



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

**Rišamosios medžiagos iš α -C₂SH bei kilchoanito sintezė ir
kietėjimas CO₂ aplinkoje**

Baigiamasis magistro projektas

Žilvinas Takulinskas

Projekto autorius

Prof. Dr. Raimundas Šiaučiūnas

Vadovas

Kaunas, 2021



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

**Rišamosios medžiagos iš α -C₂SH bei kilchoanito sintezė ir
kietėjimas CO₂ aplinkoje**

Baigiamasis magistro projektas

Chemijos inžinerija (6211EX020)

Žilvinas Takulinskas

Projekto autorius

Prof. Dr. Raimundas Šiaučiūnas

Vadovas

Prof. Dr. Rimvydas Kaminskas

Recenzentas

Kaunas, 2021



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Žilvinas Takulinskas

Rišamosios medžiagos iš α -C₂SH bei kilchoanito sintezė ir kietėjimas CO₂ aplinkoje

Akademinio sąžiningumo deklaracija

Patvirtinu, kad:

1. baigiamąjį projektą parengiau savarankiškai ir sąžiningai, nepažeisdama(s) kitų asmenų autoriaus ar kitų teisių, laikydamasi(s) Lietuvos Respublikos autorių teisių ir gretutinių teisių įstatymo nuostatų, Kauno technologijos universiteto (toliau – Universitetas) intelektinės nuosavybės valdymo ir perdavimo nuostatų bei Universiteto akademinės etikos kodekse nustatytų etikos reikalavimų;
2. baigiamajame projekte visi pateikti duomenys ir tyrimų rezultatai yra teisingi ir gauti teisėtai, nei viena šio projekto dalis nėra plagijuota nuo jokių spausdintinių ar elektroninių šaltinių, visos baigiamojo projekto tekste pateiktos citatos ir nuorodos yra nurodytos literatūros sąrašė;
3. įstatymų nenumatytų piniginių sumų už baigiamąjį projektą ar jo dalis niekam nesu mokėjęs (-usi);
4. suprantu, kad išaiškėjus nesąžiningumo ar kitų asmenų teisių pažeidimo faktui, man bus taikomos akademinės nuobaudos pagal Universitete galiojančią tvarką ir būsiu pašalinta(s) iš Universiteto, o baigiamasis projektas gali būti pateiktas Akademinės etikos ir procedūrų kontrolieriaus tarnybai nagrinėjant galimą akademinės etikos pažeidimą.

Žilvinas Takulinskas

Patvirtinta elektroniniu būdu



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Tvirtinu:
Cheminės technologijos fakulteto dekanas
prof. K. Baltakys
Dekano potvarkis Nr. ST18-F-02-03
2021 m. balandžio mėn. 15 d.

Suderinta:
Silikatų technologijos katedra
Prof. Raimundas Šiaučiūnas
2019 m. spalio mėn. 10 d.

Baigiamojo magistro projekto užduotis

Projekto tema Rišamosios medžiagos iš α -C₂SH bei kilchoanito sintezė ir kietėjimas CO₂ aplinkoje

Darbo tikslas ir uždaviniai

Darbo tikslas: nustatyti hidroterminės sintezės parametrų įtaką α -C₂SH bei kilchoanito susidarymo procesams ir iš jų bei smėlio mišinių pagaminti CO₂ aplinkoje kietėjantį betoną.

Darbo uždaviniai:

1. ištirti hidroterminės sintezės sąlygų įtaką kalčio silikatų susidarymo procesui kalkių–trepelio mišiniuose ir nustatyti jų stabilus egzistavimo temperatūros bei trukmės intervalus;
2. išnagrinėti bandinių sudėties ir pagreitinotos karbonizacijos parametrų įtaką iš α -C₂SH, kilchoanito ir smėlio mišinių pagaminto betono kietėjimo procesui, jo akmens mineraliniai sudėčiai, mikrostruktūrai bei mechaninėms savybėms;
3. parengti kalčio silikatinės rišamosios medžiagos sintezės ir kietinimo CO₂ aplinkoje technologines gamybos rekomendacijas.

Reikalavimai ir sąlygos

Turi būti visos privalomos baigiamojo projekto sudėtinės dalys kaip nurodyta dekanų 2021 m. vasario 24 d. potvarkiu Nr. V25-02-03 patvirtintuose „Pirmosios pakopos Cheminė technologija ir inžinerija ir antrosios pakopos Chemijos inžinerija studijų programų baigiamųjų projektų rengimo ir gynimo metodiniuose reikalavimuose“.

Vadovas

Prof. Raimundas Šiaučiūnas

2019-10-10

(vadovo pareigos, vardas, pavardė, parašas)

(data)

Užduotį gavau: Žilvinas Takulinskas
(studento vardas, pavardė)

2019-10-10
(parašas, data)

Takulinskas, Žilvinas. Rišamosios medžiagos iš α -C₂SH bei kilchoanito sintezė ir kietėjimas CO₂ aplinkoje. Magistro baigiamasis projektas / vadovas / prof. dr. Raimundas Šiaučiūnas; Kauno technologijos universitetas, Cheminės technologijos fakultetas fakultetas.

Studijų kryptis ir sritis (studijų krypčių grupė): Inžinerijos mokslai, Chemijos inžinerija.

Reikšminiai žodžiai: kilchoanitas, α -C₂SH, rišamosios medžiagos, sintezė, kietėjimas CO₂ aplinkoje.

Kaunas, 2021. 76 p.

Santrauka

Kalcio hidrosilikatai α -C₂SH ir kilchoanitas susidaro hidroterminėmis sąlygomis. Šie junginiai pasižymi mažu CaO kiekiu, tai reiškia, kad rišamajam mišiniui paruošti reikia gerokai mažiau karbonatinių uolienu. Nors α -C₂SH ir kilchoanitas nepasižymi hidraulinėmis savybėmis, tačiau karbonizuojasi, o kietėjimo CO₂ atmosferoje metu bandinių stiprumas didėja. Kadangi karbonizaciją lemia difuzijos procesai, kietėjimo eiga priklauso nuo daugelio parametru: CO₂ slėgio, išlaikymo trukmės, drėgmės kiekio, betono paruošimo ypatumų ir kt. Visus juos svarbu išnagrinėti ir tarpusavyje suderinti.

Darbo tikslas: nustatyti hidroterminės sintezės parametru įtaką α -C₂SH bei kilchoanito susidarymo procesams ir iš jų bei smėlio mišinių pagaminti CO₂ aplinkoje kietėjantį betoną. Žaliavos ir gauti produktai ištirti rentgeno spinduliuotės difrakcinės, cheminės analizės, vienalaikės terminės analizės, Fourier transformacijos – infraraudonųjų spindulių spektroskopijos, skenuojamosios elektroninės mikroskopijos metodais. Pradiniai žaliavų mišiniai, kurių moliniai santykiai CaO/SiO₂ lygūs 1,5; 1,75; 2; 2,25, bei vandens ir kietųjų dalelių santykis V/K = 10, buvo hidrotermiškai apdoroti 200–220 °C sočių vandens garų temperatūroje, izotermiškai išlaikant 4; 8; 12; 16; 24; 48; 72 val. maišant (100 aps./min.) ir nemaišant suspensijas. Nustatyta, kad α -C₂SH, kilchoanito rišamosios medžiagos optimalios susidarymo sąlygos yra nemaišomoje suspensijoje, kai pradinis mišinio molinis santykis C/S lygus 1,5, izotermiškai apdorojant 8 val. 200 °C temperatūroje. Taip pat ištirta, kad aukštesniu baziškumu pasižymintis α -C₂SH, gaunamas sintezę atliekant maišant suspensija (C/S = 2) 200 °C temperatūroje 12 val. Siekiant nustatyti rišamosios medžiagos fizikines mechanines savybes, buvo pagaminti cilindro formos (\varnothing 36x36 mm) bandiniai iš sintezės produkto ir standartinio smėlio (santykiu 1:3 formavimo mišinyje) su skirtingu vandens ir rišamosios medžiagos kiekiu V/R = 0,2; 0,25; 0,3; 0,35. Bandiniai kietinti autoklave, 25; 35; 45; 55; 65 °C temperatūrose, 15 bar anglies dioksido CO₂ atmosferoje, kai izoterminio išlaikymo trukmė – 4; 8; 16; 24; 48; 72 val. Nustatyta, kad optimalus mišinio drėgnis – V/R = 0,3, kadangi su juo gaunami didžiausio stiprio betono bandiniai. Ištirta, kad kietinant iš α -C₂SH, kilchoanito bei smėlio mišinių suformuotus gaminius 25 °C temperatūroje, bandinių stipris gniuždant nuosekliai didėja ir per pirmąsias 24 karbonizacijos valandas pasiekia 16,15 MPa. Temperatūros didinimas teigiamai įtakoja betono mechanines savybes: didžiausia stiprio gniuždant vertė gauta bandinius sukietinus 45 °C temperatūroje 24 val. – 20,23 MPa. Bandiniai, kurių vyraujanti rišamoji medžiaga α -C₂SH, pasižymėjo šiek tiek aukštesnėmis stiprio gniuždant vertėmis, 25 °C temperatūroje po 24 val. kietinimo: 16,85 MPa, atitinkamai 45 °C – 23,44 MPa.

Taigi, iš α -C₂SH ir kilchoanito rišamosios medžiagos pagaminti gaminiai savo stiprumu prilygsta įprastinių betonų savybėms ir tinka inovatyvių produktų gamybai.

Takulinskas, Žilvinas. Synthesis of α -C₂SH and Kilchoanite Binder and its Hardening in the CO₂ Atmosphere / Master's Final Degree Project / supervisor prof. dr. Raimundas Šiaučiūnas; Faculty of Chemical Technology, Kaunas University of Technology.

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

Keywords: kilchoanite, α -C₂SH, binders, synthesis, hardening in CO₂ atmosphere.

Kaunas, 2021. 76.

Summary

Calcium hydrosilicates α -C₂SH and kilchoanite are synthesized under hydrothermal conditions. These compounds have a low CaO content, which means that significantly less carbonate rocks are required to prepare the binder mixture. Although α -C₂SH and kilchoanite do not have hydraulic properties, they are carbonized, and the strength of the samples increases during the solidification of CO₂ in the atmosphere. Since carbonization is determined by diffusion processes, the hardening process depends on many parameters: CO₂ pressure, retention time, moisture content, peculiarities of concrete preparation, etc. It is important to examine and reconcile all of them.

The aim of the work: to determine the influence of hydrothermal synthesis parameters on the processes of α -C₂SH and kilchoanite formation and to produce concrete hardening in CO₂ environment from them and sand mixtures. Raw materials and obtained products were studied by X-ray diffraction, chemical analysis, thermal analysis, Fourier transform - infrared spectroscopy, scanning electron microscopy methods. Initial mixtures of raw materials with a molar ratio of CaO/SiO₂ of 1.5; 1.75; 2; 2.25, and the water/solid particle ratio w/s = 10, were hydrothermally treated at 200–220 °C saturated water vapor temperature, keeping isothermally 4; 8; 12; 16; 24; 48; 72 hrs. with stirring (100 rpm) and without stirring the suspensions. The optimal conditions for the formation of α -C₂SH, a kilchoanite binder, were found to be in an immiscible suspension with an initial molar ratio C/S of 1.5 to the mixture after isothermal treatment for 8 h. At a temperature of 200 °C. It was also investigated that α -C₂SH, which has a higher basicity, is obtained by synthesis by stirring the suspension (C/S = 2) at 200 °C for 12 h. To determine the physical and mechanical properties of the binder, cylindrical (\varnothing 36x36 mm) samples were prepared from the synthesis product and standard sand (1:3 in the molding mixture) with different amounts of water and cement ratio w/c = 0.2; 0.25; 0.3; 0.35. Samples were autoclaved, 25; 35; 45; 55; At 65 °C, 15 bar of carbon dioxide in a CO₂ atmosphere with an isothermal holding time of 4; 8; 16; 24; 48; 72 hrs. The optimal moisture content of the mixture was determined to be w/c = 0.3, as it is used to obtain concrete samples of the highest strength. It was investigated that by hardening products formed from α -C₂SH, kilchoanite and sand mixtures at 25 °C, the compressive strength of the samples consistently increases and reached 16.15 MPa during the first 24 hours of carbonation. The increase in temperature has a positive effect on the mechanical properties of the concrete: the highest value of compressive strength was obtained after hardening the samples at 45 °C for 24 hours – 20.23 MPa. Samples with the predominant binder α -C₂SH showed slightly higher compressive strength values at 25 °C temperature after 24 h. curing: 16.85 MPa, 45 °C to 23.44 MPa, respectively.

Thus, products made of α -C₂SH and kilchoanite binder are equal in strength to conventional concrete and suitable for the production of innovative products.

Turinys

Lentelių sąrašas	8
Paveikslų sąrašas	9
Santrumpų ir terminų sąrašas	12
Įvadas.....	13
1. Literatūros apžvalga	14
1.1. Žaliavos	14
1.1.1. Trepelis.....	14
1.1.2. Kalkės.....	15
1.2. Kalcio hidrosilikatai	16
1.2.1. Kalcio hidrosilikatų panaudojimas gaminant aplinkai draugiškas rišamąsias medžiagas.....	17
1.3. Kalcio hidrosilikato α -C ₂ SH apžvalga	17
1.3.1. α -C ₂ SH sintezė	20
1.3.2. α -C ₂ SH Panaudojimas	21
1.4. Kilchoanito apžvalga	22
1.4.1. Kilchoanito sintezė	23
2. Tiriamoji (eksperimentinė) dalis.....	24
2.1. Medžiagos ir metodika	24
2.1.1. Naudotos medžiagos.....	24
2.1.2. Tyrimo metodika	26
2.2. Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas	30
2.2.1. α -C ₂ SH sintezė ir kietėjimas CO ₂ aplinkoje.....	30
Hidroterminės sintezės, suspensijos nemašant, produktų analizė	30
Maišymo įtaka α -C ₂ CH susidarymo eigai	33
Rišamosios medžiagos iš α -C ₂ SH mechaninių savybių analizė	37
2.2.2. Rišamosios medžiagos iš kilchoanito hidroterminė sintezė ir kietėjimas CO ₂ aplinkoje	40
Produktų susidarymo seka, suspensijos nemašant.....	40
Maišymo įtaka kilchoanito susidarymo eigai	44
Rišamosios medžiagos iš α -C ₂ SH ir kilchoanito mišinio stipris gniuždant	45
2.2.3. Betono bandinių SEM analizė	52
3. Rekomendacijos.....	56
3.1. Rišamosios medžiagos ir betono iš α -C ₂ SH ir kilchoanito gamybos rekomendacijos.....	56
4. Darbuotojų sauga ir sveikata	58
Išvados	63
Literatūros sąrašas	64
Mokslinių ir kitų publikacijų bei darbų sąrašas	71
Priedai.....	72
1 priedas. Kvarcas (SiO ₂ , PDF 00-046-1045)	72
2 priedas. Tridimitas (SiO ₂ , PDF 05-001-0489).....	72
3 priedas. Kalcitas (CaCO ₃ , PDF 04-023-8700)	73
4 priedas. Kalcio Oksidas (CaO, PDF 00-043-1001)	73
5 priedas. Portlanditas (Ca(OH) ₂ , PDF 04-010-3117).....	74
6 priedas. Skautitas (Ca ₇ (Si ₃ O ₉) ₂ CO ₃ ·2H ₂ O, PDF 00-031-0261)	74
7 priedas. γ -C ₂ S (Ca ₂ SiO ₄ , PDF 01-077-0408)	75
8 priedas. Kilchoanitas (Ca ₆ (SiO ₄)(Si ₃ O ₁₀), PDF 04-009-7055).....	75
9 priedas. α -C ₂ SH (Ca ₂ (HSiO ₄)(OH), PDF 04-009-6343).....	76

Lentelių sąrašas

1 lentelė. Kalcio hidrosilikatų ir susijusių fazių kristalų struktūros duomenys [18, 19].....	16
2 lentelė. Trepelio cheminė sudėtis, masės %.....	24
3 lentelė. Hidroterminės sintezės produktų tarpusavyje nepersidengiančių smailių puspločiai	45
4 lentelė. Bandinių masės nuostolių priklausomybė nuo karbonizacijos 45 °C temperatūroje trukmės	50
5 lentelė. Darbe naudotų cheminių medžiagų ir mišinių informacija pagal REACH ir CLP reglamentų reikalavimus	59

Paveikslų sąrašas

1 pav. Neapdirbta trepelio uoliena [1].....	14
2 pav. α -C ₂ SH struktūros iliustracija [40].....	18
3 pav. Ryšys tarp α -C ₂ SH, kilalaito ir delaito kristalų struktūrų [46].....	19
4 pav. Fazių perėjimo seka hidroterminio apdorojimo proceso metu [43].....	20
6 pav. Trepelio rentgeno difrakcinės analizės kreivė. Žymenys: C – kalcitas, Tr – tridimitas, Q – kvarcas.....	24
7 pav. Trepelio granulimetrinė sudėtis. Čia: 1 – absoliutus dalelių kiekis, 2 – santykinis dalelių kiekis.....	25
8 pav. Išdegtų kalkių RSDA kreivė. Žymenys : O – kalcio oksidas.....	25
9 pav. Išdegtų kalkių granulimetrinė sudėtis. Čia: 1 – absoliutus dalelių kiekis, 2 – santykinis dalelių kiekis.....	26
Čia: N – HCl normalingumas, N; V – titravimui sunaudotas HCl kiekis, cm ³ ; 28,4 – CaO ekvivalentas, g; G – bandinio masė, g.....	28
čia: m – pradinė bandinio masė, g; m ₁ – bandinio masė po kaitinimo, g.....	28
10 pav. Hidroterminės sintezės produktų, esant 200 °C temperatūrai, kai izoterminio išlaikymo trukmė 4 val., RSDA difraktogramos esant skirtingiems pradinių mišinių moliniams santykiams. Žymenys: CH – portlanditas, C - kalcitas, Q – kvarcas.....	30
11 pav. Hidroterminės sintezės produktų, esant 200 °C temperatūrai, kai izoterminio išlaikymo trukmė 8 val., RSDA kreivės esant skirtingiems pradinių mišinių moliniams santykiams. Žymenys: CH – portlanditas, C - kalcitas, Q – kvarcas.....	31
12 pav. Hidroterminės sintezės produktų, esant 200 °C temperatūrai, kai izoterminio išlaikymo trukmė 24 val., RSDA kreivės esant skirtingiems pradinių mišinių moliniams santykiams. Žymenys: CH – portlanditas, C - kalcitas, Q – kvarcas.....	31
13 pav. Hidroterminės sintezės produktų, esant 200 °C temperatūrai, kai izoterminio išlaikymo trukmė 72 val., RSDA kreivės esant skirtingiems pradinių mišinių moliniams santykiams. Žymenys: CH – portlanditas, C - kalcitas, S – skautitas, γ - C ₂ S.....	32
14 pav. Hidroterminės sintezės produktų, esant 220 °C temperatūrai, kai izoterminio išlaikymo trukmė 72 val., RSDA kreivės esant skirtingiems pradinių mišinių moliniams santykiams. Žymenys: CH – portlanditas, C - kalcitas, K – kilchoanitas, α – α -C ₂ SH.....	33
15 pav. Hidroterminės sintezės produktų, esant 200 °C temperatūrai, kai pradinių mišinių molinis santykis C/S = 2 RSDA kreivės esant skirtingoms izoterminio išlaikymo trukmėms. Žymenys: CH – portlanditas, C - kalcitas, K – kilchoanitas, α – α -C ₂ SH.....	34
16 pav. Hidroterminės nemišomos suspensijos sintezės produktų, esant 200 °C temperatūrai ir skirtingam izoterminiui išlaikymui VTA (TGA – 1 kr. ir DSK – 2 kr.) kreivės, a – 4 val., b – 12 val.	34
17 pav. Hidroterminės sintezės produktų, esant 200 °C temperatūrai, kai pradinių mišinių molinis santykis C/S = 2 RSDA kreivės esant skirtingoms izoterminio išlaikymo trukmėms. Žymenys: CH – portlanditas, C - kalcitas, K – kilchoanitas, α – α -C ₂ SH, Q – kvarcas.....	35
18 pav. Hidroterminės sintezės produktų, esant 220 °C temperatūrai, kai pradinių mišinių molinis santykis C/S = 2 RSDA kreivės esant skirtingoms izoterminio išlaikymo trukmėms. Žymenys: CH – portlanditas, C - kalcitas, K – kilchoanitas, α – α -C ₂ SH, Q – kvarcas.....	36
19 pav. Hidroterminės sintezės produktų FT-IR spektrinės analizės kreivės, kurio pradinio mišinio molinis santykis C/S = 2, po apdorojimo 200 °C temperatūroje memaišomoje suspensijoje, kai izoterminio išlaikymo trukmė: 1 – 4 val.; 2 – 12 val.....	36

20 pav. α -C ₂ SH rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės smailių intensyvumo skirtumai.....	37
21 pav. Rišamojo mišinio-smėlio betonų bandinių stiprio gniuždant rezultatai, kai kietinimo 25 °C temperatūros CO ₂ aplinkoje trukmė – 24 val.	38
22 pav. Rišamojo mišinio-smėlio betonų bandinių masės pokyčio rezultatai po 24 val. karbonizacijos 25 °C temperatūroje.....	38
23 pav. Temperatūros įtaka rišamosios medžiagos–smėlio bandinių stipriui gniuždant, kai karbonizacijos trukmė 24 val. ir V/R = 0,3	39
24 pav. Rišamojo mišinio-smėlio betonų bandinių masės pokyčio rezultatai po 24 val. karbonizacijos, kai V/R = 0,3	39
25 pav. Rišamojo mišinio-smėlio bandinių RSDA kreivės esant skirtingai karbonizacijos temperatūrai, kai trukmė 24 val. ir V/R = 0,3. Žymenys.: C – kalcitas, Q – kvarcas.....	40
26 pav. Hidroterminės sintezės 200 °C temperatūroje produktų, kai pradinio mišinio molinis santykis C/S = 1,75, RSDA kreivės po 4–72 val. izoterminio išlaikymo. Žymenys: CH – portlanditas, C – kalcitas, K – kilchoanitas, α – α -C ₂ SH, S – skautitas.....	41
27 pav. Hidroterminės sintezės 200 °C temperatūroje produktų, kai pradinio mišinio molinis santykis C/S = 1,5, RSDA kreivės po 4–72 val. izoterminio išlaikymo. Žymenys: CH – portlanditas, C – kalcitas, K – kilchoanitas, α – α -C ₂ SH, Q – kvarcas, S – skautitas.....	42
28 pav. Hidroterminės sintezės 200 °C temperatūroje, suspensijų nemašant, produktų VTA (TGA – 1 kr. ir DSK – 2 kr.) kreivės, kai išlaikymo trukmė: a – 4 val., b – 8 val., c – 24 val., d – 72 val. ..	43
29 pav. Hidroterminės sintezės 200 °C temperatūroje, suspensijų nemašant, produkto FT-IR spektrinės analizės kreivė, kai pradinio mišinio molinis santykis C/S = 1,5, o išlaikymo trukmė 8 val.	44
30 pav. Hidroterminės maišomos suspensijos sintezės 200 °C temperatūroje produktų, kai pradinio mišinio molinis santykis C/S = 1,5, RSDA kreivės po 2–8 val. izoterminio išlaikymo. Žymenys: C – kalcitas, K – kilchoanitas, α – α -C ₂ SH	44
31 pav. Rišamojo mišinio-smėlio betonų bandinių stiprio gniuždant rezultatai, kietintų 25 °C temperatūroje, kai karbonizacijos trukmė 24 val.....	46
32 pav. Rišamojo mišinio-smėlio betonų bandinių masės pokyčio rezultatai po 24 val. karbonizacijos 25 °C temperatūroje.....	46
33 pav. Temperatūros įtaka rišamosios medžiagos–smėlio bandinių stipriui gniuždant, kai karbonizacijos trukmė 24 val. ir V/R = 0,3	47
34 pav. Rišamojo mišinio-smėlio betonų bandinių masės pokyčio rezultatai po 24 val. karbonizacijos, kai V/R = 0,3	47
35 pav. Rišamojo mišinio-smėlio bandinių stiprio gniuždant rezultatai, kai V/R = 0,3, kai reakcijos terpėje vyrauja 45 °C temperatūra	48
36 pav. Rišamojo mišinio-smėlio bandinių masės pokytis po karbonizacijos, kai V/R = 0,3, kai reakcijos terpėje vyrauja 45 °C temperatūra	48
37 pav. Rišamojo mišinio-smėlio bandinių RSDA kreivės esant skirtingoms karbonizacijos trukmėms, kai V/R = 0,3 ir temperatūra 45 °C . Žymenys.: C – kalcitas, Q – kvarcas.....	49
38 pav. Rišamojo mišinio-smėlio VTA (TGA – 1 kr. ir DSK – 2 kr.) kreivės, kai V/R = 0,3, o karbonizacijos trukmė: a – 4 val., b – 24 val., c – 48 val.	50
39 pav. SEM nuotraukos bandinio, kietinto 45 °C temperatūroje, 24 val, su skirtingu priartiniu. Žymenys: C – kalcio karbonatas, Q – kvarcas	52
40 pav. Trijų elementų pasiskirstymo žemėlapis: raudona – Si, žalia – Ca, mėlyna – C (derva)....	53
41 pav. SEM nuotraukos bandinio, kietinto 45 °C temperatūroje: a – betono gaminio kraštas (3 mm); b – betono gaminio centras (18 mm).....	53

42 pav. SEM nuotraukos bandinių, kietintų 45 °C temperatūroje, esant skirtingam izoterminiui išlaikymui: a – 4 val., b – 48 val.....	54
43 pav. Betono bandinio EDX analizė, kietinto 24 val., skirtingose kietinimo temperatūrose	54
44 pav. Betono bandinio EDX analizė, kietinto 45 °C temperatūroje, esant skirtingam izoterminiui išlaikymui	55
45 pav. Rišamosios medžiagos iš α -C ₂ SH ir kilchoanito sintezės ir betono gaminių kietinimo principinė technologinė schema. 1 – bunkeriai; 2 – rezervuarai; 3 – svoriniai dozatoriai; 4 – tūriniai dozatoriai; 5 – maišytuvai; 6 – tarpiniai bunkeriai; 7 – sintezės autoklavas; 8 – membraninis siurblys; 9 – kondensatorius; 10 – purkštuvinė džiovyklė; 11 – ventiliatorius; 12 – kaloriferis; 13 – ciklonas; 14 – rankovinis filtras; 15 – uždaras sraigtinis transporteris; 16 – karuselinis presas; 17 – kietinimo autoklavas	56

Santrumpų ir terminų sąrašas

Santrumpos:

RSDA – rentgeno difrakcinė analizė;

SEM – skenuojamoji elektronų mikroskopija;

VTA – vienalaikė terminė analizė;

EDX – rentgeno spindulių energijos dispersijos spektroskopija;

C/S – kalcio oksido ir silicio dioksido molinis santykis;

TGA – termogravimetrinė analizė;

DSK – diferencinė skenuojamoji kalorimetrija;

V/K – vandens ir kietųjų dalelių santykis;

V/R – vandens ir rišamosios medžiagos santykis;

KHS – kalcio hidrosilikatai;

α -C₂SH – α -dikalcio silikato hidratas

FT-IR – Fourier transformacijos – infraraudonųjų spindulių spektroskopija.

Įvadas

Portlandcementis – plačiausiai naudojama hidraulinė rišamoji medžiaga. Iš jo pagaminto betono pasaulyje suvartojama daugiausia iš visų dirbtinai pagamintų medžiagų – apimtys net 24 milijardų tonų. Šiuo metu jis užima antrą vietą plataus vartojimo prekių sąraše po geriamojo vandens. Deja, jo gamyba yra susijusi su milžiniškomis energijos sąnaudomis (apie 3 % viso pasaulyje pagaminamo energijos kiekio) ir milžiniška CO₂ emisija (apie 0,87 t/t klinkerio, t. y. 5 % pasaulinės šių dujų emisijos) ir šis kiekis vis didėja. Manoma, jog dėl didėjančios miestų, valstybių plėtros, dėl augančios ekonomikos, cemento poreikis tik didės ir 2050 m. jis pasieks 3,69–4,40 milijardų tonų per metus, dėl ko didės ir išmetamųjų CO₂ dujų kiekis. Tokia padėtis toliau tęstis negali. Mokslinė bendruomenė intensyviai ieško būdų, kaip sumažinti šių dujų emisiją ir neigiamą cemento gamybos poveikį aplinkai. Nors pastaraisiais dešimtmečiais buvo pasiūlyta nemažai novatoriškų sprendimų, tačiau naudojamų priemonių, tokių kaip klinkerio priedai, alternatyvusis kuras ir (arba) energijos sąnaudų optimizavimas, inžineriniai sprendimai, nepakanka reikiamam CO₂ emisijų lygiui pasiekti. Taigi vienas pagrindinių tikslų – ieškoti alternatyviųjų cementinių medžiagų, turinčių mažesnę CO₂ pėdsaką nei įprastinis cementas. Vienas perspektyviausių metodų yra maža-kalkių silikatinių rišamųjų medžiagų gamyba. Jų sintezei reikia mažesnio karbonatinių žaliavų kiekio, o degimo temperatūra daug žemesnė. Tokie rišikliai labiau tausoja aplinką ir dėl kietėjimo CO₂ aplinkoje – taip surišamos CO₂ dujos į stabilius karbonatus betono struktūroje. Dėl tokių efektyvių karbonizacijos technologijų diegimo cementinės medžiagos gali tapti vienu didžiausių CO₂ šalinimo ir izoliavimo objektų.

Naujas sprendimo būdas yra hidroterminė kalcio hidrosilikatų sintezė ir jų panaudojimas. Vieni iš tokių junginių – kilchoanitas ir α -C₂SH. Jie susidaro hidroterminėmis sąlygomis, todėl išvengiama degimo aukštoje temperatūroje operacijos. Šie kalcio hidrosilikatai pasižymi mažu CaO kiekiu, t.y. žaliavų mišinyje galima gerokai sumažinti molinį CaO/SiO₂ santykį (C/S = 1,5–2). Tai reiškia, kad mišiniui paruošti reikia gerokai mažiau karbonatinių uolienu, kurių degimo metu ir išsiskiria CO₂ dujos. Nors šie junginiai nepasižymi cementuojančiomis savybėmis, tačiau didina gaminių ilgaamžiškumą ir atsparumą šalčiui, kadangi jie lėtai karbonizuojasi, o kietėjimo CO₂ atmosferoje metu bandinių stiprumas didėja. Todėl, iš šių junginių cemento mišinių pagaminti betono gaminiai gali būti kietinami CO₂ aplinkoje ir savo mechaninėmis savybėmis prilygti portlandcemenčio gaminiams. Kadangi karbonizaciją lemia difuzijos procesai, kietėjimo eiga priklauso nuo daugelio parametų: CO₂ slėgio, išlaikymo trukmės, drėgmės kiekio, betono paruošimo ypatumų ir kt. Visus juos svarbu išnagrinėti ir tarpusavyje suderinti.

