*, 97 [7] 2298–2307 (2014).
120. Stemmermann, P. Beuchle, G. Garbev, K. Schweike, U.: Celitement – principals, making and properties, 1.02 International Conference on Building Materials, 18th ibausil conference, (2012 rugsėjo 12-15 d), Weimar, Vokietija.
121. Garbev, K. Beuchle, G. Schweike, U. Stemmermann, P.: Hydration Behavior of Celitement: Kinetics, Phase Composition, Microstructure and Mechanical Properties, 13th International Congress on the Chemistry of Cement (2011 liepos 3-8 d), Madrid, Ispanija.
122. Garbev, K, Beuchle, G, Schweike, U, Stemmermann, P.: Understanding of the Hydration Behavior and the Resulting Development of the Microstructure of Celitement®, 1.26 International Conference on Building Materials, 18th ibausil conference, (2012 rugsėjo 12-15), Weimar, Vokietija.

123. Martusevičius, M. Kaminskas, R.: Rišamųjų medžiagų, gaminių ir mišinių laboratoriniai darbai, Technologija, 2000, Kaunas, 32 psl.
124. Ladavos, A. K., et al. The BET equation, the inflections points of N₂ adsorption. Microporous and Mesoporous Materials. 2012, 151, 126 – 133 psl.
125. Hosokawa, M. et al. Nanoparticle Technology Handbook, 1st ed. 2007, Amsterdam: Elsevier. 870 p.
126. Mikaliūnaitė, J. α -C₂S hidrato sintezė iš izomorfinių Ca-Si uolienuų ir jo tribocheminė aktyvacija. Baigiamasis bakalauro darbas, 2013, 49 p.
127. Kržeminskij, S.A. , 1974. Avtoklavnaja obrabotka silikatnyh izdelij. Moskva: Strojizdat.