Darbo tikslas: nustatyti hidroterminės sintezės parametų įtaką α -C₂SH bei kilchoanito susidarymo procesams ir iš jų bei smėlio mišinių pagaminti CO₂ aplinkoje kietėjančią betoną.

Darbo uždaviniai:

1. ištirti hidroterminės sintezės sąlygų įtaką kalcio silikatų susidarymo procesui kalkių–trepelio mišiniuose ir nustatyti jų stabilaus egzistavimo temperatūros bei trukmės intervalus;
2. išnagrinėti bandinių sudėties ir pagreitintos karbonizacijos parametų įtaką iš α -C₂SH, kilchoanito ir smėlio mišinių pagaminto betono kietėjimo procesui, jo akmens mineraliniai sudėčiai, mikrostruktūrai bei mechaninėms savybėms;
3. parengti kalcio silikatinės rišamosios medžiagos sintezės ir kietinimo CO₂ aplinkoje technologines gamybos rekomendacijas.

1. Literatūros apžvalga

1.1. Žaliavos

1.1.1. Trepelis

Trepelis (pavadintas pagal Libijos miesto Tripolio pavadinimą). Fizikiniu ir mechaniniu požiūriu trepelis yra nuosėdinė uoliena, kurios spalva yra nuo pilkšvos iki pilkšvai baltos. Tai minkšta ir labai lengva, nuo smulkios iki smulkiai grūdėtos, puri amorfinės struktūros nuosėdinė organogeninės kilmės silicitinė žaliava. Trepelis susidaręs iš labai smulkių (0,01–0,02 mm) amorfinio silicio dioksido, rečiau chalcedono sferolitų ir mažo organinių liekanų (titnagdumblių kiautelių) kiekių. Medžiagoje randama molio, kvarco, glaukonito, feldšpatų priemaišų. Trepelio tūrinis tankis yra 500–680 kg/cm³, tankis 1200–2500 kg/m³. Susidaro dūlant silicitinei klinčiai, dolomitui, diatomitui, būna ir koloidinės kilmės. Randamas kreidos, paleogeno, neogeno sistemų karbonatinėse uolienose. Trepelio telkinių yra Jungtinėse Amerikos Valstijose, Rusijoje, Libijoje. Lietuvoje trepelio yra paleogeno sistemos nuogulose [1, 2].



1 pav. Neapdirbta trepelio uoliena [1]

Trepelio žaliavos naudojamo skalė itin plati. Dėl savo inertiško pobūdžio ir smulkiagrūdės tekstūros trepelis šiuo metu daugiausia naudojamas kaip šlifavimo priemonė poliravimo ir blizginimo medžiagoje, šveitimo muiluose ir milteliuose, kaip užpildas plastikuose, gume ir hermetikuose (kamščiams ir epoksidinėms dervoms gaminti) taip pat pasitarnauja kaip pigmentas dažuose. Be to trepelis pagerina dažų savybes. Šią nuosėdinę uolieną sunku nuvertinti, nes be išvardintų naudojimo sričių, tai puiki trąša, taip pat galinti filtruoti ir valyti aliejų, nuotekas - absorbuojant sunkiuosius metalus ir pesticidus. Kaip priedas portlandcemenčio sudėtyje, jis padidina gaminio stiprumą. Trepelio produktų liepsnos testai parodė jo plačias galimybes, kaip aukštos kokybės lengvo užpildo, todėl statybos pramonėje jis populiarėja kaip žaliava gaminant skystą stiklą, ugniai ir karščiui atsparius gaminius [3, 4].

Trepelį galima naudoti kaip pagrindinę žaliavą įvairių rūšių keraminėms medžiagoms (statybinėms ir šilumą izoliuojančioms), įvairių rūšių ceolitams, skystam stiklui gaminti. Pagal fizikines ir chemines, bei mechanines savybes ši žaliava yra panaši į diatomitą, priklausomai nuo gniuždomojo stiprio natūralioje būsenoje, poringumo, vandens absorbcijos ir savitojo tankio. Trepelio sudėtyje yra molio mineralų (muskovito, chloritų ir ilitų), o dėl įvairios cheminės sudėties jis yra tinkama medžiaga porėtos konstrukcijos ir absorbuojančioms medžiagoms gaminti. Naudojant trepelį kaip pagrindinę medžiagą keraminių medžiagų gamyboje, didelę reikšmę turi mineraloginiai pokyčiai, atsirandantys terminio apdorojimo metu (sukepinimo proceso metu). Nuo 1000 °C temperatūros, susidaro mulitas

kaip šalutinis produktas, kuris neatsiranda kuomet vietoj trepelio naudojamos kitos klasikinės keramikos žaliavos. Mulitas padidina gaminių mechanines savybes (atsparumą gniuždant) [1, 5].

Trepelis dažnai painiojamas su viena iš diatomito atmainų - tripolitu, jie visiškai skirtingos kilmės ir pasižymi skirtingomis fizinėmis ir cheminėmis savybėmis. Skirtumą įrodo didelės galios mikroskopas, kuris yra visiškai neabejotinas testas. Cheminės analizės visada rodo, kad diatomito žemė turi didelį chemiškai prijungto vandens kiekį (5–10% ar daugiau), o trepelį jo yra mažai arba visai nerandama [6].

1.1.2. Kalkės

Kalcio oksidas (CaO), paprastai žinomas kaip negesintos kalkės, yra plačiai naudojamas cheminis junginys. Kambario temperatūroje tai balta, kaustinė, šarminė, kristalinė kieta medžiaga. Plačiai vartojamas terminas „kalkės“ reiškia kalcio turinčias neorganines medžiagas, kuriose vyrauja kalcio, silicio, magnio, aliuminio ir geležies karbonatai, oksidai ir hidroksidai. Priešingai, negesintos kalkės konkrečiai taikomos vienam cheminiam junginiui - kalcio oksidui. Kalcio oksidas, išlikęs statybiniame gaminyje (kaip pavyzdžiui cemente) su niekuo nesureagavęs vadinamas laisvu kalcio oksidu [7].

Negesintų kalkių tankis apie 3370 kg/m^3 , lydymosi temperatūra $2627 \text{ }^\circ\text{C}$. Reaguojant kalcio oksidui su vandeniu susidaro kalcio hidroksidas (sudaro 75–85 % gesintų kalkių) bei išsiskiria šiluma. Sugeria iš oro anglies dioksidą ir laipsniškai virsta kalcio karbonatu CaCO_3 . Kaitinamas reaguoja su silicio, aliuminio, geležies ir kitais oksidais, su rūgštimis sudaro druskas. Gaunamas kaitinant kalcio karbonatą $900\text{--}1000 \text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje. Naudojamas rišamosioms medžiagoms (kalkėms, cementui), sodai, kitiems kalcio junginiams gauti, kaip fliusas metalurgijoje [8].

Negesintos maltos kalkės naudojamos silikatinėms priemonėms gaminti – autoklaviniam akytajam betonui arba silikatinėms plytoms ir blokams. Šiuo atveju svarbus veiksnys – kalkių gesinimosi greitis. Gaminant autoklavinį akytąjį betoną, kalkių gesinimosi greitis turi būti 8–15 min., o silikatinų dirbinių – iki 5 minučių [9].

Kalcio oksidas yra svarbi cheminė medžiaga, pasaulyje naudojama chemijos ir pramonės srityse. Ankščiau tai buvo beveik vien statyboje naudojama medžiaga iki XX amžiaus pradžioje įvykusio spartaus cheminės pramonės augimo. Anuomet daugiau nei 80% kalkių, buvo sunaudota statyboms, tačiau šiuo metu daugiau nei 90% sunaudojama chemijos ir pramonės reikmėms [10].

Kalkinių skiedinių ir betonų stiprio ypatybės priklauso nuo kalkių kietėjimo tipo. Jis gali būti karbonatinis, hidratinis ir hidrosilikatinis. Karbonatinio kietėjimo metu kalkės Ca(OH)_2 iš aplinkos oro prisijungia CO_2 ir per ilgą laiką virsta kalcitu. Hidratiniu būdu kietėja maltos negesintos kalkės, visi skiediniai ir betonai, o hidrosilikatinis kalkių kietėjimas vyksta autoklavuose veikiant sotiesiems garams, kai reaguojant kvarcui su kalkėmis susidaro cementuojanti medžiaga – kalcio hidrosilikatai.

Cementiniai skiediniai naudojami pastatų išorės darbams, kai reikia didesnio atsparumo šalčiui ir veikia didesnė drėgmė. Sienų tinkas trūkinėja, kai trūksta atitinkamos granulometrijos užpildo (smėlio) grūdelių, formuojančių tinko karkasą. Turi būti naudojamas reikiamo stambumo smėlis, kurio grūdelių dydis priklauso nuo dengiamojo sluoksnio storio. Užpildo grūdelių dydis turi būti 3–5 kartus mažesnis už tinko storį [9, 11].

1.2. Kalcio hidrosilikatai

Kalcio hidrosilikatus (KHS) galima įvardinti kaip pagrindinius „klijus“ įvairiose rišamosiose statybinėse medžiagose. Jie ne tik atsakingi už gaminio stiprumą, bet taip pat ir už betonų ir skiedinių atsparumą nepageidaujamiems mechaniniams ir cheminiams procesams. Todėl didelė kalcio hidrosilikatų išėiga yra būtina sąlyga norint, kad betono gaminiai pasižymėtų puikiais savybėmis [12]. Dėl šios priežasties šie junginiai nuolat nagrinėjami jau daugiau nei pusę amžiaus, tačiau reikia paminėti, kad mokslininkams darba itin apsunkina kalcio hidrosilikatų susidarymui dar ne visiškai iširta struktūros parametru, cheminių bei fizinių veiksnių įtaka (pvz., temperatūra, C/S santykis, pH vertė) [13].

Kalcio hidrosilikatai (KHS) – tai silicio rūgšties druska, o jų bendra formulė išreiškiama juos sudarančių komponentų tarpusavio santykiu $x\text{CaO} \cdot y\text{SiO}_2 \cdot p\text{H}_2\text{O}$ (čia x , y , p – molių skaičius) [14]. Į šią trišalę $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ sistemą įeina daugiau nei 40 junginių, pradedant amorfiniais ir baigiant kristaliniais junginiais, kurių įvairios kompozicijos gaunamos plačiame CaO ir SiO (C/S) molinio santykio diapazone – nuo 0,44 iki 3,00 [15]. Vien kristalinės fazės kalcio hidrosilikatų šiuo metu nustatyta daugiau nei 30 junginių [16]. Šių Junginių suskirstymas remiasi nuolatos atnaujinama Roy'us (1962) ir Taylor (1964) pasiūlyta klasifikacija, kurią 1996 metais papildė Kraus'as ir Nolze'jus, o paskui Richardson'as (2008) [17]. Remiantis šia klasifikacija išskirtos grupės pateiktos pirmoje lentelėje.

1 lentelė. Kalcio hidrosilikatų ir susijusių fazių kristalų struktūros duomenys [18, 19]

Grupės pavadinimas	Junginių pavadinimas ir cheminė formulė
Volastonito	Nekoitas ($\text{Ca}_3\text{Si}_6\text{O}_{15} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$); okenitas ($[\text{Ca}_8(\text{Si}_6\text{O}_{16})(\text{Si}_6\text{O}_{15})_2(\text{H}_2\text{O})_6]^{4-} [\text{Ca}_2(\text{H}_2\text{O})_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]^{4+}$); ksonotlitas ($\text{Ca}_6\text{Si}_6\text{O}_{17}(\text{OH})_2$); fošagitas ($\text{Ca}_4(\text{Si}_3\text{O}_9)(\text{OH})_2$); hilebranditas ($\text{Ca}_2(\text{SiO}_3)(\text{OH})_2$); volastonitas ($\text{Ca}_3\text{Si}_3\text{O}_9$); pektolitas ($\text{Ca}_2\text{NaHSi}_3\text{O}_9$)
Tobermorito	1,1 nm tobermoritas ($\text{Ca}_{4,5}\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH}) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$); 1,4 nm tobermoritas ($\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$); 0,93 nm tobermoritas ($\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2$); klinotobermoritas ($\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{17} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$); 0,9 nm klinotobermoritas ($\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2$); oelitas ($\text{Ca}_{10}\text{B}_2\text{Si}_8\text{O}_{29} \cdot 12,5\text{H}_2\text{O}$);
Dženito	Metadžėnitas ($\text{Ca}_9\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$); džėnitas ($\text{Ca}_9\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$);
Giolito	Giolitas ($\text{NaCa}_{16}\text{Si}_{23}\text{AlO}_{60}(\text{OH})_8 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$); truskotitas ($\text{Ca}_{14}\text{Si}_{24}\text{O}_{58}(\text{OH})_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$); reiritas ($\text{Na}_2\text{Ca}_{14}\text{Si}_{22}\text{Al}_2\text{O}_{58}(\text{OH})_8 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$); Z-Fazė ($\text{Ca}_9\text{Si}_{16}\text{O}_{40}(\text{OH})_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$); fedoritas ($(\text{Na},\text{K})_2(\text{Ca},\text{Na})_7(\text{Si},\text{Al})_{16}\text{O}_{38}(\text{F},\text{OH})_2 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$); K-Fazė ($\text{Ca}_7\text{Si}_{16}\text{O}_{38}(\text{OH})_2$)
$\gamma\text{-C}_2\text{S}$	Kilchoanitas ($\text{Ca}_6(\text{SiO}_4)(\text{Si}_3\text{O}_{10})$); kalcio chondrotitas ($\text{Ca}_5[\text{SiO}_4]_2(\text{OH})_2$)
Kiti KHS	$\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ ($\text{Ca}_2(\text{HSiO}_4)(\text{OH})$); suolunitas ($\text{CaSiO}_{2,5}(\text{OH}) \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$), rozėngagnitas ($\text{Ca}_3\text{Si}_3\text{O}_8(\text{OH})_2$); kilaitas ($\text{Ca}_{6,4}(\text{H}_{0,6}\text{Si}_2\text{O}_7)_2(\text{OH})_2$); afvilitas ($\text{Ca}_3(\text{SiO}_3\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$); tileitas ($\text{Ca}_5\text{Si}_2\text{O}_7(\text{CO}_3)_2$); poldevaritas ($\text{Ca}(\text{Ca}_{0,67}\text{Mn}_{0,33})(\text{HSiO}_4)(\text{OH})$); džafaitas ($\text{Ca}_6[\text{Si}_2\text{O}_7](\text{OH})_6$); kuspidas ($\text{Ca}_4(\text{F}_{1,5}(\text{OH})_{0,5})\text{Si}_2\text{O}_7$); delaitas ($\text{Ca}_6(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{SiO}_4)(\text{OH})_2$)
Kitos aukštos temperatūros cemento fazės	Biculitas ($\text{Ca}_2(\text{Al}_2\text{SiO}_6)(\text{OH})_2$); fukalitas ($\text{Ca}_4(\text{Si}_2\text{O}_6)(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$); katoitas ($\text{Ca}_{1,46}\text{AlSi}_{10,55}\text{O}_6\text{H}_{3,78}$); rustumitas ($\text{Ca}_{10}(\text{Si}_2\text{O}_7)_2(\text{SiO}_4)\text{Cl}_2(\text{OH})_2$); skautitas ($\text{Ca}_7(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{CO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$); stratlingitas ($\text{Ca}_2\text{Al}(\text{AlSi})_{2,22}\text{O}_2(\text{OH})_{12} \cdot 2,25\text{H}_2\text{O}$)

Daugybė natūralių kalcio hidrosilikatų yra svarbūs cemento mokslui dėl to, kad jie susidaro hidrotermiškai – giliose naftos grėžiniuose arba geoterminių procesų metu. Sintezės metu produktus pagaminti galima autoklavuose arba karšto presavimo metu [19]. Kaip jau minėta anksčiau, kalcio hidrosilikatų susidarymą sąlygoja: temperatūra, mišinio sudėtis (ji nusakoma bazingumu, t. y. moliniu

CaO ir SiO santykiu), reakcijų trukmė, žaliavų grūdelių dydis ir jų prigimtis, naudojami priedai, maišymo intensyvumas, vandens ir kietųjų dalelių santykis suspensijoje ir kiti veiksniai [18].

1.2.1. Kalcio hidrosilikatų panaudojimas gaminant aplinkai draugiškas rišamąsias medžiagas

Cemento pramonė visada buvo tarp didžiausių CO₂ dujų išmetimo šaltinių. Beveik 5–7% viso CO₂ kiekio išmeta cemento gamyklos [20]. Kiekviena portlandcemenčio pagaminta tona išskiria 0,89–1,1 tonos anglies dioksido. Taip pat, gaminant cementą, sunaudojamas didelis energijos kiekis (4,7–6,3 GM) [21, 22]. Manoma, jog dėl didėjančios miestų, valstybių plėtros, dėl augančios ekonomikos, cemento poreikis tik didės ir 2050 metais šios rišamosios medžiagos gamyba išaugs apie 43–73% kartu su išmetamų šių kenksmingų dujų kiekiu [23, 24]. Taigi dabartinė mokslo ir pramonės strategija, apimanti efektyvias energijos vartojimo technologijas, alternatyvius degalus ir aplinkai nekenksmingų cementinių medžiagų kūrimą, gali padėti sumažinti šiltnamio efektą sukeliančių dujų emisiją [25].

Šiuo metu intensyviai tiriami ir tobulinami aplinkai nekenksmingos ir ekonomiškai patrauklios kalcio silikatų ir hidrosilikatų sintezės technologijos, nes jų pagrindu sukurtas aplinkai mažiau kenksmingas cementines medžiagas jau pradeda plėtoti „Celitement“ ir „Solidia cement“ [26]. „Celitement“ gamina rišamąsias medžiagas iš hidraulinių kalcio silikatų, gautus hidroterminės sintezės būdu (α -C₂SH, hilebranditas), tuo tarpu „Solidia cement“ naudoja bevandenius kalcio silikatus su CaO/SiO₂ moliniu santykiu nuo 1 iki 1,5 (kilchoanitas, rankinitas, volastonitas) [27–30].

Šis perspektyvus požiūris apima tris gamybos etapus [31]:

1. Didesnio baziškumo kalcio silikatų arba kalcio silikato hidratų hidroterminė sintezė (CaO/SiO₂ santykis nuo 1,25 iki 2,0);
2. Mechaninis ar terminis hidroterminių produktų apdorojimas kartu su silicio žaliavomis
3. Cemento kietėjimas CO₂ aplinkoje.

Pagrindinis šios technologijos bruožas yra tai, kad energijos suvartojimą ir CO₂ emisiją, susijusia su cemento gamyba, galima sumažinti iki 30–70% [32–34].

Lietuvoje taip pat vyksta tyrimai susieti su aplinkai nekenksmingų cementinių medžiagų, pagrįstų dvibaziais kalcio silikatų hidratais, gamybos technologija. Prof. R. Šiaučiūnas su kitais autoriais nustatė, kad malant sintetinį α -C₂SH su kvarciniu smėliu, α -C₂SH iš dalies suyra, o kvarcas amorfizuoja. Šie autoriai taip pat nustatė gautos rišamosios medžiagos mechanines savybes: lenkimo ir gniuždymo jėga po 28 dienų hidratacijos buvo atitinkamai 5,22 ir 20,45 MPa [35–37].

1.3. Kalcio hidrosilikato α -C₂SH apžvalga

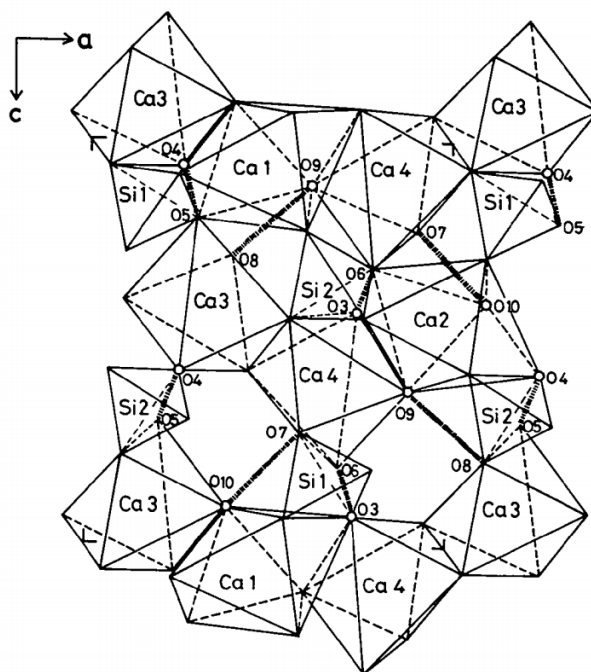
α -C₂SH pirmą kartą nustatė mokslininkai Thorvaldson'as ir Shelton'as 1928 m., garuose (maždaug 150 °C temperatūroje) kietintame portlandcemenčio skiedinyje [38]. Tačiau išsamiai šio junginio terminės ir spektroskopinės struktūros savybės buvo aprašytos tik 1952 metais [39], o papildyta iki dabartinės, mums žinomos tik 1993 metais [40].

α -dikalcio silikato hidratas klasifikuojamas kaip ortosilikatas. α -C₂SH junginio erdvinės atomų koordinatės gardelėje yra: a = 9,487, b = 9,179 ir c = 10,666 Å. Jam būdingas erdvinis modelis yra P2₁2₁2₁, kaip jau buvo užsiminta kristalų gardelė – ortorombinė [41]. Naudojant šiuolaikinius

analizės metodus nustatyta cheminė 3D junginio struktūra, todėl galima patvirtinti ankstesnius tyrimų rezultatus [42].

α -C₂SH kristalo struktūra priklauso *pseudo Pbc*a klasei, o lygiaverčių katijonų daugialypės formos (*Pbca*) skirtumai paprastai yra nežymūs. Struktūroje matomi du kristalografiškai nepriklausomi silicio tetraedrai. Kiekvienas Si atomas šalia savęs turi vieną OH⁻ ir tris O²⁻. SiO₄ tetraedras yra iškraipytas, o SiO₄ tetraedras taisyklingos formos. Manoma, kad šiems iškraipymams įtakos turi vyraujantys vandeniliniai ryšiai. Si-O(H) ryšio ilgiai (1,75 Å) yra ilgesni nei Si-O (1,56 - 1,62 Å). Šiuo atveju SiO₄ tetraedro struktūrinės deformacijos yra mažos. Priežastis dėl iškraipymo laipsnio skirtumo šiuose dviejuose tetraedruose nėra visiškai aiški. Stebint du daugiasluoksnius Ca tipus, nustatyta, kad skiriasi jų koordinacija – pirmasis Ca atomas yra septynių koordinacių – keturių OH⁻ ir trijų O²⁻. Tad Ca-O ryšio ilgiai skiriasi nuo 2,27 Å iki 2,91 Å, to pasėkoje gaunama, kad vidutinis Ca-O ryšio ilgis yra 2,48 Å. Tiriant kitą Ca atomą, nustatyta, kad jis yra šešių koordinacių (dviejų OH⁻ ir keturių O²⁻), o jo Ca-O atstumai skiriasi nuo 2,30 iki 2,57 Å, kai vidutinis Ca-O ryšio ilgis yra 2,39 Å. Pirmasis CaO₇ poliedras susietas su dviem Si-O₃OH ir vienu SiO₃OH tetraedru atitinkamai dalijantis kraštais ir kampais. Ta pati daugiasluoksni struktūra bendromis briaunomis yra sujungta su dar keturiais CaO_x daugialypiais sluoksniais. Kitas CaO₆ poliedras yra sujungtas su dviem SiO₃OH ir trimis kitais SiO₃OH tetraedrais bendrais kampais. Taip pat CaO₆ daugianaris yra sujungtas kraštais su dar keturiomis daugialypėmis CaO_x dalimis [40, 43].

Visos Ca daugiasluoksni struktūros sujungtos išilgai visomis kryptimis, taip sukuriant gana tankią Ca daugiakampę plokštumą. Ši daugiakampė plokštuma yra banguota. Antrame paveiksle pateikta α -C₂SH struktūra parodo, kaip SiO₃OH tetraedrų ir vandenilio ryšiai jungia Ca daugiakampes plokštumas. Tarp poliedrų sluoksnių yra ovalo formos tuščiaviduriai tarpai [40].

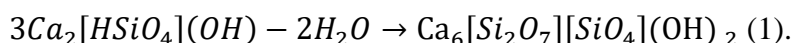


2 pav. α -C₂SH struktūros iliustracija [40]

Terminiu α -C₂SH apdoravimo metu, skirtingose temperatūrose, junginyje vyksta skirtingų atmainų virsmas – persikristalizavimas į bevandenius kalcio silikatus. Nes α -C₂SH skilimas yra sudėtingas

procesas ir jo metu susidaro ne vienas produktas, dauguma mokslininkų uoliai dirba prie junginio kinetinių virsmų tyrimų [44].

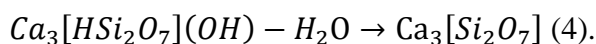
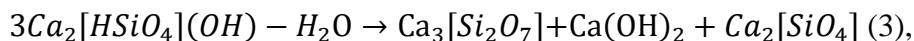
Pirmoji fazė, kuri pradeda formuotis 350 °C temperatūroje, yra delaitas $[Ca_6Si_3O_{11}(OH)_2]$. Pirmą kartą delaitas buvo atrastas kaip tarpinis α -C₂SH dehidratacijos produktas. Šio junginio susidarymą paaiškina vandens praradimas aukštesnėje temperatūroje nei α -C₂SH virsmas į x-C₂S, nes ši tarpinė fazė išlieka stabili iki 520 °C [45]. Suformuoti paprastą reakcijos kinetikos modelį itin sudėtinga, nes pradinė šiluminės transformacijos etapas, vykstantis neprarandant vandens, turi atspindėti mėginių, stebimų iki 370 °C temperatūros pavyzdžius, ypač „portlandito“ aplinkoje, kurioje yra rūgščių silikato dimerų ir rūgščių silikato monomerų, įskaitant silanolio grupes. Darant prielaidą, kad produktas yra visiškai tvarkingas, idealizuojant reakciją galima užrašyti taip [46]:



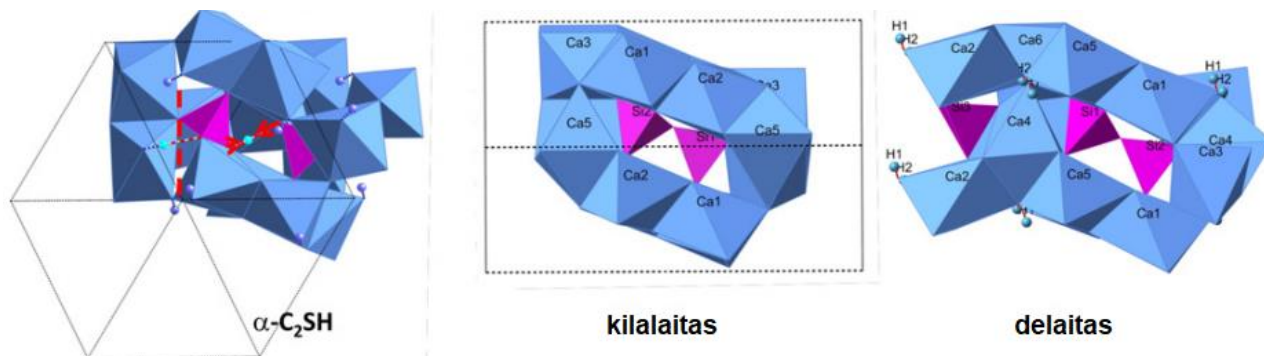
Kaip jau minėta anksčiau – α -C₂SH skilimas yra sudėtingas procesas, todėl tame pačiame temperatūrų intervale randamas ir kilalaitas ($Ca_3[HSi_2O_7](OH)$ bei portlanditas ($Ca(OH)_2$). Tai tarpinė fazė, susidaranti kaitinant α -C₂SH. Kilalaito buvimas sintezės produkte sumažina hidrauliškai aktyvaus x-C₂S polimorfo kiekį, susidarantį terminio apdorojimo metu. Be to, tokiu atveju padidėja β -C₂S ir α -L-C₂S susidarymo temperatūra. Dėl šios priežasties kilalaito susidarymas hidroterminės sintezės produkte neigiamai veikia vėliau termiškai apdorotų mėginių hidraulinį aktyvumą. 2 formulėje pateiktas kilalaito susidarymo modelis, suformuotas neprarandant H₂O [46, 47]:



Tolimesnės hidratacijos metu, dėl kalalaito fazės egzistavimo 400–560 °C temperatūrų intervale pastebimi tokie junginiai kaip rankinitas ($Ca_3[Si_2O_7]$), kurio susidarymo mechanizmą galima pavaizduoti dvejomis reakcijų lygtimis (3 ir 4) [48].



Šių junginių susidarymas paaiškinamas su kristalinėje gardelėje esančių struktūrinių elementų persigrupavimu. 3 paveiksle pateikta kristalinės struktūros ryšys tarp α -C₂SH, kilalaito ir delaito, kuriuos sutapatina dviejų $[HSiO_4]$ tetraedrų polimerizacija prie vieno $[HSi_2O_7]$ [46].



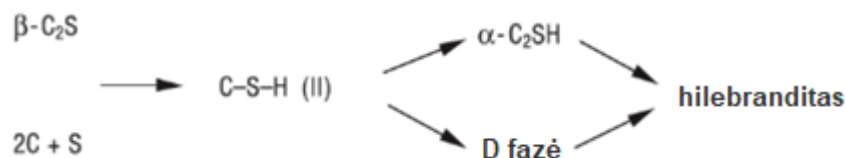
3 pav. Ryšys tarp α -C₂SH, kilalaito ir delaito kristalų struktūrų [46]

Toliau egzistuoja virsmas į $x\text{-C}_2\text{S}$. Lėtai kaitinant $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ 390–493 °C temperatūrų intervale pastebimas masės sumažėjimas. Nuo 390 °C fiksuojama stipri skilimo reakcija, kartu su šilumos absorbcija. Skilimas vyksta dviem etapais, bendrai masei sumažėjant apie 10 %. Tokiai dviejų pakopų skilimo reakcijai turi įtakos pradinės medžiagos [49]. Vėliau buvo išsiaiškinta, kad tai tiesioginis $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ virsmas į $x\text{-C}_2\text{S}$ [46]. Kaitinant $x\text{-C}_2\text{S}$ 920–960 °C temperatūroje, pastarasis junginys persikristalizuoja į $\alpha\text{-L-C}_2\text{S}$, kurį aušinant 850 °C temperatūroje įvyksta persikristalizavimas į $\gamma\text{-C}_2\text{S}$, arba aušinant 675 °C – į stabilų kambario temperatūroje junginį $\beta\text{-C}_2\text{S}$. Kaitinant aukštesnėje nei 1000 °C temperatūroje gaunamas $\alpha\text{H-C}_2\text{S}$ [49].

Visa tai tik įrodo, kad terminis $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ skilimas nėra paprastas dehidratacijos reakcijos procesas, tai itin sudėtingas daugelio etapų procesas, kurio metu, susidaro skirtingos junginio atmainos.

1.3.1. $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ sintezė

Faziniai kalcio hidrosilikatų virsmai susidarantys esant aukštai temperatūrai ir slėgiui, vis dar plačiai tiriama [50]. Stabilus $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ gali būti gautas iš C-S-H(II). Kalcio hidrosilikatų fazinė sudėtis pirmiausia priklauso nuo pradinio mišinio C/S molekulių santykio [51]. Portlandcemenčio gelis C-S-H(I) be priedų greitai virsta C-S-H(II), o pastaroji jau 25 °C temperatūroje virsta $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ [52]. Taip pat junginys gali būti gaunamas hidratuojant cemento mineralus Ca_2SO_4 ir Ca_3SiO_5 . Pastarojo metodo pavyzdžiu gali būti naudojama $\beta\text{-C}_2\text{S}$ hidratacija 120 – 220 °C temperatūroje sočiųjų vandens garų aplinkoje, tuomet C-S-H(II) dalyvauja kaip tarpinis junginys [53].



4 pav. Fazių perėjimo seka hidroterminio apdorojimo proceso metu [43]

$\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ buvo sintetinamas hidroterminiu proceso metu. Išdegus pradinių žaliavų mišinį aukštoje temperatūroje gaunamas $\beta\text{-C}_2\text{S}$. Tuomet produktas apdorojamas 24 valandas prisotintų vandens garų autoklave esant 180 °C temperatūroje, kai vandens ir kietųjų dalelių santykis 8. Po sintezės gautas produktas nufiltruojamas ir 12 valandų džiovinamas 150 °C temperatūroje [38]. Hidroterminio apdorojimo metu temperatūros įtaka yra itin svarbi, nes $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ pradeda formuotis 130 °C temperatūroje, tačiau mišinyje vis dar gausu priemaišų [15].

Todėl naudojant tokias suspensijas gauti itin gryną $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ sudėtinga, nes mišinyje vis dar randama nesureagavusio portlandito, C-S-H (I) ir C-S-H(II). Tęsiant sintezę pradeda susidaryti hilebranditas [36].

Kiti autoriai tyrimo metu nustatė, kai sintezė vykdoma su pradiniu mišiniu, kurio molinis CaO/SiO_2 santykis lygus 1,5. Nemaišomoje $\text{CaO-SiO}_2.n\text{H}_2\text{O-H}_2\text{O}$ suspensijose išlaikant 4 valandas 200 °C temperatūroje, susidaro $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$, C-S-H(II) ir pusiau kristalinis C-S-H(I). Taip pat nustatė, kad Ca(OH)_2 visiškai sureagavo po 8 valandų, $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ tapo dominuojantis mineralas sintezės produkte po 16 val [54].

$\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ galima susintetinti iš gamtinių žaliavų mišinio, vykdant hidroterminę sintezę [35]. Autoriai teigia, kad geriausi rezultatai su opokos – kreidos mergelio mišiniu, kurio molinis santykis $\text{C/S} = 2$ gauti tuomet, kai sintezė vykdyta 4 valandas, maišomos suspensijos autoklave 200 °C temperatūros

aplinkoje. Gautame produkte nustatyta apie 4% portlandito, tačiau daugiausia vyravo α -C₂SH [55]. Taip pat sintezei tinkamas klinties ir opokos mišinys, kurio molinis santykis lygus C/S = 2. Junginys, 200 °C temperatūroje, izotermiškai išlaikant 16 val. buvo sintetinamas maišomos suspensijos autoklave. Paminėtina, kad šio tyrimo metu gautas α -C₂SH buvo kietinamas CO₂ aplinkoje siekiant iširti jo potencialą kaip gamtai draugiško betono [56].

Sintezę galima tiesiogiai vykdyti ir iš stechiometrinės sudėties reagentų [36]. Naudojant CaO ir amorfinį SiO₂. Eksperimentai atlikti, kai mišinio pradinis molinis santykis lygus C/S = 2. Tyrimo metu iširta, kad maišant suspensiją gaunama daug geresnė produktų išėiga, taip pat nustatyta temperatūros įtaka produktų mineralinės sudėties formavimuisi, nes 175 °C temperatūroje randamass α -C₂SH ir portlandinas, 200 °C – identifikuojamas α -C₂SH, hilebrandas bei portlanditas.

1.3.2. α -C₂SH Panaudojimas

Nes cemento pramonė visada buvo tarp didžiausių CO₂ išmetimo šaltinių. Beveik 5–7% viso CO₂ pasaulio kiekio išmetama būtent iš cemento gamyklų, o norint pagaminti vieną toną portlandcemenčio net 900 kg anglies dioksido išmetama į atmosferą [20]. Todėl mažo molinio santykio (CaO/SiO₂ ≤ 2) kalcio silikatai yra puiki alternatyva šiuo metu naudojamoms rišamosioms medžiagoms pakeisti, nes iš jų pagaminti betonai gali būti kietinami CO₂ aplinkoje ir savo mechaninėmis savybėmis neatsilikti nuo portlandcemenčio gaminių [57, 58]. Kaip jau minėta, α -C₂SH neturi hidraulinių rišamųjų savybių, nors ir gali padidinti medžiagų ilgaamžiškumą ir atsparumą užšalimui, bet gali ir sumažinti stiprį mišinį kietinant garais [59, 60]. Todėl mokslininkai pasiūlė gaminti rišamąją medžiagą iš jau susintetinto α -C₂SH. Tyrimui atlikti junginys buvo susintetintas stecheometriškai maišant Ca(OH)₂ ir labai dispersinį SiO₂. Molinis santykis buvo lygus Ca(OH)₂/SiO₂ = 2. Prieš sintezę, buvo pridėta 5% α -C₂SH kristalų, kurie tarnavosi kaip aktyvacijos centrai. Mišinyje vandens ir kietų dalelių santykis buvo V/K= 10. Tuomet medžiaga buvo apdirbta autoklave 700 ml nerūdijančio plieno inde 200 °C laipsnių temperatūroje 16 val. sintezės metu suspensija buvo maišoma 200 aps./min. Gautas α -C₂SH buvo filtruojamas ir džiovinamas 80 °C temperatūroje. Autoriai ištyrė, kad, degant α -C₂SH aukštesnėje temperatūroje negu 420 °C, susidaro γ -C₂S, x-C₂S ir amorfinis produktas. 600 °C temperatūroje susiformuoja β -C₂S, kuris yra hidrauliškai aktyviausias amorfinis komponentas, gautas degimo metu. Iš kristalinių atmainų hidraulinėmis savybėmis pasižymi ir γ -C₂S. Eksperimento metu geriausiomis rišamosiomis savybėmis pasižymėjo bandiniai, išdegti 420–500 °C temperatūroje [61, 62].

Nes žinoma, kad kalcio-silicio junginiai karbonizuojasi ir tai yra natūralus procesas (net apie 19 % gamybos metu išsiskyrusio anglies dioksido palaipsniui susiriša kartu su gautais betono gaminiais) [63]. Iširta, ar α -C₂SH junginys yra tinkama cementinė medžiaga vidutinio stiprumo CO₂ aplinkoje kietėjantiems betono dirbiniams gaminti. Eksperimentui atlikti buvo naudojamas opokos, klinties ir vandens suspensija, kuri buvo hidrotermiškai apdorota 16 val. 200 °C temperatūroje 700 ml talpos autoklave. Gautame produkte dominavo α -C₂SH, tačiau buvo aptikta portlandito ir nesureagavusio kvarco pėdsakų. Tyrimo metu nustatyta kad iš α -C₂SH ir standartinio smėlio mišinių gali būti gaminami betono produktai, kurių atsparumas gniuždymui yra apie 25 MPa, kai karbonizacijos sąlygos: rišiklis/smėlis = 1:3, K/V = 0,25, bandinių presavimo slėgis – 10 MPa jėga, kietinimo trukmė – 24 val. esant 1,5 MPa CO₂ slėgiui ir aplinkos temperatūrai 45 °C. Taip pat nustatyta, kad karbonizacijos proceso prailginimas daro didelę įtaką stipriui gniuždant: ~35 MPa po 24 val. ir ~60 MPa po 48 val. kietinimo. Taigi, CO₂ aplinkoje kietėjantis betonas gali būti gaminamas ne tik iš bevandenių kalcio silikatų, bet ir iš kalcio hidrosilikatų [56].

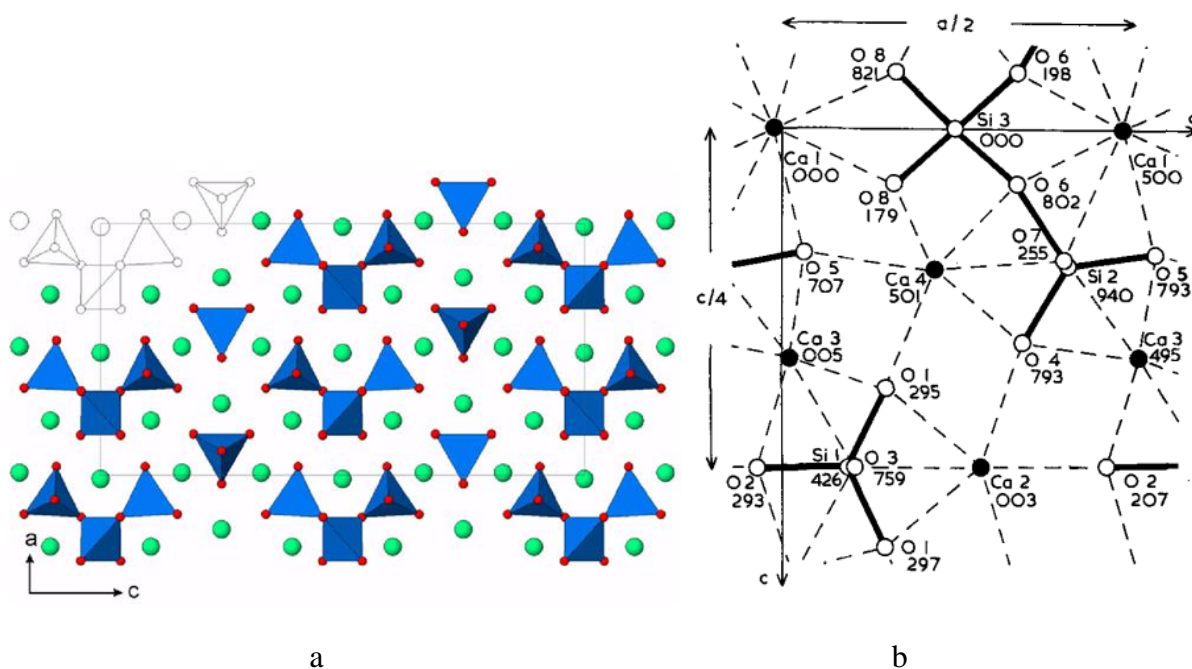
Literatūroje taip pat yra šiek tiek informacijos, kad dirbtinė kompozicinis silikatinis junginys α -C₂SH kartu su kitais mineralais, gali būti naudojamas kaip potencialiai tvari medžiaga žemės ūkio augalams auginti, nes yra patraukli ne tik dėl ekologiško gamybos proceso, bet ir dėl to, kad pasižymi daugialypio dirvožemio atkūrimu. Pirminiai tyrimai parodė, kad šios funkcijos buvo glaudžiai susijusios su junginio fizikinėmis ir cheminėmis savybėmis [64, 65].

1.4. Kilchoanito apžvalga

Pirmą kartą mokslininkai kilchoanitą susintetino 1958 m. Tuomet jį pavadino „Z faze“ ir manė, kad jo sudėtis yra 3Ca₃Si₂O₇ · H₂O arba 9CaO · 6SiO₂ · H₂O. Vėliau Agrell'is ir Guy'us paskelbė, kad kilchoanitas (Ca₃Si₂O₇) yra natūralus junginys, nes Škotijoje ir Airijoje buvo rasta jo bevandenė forma. Šis mineralas gamtoje paprastai susidaro silicio ir kalkių pirometamorfizmo metu [66].

Kilchoanito susidarymas santykinai žemoje temperatūroje priklauso nuo pradinių medžiagų pobūdžio ir hidroterminių sąlygų. Mitsuda ir kt. ištyrė, kad kilchoanitas gaunamas smulkaus kvarco arba silicio rūgšties ir kalkių mišinio suspensijoje, kai molinis santykis (CaO/SiO₂) lygus 1,5 [67, 68].

Kilchoanitas priklauso sorosilikatų grupei kurie turi [Si₃O₁₀]⁻⁸ ir [SiO₄]⁻⁴. Ypatingas, iš kitų išsiskiriantis, šios grupės struktūros atvejis yra tas, kad yra ir izoliuoti tetraedrai (Q⁰), ir baigtinės trigubos grandinės. Silicio tetraedrai yra prijungti prie 6 ir 8 kartus koordinuotų kalcio atomų. Kilchoanitas buvo pirmasis aptiktas mineralas, turintis tokių struktūrinių savybių (5 pav. a). Trigubose grandinėse (dar vadinamose kilchoanito grandinėmis) yra vienas Q² tetraedras ir du Q¹ tetraedrai. Grandinių ir izoliuotų tetraedrų skaičius mineralo yra lygus, todėl kristalinėje struktūroje yra ¼ Q⁰, ½ Q¹ ir ¼ Q³ tetraedrai [67, 69, 70].



5 pav. a - Kilchoanito struktūros iliustracija. b - Kilchoanito kristalinė struktūra, rodanti elemento dalis, suprojektuota išilgai 6 ašių. Punktyrinės linijos žymi Ca-O ryšius, tiesios linijos žymi Si-O ryšius [69, 70]

Sintetinis kilchoanitas aukštoje temperatūroje nėra stabilus, visada skyla ir persikristalizuoja į kitas fazes: 280–350 °C temperatūroje į fošagitą, 450–600 °C diapazone – fošagitą ir delaitą. Mokslininkai ilgai manė, kad kilchoanitas gali išlikti stabilus esant žemam slėgiui, siauroje temperatūros srityje.

Tačiau to patvirtinti nepavyko ir tolimesni kitų autorių tyrimai teigia, kad kilchoanitas yra metastabilus visuose minėtuose temperatūrų diapazonuose [66].

1.4.1. Kilchoanito sintezė

Pirmaisiais mineralo sintezės tyrimų metais, mokslininkai kilchoanitą gaudavo iš gelių, kurie hidrotermiškai buvo apdorjami 24–72 val. 130–1500 bar slėgio diapazone, esant maždaug 700 °C temperatūrai [66]. Junginį gaudavo sumaišytą su kitomis fazėmis. Autoriai taip pat teigė, kad nors mėginiai, paruošti santykinai žemoje temperatūroje ir slėgyje, gali būti hidratuoti pakankamai aukštoje temperatūroje (esant 715 °C ir 1100 barų) [71].

Mitsuda's ir Fukuo savo darbuose ištyrė, kad kilchoanitą hidrotermiškai galima susintetinti iš γ - Ca_2SiO_4 – silicio dioksido mišinių 160–600 °C temperatūroje. Jie nustatė, kad kvarco – kalkių mišinuose, 450 °C temperatūroje, kartu su kilchoanitu susidaro hilebranditas, prie 240 °C – α - C_2SH su C-S-H (I). Ksonotlitas ir (arba) fošagitas randamu 280–450 °C diapazone. Šie rezultatai parodė, kad susidariusios tarpinės fazės neleidžia kilchoanitui suskilti žemoje temperatūroje [72].

Kilchoanito sintezę galima atlikti ir iš γ -dikalcio silikato hidrato, kuris suirdamas sudaro $\text{Ca}_8\text{Si}_5\text{O}_{18}$ ir reinhardbraunsitą [68]. Toliau vykdant reakciją aukštoje temperatūroje $\text{Ca}_8\text{Si}_5\text{O}_{18}$ suyra ir sudaro reinhardbraunsitą ir kilchoanitą. Metastabili $\text{Ca}_8\text{Si}_5\text{O}_{18}$ fazė buvo hidratuota, sudarant kilchoanitą ir reinhardbraunsitą ilgą laiką reakciją tęsiant aukštesnėje nei 200 °C temperatūroje. Sintezės, kuri truko 24 val. 350 °C temperatūroje, rezultatai parodė, kad $\text{Ca}_8\text{Si}_5\text{O}_{18}$ visiškai skyla į kilchoanitą ir reinhardbraunsitą. Paminėtina, kad autoriaus tyrime pastarieji junginiai susidarė net 400 °C temperatūroje, kai β -dikalcio silikatas buvo apdorotas 120 valandas [73, 74].

Net 95 % grynumo kilchoanitą pavyko gauti T. Dambrauskui. Autorius nustatė, kad $\text{CaO-SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O-H}_2\text{O}$ sistemoje ($\text{CaO/SiO}_2=1,5-1,75$) vykdant hidroterminę sintezę 200 °C temperatūroje gaunamas dvibazis kalcio hidrosilikatas α - C_2SH , kuris tarp produktų vyrauja iki 16 val., o po 24 val. persikristalizuoja į kilchoanitą [31].



Apibendrinant literatūros duomenų analizę, galima neabejotinai teigti, kad betonai yra plačiausiai naudojama statybinė medžiaga pasaulyje, tačiau dėl šios medžiagos pagrindinės sudedamosios dalies, portlandcemenčio pramonė susiduria su didele CO_2 emisija. Norint sumažinti išmetamą CO_2 kiekį ir energijos suvartojimą, būtina sukurti naujas rišamąsias medžiagas. Galima teigti, kad karbonizavimas CO_2 atmosferoje yra potenciali ir patraukli technologija vystyti naujų betono dirbinių gamybą ir taip aplinkoje esantį CO_2 sujungti ir saugoti inertiniame junginyje – CaCO_3 .

Dvibazis kalcio hidrosilikatas α - C_2SH ir kilchoanitas gali būti susintetinti hidroterminėmis sąlygomis iš kalkių/amorfinio silicio dioksido arba kvarco mišinių, kuriuose CaO/SiO_2 molinis santykis svyruoja nuo 1,5 iki 2,5. Šie junginiai nėra hidrauliniai ir nepasižymi cementuojančiomis savybėmis, tačiau karbonizacijos metu jie didina gaminių ilgaamžiškumą, atsparumą šalčiui ir stiprumą. Iš jų pagaminti betono gaminiai gali būti kietinami CO_2 aplinkoje. Literatūroje yra nedaug duomenų apie α - C_2SH ir kilchoanito sintezę ir savybes, o jų taikymas aplinkai draugiškoms cementinėms medžiagoms gaminanti beveik netirtas. Taigi, norint pradėti šiuos junginius naudoti praktikoje, aplinkai mažai kenksmingų rišamųjų medžiagų gamybai, reikia kuo nuodugniau iširti žaliavų prigimties, mišinių sudėties, sintezės ir kietėjimo CO_2 aplinkoje parametrų įtaką.

2. Tiriamoji (eksperimentinė) dalis

2.1. Medžiagos ir metodika

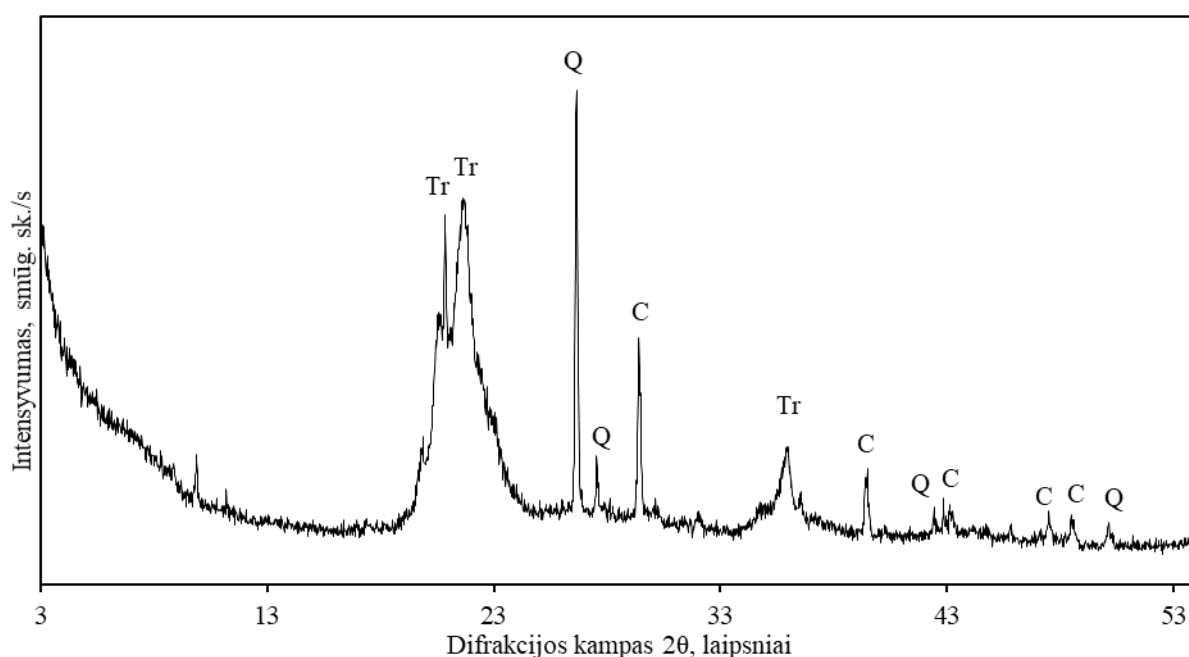
2.1.1. Naudotos medžiagos

Trepelis (Baltarusija), sintezei atlikti reikalingo **silicio dioksido** SiO_2 šaltinis. Žaliava džiovinta 24 val. 100 ± 2 °C temperatūroje; savitasis paviršiaus plotas $S_{sav} = 50907,8$ m²/kg; kaitmenys – 6,06 %. Atlikta trepelio cheminės sudėties analizė, gauti duomenys pateikti 2 lentelėje. Remiantis šiais tyrimo rezultatais matome, kad sintezei reikalingo SiO_2 žaliavoje yra daugiausia 77,03 %, tuo tarpu CaO randama 9,39 %. Kitų oksidų kiekiai yra nedideli ir jų suma neviršija 5 %.

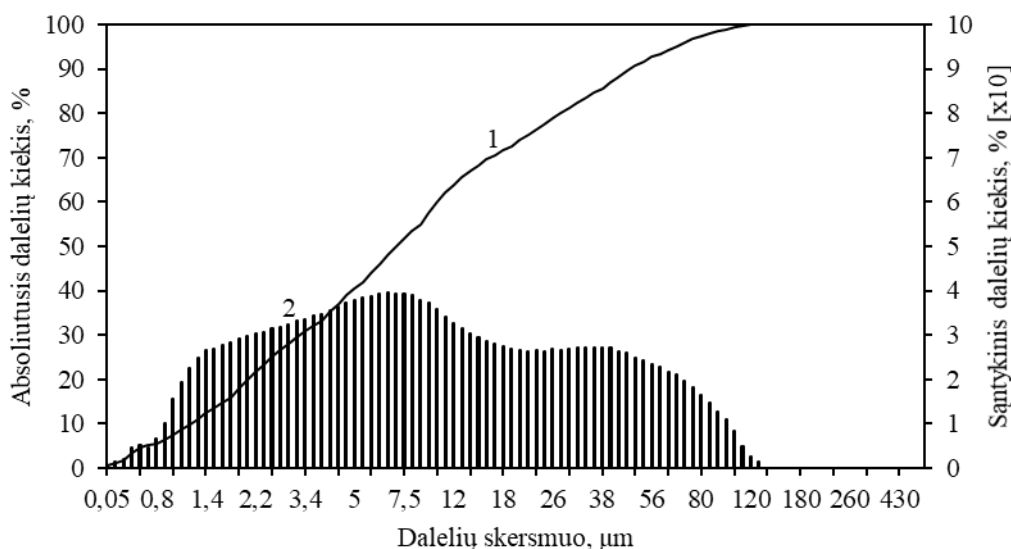
2 lentelė. Trepelio cheminė sudėtis, masės %

SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	TiO ₂	Kiti	K.n.
77,03	9,39	3,80	1,70	0,67	0,53	0,17	0,65	6,06

Iš 6 paveiksle pateiktos trepelio rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės kreivės nustatyta, kad žaliavoje yra dvi kristalinės SiO_2 atmainos – kvarcas (SiO_2 ; $d = 0,3343$; $0,4255$; $0,1818$ nm, PDF 00-046-1045, 1 priedas) ir tridimitas (SiO_2 ; $d = 0,4324$; $0,4105$; $0,4299$ nm, PDF 05-001-0489, 2 priedas). Įvertinant nedidelį šių junginių smailių intensyvumą, galima galima daryti prielaidą, kad dalis SiO_2 žaliavoje yra amorfinis. Taip pat identifikuotas ir kalcitas CaCO_3 ($d = 0,3037$; $0,1877$; $0,2286$ nm, PDF 04-023-8700, 3 priedas). Tai reiškia, kad kalcio oksidas CaO, kurio 2 lentelės duomenimis žaliavoje yra 9,39 % yra surištas į šį karbonatinį mineralą.



6 pav. Trepelio rentgeno difrakcinės analizės kreivė. Žymenys: C – kalcitas, Tr – tridimitas, Q – kvarcas

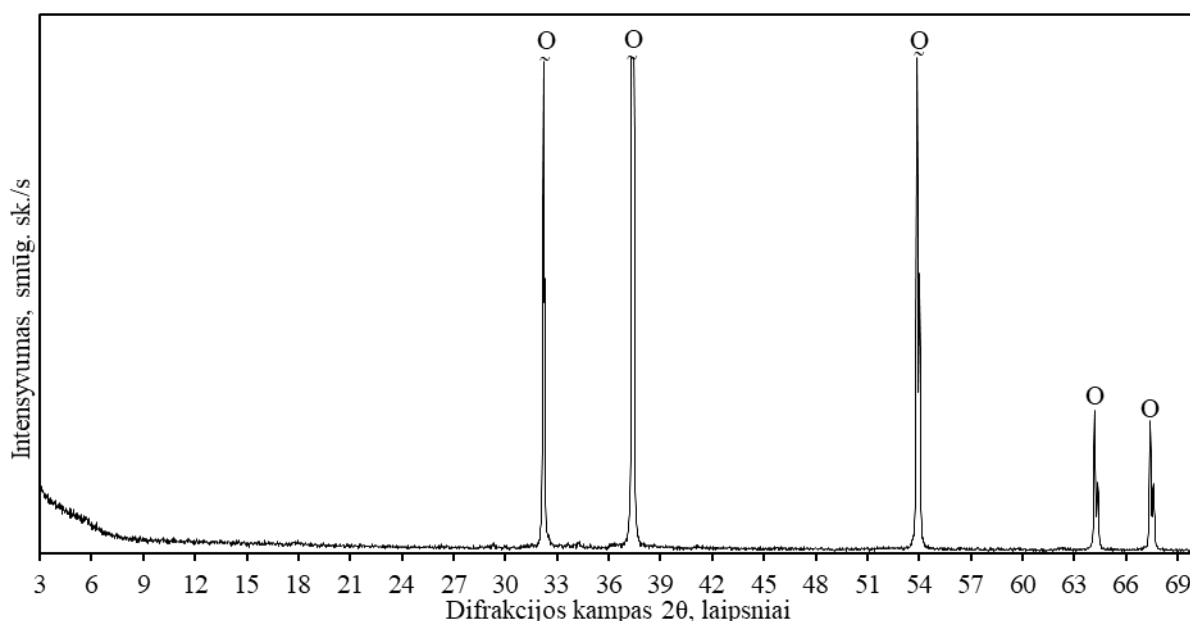


7 pav. Trepelio granulimetrinė sudėtis. Čia: 1 – absoliutus dalelių kiekis, 2 – santykinis dalelių kiekis

Remiantis 7 paveiksle pateiktomis trepelio granulimetrinės analizės kreivėmis nustatyta, kad žaliavoje 10 % vyrauja dalelių, kurių skersmuo svyruoja nuo 0,05 iki 1,2 μm , 50 % – nuo 0,05–7,5 μm , o 70 % ne didesnio skersmens nei 23 μm . Didžiausių dalelių skersmuo siekia 138 μm , tačiau jų procentinė dalis itin maža.

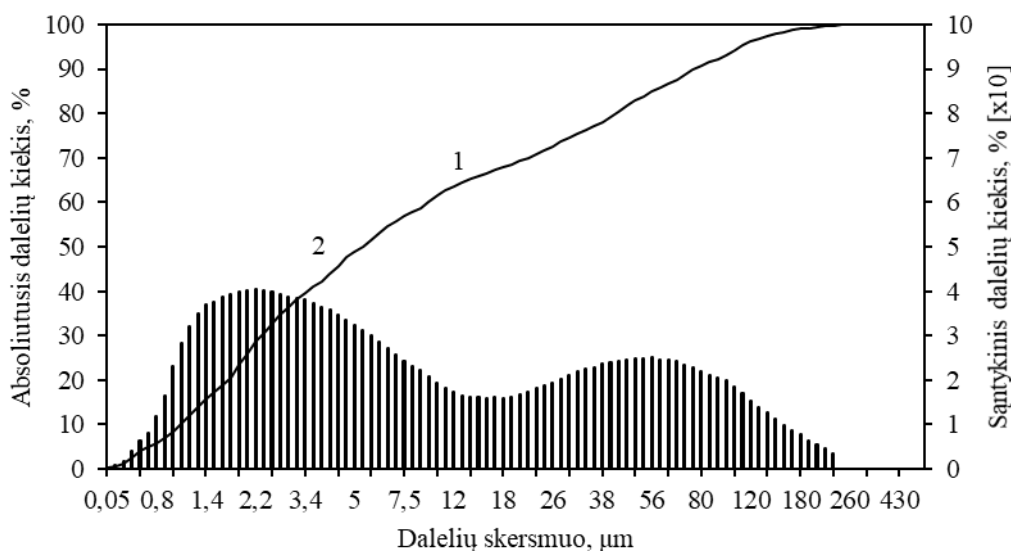
CaO („Lhoist Bukowa Sp.“, Lenkija). Sintzei atlikti reikalingas kalcio oksidas buvo gautas išdegus pramonines kalkes 1 valandą 950 $^{\circ}\text{C}$ temperatūroje. Laisvasis kalcio kiekis $\text{CaO}_{\text{laisvas}} = 99,12\%$. Apskaičiuotas savitasis paviršiaus plotas, kuris yra lygus $S_{\text{sav}} = 38085,8 \text{ m}^2/\text{kg}$.

Gauti rentgeno difrakcinės analizės rezultatai (8 pav.) patvirtino laisvojo kalcio kiekį ir parodė, kad išdegtose kalkėse pilnai vyrauja CaO ($d = 0,2405; 0,1701; 0,2777 \text{ nm}$, PDF 00-043-1001 4 priedas).



8 pav. Išdegtų kalkių RSDA kreivė. Žymenys : O – kalcio oksidas

Pagal 9 paveiksle pateiktą CaO granulimetrinės analizės sudėtį matyti, kad kalkėse 10 % dalelių ne didesnio skersmens negu 1 μm , 50 % – ne didesnio negu 4,3 μm . Medžiagoje daugiausia vyrauja 1 – 4,8 μm skersmens dalelės.



9 pav. Išdegtų kalkių granulimetrinė sudėtis. Čia: 1 – absoliutus dalelių kiekis, 2 – santykinis dalelių kiekis

Standartinis smėlis CEN-NORMSAND DIN EN 196-1 („Normensand“, Vokietija).

Kitos medžiagos: CO₂, kalio karbonatas, HCl 1 N, konc. HNO₃, 40% HF, H₂SO₄, distiliuotas vanduo, acetonas.

2.1.2. Tyrimo metodika

Trepelio cheminė analizė

Analizė atlikta tokia tvarka: iš vieno svėrinio nustatyta higroskopinė drėgmė, iš kito – kaitmenys, iš trečio – SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, CaO, MgO, iš ketvirto SO₃.

Tiriamoji žaliava malta planetariniu-vibraciniu diskiniu malūnu „Fritsch Pulverisette 9“ 800 rpm greičiu 2 kartus po 15 min su 5 min pertrauka. Siekiant užtikrinti, kad žaliavoje būtų kuom mažiau ne didesnio, nei 40 μm skersmens dalelių. Išdžiovinta 100–110 °C.

SiO₂ nustatymas. Iškaitintame platininiame tiglyje pasverta 1 g tiriamosios medžiagos. Įdėta 6 kartus daugiau sodos ir kalio karbonato mišinio. Kaitinama 950 °C 30 min ir 1000 °C 10 min, temperatūros kėlimas per 2,5 val. Išimtas 1000 °C lydalas. Lydalas vartytas ant platininio tiglio šonų. Tiglis merkiamas į šaltą distiliuotą vandenį. Ataušintas tiglis apipiltas dist. H₂O ir lašinama konc. HCl. Ištirpintas lydalas išimtas iš tiglio į keramikinę lėkštelę. Lėkštelė su HCl ir nuosėdomis garinta tol, kol nuosėdos visiškai išdžiūvo. Nuosėdos suvilgytos koncentruotu HCl, palaukta 10 min ir užpilta 40 ml karšto vandenes. Nuosėdoms nusėdus, nufiltruota per bepelenį filtrą (dekantuota). Filtras praplautas, kol tirpale nebeliko Cl⁻ jonų. Sudrėkintas bandinio likutis laikytas neilgiau kaip 5–10 min. Nufiltravus SiO₂ antrą kartą, nuosėdos filtriniu popieriumi surinktos ir visi filtrai su nuosėdomis išdegti platininiame tiglyje 1000 °C 1,5 val. (kėlimas 2,5 val.). Prieš tai filtrai buvo apdeginti ant degiklio. Surinktas filtratas panaudotas R₂O₃ nustatymui. SiO₂ nustatymas ir pašalinimas: tiglis su

nuosėdomis sudrėkintas keletu lašų vandens, 1–2 lašais H_2SO_4 , ir 10 ml 40% HF. Tiglis kaitintas ant smėlio vonios kol HF išgaruoja, po to išdegtas 1000 °C 1 val., kėlimas 2 val. Nuosėdos pasvertos.

R_2O_3 nustatymas. Tiglio liekana sumaišyta su 1–2 g sodos ir borakso mišiniu, išlydyta 1000 °C 1 val., temperatūra keliant 2 val. Lydinys ištirpintas konc. HCl ir pridėtas prie filtrato: supiltas į 250 ml kolbą ir iki žymos praskiestas. Paimta 50 ml filtrato ir užvirinta. Pridėta 1,5 g NH_4Cl , įlašinta 3–4 lašai konc. HNO_3 , 3–4 metilo raudonojo ir maišant lašintas 10% NH_3 iki tol kol tirpalas pageltonavo, atsiradus nuosėdoms palaukta 15 min. Nuosėdos nufiltruotos ir plautos karštu 2% NH_4NO_3 tirpalu. Filtratas panaudotas CaO ir MgO nustatymui, o nuosėdos išdegtos platininiame/porcelianiniame tiglyje 1000 °C 20 min. – nustatytas R_2O_3 .

CaO nustatymas. Filtratas išgarintas iki 150–200 ml, parūgštintas HCl ir į verdantį tirpalą pridėta 25 ml karšto 4% amonio oksalato tirpalo. Po to įlašinta 10% amoniako iki šarminės reakcijos (aiškaus amoniako kvapo). Skystis keletą minučių virintas, po to paliktas 2 val. kad nusėstų nuosėdos. Nuosėdos nufiltruotos ir praplautos šiltu 1 % amoniaku, kol išsiplauna Cl^- . Filtras su nuosėdomis įdėtas į tą pačią stiklinę, kur buvo likusių nuosėdų. Pridėta 150 ml 5% H_2SO_4 , pašildyta iki 70 °C. Karštas tirpalas titruotas 0,1N $KMnO_4$ iki tol kol pranyko rausva spalva.

MgO nustatymas. Atskyrus kalcio oksalatą, filtratas kaitintas 70 °C temperatūroje, pridėdant 60 ml amoniakinio buferinio tirpalo ir įlašinus 8 lašus rūgštaus chromo tamsiai mėlynojo indikatoriaus. Nutrituota trilonu B 0,1N tirpalu tol, kol raudonas tirpalas pasidarė melsvai alyviniu arba mėlynu su žaliu atspalviu.

Mišinių paruošimas hidroterminei sintezei

Ruošiant trepelio ir kalkių mišinius sintezėms, kurių molinis santykis CaO/SiO_2 lygus 1,5; 1,75; 2 ir 2,25, apskaičiuoti ir pasverti reikiami komponentų kiekiai. Hidroterminei sintezei kalkės buvo papildomai išdegtos 950 °C temperatūroje izotermiškai išlaikant 1 val. Mišiniai supilti į sandarius indus ir į juos įdėjus po 6 porcelianinius malimo kūnus (homogenizavimo kokybei užtikrinti). Mišiniai homogenizuoti 2 val. (48 aps./min greičiu) įrenginiu „Turbula Type T2F“ (Šveicarija).

Hidroterminė sintezė

Hidroterminė sintezė vykdyta maišomose ir nemišomose suspensijose. Homogenizuoti pradiniai mišiniai užpilti distiliuotu vandeniu, kad suspensijų vandens ir kietųjų dalelių santykis V/K būtų lygus 10. Sintezė vykdyta nemišant suspensijos 25 ml talpos PTFE induose, sudėtuose į autoklavą „Parr instruments“ (Vokietija), kai sočiųjų vandens garų temperatūra 200 °C ir 220 °C, o izoterminio išlaikymo trukmė – 4; 8; 24; 72 val. Maišomose suspensijose (100 aps./min): 600 ml talpos inde, autoklave „Parr instruments“ (Vokietija), kai sočiųjų vandens garų temperatūra 200 °C ir 220 °C, o izoterminio išlaikymo trukmė – 4; 8; 12; 16; 24; 48 val. Abiejose suspensijose izoterminio išlaikymo temperatūra buvo pasiekta per 2 val. Gauti sintezės produktai nufiltruoti Biuchnerio piltuvu, džiovinti 100 °C temperatūroje 24 val. ir persijoti per sietą, kurio akučių dydis 80 μm.

Medžiagų granulimetrinės sudėties ir savitojo paviršiaus nustatymas

Tiriamųjų medžiagų granulimetrinė sudėtis nustatyta sausuoju būdu, intervale 0,01-500 μm, naudojant Cilas 1090 LD dalelių dydžių analizatorių, kai nešiklis – oras. Iš gautų duomenų taip pat buvo apskaičiuotas medžiagų savitojo paviršiaus plotas.

Aktyvaus CaO nustatymas.

Analitinėmis svarstyklėmis pasvertas 1 g kalkių bandinys, kuris subertas į 250 cm³ talpos kūginę kolbą, užpiltas 150 cm³ distiliuoto vandens ir įmesti 3–5 stikliniai karoliukai. Kolba kaitinta 5 minutes. Į ataušintą suspensiją įlašinta 2–3 lašai fenolftaleino tirpalo ir, nuolat maišant, titruota 1 N HCl, kol dingio rausva spalva. Aktyvaus CaO kiekis bandinyje apskaičiuotas taip:

$$X = \frac{N \cdot V \cdot 28,4 \cdot 100}{G \cdot 100} \%$$

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

Kaitmenų nustatymas

Analitinėmis svarstyklėmis pasveriami iškaitinti tigliai, tuomet atitinkamai pasveriami po 1 g žaliavų. Medžiagos suberiamos į tiglius ir kaitinamos 120 min iki 1000 °C temperatūros, kai izoterminis išlaikymas lygus 30 min. Ataušinti tigliai vėl pasveriami. Kaitmenys apskaičiuoti pagal formulę:

$$k = \frac{(m - m_1)}{m} \cdot 100 \%$$

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

Rentgeno spinduliuotės difrakcinė analizė

RSDA atlikta difraktometru *BRUKER AXS D8 ADVANCE* (Vokietija). Naudota: spinduliuotė – CuK_α, filtras – Ni, detektoriaus judėjimo žingsnis 0,02 °, intensyvumo matavimo trukmė žingsnyje – 0,5 s, antodinė įtampa U_a = 40 kV, srovės stipris I = 40 mA. Rentgeno difrakcinės analizės matavimų tikslumas 2θ = 0,01°

Rentgeno spinduliuotės difrakcinė analizė yra neardomasis instrumentinis tyrimo metodas, plačiai taikomas neorganinių (tame tarpe silikatų ir kitų mineralų, keraminės šukės, cemento ir jo hidratacijos produktų, ceolitų), organinių medžiagų, vaistų, katalizatorių, metalų ir jų lydinių bei kitų medžiagų kristalinei struktūrai apibūdinti, t. y. cheminiams junginiams ir jų atmainoms identifikuoti bei kiekybinei junginių analizei, monokristalų ir polikristalinių medžiagų kristalų gardelės struktūrai ir jos defektams, kristalitų dydžiui nustatyti. Šiuo metodu galima analizuoti įvairios fizikinės būsenos medžiagas – miltelius, plonas dangas ir plėveles bei kietuosius kūnus [75].

Rentgeno spinduliuotės fluorescencinė analizė

Bandinių cheminė analizė atlikta rentgeno spinduliuotės fluorescensiniu spektrometru Bruker X-ray S8 Tiger WD. Naudotas rodžio (Rh) vamzdelis, antodinė įtampa U_a iki 60 kV, srovės stipris I iki 130 mA. Presuoti bandiniai buvo matuoti helio atmosferoje. Matavimai atlikti naudojant SPECTRA Plus QUANT EXPRESS metodą.

Vienalaikė terminė analizė

Tyrimai atlikti LINSEIS STA PT1000 terminiu analizatoriumi. DSK – TGA parametrai: temperatūros didinimo greitis – 15 °C/min, temperatūros intervalas – 30–1000 °C, etalonas tuščias Pt tiglis, atmosfera krosnyje – oras. Matavimų tikslumas ± 3 °C.

Diferencinė skenuojamoji kalorimetrija

Diferencinė skenuojanti kalorimetrija (DSK) atlikta naudojant *LINSEIS PT10*. Temperatūros didinimo greitis – 5 °C/min, temperatūros intervalas – 30–575 °C, etalonas – tuščias Al tiglis, atmosfera krosnyje – oras.

FT-IR spektrinė analizė

Analizė atlikta spektrometru „Perkin Elmer FT-IR System“. Jai naudota vakuuminėje presformoje supresuota tabletė (1 mg medžiagos sumaišytas su 200 mg KBr). Tirta infraraudonojo spektro pagrindiniame diapazone nuo 4000 iki 400 cm⁻¹.

Stiprio gniuždant nustatymas

Suformuotų ir karbonizuotų rišamosios medžiagos bandinių stipris nustatytas „Compression and Bending Testing Machine Type MEGA“ presu, kai gniuždymo greitis 1,5 kN/s.

Norint įvertinti rišamosios medžiagos stiprumą, buvo suformuoti cilindro formos (ø36x36 mm) bandiniai iš sintezės produkto ir standartinio smėlio formavimo mišinyje santykiu 1:3, bei kuriuose vandens ir rišamosios medžiagos kiekis V/R = 0,2; 0,25; 0,3; 0,35. Bandiniai buvo formuoti 12,5 kN jėga 1 kN/s greičiu su 20 s išlaikymu. Suformuoti bandiniai pasveriami, kad atlikus karbonizacijos procesą būtų galima įvertinti masės pokyčius. Tuomet bandiniai buvo dedami į autoklavą kietinimui CO₂ aplinkoje.

Rišamosios medžiagos karbonizacija

Paruoštų bandinių kietinimas buvo vykdytas autoklave, izotermiškai apdorojant 25; 35; 45; 55; 65 °C temperatūrose esant 15 bar anglies dioksido (CO₂) slėgiui. Karbonizacijos izoterminio išlaikymo trukmė atitinkamai 4; 8; 16; 24; 48; 72 val. Prieš kiekvieną eksperimentą autoklavas du kartus buvo prapūstas CO₂ dujomis iki 2 bar, nedelsiant pašalinant slėgį, taip išstumiant likusį orą.

Pusiau kiekybinė rentgeno spinduliuotės difrakcinė analizė

Iš gautų rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės rezultatų kreivių buvo išsirinktos intensyvios tiriamo mineralinio junginio smailės, kurios nepersidengė su kitų junginių difrakcinėmis smailėmis. Tuomet naudojant programinę įrangą DIFFRAC.SUITE EVA apskaičiuoti smailių plotai. Pagal gautas vertes sudaryti gradavimo grafikai, kuriais remiantis apytiksliai galima įvertinti kiekybinį junginio pokytį sintezės produkto mišinyje.

Bandinių paruošimas SEM analizei

Pateikti bandiniai (cilindrai) diskiniu pjūklų perpjauti skersai per pusę. Viena pusė užlieta derva naudojant impregnavimo įrenginį Citovac (Struers) ir, sustingus dervai, atpjauta 6 mm storio „tabletė“. Pjūvių, padarytų per bandinio vidurį, plokštumos šlifuotos bei poliruotos įrenginiu Tegamin-25 (Struers ApS, Danija). Šlifavimui naudotas SiC popierius (#320), poliravimui - paeiliui 9, 3 ir 1 μm deimantinės suspensijos ir atitinkami poliravimo pagrindai (Struers ApS).

Paviršiaus elektriniam laidumui užtikrinti bandiniai buvo padengti 20-30 nm storio anglies sluoksniu įrenginyje Q150T ES (Quorum Technologies Ltd.).

SEM analizė

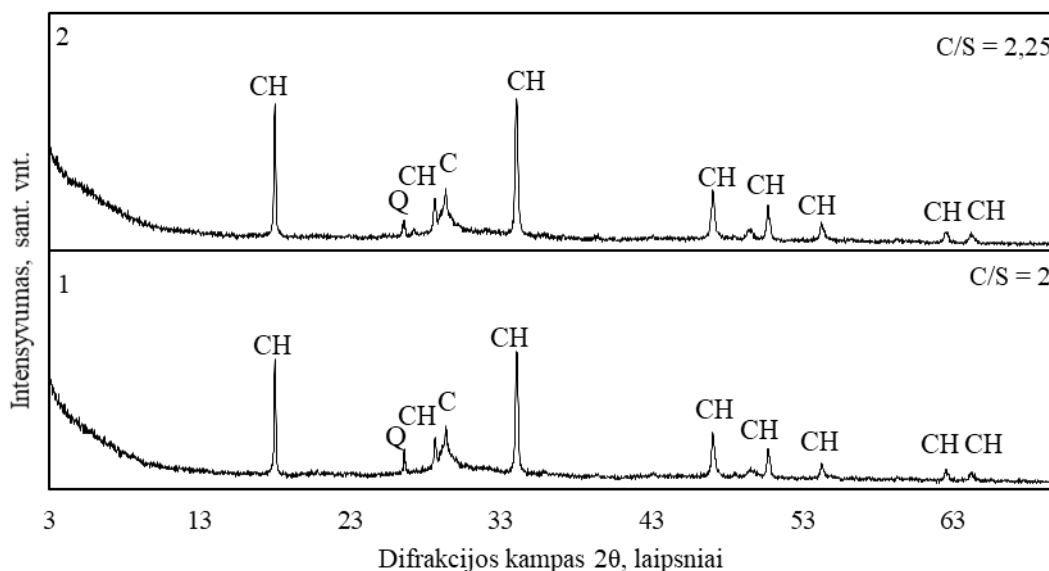
Bandinių paviršiaus struktūra ir elementinė sudėtis buvo tiriama SEM-EDS metodu, naudojant skenuojantį elektroninį mikroskopą Helios Nanolab 650 (FEI) su energijų dispersijos rentgeno spindulių spektrometru (Oxford Instruments, Xmax 20 mm² detektorius, INCA 4.15 programinė įranga). Paviršiaus vaizdas (antriniai elektronai), elementinė sudėtis bei elementų pasiskirstymo žemėlapiai gauti esant 15 kV greitinančiai įtampai bei 1,6 nA srovei.

2.2. Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas

2.2.1. α -C₂SH sintezė ir kietėjimas CO₂ aplinkoje

Hidroterminės sintezės, suspensijos nemišant, produktų analizė

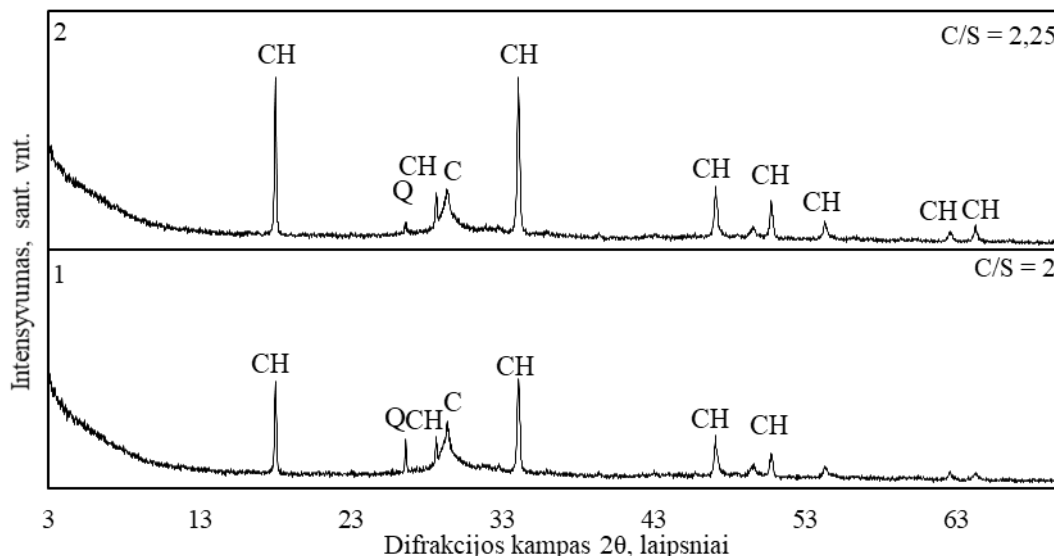
Iš trepelio ir kalkių gaunamų kalcio oksido ir silicio dioksido molinio CaO/SiO₂ santykio α -C₂SH sintezei vykdyti buvo pasirinkti 2 ir 2,25. Jų mišinys buvo sintetintas hidrotermiškai nemišomoje suspensijoje 200 °C temperatūroje. Rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės metodu nustatyta (10 pav.), kad 200 °C temperatūroje izotermiškai išlaikant 4 val. pastarasis junginys nesusidarė. Gautame produkte, abiejų C/S santykių spektre dominuoja portlanditas (Ca(OH)₂, PDF 04-010-3117, 5 priedas), kurio pagrindinių smailių atstumas tarp atominių plokštumų yra $d = 0,4911; 0,2626; 0,1927$ nm. Difraktogramoje randama išplaukusi kalcito pagrindinė (CaCO₃, $d = 0,3037; 0,1877; 0,2286$ nm, PDF 04-023-8700) smailė. Taip pat randami nesureagavusio kvarco (SiO₂; $d = 0,3343; 0,4255; 0,1818$ nm, PDF 00-046-1045) pėdsakai. Padidėjus mišinių moliniui santykiui taip pat didėja portlandito smailių intensyvumas, kitų žymesnių pokyčių nepastebėta.



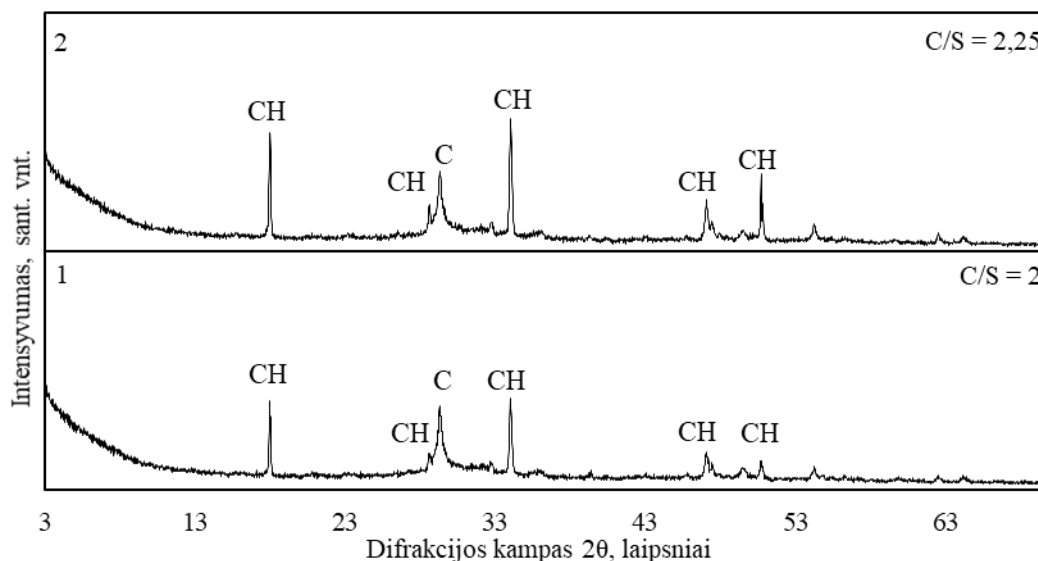
10 pav. Hidroterminės sintezės produktų, esant 200 °C temperatūrai, kai izoterminio išlaikymo trukmė 4 val., RSDA difraktogramos esant skirtingiems pradinių mišinių moliniams santykiams. Žymenys: CH – portlanditas, C - kalcitas, Q – kvarcas

Ilgėjant izoterminio išlaikymo trukmei iki 8 val., gauti rezultatai, kurie pateikti 11 paveiksle parodė, kad gauti duomenys yra beveik identiški į sintezės kuri vykdyta 4 valandas. Skiriasi tik gautos portlandito difrakcinių smailių intensyvumas, kuris yra neženkliai didesnis. α -C₂SH nepavyko gauti

sintezę atliekant ir 24 val. Bandinyje aptinkami analogiški junginiai pirmtakams, tačiau difraktogramose (12 pav.) matyti, kad portlandito smailės nebėra tokios intensyvios, o kvarco smailių išviso nebeidentifikuojama.



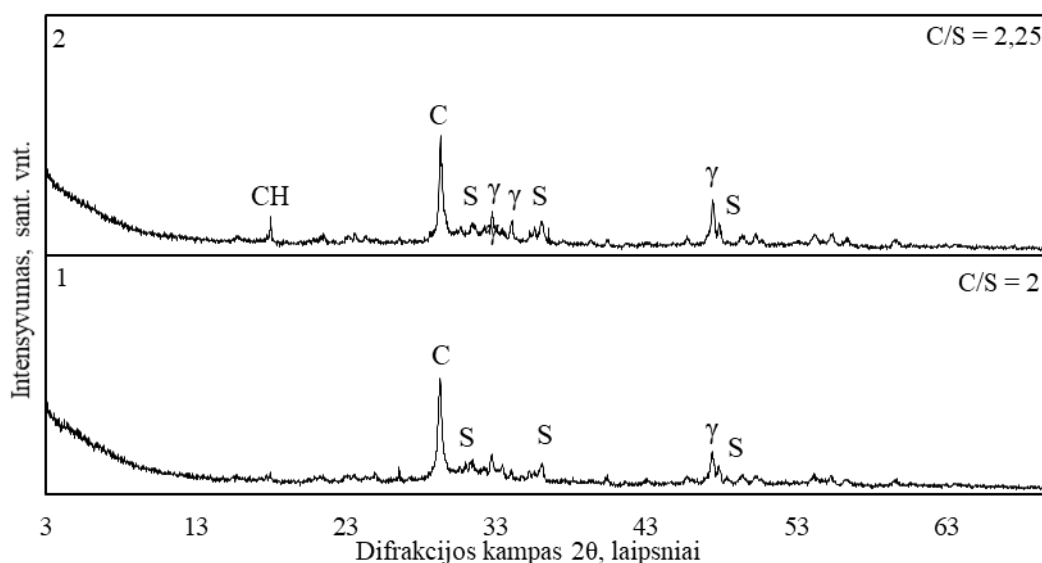
11 pav. Hidroterminės sintezės produktų, esant 200 °C temperatūrai, kai izoterminio išlaikymo trukmė 8 val., RSDA kreivės esant skirtingiems pradinių mišinių moliniams santykiams. Žymenys: CH – portlanditas, C - kalcitas, Q – kvarcas



12 pav. Hidroterminės sintezės produktų, esant 200 °C temperatūrai, kai izoterminio išlaikymo trukmė 24 val., RSDA kreivės esant skirtingiems pradinių mišinių moliniams santykiams. Žymenys: CH – portlanditas, C - kalcitas, Q – kvarcas

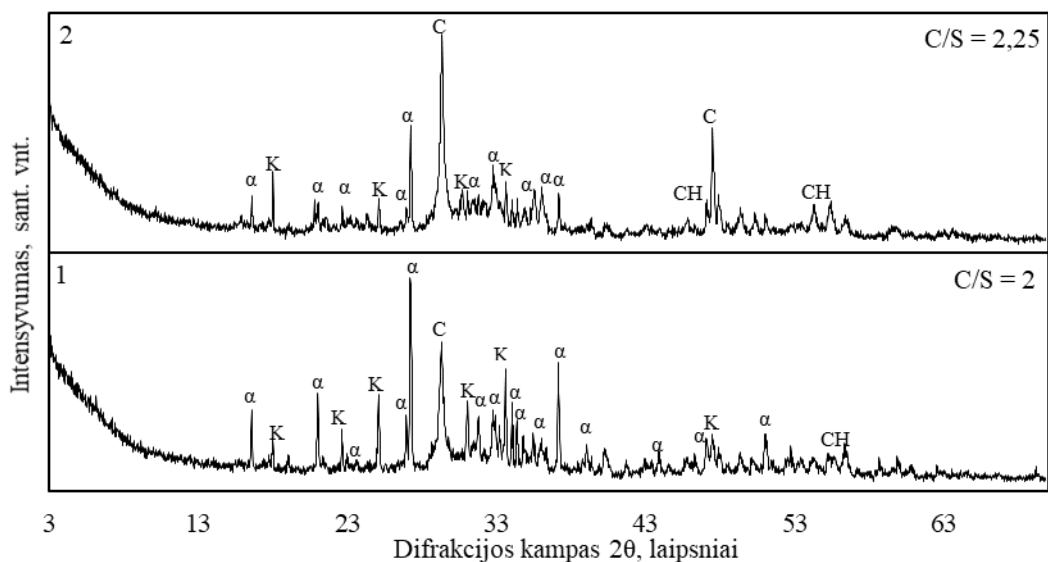
Hidroterminės sintezės, vykdytos 200 °C temperatūroje izotermiškai išlaikant 72 val., difraktogramų, kurios pateiktos 13 paveiksle, rezultatai parodė pirmuosius žymesnius pokyčius. Gautų rezultatų kreivėse aptinkami nauji sintezės metu susidariusių kalcio silikatų pėdsakai. Kai molinis santykis lygus $C/S = 2$ (13 pav., 1 kreivė) pradeda ryškėti nedidelio intensyvumo skautito smailės ($Ca_7(Si_3O_9)_2CO_3 \cdot 2H_2O$, $d = 0,3020; 0,2492; 0,1889$ nm, PDF 00-031-0261, 6 priedas), bei pastebimas γ - C_2S (Ca_2SiO_4 , PDF 01-077-0408, 7 priedas) kurio pagrindinių smailių atstumas tarp atominių plokštumų yra $d = 0,2735; 0,1911; 0,2031$ nm. Atliekant sintezę šiomis sąlygomis, nebepastebima

kvarco liekanų, taip pat smarkiai sumažėjo portlandito smailių intensyvumas. Nepaisant to, α -C₂SH gauti taip pat nepavyko.



13 pav. Hidroterminės sintezės produktų, esant 200 °C temperatūrai, kai izoterminio išlaikymo trukmė 72 val., RSDA kreivės esant skirtingiems pradinių mišinių moliniams santykiams. Žymenys: CH – portlanditas, C - kalcitas, S – skautitas, γ - C₂S

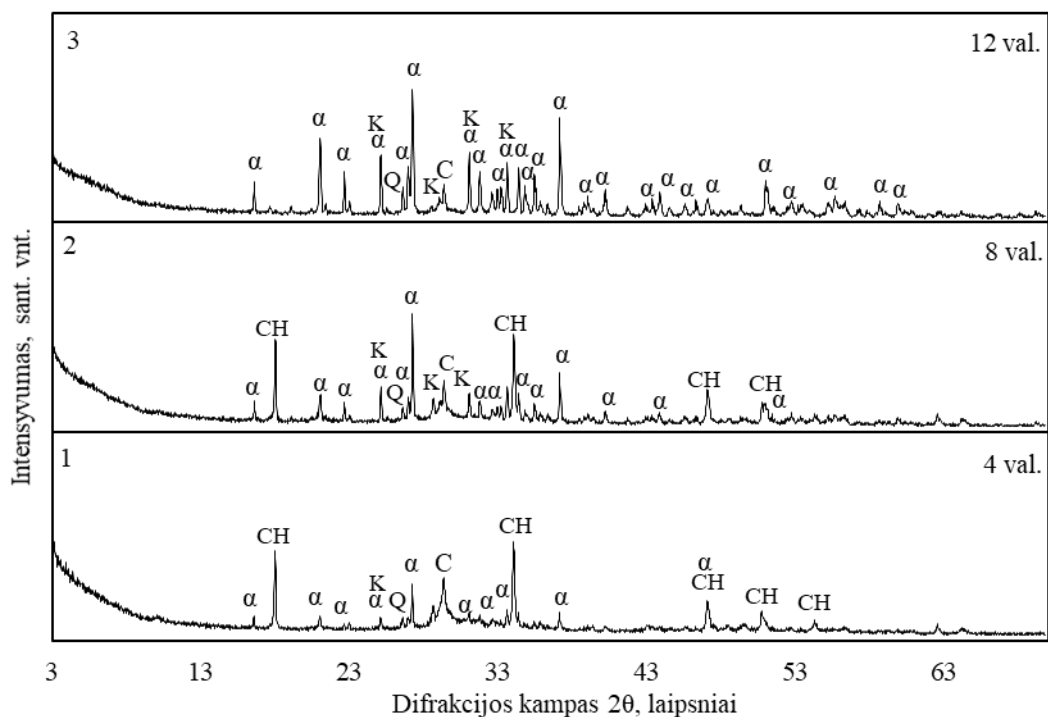
Norint išsiaiškinti ar iš tiriamųjų žaliavų (trepelio ir kalkių) mišinio visgi galima susintetinti α -C₂SH nemaišomoje suspensijoje, nuspręsta padidinti sintezės temperatūrą (nes pastarojo junginio sintezė pagerėja keliant temperatūrą) esant ilgiausiai izoterminio išlaikymo trukmei [76]. Padidinus sintezės temperatūrą iki 220 °C rezultatai parodė (14 pav.), kad produkte kurio pradinių mišinių molinis santykis C/S = 2 (14 pav., 1 kreivė) dominuoja kilchoanitas (Ca₆(SiO₄)(Si₃O₁₀), $d = 0,2850; 0,2669; 0,1965$ nm, PDF 04-009-7055, 8 priedas) ir α -C₂SH (Ca₂(HSiO₄)(OH), PDF 04-009-6343, 9 priedas), kurio pagrindinių smailių atstumas tarp atominių plokštumų yra $d = 0,3266; 0,4214; 0,2418$ nm. Taip pat randamas ir kalcitas (CaCO₃, $d = 0,3037; 0,1877; 0,2286$ nm, PDF 04-023-8700). Taip pat čia išvelgiamos nedidelės portlandito smailės (Ca(OH)₂, $d = 0,4911; 0,2626; 0,1927$ nm, PDF 04-010-3117). Kadangi α -C₂SH tarp gautų produktų nėra pagrindinis dominuojantis junginys, toliau vykdyti sintezę nemaišomoje suspensijoje nėra tikslinga. Nes šiuo atveju reikia toliau didinti temperatūrą, dėl to sunaudojama daugiau energijos, laiko aušinant. Susidaro ženkliai didesnis slėgis sistemoje dėl ko sudėtingėja įranga ir jos aptarnavimas. Kodėl α -C₂SH sintezė su tyrime naudojamomis žaliavomis nemaišomoje suspensijoje vyksta taip sunkiai teigti sunku, galimai dėl mišinio išsisluoksniavimo, tačiau norint tai patvirtinti reikia atlikti daugiau tyrimų šia kryptimi. Žinoma, kad α -C₂SH susidarymas pagerėja naudojant maišomos suspensijos sintezę, todėl tolimesni tyrimai atlikti šiuo metodu [37].



14 pav. Hidroterminės sintezės produktų, esant 220 °C temperatūrai, kai izoterminio išlaikymo trukmė 72 val., RSDA kreivės esant skirtingiems pradinių mišinių moliniams santykiams. Žymenys: CH – portlanditas, C - kalcitas, K – kilchoanitas, α – α -C₂SH

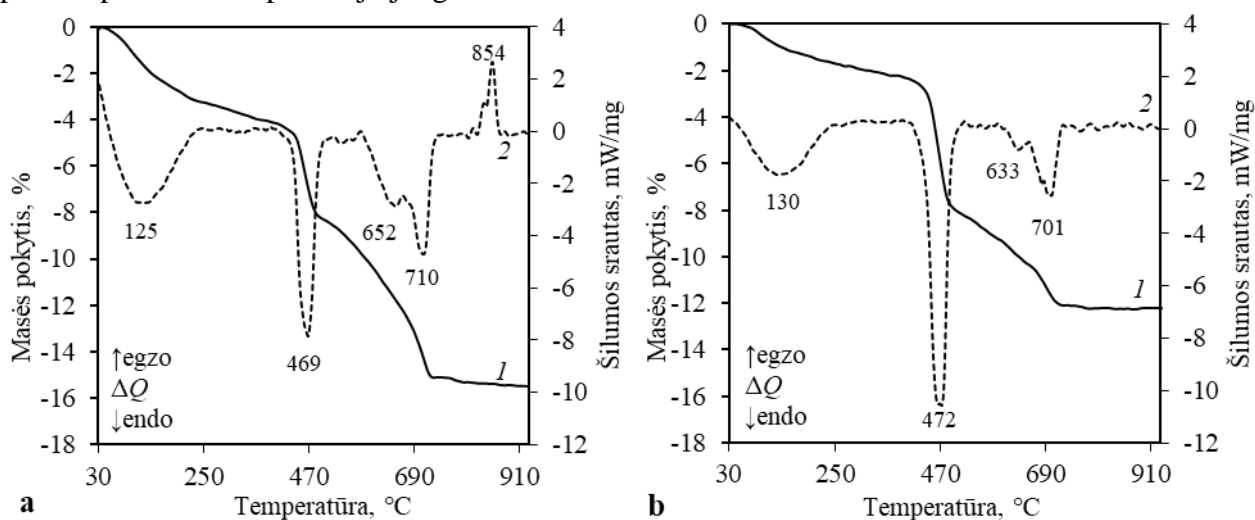
Maišymo įtaka α -C₂CH susidarymo eigai

Šiame darbo etape tirtas tik vienas kalkių ir trepelio mišinio molinis santykis $\text{CaO/SiO}_2 = 2$, nes šios sudėties mišinyje, suspensijos nemaišant, α -C₂SH susidarymo procesas vyko geriausiai. Hidroterminės sintezės produktų rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės rezultatai (15 pav.) parodė, kad 200 °C temperatūroje kai izoterminio išlaikymo trukmė 4 val. (15 pav., 1 kreivė) vyrauja α -C₂SH, kurio pagrindinių smailių atstumas tarp atominių plokštumų yra $d = 0,3266; 0,4214; 0,2418$ nm ($\text{Ca}_2(\text{HSiO}_4)(\text{OH})$, PDF 04-009-6343), bei portlandintas ($\text{Ca}(\text{OH})_2$, $d = 0,4911; 0,2626; 0,1927$ nm, PDF 04-010-3117). Kartu aptinkamos ir kalcitas (CaCO_3 , $d = 0,3037; 0,1877; 0,2286$ nm, PDF 04-023-8700), bei identifikuojama kvarco pagrindinė smailė (SiO_2 ; $d = 0,3343; 0,4255; 0,1818$ nm, PDF 00-046-1045). Didėjant izoterminio išlaikymo trukmei iki 8 val. (15 pav., 2 kreivė) fiksuojamas α -C₂SH smailių intensyvumo augimas. Taip pat nuo šios trukmės pradeda ryškėti keletas kilchoanito ($\text{Ca}_6(\text{SiO}_4)(\text{Si}_3\text{O}_{10})$, $d = 0,2850; 0,2669; 0,1965$ nm, PDF 04-009-7055) smailių. Sintezę pratęsus iki 12 valandų (15 pav., 3 kreivė) matomas visiškas α -C₂SH ir kilchoanito dominavimas, nes jau nebefiksuojamos portlandito smailės.



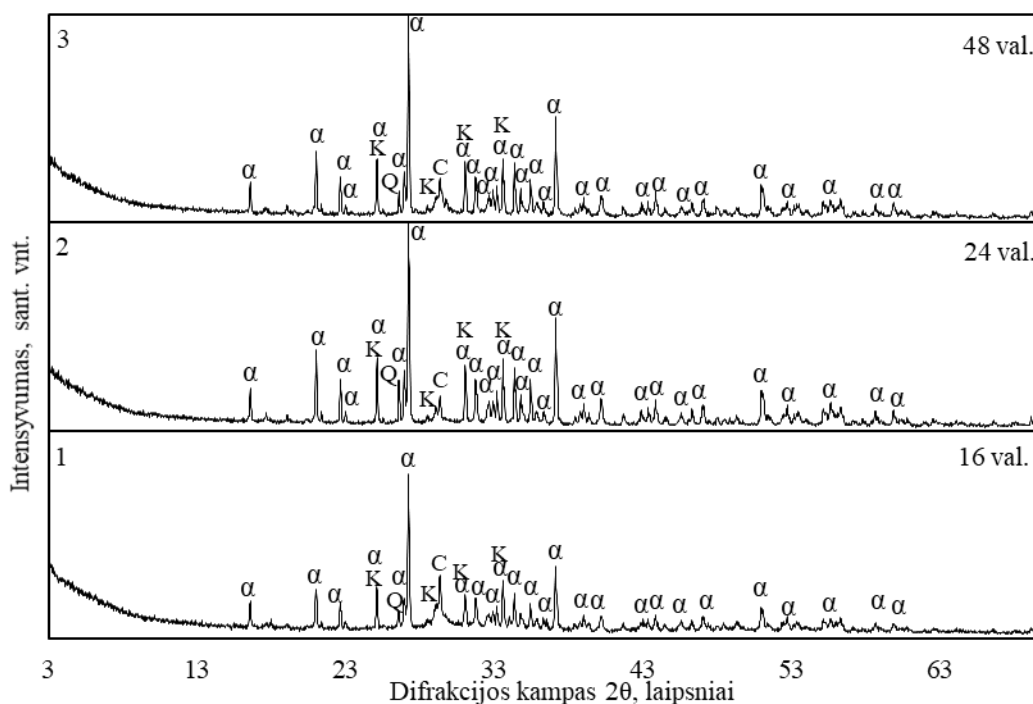
15 pav. Hidroterminės sintezės produktų, esant 200 °C temperatūrai, kai pradinių mišinių molinis santykis C/S = 2 RSDA kreivės esant skirtingoms izoterminio išlaikymo trukmėms. Žymenys: CH – portlanditas, C – kalcitas, K – kilchoanitas, α – α-C₂SH

Vienalaikės terminės analizės (VTA) rezultatai (16 pav.) gerai sutampa su RSDA duomenimis, bei juos papildė naujomis detalėmis – bandiniuose, po 12 val, sintezės 200 °C temperatūroje (16 pav., b, 2), buvo užfiksuoti susidariusio pusiau kristalinio kalcio silikato hidrato (C–S–H(I)) pėdsakai, nes egzoterminis efektas esantis ties ~854 °C atitinka šio junginio persikristalizavimą į volastonitą. Diferencinės skenuojamosios kalorimetrijos (DSK) kreivėje išplaukęs endoterminis efektas esantis 50–140 °C temperatūros intervale priklauso higroskopinės drėgmės ir vandens pašalinimui iš amorfinių ar pusiau kristalinių hidrosilikatų struktūros. Toliau ~470 °C temperatūroje stebimas ryškus endoterminis efektas, kuris yra būdingas portlandito ir α-C₂SH dehidratacijai [17]. Endoterminius efektus esančius ties 700–710 °C temperatūra iššaukia kalcito skilimas, o ties 630-650 °C esantis profilis priskiriamas pastarojo junginio amorfinėms atmainoms.



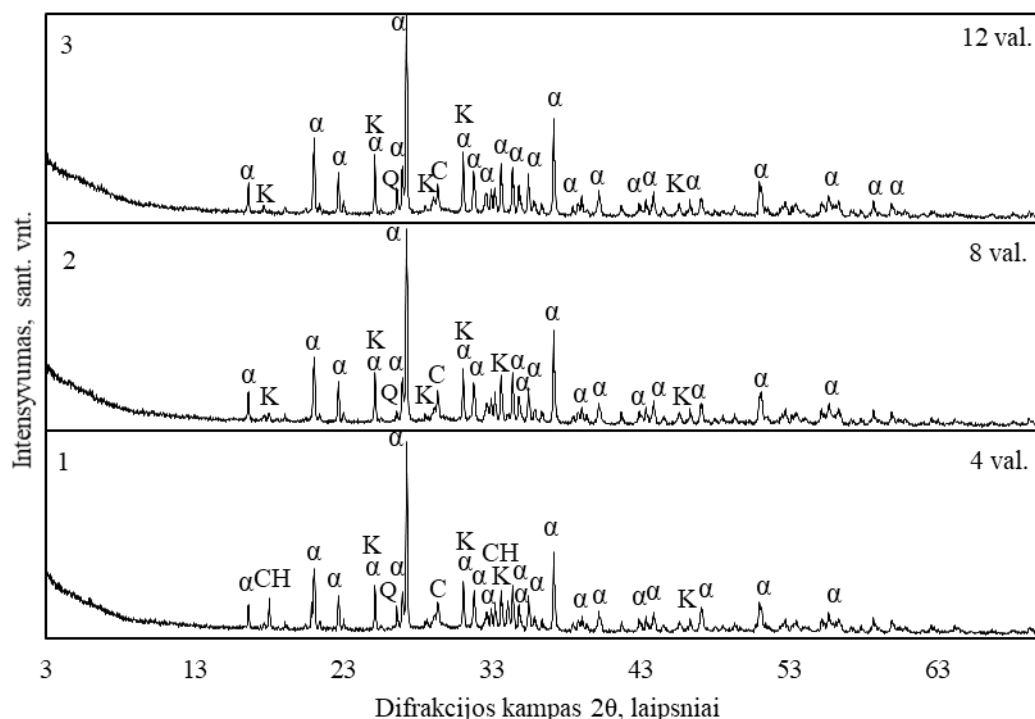
16 pav. Hidroterminės nemaišomos suspensijos sintezės produktų, esant 200 °C temperatūrai ir skirtingam izoterminiu išlaikymui VTA (TGA – 1 kr. ir DSK – 2 kr.) kreivės, a – 4 val., b – 12 val.

Tolimesni sintezės rezultatai, kurie pateikti 17 paveiksle parodė, kad toliau didinti izoterminio išlaikymo trukmę nėra tikslinga. Atlikus sintezę 16 val. (17 pav., 1 kreivė) didesnių pokyčių nepastebėta: reakcijos metu nežymiai padidėjo α -C₂SH pagrindinių smailių ($d = 0,3266; 0,4214; 0,2418$ nm) intensyvumas, kilchoanito smailės išlieka stabilios – neidentifikuojamas jų kiekio padidėjimas. Pažymėtina, kad toliau vykdant reakciją: 24, 48 val. (17 pav., 2 ir 3 kreivės) pastebimas produktų sintezės proceso sulėtėjimas arba pabaiga. Identifikuotų junginių smailių intensyvumas nusistovi ir beveik nebekinta.



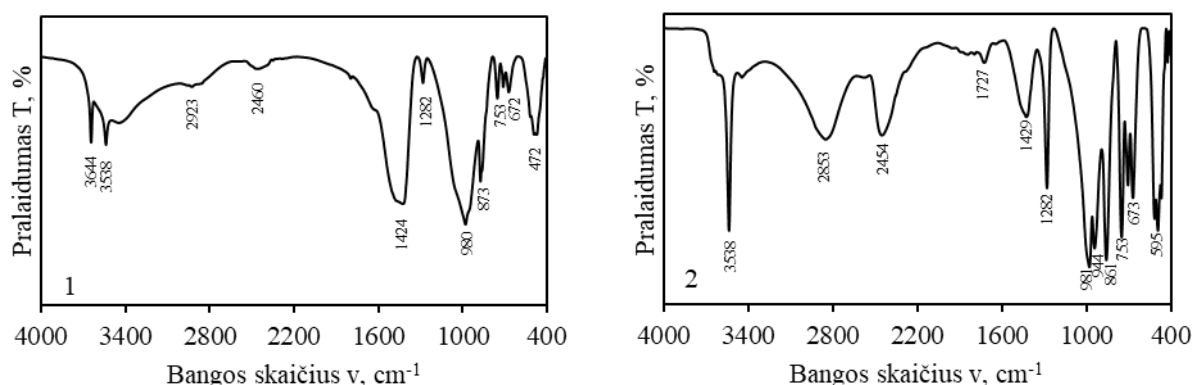
17 pav. Hidroterminės sintezės produktų, esant 200 °C temperatūrai, kai pradinių mišinių molinis santykis $C/S = 2$ RSDA kreivės esant skirtingoms izoterminio išlaikymo trukmėms. Žymenys: CH – portlanditas, C – kalcitas, K – kilchoanitas, α – α -C₂SH, Q – kvarcas

Pakėlus sintezės temperatūrą iki 220 °C gautos difraktogramos (18 pav.) parodė, kad procesą vykdant 4 val. (18 pav., 1 kreivė) α -C₂SH smailių intensyvumas didesnis negu 200 °C temperatūroje (15 pav., 1 kreivė), tačiau taip pat identifikuojamas ir portlanditas bei kilchoanitas. Ilgėjant izoterminio išlaikymo trukmei iki 8 val. (18 pav., 2 kreivė) portlanditas smailės neidentifikuojamos, produkte vėl dominuoja α -C₂SH. Sintezę tęsiant iki 12 val. (18 pav., 3 kreivė) ryškių pokyčių neįžvelgiama – neženkliai padidėja α -C₂SH pagrindinės smailės ($d = 0,3266$ nm) intensyvumas.



18 pav. Hidroterminės sintezės produktų, esant 220 °C temperatūrai, kai pradinių mišinių molinis santykis C/S = 2 RSDA kreivės esant skirtingoms izoterminio išlaikymo trukmėms. Žymenys: CH – portlanditas, C – kalcitas, K – kilchoanitas, α – α-C₂SH, Q – kvarcas

Atlikus sintezės produktų FT-IR spektrinę analizę (19 pav.) pastebėti nedidelio intensyvumo juosta ~ 2460 cm⁻¹ būdinga (SiO₄)⁴⁻ grupės virpesiams kurie po 12 val. (19 pav., 2) sintezės izoterminio išlaikymo išauga [77]. Taip ilgėjant reakcijos trukmei padidėja virpesiai esantys 472–600 cm⁻¹ spektro srityje, kurie būdingi deformaciniams Si-O ryšių virpesiams, bei ir aktyviems [SiO₄]⁴⁻ tetraedrų vidiniams virpesiams. Identifikuoti 1400–1450 cm⁻¹ srityje bei nedidelio intensyvumo virpesiai ties ~850 ir 720 cm⁻¹, kurie būdingi karboksi CO₃²⁻ grupei [78]. Šie efektai aiškiai matomi dėl neišvengiamo karbonizacijos proceso sintezės produktą džiovint džiovykloje.

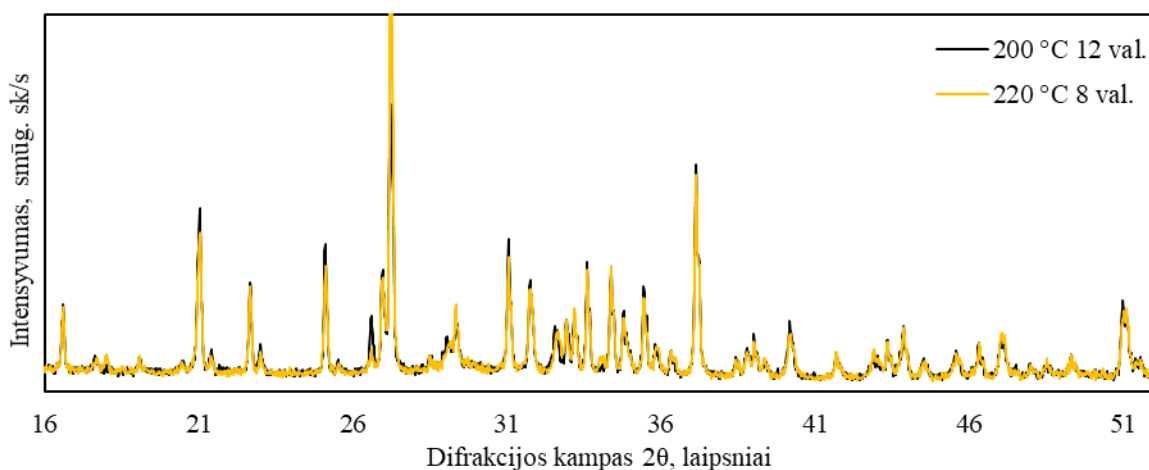


19 pav. Hidroterminės sintezės produktų FT-IR spektrinės analizės kreivės, kurio pradinio mišinio molinis santykis C/S = 2, po apdorojimo 200 °C temperatūroje memaišomoje suspensijoje, kai izoterminio išlaikymo trukmė: 1 – 4 val.; 2 – 12 val.

Pažymėtina, kad po 12 val. sintezės ~850 ir 720 cm⁻¹ efektai ryškesni, o tai byloja apie didesnę karbonizuojančių junginių (kilchoanitas, α-C₂SH) kiekio susidarymą sintezės produkte. Po 12 valandų hidroterminės sintezės Ca(OH)₂ visiškai sureaguoja, kadangi RSDA kreivėse neidentifikuojama šiam junginiui būdingos difrakcinės smailės (15 pav., 3 kreivė). Būtent šį faktą

patvirtina FT-IR duomenys, nes gautuose rezultatuose nebefiksuoja absorbcijos juosta esanti ties 3642 cm^{-1} , kuri būdinga pastarajam junginiui.

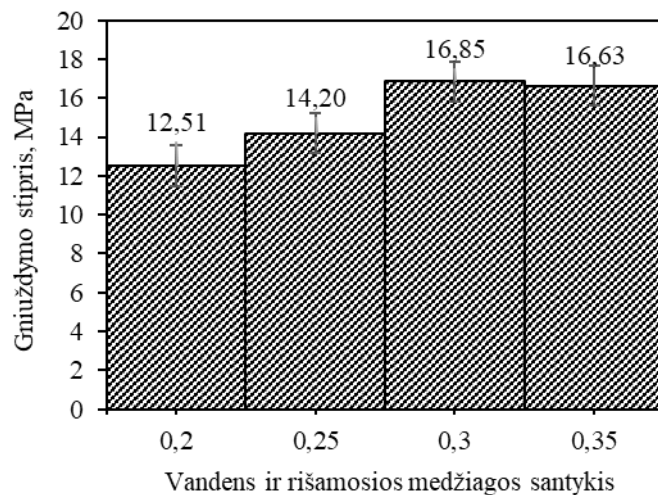
Siekiant nustatyti optimalias sąlygas $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ junginio sintezei, sulyginami dviejų skirtingų vykdymo parametrų rezultatai, kuomet sintezė vykdyta $200\text{ }^\circ\text{C}$ 12 val. ir $220\text{ }^\circ\text{C}$ 8 val. Iš kreivių matyti (20 pav.), kad rezultatai labai panašūs: pastarosiose sąlygose $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ pagrindinės smailės ($d = 0,3266\text{ nm}$) intensyvumas šiek tiek didesnis negu $200\text{ }^\circ\text{C}$ 12 val. Tačiau atsižvelgiant į ekonominių faktorių, nuspręsta, kad tolimesniems rišamosios medžiagos tyrimams prekursorių, t. y., $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ junginį reikia sintetinti $200\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje izotermiškai išlaikant 12 val.



20 pav. $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės smailių intensyvumo skirtumai

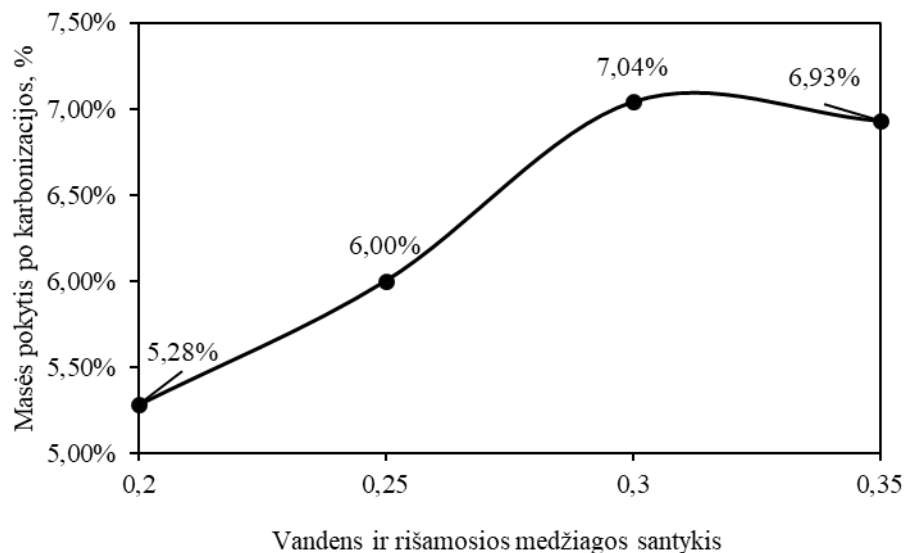
Rišamosios medžiagos iš $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ mechaninių savybių analizė

Siekiant įvertinti gauto sintezės produkto tinkamumą bei perspektyvas rišamosioms medžiagoms gaminti, buvo atlikti suformuotų bandinių stiprio gniuždant matavimai (sintezės produkto ir standartinio smėlio santykis formavimo mišinyje – 1:3). Pirmiausia atlikti tyrimai siekiant nustatyti optimalų vandens kiekį. Matavimai atlikti su $25\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje karbonizuotais bandiniais, kai izoterminio apdorojimo trukmė lygi 24 val. Bandinių, kuriuose vandens ir rišamosios medžiagos kiekis mišinyje yra skirtingas ($V/R = 0,2; 0,25; 0,3; 0,35$) rezultatai (21 pav.) parodė, kad mažiausias nustatytas stipris gniuždant yra $12,51\text{ MPa}$ ir jis būdingas bandiniams su mažiausiu $V/R = 0,2$. Su didesniu vandens ir rišamosios medžiagos santykiu, $V/R = 0,25$ stiprio gniuždant vertė padidėjo iki $14,20\text{ MPa}$. Didžiausias rezultatų prieaugis užfiksuotas bandiniams, kurių $V/R = 0,3$ – stipris gniuždant išauga iki $16,85\text{ MPa}$. Toliau didėjant V/R santykiui (iki $0,35$), stiprumas kinta minimaliai – $16,63\text{ MPa}$. Taigi, optimalus vandens/rišamosios medžiagos santykis yra $0,30$.



21 pav. Rišamojo mišinio-smėlio betonų bandinių stiprio gniuždant rezultatai, kai kietinimo 25 °C temperatūros CO₂ aplinkoje trukmė – 24 val..

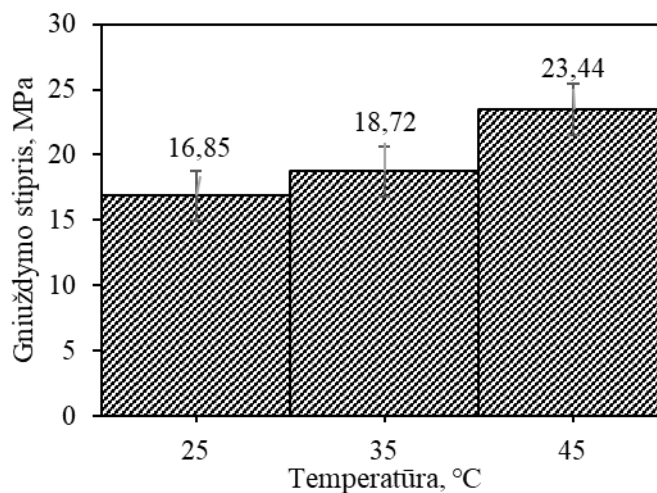
Atlikus pastarųjų rišamojo mišinio bandinių masės pokyčio tyrimus po kietinamo CO₂ aplinkoje (22 pav.), nustatyta, kad gautų verčių kitimo tendencija yra artima stiprio gniuždant rezultatams (21 pav.) Tai patvirtina, kad CaO turintys komponentai reaguoja su CO₂, sudarydami kalcitą CaCO₃. Kuo daugiau susidaro pastarojo junginio, tuo daugiau sutankėja kietinamo bandinio struktūra, kietąja medžiaga užpildomos poros [79]. Iš apskaičiuotų reikšmių matyti, kad didėjant vandens ir rišamosios medžiagos santykiui, analogiškai didėja ir masės pokytis: kai V/R = 0,2 masės prieaugis yra 5,28 %, o kai V/R = 0,25 – 6 %. Taip pat kaip ir stiprio gniuždant matavimuose, didžiausios rezultatų vertės gautos kai V/R = 0,3: masės pokytis padidėjo 7,04 %. Peržengus šią ribą, toliau didėjant santykiui užfiksuotas nežymus masės pokyčio mažėjimas, kuris kai V/R = 0,35 lygus 6,93%.



22 pav. Rišamojo mišinio-smėlio betonų bandinių masės pokyčio rezultatai po 24 val. karbonizacijos 25 °C temperatūroje

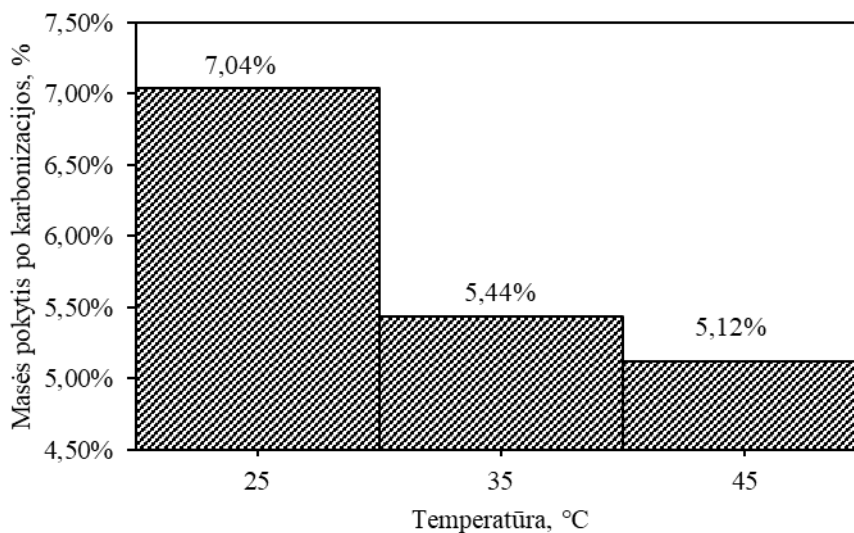
Iš ankstesnių tyrimų žinoma, kad kalcio silikatų karbonizacijos procesas paspartėja, bei bandiniai įgauna didesnę stiprį padidinus reakcijos terpės temperatūrą [80]. Siekiant nustatyti, kaip temperatūros didinimas įtakoja rišamosios medžiagos fizikines-mechanines savybes, supresuoti bandiniai iš pasirinkto optimalaus drėgnio (V/R = 0,3) mišinių, buvo sukietinti CO₂ aplinkoje, kurios

temperatūra kito nuo 25 °C iki 45 °C (kas 10 °C), kietinant 24 val. Gauti rezultatai parodė (23 pav.) teigiamą temperatūros įtaką bandinių stiprumui. Didėjant terpės temperatūrai stipris gniuždant taip pat auga ir sudaro: prie 25 °C – 16,85 MPa, prie 35 °C – 18,72 MPa, o didžiausia vertė gauta bandinius karbonizuojant 45 °C temperatūros CO₂ aplinkoje – pasiektas 23,44 MPa stipris gniuždant.



23 pav. Temperatūros įtaka rišamosios medžiagos–smėlio bandinių stipriui gniuždant, kai karbonizacijos trukmė 24 val. ir V/R = 0,3

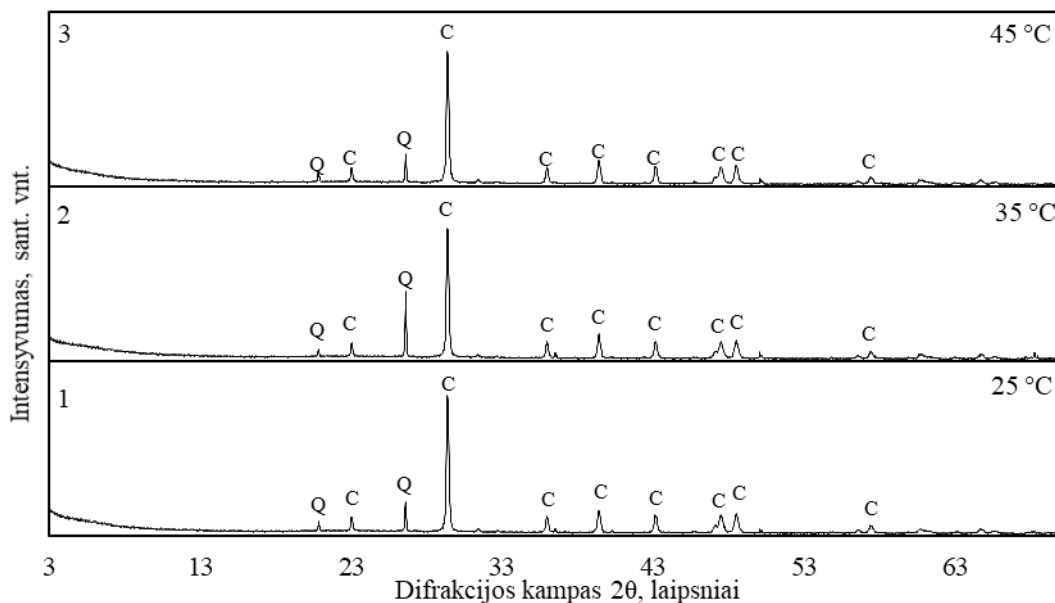
Apskaičiuotas karbonizuotų bandinių masės pokytis po kietinimo, kuris pateiktas 24 paveiksle. Rezultatai parodė, kad didėjant temperatūrai sukietintų bandinių masė nuosekliai mažėja. Kai temperatūra 25 °C pokytis lygus 7,04 %, 35 °C – 5,44 %, 45 °C – 5,12 %. Galima teigti, kad šis masės pokytis susijęs su aukštesnėje temperatūroje išgarinamu vis didesniu vandens kiekiu.



24 pav. Rišamojo mišinio-smėlio betonų bandinių masės pokyčio rezultatai po 24 val. karbonizacijos, kai V/R = 0,3

Siekiant patvirtinti karbonatinių mineralų susidarymą bandiniuose, atlikta rentgeno spinduliuotės difrakcinė analizė. Gauti rezultatai, kurie pateikti 25 paveiksle, patvirtina, kad α -C₂SH karbonizacijos metu susidaro tikslinis junginys kalcitas (CaCO₃, PDF 04-023-8700, d = 0,3037 nm) bei iš pridėtinio standartinio smėlio fiksuojamas nereaguojantis kvarcas (SiO₂; d = 0,3343 nm, PDF 00-046-1045).

Tai reiškia, kad karbonizacijos metu sureaguoja visi kalcio hidrosilikatai. Tačiau didėjant kietinimo temperatūrai, identifikuotų mineralinių junginių smalių intensyvumai nekinta, išlieka analogiškai kaip ir 25 °C temperatūroje (25 pav., 1 kreivė). RSDA metodu amorfiniai junginiai neidentifikuojami, iš to galima spręsti, kad būtent jie daro įtaką bandinių masės pokyčiams bei stipriui gniuždant didėjant kietinimo terpės temperatūrai.



25 pav. Rišamojo mišinio-smėlio bandinių RSDA kreivės esant skirtingai karbonizacijos temperatūrai, kai trukmė 24 val. ir $V/R = 0,3$. Žymenys.: C – kalcitas, Q – kvarcas

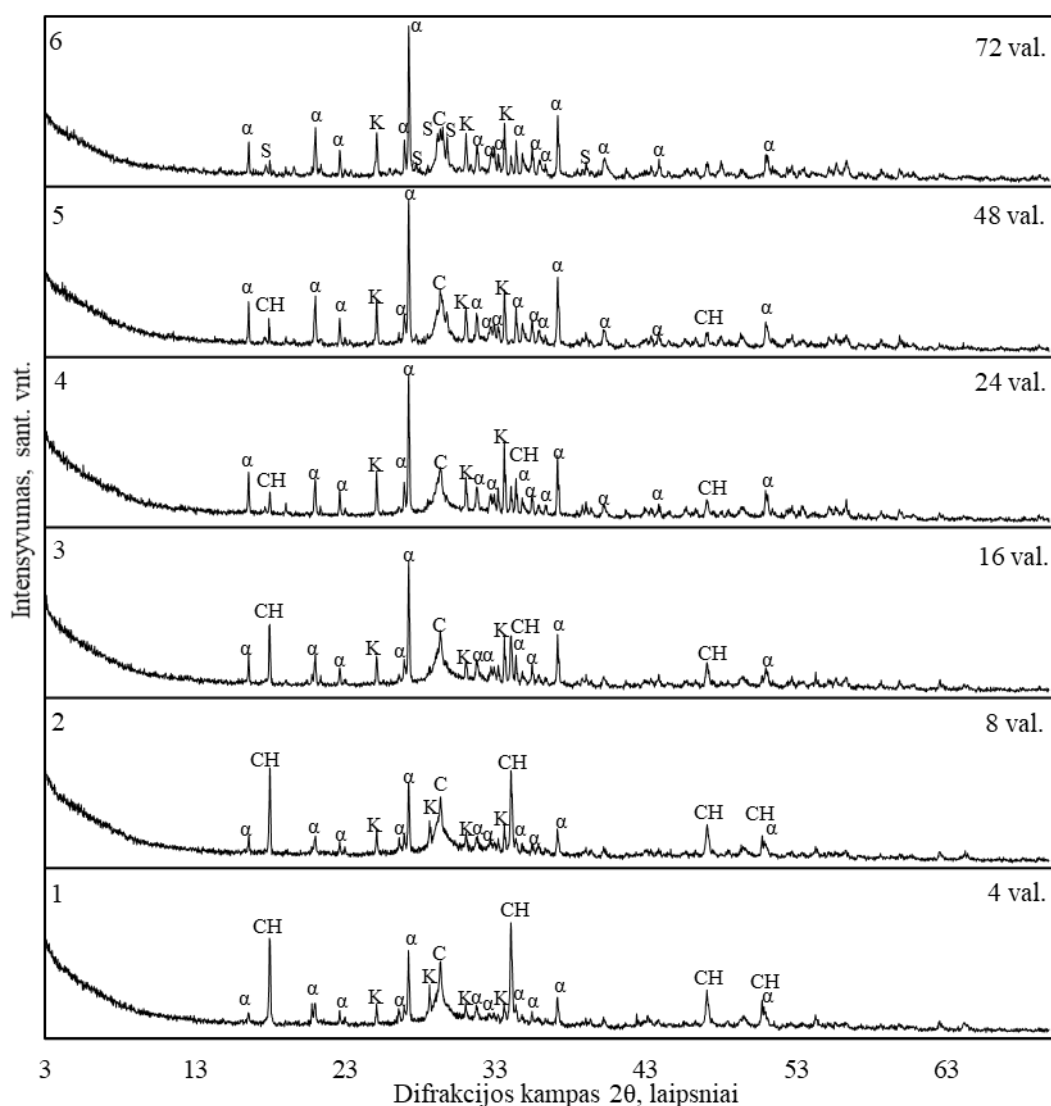
Apibendrinant 2.2.1 poskyryje pateiktus ir aptartus rezultatus, galima teigti, kad iš trepelio ir kalkių mišinių, kurių moliniai santykiai lygūs $CaO/SiO_2 = 2$ ir $2,5$, atliekant hidroterminę nemaišomų suspensijų sintezę 200 °C temperatūroje, tirtų C/S santykių intervale $\alpha-C_2SH$ nesusidaro. Maišant suspensija mišiniuose su $C/S = 2$, 200 ir 220 °C temperatūroje $\alpha-C_2SH$ aptinkamas visame sintezės trukmės intervaluose, bei jo intensyvumas didėja ilgėjant izoterminiam išlaikymui, todėl nustatyta, kad optimalus $\alpha-C_2SH$ junginio kiekis mišinyje susidaro sintetint 200 °C temperatūroje izotermiškai išlaikant 12 val. Nustatytas kietinamų betonų bandinių optimalus mišinio drėgnis atitinka vandens/rišamosios medžiagos santykį $V/R = 0,3$. Kietinant 15 bar slėgio CO_2 aplinkoje, didžiausia gniuždant vertė gauta bandinius sukietinus 45 °C temperatūroje 24 val. – 23,44 MPa.

2.2.2. Rišamosios medžiagos iš kilchoanito hidroterminė sintezė ir kietėjimas CO_2 aplinkoje

Produktų susidarymo seka, suspensijos nemaišant

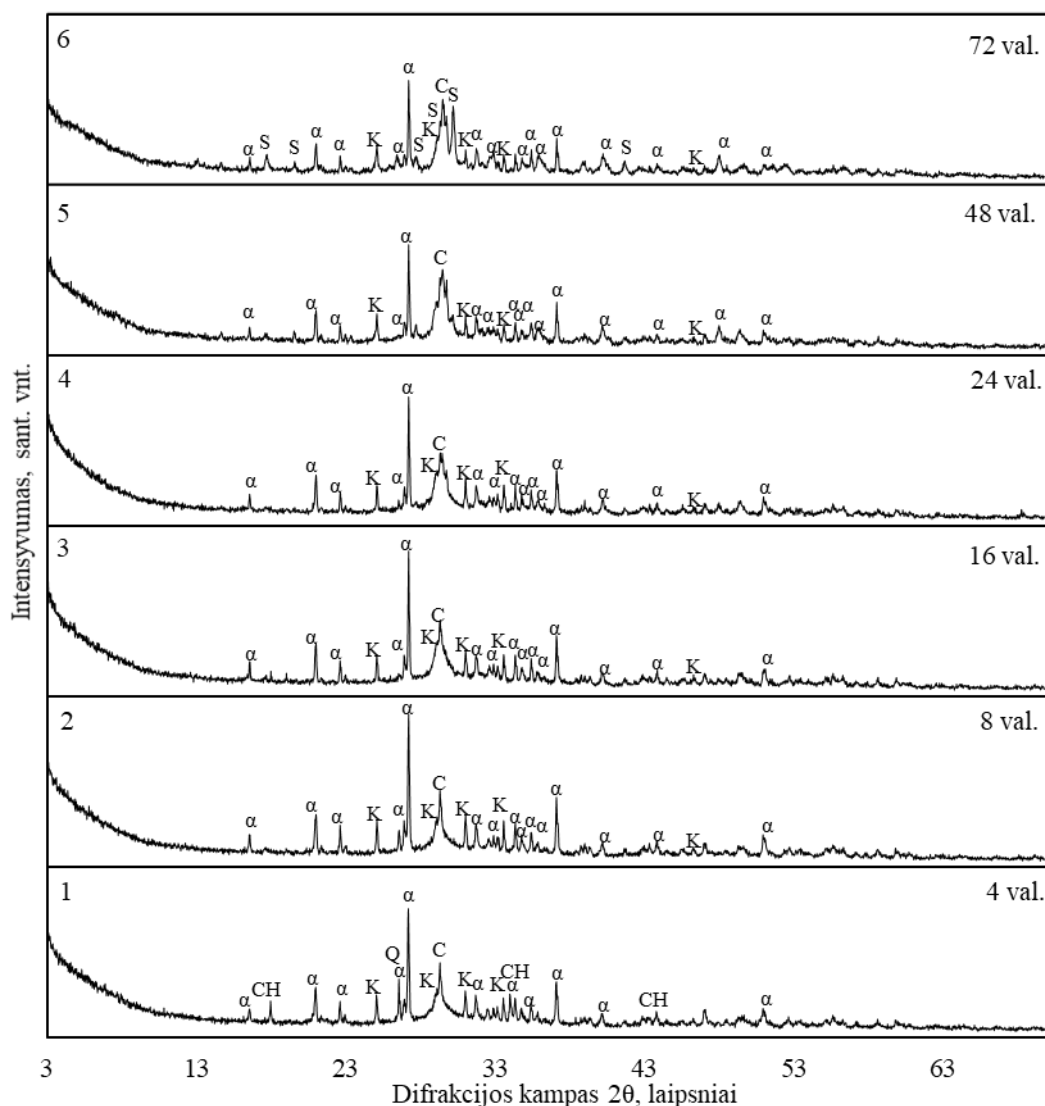
Didesnio baziškumo mišiniuose, kai kalcio oksido ir silicio dioksido molinis CaO/SiO_2 santykis lygus 1,75, nepriklausomai nuo izoterminio išlaikymo trukmės (4, 8, 16, 24, 48 ir 72 val.), gautų produktų rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės rezultatai parodė, buvo identifikuoti tie patys junginiai: kilchoanitas ($Ca_6(SiO_4)(Si_3O_{10})$, kurio pagrindinių smalių atstumas tarp atominių plokštumų yra $d = 0,2850; 0,2669; 0,1965$ nm, (PDF 04-009-7055), $\alpha-C_2SH$ ($Ca_2(HSiO_4)(OH)$, PDF 04-009-6343, $d = 0,3266; 0,4214; 0,2418$ nm), portlanditas ($Ca(OH)_2$; PDF 04-010-3117; $d = 0,4911; 0,2626; 0,1927$ nm) ir kalcitas ($CaCO_3$, PDF 04-023-8700, $d = 0,3037$ nm), tik kreivėse skyrėsi jiems būdingų smalių intensyvumas (26 pav.). Pažymėtina, kad ilgėjant izoterminio išlaikymo trukmei portlandito difrakcinių smalių intensyvumas mažėja ir visiškai neužfiksuotas po 72 val. sintezės. Taip pat nuo

šios trukmės (26 pav., 6 kreivė) pradeda ryškėti keletas skautito ($\text{Ca}_7(\text{Si}_3\text{O}_9)_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, PDF 00-031-0261, $d = 0,3020; 0,2492; 0,1889 \text{ nm}$) smailių.



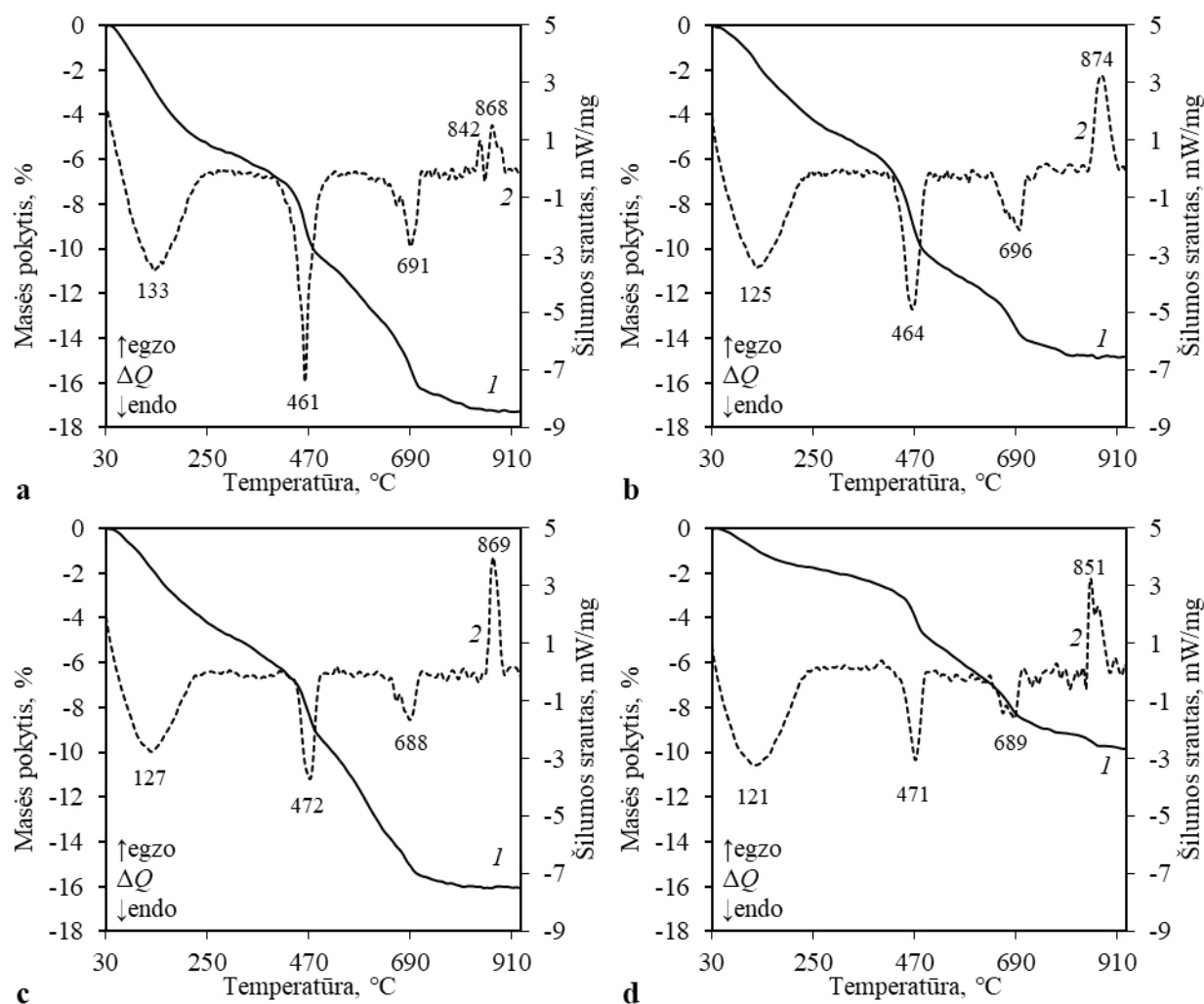
26 pav. Hidroterminės sintezės 200 °C temperatūroje produktų, kai pradinio mišinio molinis santykis $C/S = 1,75$, RSDA kreivės po 4–72 val. izoterminio išlaikymo. Žymenys: CH – portlanditas, C – kalцитas, K – kilchoanitas, α – $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$, S – skautitas

Kadangi 72 val. sintezės trukmė pramoninio produkto savikainos požiūriu yra ženkliai per ilga, buvo sumažintas CaO kiekis mišiniuose iki kalcio oksido ir silicio dioksido molinio santykio $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1,5$. Šiuo atveju jau po 4 val. izoterminio išlaikymo (27 pav., 1 kreivė) vyrauja $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ ir kilchoanitas, nors dar aptinkami kalцитo ir portlandito pėdsakai, bei identifikuojama nesureagavusio kvarco pagrindinė smailė (SiO_2 ; $d = 0,3343 \text{ nm}$, PDF 00-046-1045). Sintezę vykdant 8 val., kilchoanito ir $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ smailių intensyvumas gerokai išauga, o portlanditas ir kvarcas visiškai sureaguoja (27 pav., 2 kreivė). Nustatyta, kad toliau didinti hidroterminio apdorojimo trukmę netikslinga, nes nevyksta jokie esminiai pokyčiai: nežymiai sumažėja $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ smailių intensyvumas, o kilchoanito smailės išlieka stabilios (27 pav., 3–5 kreivės). Po labai ilgos sintezės trukmės (72 val.; 27 pav., 6 kreivė) susidaro naujas junginys, skautitas, tuo pačiu metu sumažėjant kalcio hidrosilikatų difrakcinių smailių intensyvumui.



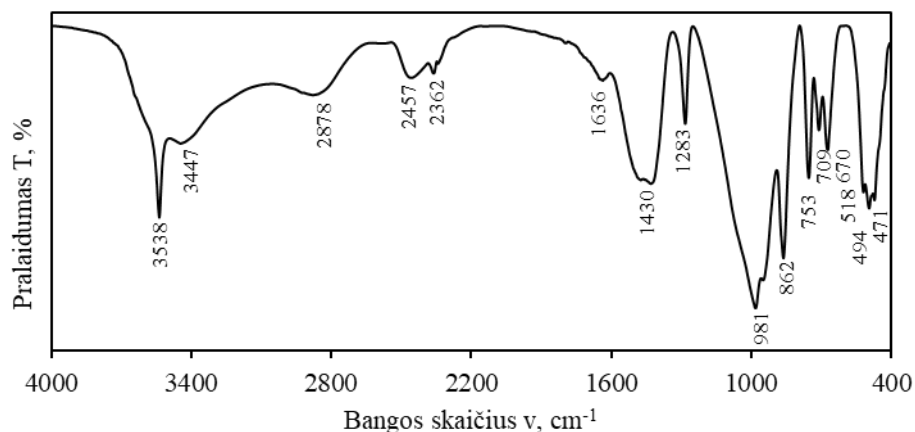
27 pav. Hidroterminės sintezės 200 °C temperatūroje produktų, kai pradinio mišinio molinis santykis C/S = 1,5, RSDA kreivės po 4–72 val. izoterminio išlaikymo. Žymenys: CH – portlanditas, C – kalцитas, K – kilchoanitas, α – α-C₂SH, Q – kvarcas, S – skautitas

RSDA duomenis patvirtino vienalaikės terminės analizės (VTA) rezultatai. Visuose tirtuose bandiniuose (28 pav.) matomas didelio intensyvumo endoterminis efektas ties ~ 125 °C temperatūra, kuris priskiriamas higroskopinės drėgmės ir vandens pasiūalinimui iš amorfinės ar pusiau kristalinės kalcio hidrosilikatų struktūros. Toliau diferencinės skenuojamosios kalorimetrijos (DSK) kreivėje ~460 °C temperatūroje stebimas endoterminis efektas, kuris yra būdingas portlandito skilimui ir α-C₂SH dehidratacijai. Pažymėtina, kad po 4 val. reakcijos (28 pav., a, 2 kreivė) šis efektas ženkliai intensyvesnis nei kitų bandinių kreivėse, kas patvirtina RSDA difraktogramų duomenis, kad sintezės produkte vis dar yra nesureagavusio portlandito. Endoterminį efektą ~690 °C temperatūroje iššaukia CaCO₃ skilimas į CaO ir CO₂. Aukšta volastonito susidarymo temperatūra (~840–874 °C) byloja apie tai, kad į jį persikristalina pakankamai didelio baziškumo (molinis santykis C/S = 1,5–2,0) kalcio hidrosilikatai.



28 pav. Hidroterminės sintezės 200 °C temperatūroje, suspensijų nemišant, produktų VTA (TGA – 1 kr. ir DSK – 2 kr.) kreivės, kai išlaikymo trukmė: a – 4 val., b – 8 val., c – 24 val., d – 72 val.

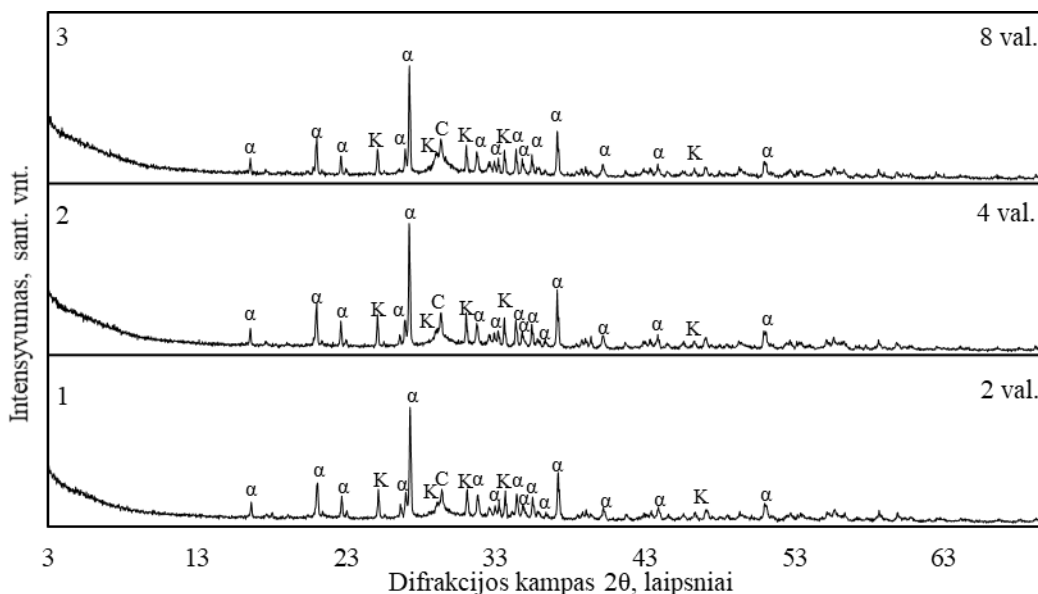
Atlikus hidroterminės sintezės produktų FT-IR spektrinę analizę (29 pav.), pastebėtos struktūrinių OH grupių valentinių virpesių absorbcijos juostos ties 3434–3450 cm^{-1} , bei kiek mažesnis sugerties efektas ties $\sim 1636 \text{ cm}^{-1}$, kurie rodo, kad molekulinis vanduo sudaro vandenilio tiltelių jungtis. Nedidelio intensyvumo juosta $\sim 2457 \text{ cm}^{-1}$ būdinga $(\text{SiO}_4)^{4-}$ grupės virpesiams. Nustatyta platesnė juosta 1400–1500 cm^{-1} srityje bei nedidelio intensyvumo virpesiai ties ~ 862 ir 709 cm^{-1} , kurie būdingi karboksi CO_3^{2-} grupei ir yra matomi dėl to, kad neįmanoma išvengti atmosferoje esančio CO_2 prisijungimo, o tai patvirtina, kad sintezės produktai linkę karbonizuotis. Taip pat identifikuotos absorbcijos juostos, esančios 471–518 cm^{-1} spektro srityje, kurios būdingos deformacinių Si-O ryšių virpesiams, taip pat ir aktyviems $[\text{SiO}_4]^{4-}$ tetraedrų vidiniams virpesiams.



29 pav. Hidroterminės sintezės 200 °C temperatūroje, suspensijų nemaišant, produkto FT-IR spektrinės analizės kreivė, kai pradinio mišinio molinis santykis C/S = 1,5, o išlaikymo trukmė 8 val.

Maišymo įtaka kilchoanito susidarymo eigai

Kadangi nemaišant suspensijų nepavyko gauti produktų, kuriuose dominuotų stecheometrinis junginys, kilchoanitas, nuspręsta ištirti maišymo įtaką šio junginio susidarymui. Gauti rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės rezultatai, kurie pateikti 30 paveiksle, parodė, kad 200 °C temperatūroje, vykdant reakciją vos 2 valandas, gautame produkte (30 pav., 1 kreivė) dominuoja kilchoanito ir α -C₂SH junginių mišinys. Taip pat identifikuojama ir pagrindinė kalcito smailė $d = 0,3037$ nm. Ilginant izoterminio išlaikymo trukmę (30 pav., 2–3 kreivės), nežymiai padidėja kilchoanito ir α -C₂SH pagrindinių smailių intensyvumas, tačiau didesnių pokyčių neidentifikuota. Taigi, galima teigti, kad iš kalkių–trepelio mišinio 200 °C temperatūros sočių vandens garų aplinkoje gryną kilchoanitą susintetinti yra labai problematiška, o gal ir iš vis negalima. Tačiau tai, kad šis junginys susidaro kartu su α -C₂SH, turi ir privalumą – pastarojo mineralo baziškumas yra didesnis, o tai reiškia, kad jis gali sujungti didesnę CO₂ dujų kiekį.



30 pav. Hidroterminės maišomos suspensijos sintezės 200 °C temperatūroje produkto, kai pradinio mišinio molinis santykis C/S = 1,5, RSDA kreivės po 2–8 val. izoterminio išlaikymo. Žymenys: C – kalcitas, K – kilchoanitas, α – α -C₂SH

Rentgeno spinduliuotės difrakcinė kokybinė analizė tiesiogiai nenusako susidariusių fazių kiekybinės sudėties, tačiau naudojantis jos rezultatais netiesiogiai galima įvertinti jų kiekio kitimo tendencijas tos pačios serijos bandiniuose, t.y. juos palyginti tarpusavyje. Tokiam palyginimui geriausiai tinka nepersidengiančių smailių plotų skaičiavimas, todėl šis metodas ir buvo panaudotas sintezės produkte susidariusių mineralinių junginių kiekio priklausomybės nuo hidroterminės sintezės sąlygų tendencijai įvertinti.

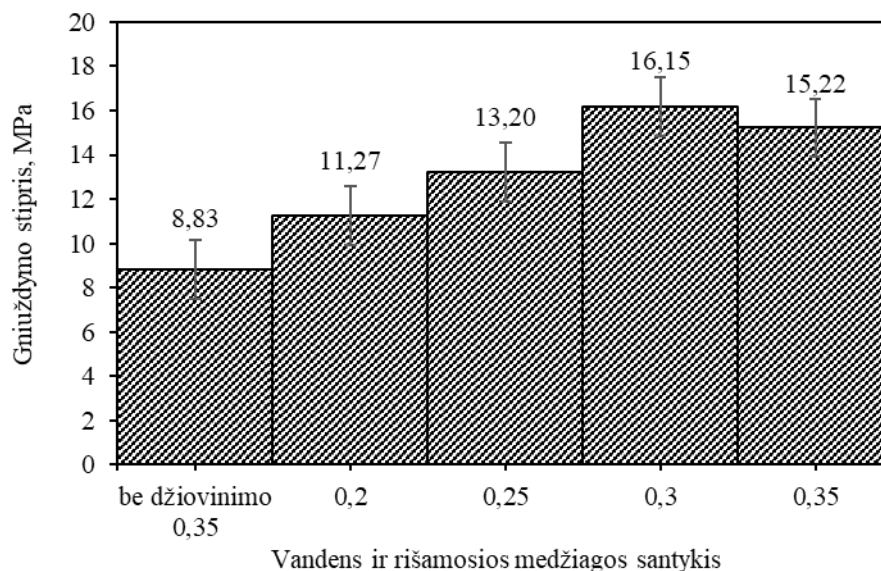
3 lentelė. Hidroterminės sintezės produktų tarpusavyje nepersidengiančių smailių puspločiai

Sintezės sąlygos		Suspensiją maišant	Suspensiją maišant	Suspensiją maišant	Suspensiją nemašant
Izoterminio išlaikymo trukmė, val.		2	4	8	8
Junginys	Atstumas tarp plokštumų d_{hkl} , nm	Smailių puspločiai, smūgių sk./s			
Kilchoanitas	0,3549	2,017	2,334	2,842	1,633
	0,2882	2,421	2,678	2,704	2,093
	0,2668	2,382	2,518	2,649	1,849
α -C ₂ SH	0,4228	3,091	4,130	3,353	2,514
	0,3276	6,009	7,072	6,377	5,339
	0,2421	3,617	3,831	3,808	2,068

Išanalizavus 3 lentelėje pateiktus rezultatus, nustatyta, kad hidroterminės sintezės produktų RSDA duomenys interpretuoti teisingai. Nors suspensijas maišant gautuose prekursoriuose, α -C₂SH ir kilchoanito pagrindinių smailių intensyvumas ir apskaičiuoti puspločiai yra šiek tiek didesni nei jų nemašant, tačiau įvertinus ekonomines ir technologines aplinkybes, nuspręsta, kad optimalios CO₂ aplinkoje kietėjančios rišamosios medžiagos hidroterminės sintezės sąlygos yra šios: 200 °C temperatūra, izoterminio išlaikymo trukmė – 8 val., nemašant suspensijos.

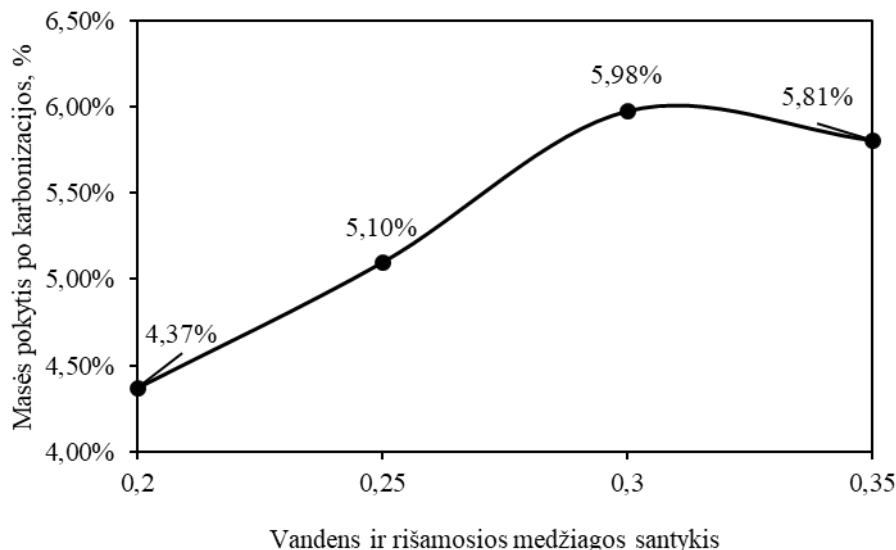
Rišamosios medžiagos iš α -C₂SH ir kilchoanito mišinio stipris gniuždant

Siekiant įvertinti sintezės produkto potencialą ir tinkamumą CO₂ aplinkoje kietėjantiems betono dirbiniams gaminti, buvo ištirtas suformuotų bandinių stipris gniuždant (sintezės produkto ir standartinio smėlio, CEN-NORMSAND DIN EN 196-1 „Normensand“, Vokietija, santykis formavimo mišinyje – 1:3). Pirmiausia nustatytas optimalus vandens ir rišamosios medžiagos kiekis mišinyje V/R. Matavimai atlikti su 24 valandas karbonizuotais bandiniais 25 °C temperatūroje, su skirtingas V/R = 0,2; 0,25; 0,3; 0,35. Tyrimo rezultatai, kurie pateikti 31 paveiksle, parodė, kad bandinių su V/R = 0,2 stipris gniuždant yra 11,27 MPa. Didėjant šiam santykiui palaipsniui augo ir suformuotų bandinių stipris – kai V/R = 0,25, ši vertė padidėjo iki 13,20 MPa. Didžiausias rezultatų padidėjimas užfiksuotas bandiniams, kurių V/R = 0,3 – 16,15 MPa. Toliau didėjant V/R santykiui (iki 0,35), stiprumas nežymiai sumažėja – 15,22 MPa. Taigi, nustatytas optimalus vandens/rišamosios medžiagos santykis yra 0,30. Šiame tyrime buvo naudoti išdžiovinti prekursoriaus milteliai. Kadangi džiovinimas yra nemažai energijos ir laiko reikalaujantis procesas, buvo ištirta galimybė bandinių formavimui naudoti susintetintų produktų suspensiją. Pirmiausia buvo nustatytas vandens kiekis gautoje sintezės suspensijoje, medžiagą pasveriant ir džiovinant. Gauti rezultatai taip pat patvirtinti ir elektroninėmis svarstyklėmis su kaitinamuoju elementu. Žinant optimalų V/R kiekį (0,3), iš gauto sintezės produkto, naudojant vienalaikį vakuumavimą (0,4 bar) ir presavimą (1 bar), buvo pašalintas nustatytas vandens perteklius. Deja, šis bandinių formavimo technologijos pakeitimas nepasiteisino – iš drėgno prekursoriaus pagamintų betono bandinių stipris buvo mažiausias – 8,83 MPa.



31 pav. Rišamojo mišinio-smėlio betonų bandinių stiprio gniuždant rezultatai, kietintų 25 °C temperatūroje, kai karbonizacijos trukmė 24 val.

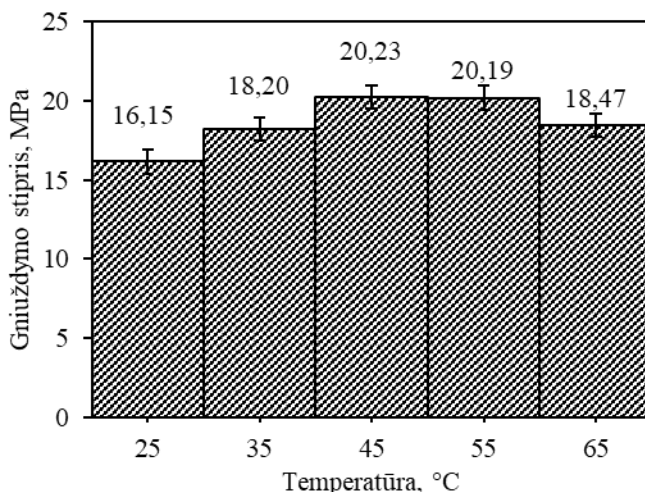
Atlikus šių betono bandinių masės pokyčio tyrimus po kietinimo, kurie pateikti 32 paveiksle, nustatyta, kad gautų verčių kitimo tendencija yra artima stiprio gniuždant rezultatams (31 pav.). Iš apskaičiuotų duomenų matyti, kad didėjant vandens ir rišamosios medžiagos santykiui, analogiškai didėja ir masės pokytis: kai $V/R = 0,2$ masės prieaugis yra 4,37 %, o kai $V/R = 0,25$ – 5,10 %. Didžiausios rezultatų vertės, kaip ir kietinimo rezultatuose gautos prie $V/R = 0,3$: masės pokytis padidėjo 5,98 %. Toliau, didėjant santykiui užfiksuotas masės pokyčio sumažėjimas: prie $V/R = 0,35$ yra 5,81%. Šią tendenciją galima paaiškinti tuo, kad CaO turintys komponentai reaguoja su reakcijos terpėje esančiomis CO_2 dujomis sudarydami kalcitą $CaCO_3$.



32 pav. Rišamojo mišinio-smėlio betonų bandinių masės pokyčio rezultatai po 24 val. karbonizacijos 25 °C temperatūroje

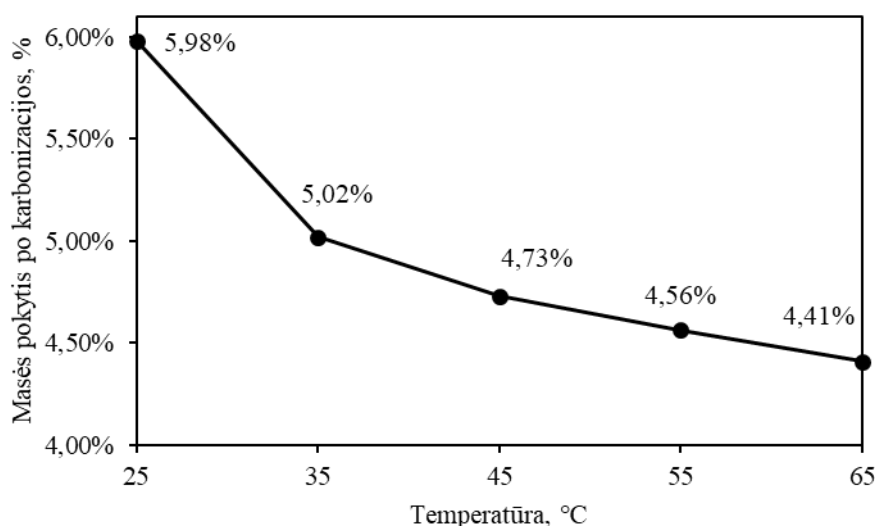
Žinoma, kad kalcio silikatų karbonizacijos procesas paspartėja didinant reakcijos terpės temperatūrą [57, 80]. Siekiant nustatyti, kaip temperatūros didinimas įtakoja susintetintos rišamosios medžiagos fizikines-mechanines savybes, bandiniai buvo sukietinti CO_2 aplinkoje, kurios temperatūra kito nuo 25 °C iki 65 °C. Pasirinkti optimalaus drėgnio ($V/R = 0,3$) mišiniai, kietinimo trukmė priimta 24 val.,

nes jai esant 25 °C temperatūroje gaunamos didžiausios stiprio gniuždant vertės (16,15 MPa). Gauti rezultatai (33 pav.) parodė teigiamą temperatūros įtaką gaminių stiprumui – jai didėjant, betono bandinių stipris gniuždant taip pat auga: prie 25 °C – 16,15 MPa, prie 35 °C – 18,20 MPa, o didžiausia vertė nustatyta bandinius sukietinus 45 °C temperatūroje – pasiektas 20,23 MPa stiprumas. Toliau didinant temperatūrą iki 55 °C, stiprio rezultatai nežymiai kinta – 20,19 MPa, o 65 °C temperatūroje sumažėja iki 18,47 MPa.



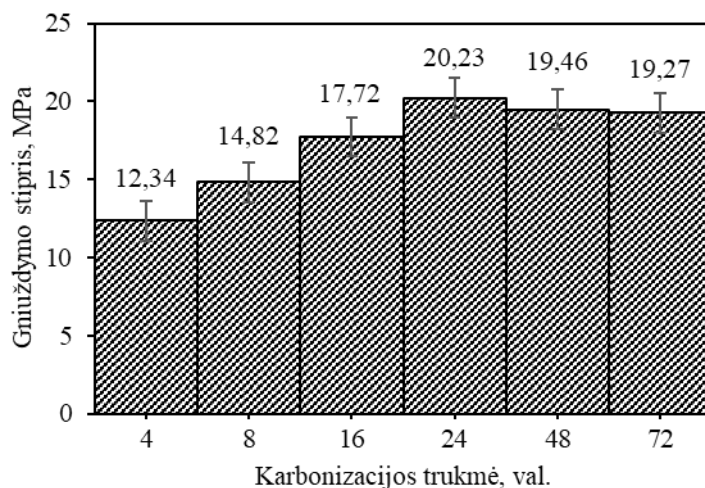
33 pav. Temperatūros įtaka rišamosios medžiagos–smėlio bandinių stipriui gniuždant, kai karbonizacijos trukmė 24 val. ir $V/R = 0,3$

Apskaičiuotas bandinių masės pokytis (34 pav.) parodė, kad didinant reakcijos terpės temperatūrą CO_2 aplinkoje sukietintų betonų bandinių masė nuosekliai mažėja. 25 °C temperatūroje masės pokytis lygus 5,98 %, 35 °C – 5,02 %, 45 °C – 3,57 %, 55 °C temperatūroje atitinkamai 4,56 %, o mažiausias pokytis užfiksuotas 65 °C temperatūroje – 4,41 %. Gautų verčių rezultatus galima paaiškinti tuo, kad aukštesnėje temperatūroje išgarinamas vis didesnis vandens kiekis. Šią prielaidą grindžiame tuo, kad kuo aukštesnė kietinimo temperatūra, tuo daugiau ant autoklavo sienelių kondensuojasi vandens.



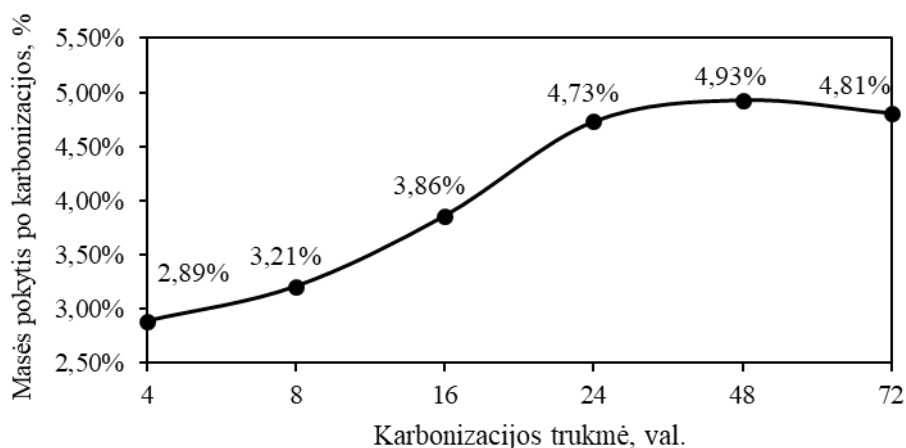
34 pav. Rišamojo mišinio-smėlio betonų bandinių masės pokyčio rezultatai po 24 val. karbonizacijos, kai $V/R = 0,3$

Nustačius optimalų vandens ir rišamosios medžiagos santykį $V/R = 0,3$ bei kietinimo temperatūrą, kurioje gauti stipriausi bandiniai ($45\text{ }^{\circ}\text{C} - 20,23\text{ MPa}$), buvo atlikti tyrimai siekiant iširti karbonizacijos proceso trukmės (4, 8, 16, 24, 48, 72 valandų) įtaką CO_2 aplinkoje kietėjančių betonų fizikinėms-mechaninėms savybėms. Gauti betono bandinių stiprio gniuždant rezultatai (35 pav.) rodo, kad ilginant karbonizacijos trukmę, didėja ir rišamojo mišinio-smėlio (santykis 1:3) bandinių stiprumo vertės: mažiausios po 4 val. – 12,34 MPa; po 8 val. padidėja iki 14,82 MPa. Geriausi tyrimo rezultatai pasiekti po 24 val. – 20,23 MPa. Tolimesnio kietinimo CO_2 aplinkoje metu betono bandinių stiprio vertė nežymiai kito, po 48 val. sumažėjo iki 19,46 MPa, o po 72 val. 19,27 MPa. Tokių stiprio gniuždant verčių sumažėjimą galėjo lemti tai, kad per daug ilginant karbonizacijos proceso trukmę, susidaro stambūs kalcito (CaCO_3) kristalai, jie užpildę visas poras iššaukia vidinius įtempimus.



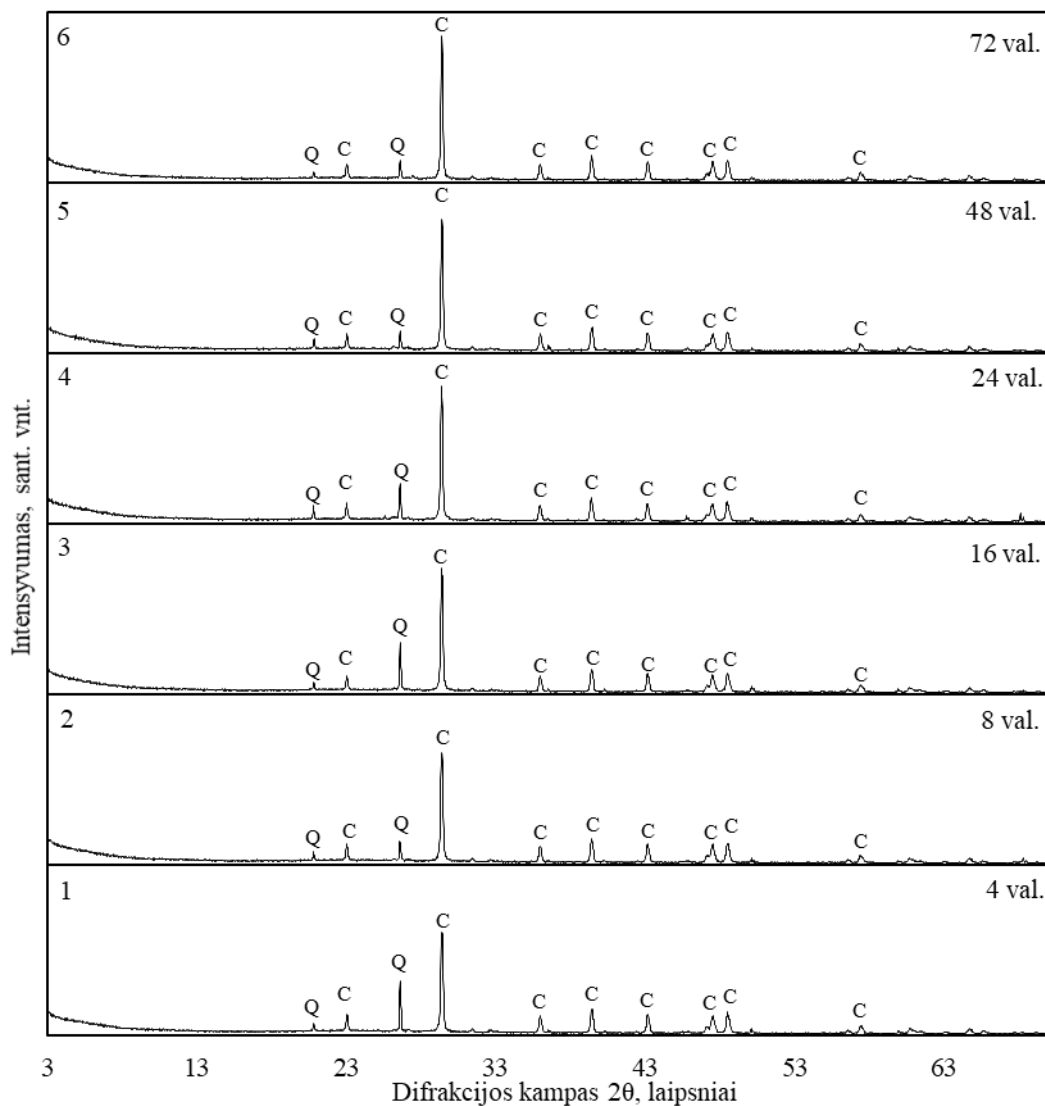
35 pav. Rišamojo mišinio-smėlio bandinių stiprio gniuždant rezultatai, kai $V/R = 0,3$, kai reakcijos terpėje vyrauja $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūra

Bandinių masės pokyčio rezultatai, kurie pateikti 36 pav., parodė, kad ilgėjant karbonizacijos trukmei nuosekliai didėja ir bandinių masė. Po 4 val. nustatytas 2,89 %, po 8 val. – 3,21 %, po 16 val. – 3,86 %, po 24 val. – 4,73 %, o po 48 val. karbonizacijos pats didžiausias masės prieaugis, kuris atitinka 4,93 %. Toliau tęsiant bandinių kietėjimo procesą (72 val.), masės pokytis svyruoja paklaidų ribose ir sudaro 4,81 %. Kadangi po 24 val. bandinių masės pokytis esminių pasikeitimų nerodo, galima teigti, kad nuo šios trukmės, karbonizacijos metu, kalcito susidarymą nulemiantys difuzijos procesai dėl pakankamai storo naujai susiformavusių junginių sluoksnio gerokai sulėtėja.



36 pav. Rišamojo mišinio-smėlio bandinių masės pokytis po karbonizacijos, kai $V/R = 0,3$, kai reakcijos terpėje vyrauja $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūra

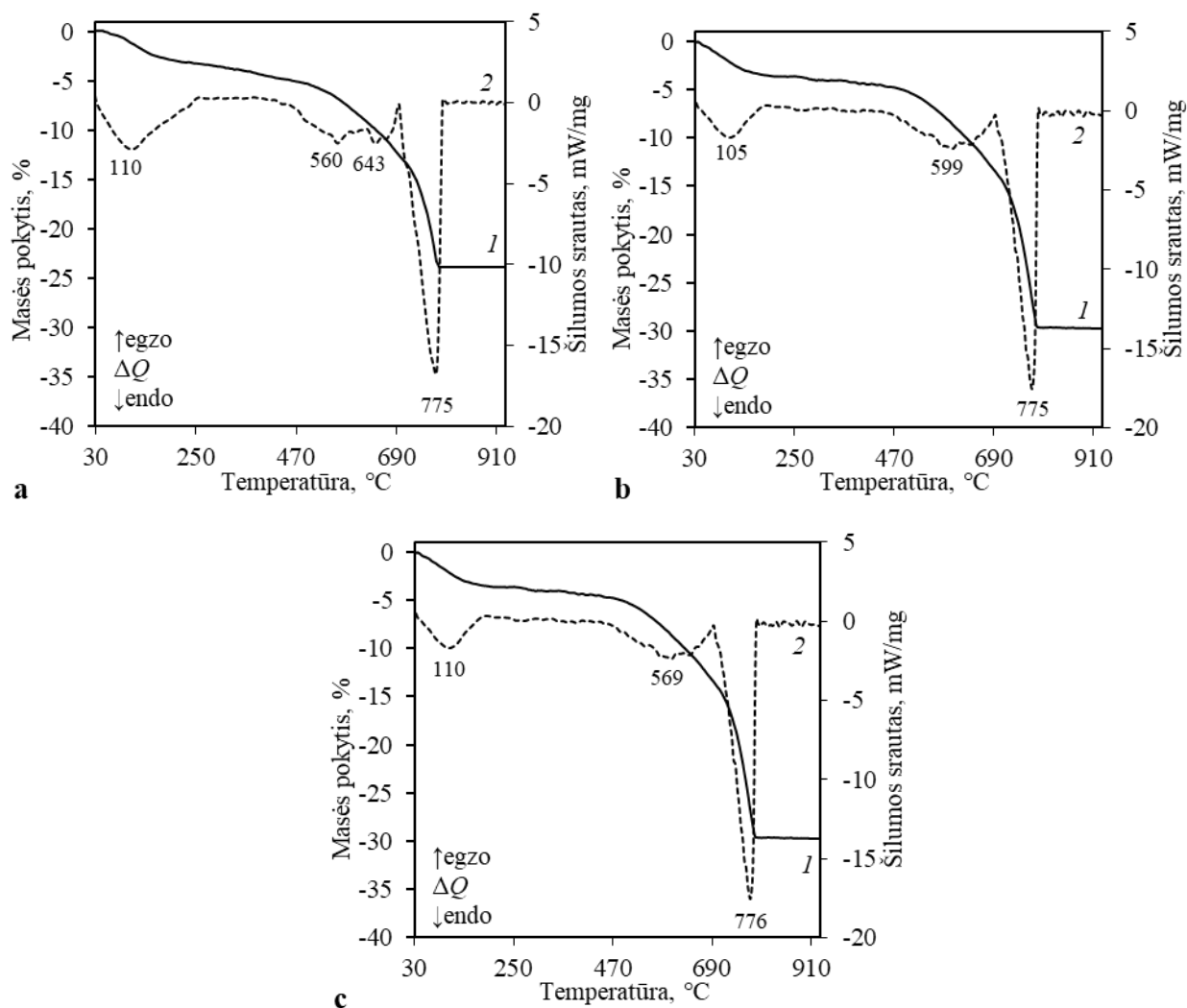
Atlikus rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizę, kurios rezultatai pateikti 37 paveiksle, visame kietinimo trukmės intervale (4–72 val.) identifikuoti tie patys junginiai: kalcitas (CaCO_3 ; $d = 0,3037$ nm) ir kvarcas (SiO_2 ; $d = 0,3343$ nm). Iš gautų RSDA kreivių matyti, kad pagrindinių kalcito smaيليų intensyvumas didėja ilginant reakcijos trukmę iki 24 val. kietinimo (37 pav., 1–4 kreivės), o po to stabilizuojasi. Tai patvirtina prielaidą, kad bandiniuose pradeda vyrauti difuzijos pro susidariusį naujų sluoksnį procesai. Pažymėtina, kad sintezės produktai (kilchoanitas ir $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$) gautose RSDA kreivėse neidentifikuojama jau ir po 4 val. (37 pav., 1 kreivė) kietinimo. Šie rezultatai patvirtina, kad karbonizuojantis kilchoanitas ir $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ gaunamas tikslinis junginys – kalcitas



37 pav. Rišamojo mišinio-smėlio bandinių RSDA kreivės esant skirtingoms karbonizacijos trukmėms, kai $V/R = 0,3$ ir temperatūra 45°C . Žymenys.: C – kalcitas, Q – kvarcas

Rentgeno difrakcinės analizės rezultatus patvirtina atlikti VTA tyrimai (38 pav.). Kreivėse $30\text{--}200^\circ\text{C}$ temperatūroje matomas platus endoterminis efektas ir jį atitinkantys tolygiai kintantys masės nuostoliai (TGA) kreivėse (3 lentelė) parodo fiziškai absorbuoto ir chemiškai prijungto vandens pašalinimą iš gelio fazės [81]. $560\text{--}650^\circ\text{C}$ intervale matomi išplaukę endoterminiai efektai, kuriuos galima priskirti amorfinių CaCO_3 atmainų dekarbonizacijai. DSK kreivėse (38 pav., 2 kreivės) $690\text{--}790^\circ\text{C}$ temperatūros intervale esančio endoterminio efekto profilis atitinka kalcito skilimo kinetiką ir patvirtina RSDA rezultatus (37 pav.) apie mišinyje dominuojantį pastarąjį junginį. Iš gautos TGA analizės rezultatų (38 pav., 1 kreivės) matyti, kad tiriamų bandinių masė pradeda mažėti maždaug

nuo 500 °C temperatūros (3 lentelė). Tai taip pat atitinka literatūros duomenis [82], kad kalcio silikatų karbonizacijos metu susidaro ne tik kristalinis CaCO₃, bet ir amorfinės jo atmainos, kurios neidentifikuojamos rentgeno difrakcinės analizės metodu.



38 pav. Rišamojo mišinio-smėlio VTA (TGA – 1 kr. ir DSK – 2 kr.) kreivės, kai V/R = 0,3, o karbonizacijos trukmė: a – 4 val., b – 24 val., c – 48 val.

Iš bandinių TGA kreivių matyti, kad ilgėjant kietinimo trukmei, masės nuostoliai dėl iš kalcio karbonato atskilusio CO₂ didėja palaipsniui (4 lentelė). 500 – 790 °C temperatūros intervale 4 val. kietinto bandinio masės nuostoliai yra 19,79 %, po 24 val. jie padidėja iki 25,38 %, o po 48 val. pasiekia 26,17 %.

4 lentelė. Bandinių masės nuostolių priklausomybė nuo karbonizacijos 45 °C temperatūroje trukmės

Eil. Nr.	Karbonizavimo trukmė, val.	Temperatūros intervalas, °C			
		50–200	500–680	680–790	500-790
1	4	3,35	7,68	12,11	19,79
2	24	3,44	8,34	17,04	25,38
3	48	3,63	8,98	17,19	26,17

Remiantis TGA kreivių duomenimis (38 pav.), galima apskaičiuoti karbonizacijos laipsnį bandiniuose. Didžiausias CO₂ dujų kiekis, kurį galima prijungti išamojoje medžiagoje apskaičiuojamas taip [82, 83]:

$$\text{CO}_2 (\% \text{max}) = 0,785(\text{CaO} - 0,7\text{SO}_3) + 1,091\text{MgO} + 1,420\text{Na}_2\text{O} + 0,935\text{K}_2\text{O}; \quad (5)$$

čia: CaO, SO₃, MgO, Na₂O, ir K₂O yra atitinkamų sudedamųjų išamojo mišinio oksidų masės procentinė dalis.

Kadangi išamoji medžiaga sudaryta iš mišinio, kurio molinis santykis CaO/SiO₂ lygus 1,5, apskaičiuota, kokios procentinės oksidų dalys sudaro mišinį. Pagal tai, perskaičiavus kokios žaliavų dalis yra išamojoje medžiagoje apskaičiuota, kad pradiniam mišinyje CaO yra 51,66 %, SO₃ = 0,0279 %, MgO = 0,2539 %, K₂O = 0,301 %, Na₂O kiekis itin mažas todėl šiose skaičiavimuose nevertinamas. Gaunama, kad:

$$\text{CO}_2 (\% \text{max}) = 0,785 \cdot (51,66 \% - 0,7 \cdot 0,0279 \%) + 1,091 \cdot 0,2539 \% + 0,935 \cdot 0,301 \% = 41,09 \%$$

Apskaičiuota, kad gryna išamoji medžiaga gali prijungti 41,09 % CO₂, o tai atitinka 93,39 % CaCO₃ (x). Tiriamajame mišinyje išamosios medžiagos ir standartinio smėlio santykis yra 1:3, taigi gryno išiklio yra 25 %, todėl apskaičiuojamas didžiausias tiriamajame bandinyje susidarantis CaCO₃ kiekis:

$$\begin{aligned} \text{Didžiausias CaCO}_3 \text{ kiekis mišinyje (wt\%)} &= \frac{x}{4}; \\ \text{Didžiausias CaCO}_3 \text{ kiekis mišinyje (wt\%)} &= \frac{93,39 \%}{4} = 23,34 \%; \end{aligned} \quad (5)$$

Ruošiant bandinius instrumentinei analizei, kartu su reakcijos produktais per sietą pertrinama ir dalis kvarco. Remdamiesi kitų tokių tyrimų atlikusių autorių Rietveld analizės duomenimis [84], priimame, kad analizuojami milteliai yra sudaryti iš 50 % sintezės produktų ir 50 % kvarco. Todėl pagal masės nuostolių priklausomybės nuo karbonizacijos trukmės rezultatus (4 lentelė), apskaičiuojamas atsiskyrusį CO₂ atitinkantis CaCO₃ kiekis 500–790 °C temperatūros intervale. Tuomet rezultatai dalinami iš 2 dėl betono bandiniuose esančios kvarco. Gauta, kad po 4 val. kietinimo CaCO₃ kiekis mišinyje yra 14,99 %, 24 val – 19,22 % ir 48 val. – 19,72 %. Tuomet apskaičiuojamas karbonizacijos laipsnis [85]:

$$\text{Karbonizacijos laipsnis, \%} = \frac{\text{CaCO}_3 \text{ kiekis mišinyje (wt\%)}}{\text{Didžiausias CaCO}_3 \text{ kiekis mišinyje (wt\%)}} \times 100 \%; \quad (7)$$

$$\text{Karbonizacijos laipsnis po 4 val., \%} = \frac{14,99 \%}{23,34 \%} \times 100 \% = 64,1 \%$$

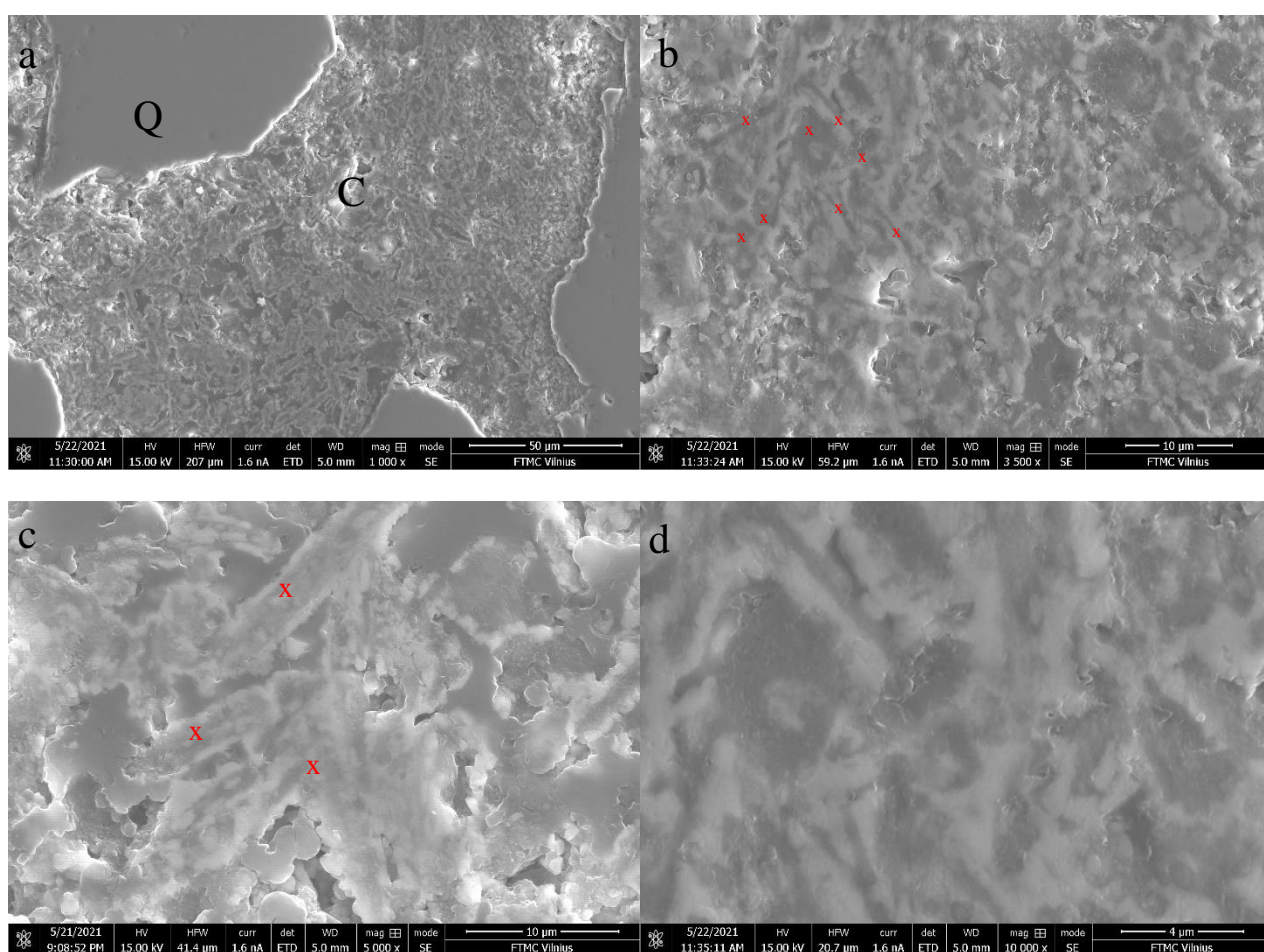
$$\text{Karbonizacijos laipsnis po 24 val., \%} = \frac{19,22 \%}{23,34 \%} \times 100 \% = 82,3 \%$$

$$\text{Karbonizacijos laipsnis po 48 val., \%} = \frac{19,72 \%}{23,34 \%} \times 100 \% = 84,4 \%$$

Gauti skaičiavimų rezultatai patvirtina, kad karbonizacijos laipsnis didėja ilgėjant kietinimo CO₂ aplinkoje trukmei.

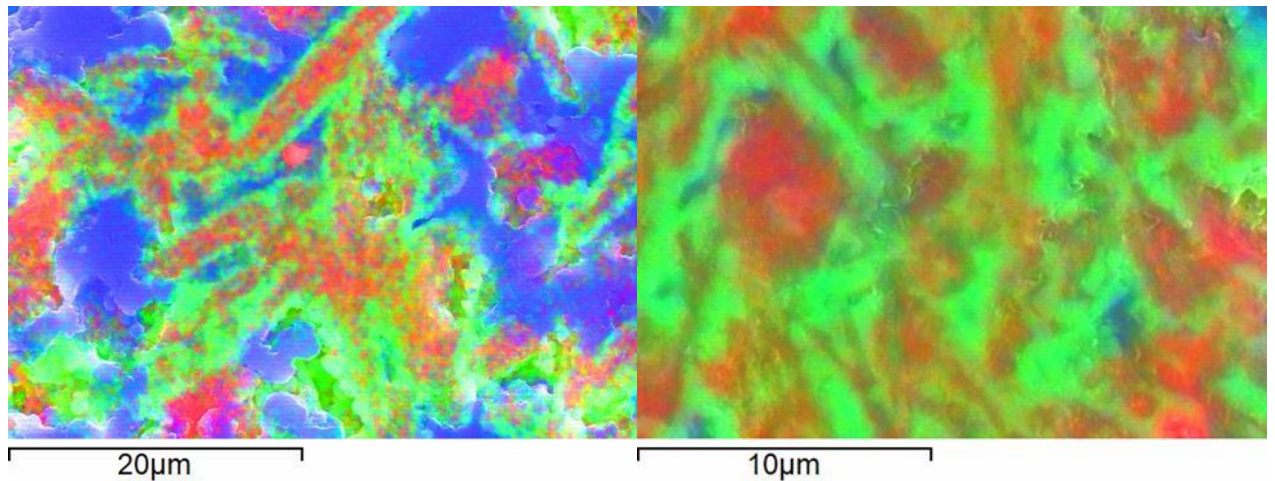
2.2.3. Betono bandinių SEM analizė

Anglies dioksido (CO_2) aplinkoje sukietintų bandinių (sintezės produkto ir standartinio smėlio, santykis formavimo mišinyje – 1:3) morfologija buvo ištirta naudojant skenuojantį elektronų mikroskopą. Mėginių SEM nuotraukos pateiktos 39–40 paveiksluose. Gauti rezultatai patvirtina RSDA ir VTA analizių duomenis apie kalcito susidarymą. Bandinio nuotraukose priartintuose 1000 kartų matoma (39 pav., a), kad visa erdvė aplink mišinyje esančius kvarco grūdelius yra užpildyta susidariusiais amorfiniais naujadarais. Taip pat aiškiai matyti, kad tarp kvarco grūdelių naujai susidariusios masės struktūra yra gana tanki, tačiau ji nėra vienalytė. Visoje masės srityje (39 pav., b) aptikta į plaušelius panašių darinių, turinčių gana aiškias ribas, o jų dydis kinta 2–15 μm ribose (39 pav., c). Tose nuotraukų vietose, kurios pažymėtos mažais raudonais kryžiuokais, buvo atlikta EDX analizė. Nustatyta, kad plaušeliuose vyrauja du elementai, kalcis ir silicis, o jų santykis kinta nuo 2,4 iki 3,1.



39 pav. SEM nuotraukos bandinio, kietinto 45 °C temperatūroje, 24 val, su skirtingu priartinimu. Žymenys: C – kalcio karbonatas, Q – kvarcas

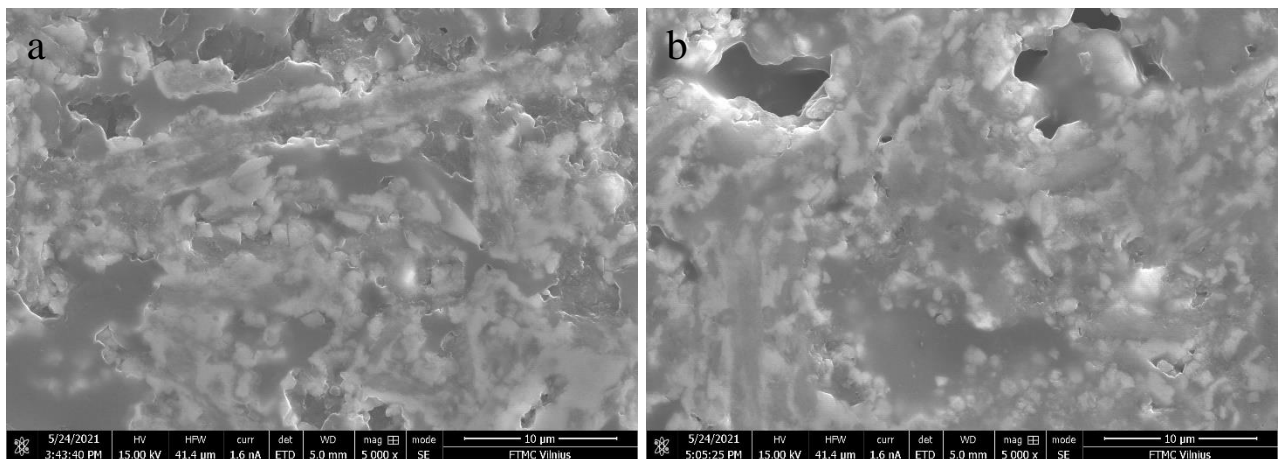
39 paveikslo c ir d nuotraukų elementų pasiskirstymo žemėlapyje (40 pav.) matyti, kad naujadarų dalelių viduryje vyrauja amorfinis SiO_2 (nespalvotoje nuotraukoje – tamsesnė, o spalvotoje – raudona sritis), kurį gaubia daug kalcio turintys (tamsesnės arba žalios sritis).



40 pav. Trijų elementų pasiskirstymo žemėlapis: raudona – Si, žalia – Ca, mėlyna – C (derva)

Tokius rezultatus galima sieti su karbonizacijos mechanizmu. Kietėjant bandiniui, poros palapsniui užpildomos CaCO_3 ir labai polimerizuotais SiO_2 geliais. Manoma, kad karbonizacijos proceso metu Ca^{2+} jonai yra judresni už silicio tetraedrinius monomerus. Todėl labai polimerizuoti SiO_2 geliai lieka aplink reakcijos branduolį, o CaCO_3 iškrinta pradinėse porose [86]. Galų gale susiformuoja tanki mikrostruktūra, kuri nulemia bandinio mechaninį stiprumą. Vis dėlto, norint tai galutinai patvirtinti, reikia atlikti daugiau tyrimų.

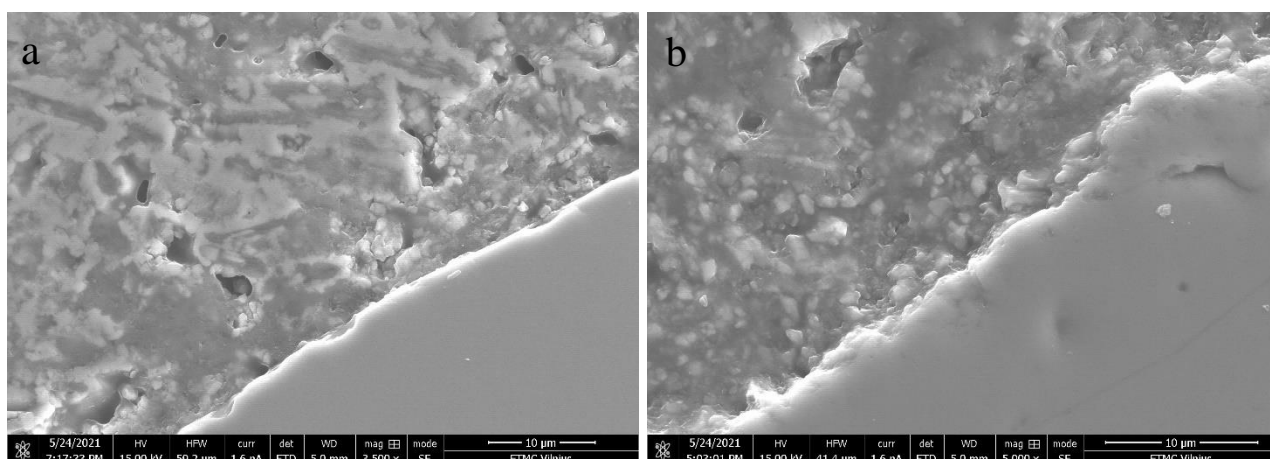
Betono bandiniai analizuoti skirtingose jų skerspjūvio vietose (3 mm, 10 mm nuo krašto ir bandinio centre – 18 mm) ir nustatyta, kad bandinių kraštuose naujadarų masė (41 pav., a) atrodo gerokai homogeniškesnė, identifikuojamas mažesnis porėtumas, lyginant su nuotraukomis bandinio cente (41 pav., b). Tai patvirtina, kad kietėjimo procesą didžiaja dalimi nulemia vykstanti CO_2 difuzija. Karbonizacija prasideda nuo bandinio paviršiaus, jame susidaro daugiau kalcio karbonato, todėl labiau sutankėja kietinamo bandinio struktūra ir kietąja medžiaga užpildomos gaminių poros.



41 pav. SEM nuotraukos bandinio, kietinto 45 °C temperatūroje: a – betono gaminio kraštas (3 mm); b – betono gaminio centras (18 mm)

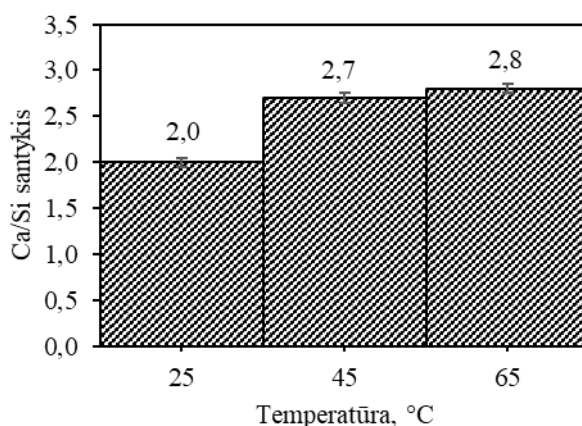
Tiriant junginių sąlyčio ruožą matyti (42 pav.), kad ilgėjant karbonizacijos trukmei, mišinyje esančių kvarco grūdelių kraštai vis labiau apardomi. Po 4 val. karbonizacijos (42 pav., a) bandinio vidurio srityje padarytose nuotraukose matyti, kad kvarco grūduliai yra nugludinti, matoma aiški riba tarp jų

krašto ir naujadarų fazės. Po 48 val. (42 pav., b) kietinimo sąlytyje, grūdelių struktūra apardyta, o aplink ją formuojasi amorfiniai naujadarų junginiai.



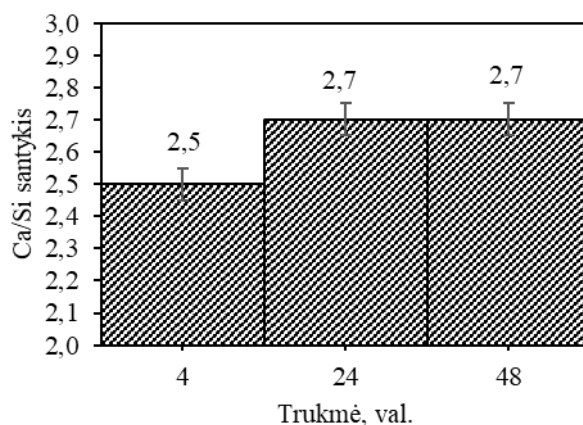
42 pav. SEM nuotraukos bandinių, kietintų 45 °C temperatūroje, esant skirtingam izoterminiu išlaikymui: a – 4 val., b – 48 val.

Siekiant apytiksliai nustatyti vyraujančią gautų junginių elementinę sudėtį, buvo atlikta SEM rentgeno spindulių energijos dispersijos spektroskopinė (EDX) analizė. Matavimai atlikti skirtingose betono bandinio taškuose (žiūr. 39 b pav.), kiekviena vertė yra 5–10 matavimų vidurkis. Iš gautų elementinių reikšmių apskaičiuoti Ca/Si santykiai, kurie preliminariai parodo, kaip skirtinguose mėginio taškuose kinta tiriamųjų junginių kiekis. Gauti rezultatai, kurie pateikti 43 paveiksle, parodo, kad didėjant karbonizacijos temperatūrai, didėja ir Ca/Si santykis: esant 25 °C – 2,0, temperatūrai pakilus iki 45 °C, fiksuojama vertė yra 2,7, dar aukštesnėje temperatūroje (65 °C) karbonizacijos procesas nusistovi, čia reikšmės kinta tik nežymiai – 2,8.



43 pav. Betono bandinio EDX analizė, kietinto 24 val., skirtingose kietinimo temperatūrose

Bandinių, kietintų 45 °C temperatūroje, rezultatai (44 pav.) parodė, kad didėjant karbonizacijos izoterminėje temperatūroje trukmei, didėja ir Ca/Si santykis. Po 4 val. kietinimo jis atitinka 2,5, po 24 valandų išauga iki 2,7. Po 48 val. gautos vertės tokios pat kaip ir 24 val. kietinime, tai taip reiškia, kad karbonizacijos procesas nusistovėjo, ir bandinyje nebevyksta jokie esminiai pokyčiai.



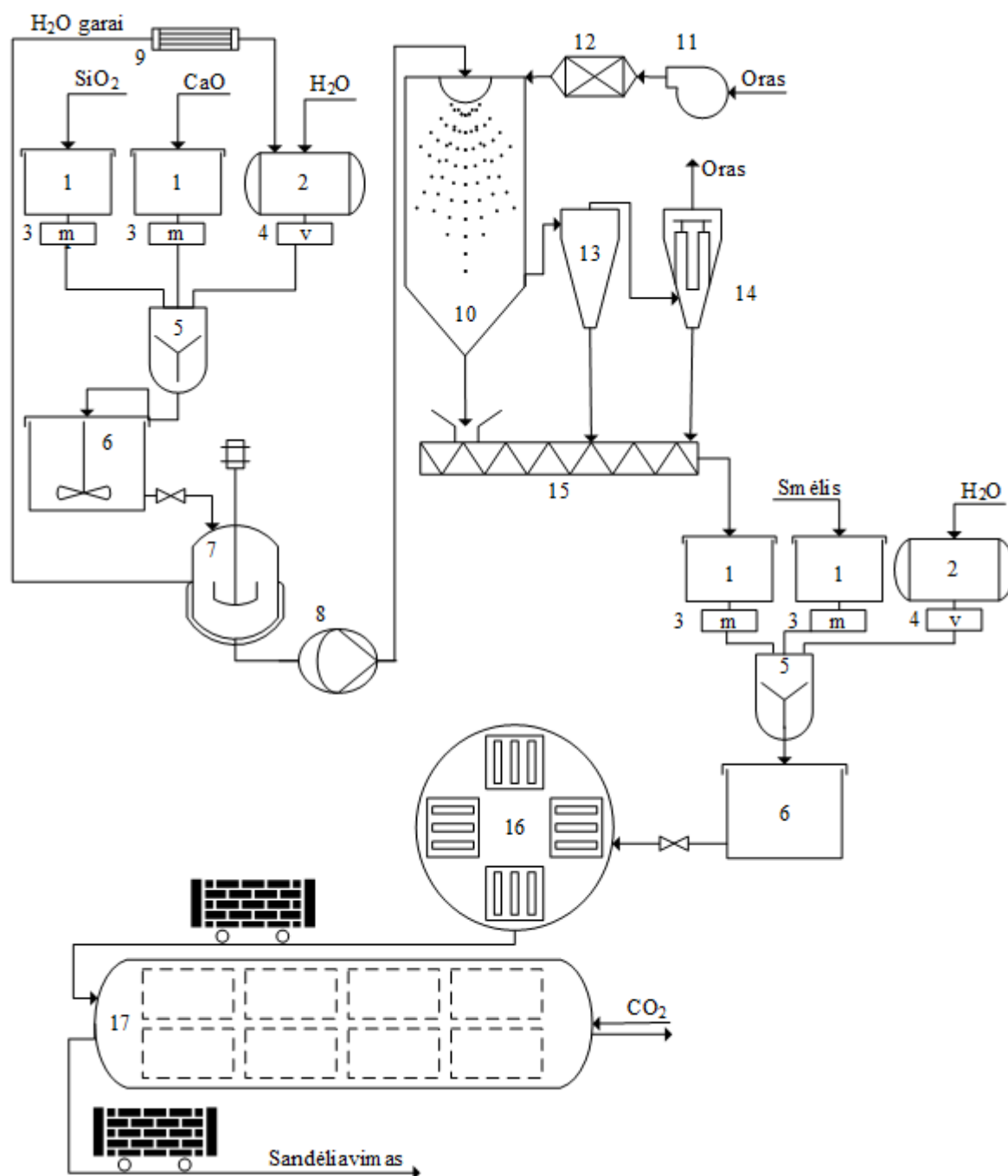
44 pav. Betono bandinio EDX analizė, kietinto 45 °C temperatūroje, esant skirtingam izoterminui išlaikymui

Apibendrinant 2.2.2–2.2.3 poskyriuose pateiktus ir aptartus rezultatus, galima teikti, kad atliekant hidroterminę nemišomų suspensijų sintezę 200 °C temperatūros sočių vandens garų aplinkoje, iš trepelio ir kalkių mišinių, kurių moliniai santykiai $\text{CaO/SiO}_2 = 1,5$ ir $1,75$, produktuose vyrauja kilchoanitas ir $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$. Pažymėtina, kad sintezės produktuose, gautuose iš mišinių kurių molinis santykis lygus $1,75$, kilchoanitas ir $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ aptinkamas visuose sintezės trukmės intervaluose, tačiau kartu identifikuojamas ir portlanditas, kuris sureaguoja tik po labai ilgos (72 val.) trukmės sintezės. Maišant suspensiją kilchoanito ir $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ smalių intensyvumai šiek tiek didesni, tačiau šis būdas nėra technologiškai ir ekonomiškai patrauklus. Nustatyta, kad optimalus $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ ir kilchoanito junginių kiekis susidaro 8 val. 200 °C temperatūroje izotermiškai apdorojant mišinius, kurių molinis C/S santykis lygus $1,5$ ir nemišant suspensijos. Nustatytas kietintų betonų bandinių optimalus mišinio drėgnis atitinka vandens/rišamosios medžiagos santykį $V/R = 0,3$. Kietinant 15 bar slėgio CO_2 aplinkoje, didžiausia stiprio gniuždant vertė gauta bandinius sukietinus 45 °C temperatūroje 24 val. – 20,23 MPa. Taip pat išanalizuota betono bandinių mineralinė sudėtis bei morfologija ir nustatyta, kad bandinių stiprumines savybes nulemia karbonizacijos metu susidarę kalцитas ir labai polimerizuoti SiO_2 geliai.

3. Rekomendacijos

3.1. Rišamosios medžiagos ir betono iš α -C₂SH ir kilchoanito gamybos rekomendacijos

Parametrai technologinės principinės gamybos schemos projektavimui parinkti pagal darbe nustatytas optimalias žaliavų paruošimo, hidroterminės sintezės, jos produktų (α -C₂SH, kilchoanito) ir smėlio mišinio karbonizacijos sąlygas.



45 pav. Rišamosios medžiagos iš α -C₂SH ir kilchoanito sintezės ir betono gaminių kietinimo principinė technologinė schema. 1 – bunkeriai; 2 – rezervuarai; 3 – svoriniai dozatoriai; 4 – tūriniai dozatoriai; 5 – maišytuvai; 6 – tarpiniai bunkeriai; 7 – sintezės autoklavas; 8 – membraninis siurblys; 9 – kondensatorius; 10 – purkštuvinė džiovyklė; 11 – ventiliatorius; 12 – kaloriferis; 13 – ciklonas; 14 – rankovinis filtras; 15 – uždarus sraigtinis transporteris; 16 – karuselinis presas; 17 – kietinimo autoklavas

Sintezė vykdoma 200 °C temperatūroje sočių vandens garų aplinkoje, izotermiškai išlaikant 8 val., kai suspensijos vandens ir kietų dalelių santykis $V/K = 10$. Karbonizacijai naudojamas sintezės produktų ir smėlio mišinys santykiu 1:3, kai vandens ir rišamosios medžiagos santykis lygus $V/R = 0,3$. Kietinimas vykdomas 15 bar anglies dioksido (CO_2) aplinkoje, 45 °C temperatūroje, izotermiškai išlaikant 24 val.

Sintezės ir kietinimo procesas susideda iš šių etapų: žaliavų mišinio paruošimas, autoklavo praplovimas, mišinio suspensijos supylimas į autoklavą, pakrovimo angos uždarymas, temperatūros pakėlimas iki izoterminės, izoterminis apdorojimas, iškrovimo angos atidarymas, iškrovimas, sintezės produkto džiovinimas, betono gaminių mišinio paruošimas, presavimas, autoklavo valymas ir paruošimas, suformuotų betono gaminių pakrovimas į kietinimo autoklavą, dangčio uždarymas, CO_2 dujų leidimas arba perleidimas, didinant slėgį iki izoterminio apdorojimo temperatūros, izoterminis apdorojimas, CO_2 dujų perleidimas iki aplinkos slėgio, dangčio atidarymas, betono gaminių iškrovimas.

Rišamosios medžiagos sintezės ir iš jos pagamintų betono gaminių kietinimo schema pateikta 42 paveiksle. Pateiktoje technologinėje schemoje iš bunkerių (1) SiO_2 (trepelis) ir CaO (kalkės) turinčios žaliavos pasveriamos svoriniais dozatoriais (3) ir tiekiamos į maišytuvą (5) kartu tūriniu dozatoriumi (4) pilant reikiama vandens kiekį iš jo laikymo rezervuaro (2), kad būtų pasiektas reikiamas vandens ir kietų dalelių kiekis ($V/K = 10$). Gautas mišinys laikomas tarpiniame bunkeryje (6). Reikiamas mišinio kiekis tiekiamas į autoklavą (7) kuriama sočių vandens garų aplinkoje, mišinys apdorojimas izotermiškai. Sintezės metu susidaręs vandens garų kondensatas tiekiamas į kondensatorių (9) taip pakartotinai gražinant vandenį vėl į gamybą. Sintezės produktai membraniniu siurbliu (8) tiekiami į purkštuvinę džiovyklę (10) kurioje pašalinamas perteklinis vanduo. Miltelių pavidalo sintezės produktas uždaru sraigtiniu transporteriu (15) tiekiamas į laikymo bunkerį. Tuomet analogiškai kaip ir sintezės produktui, ruošiamas mišinys betono gaminiams, vandens ir rišamosios medžiagos santykis mišinyje lygus $V/R = 0,3$. Iš tarpinio bunkerio mišinys tiekiamas į karuselinę presą (16), kurio pagalbą suformuoti betono gaminiai perkeliama į karbonizacijos autoklavą (17) kuris užpildomas CO_2 dujomis. Po kietinimo, dujos surenkamos iš autoklavo į talpyklas, o gauti betono gaminiai sandėliuojami ir tiekiami tolimesniam panaudojimui.

4. Darbuotojų sauga ir sveikata

Atliekant baigiamąjį darbą, buvo naudoti įrenginiai ir cheminės medžiagos, kurių netinkamas ar neatsakingas taikymas gali neigiamai paveikti sveikatą. Todėl, visų pirma, prieš pradėdant darbą, būtina pasiruošti ir įgyvendinti tinkamas prevencines saugos priemones, įvertinant naudojamų cheminių medžiagų neigiamą poveikį sveikatai, bei susipažinti su prietaisų eksploatacinėmis savybėmis.



Dirbant laboratorijoje ir naudojant joje esančius prietaisus reikia remtis jų gamintojų ar technikų nustatytomis techninėmis specifikacijomis. Taip pat siekiant apsaugoti sveikatą nuo profesinės rizikos darbo metu, privaloma naudoti sveikatos apsaugos priemones, kurias nustatė Lietuvos Respublikos socialinės apsaugos ir darbo ministerija, priimtame įsakyme „DĖL DARBUOTOJŲ APRŪPINIMO ASMENINĖMIS APSAUGOS PRIEMONĖMIS NUOSTATŲ PATVIRTINIMO“ [87]. Pradinės žaliavos buvo termiškai apdorotos aukštatemperatūroje krosnyje, kurios temperatūra pasiekė 950 °C. Tad prieš pradėdant darbą būtina įsitikinti ar naudojamas prietaisas yra techniškai tvarkingas ir nekelia pavojaus naudotojui bei aplinkiniams. Taip pat laboratorijos krosnis visada turėtų būti stebima, kadangi jos veikimo metu, gali atsirasti gedimų, o tai gali būti gaisro požymis [88]. Baigus degimo ciklą, medžiagas reikia ištraukti laboratorinėmis žirkėmis ir padėti ant nedegaus paviršiaus. Jei tyrimas reikalauja, kad šis procesas būtų atliekamas aukštesnėje temperatūroje, reikia apsirengti asmenines apsaugos priemones saugančias kūną nuo karščio, kaip pvz. apsauginę liemenę, pirštines, veidą dengti specialiu skydu [87].


Taip pat medžiagos buvo apdirbtos mechaniškai, diskiniu vibraciniu malūnu „Pulserisette 9“, bei homogenizavimo įrenginiu „Turbula Type T2F“. Nors šie įrenginiai ir neviršija LR socialinės apsaugos ir darbo ministerija priimto įsakymo „DĖL DARBUOTOJŲ APSAUGOS NUO TRIUKŠMO KELIAMOS RIZIKOS“ nustatytų dydžių ir papildomų asmens apsaugos priemonių dėvėti nereikia, tačiau svarbu apsaugoti kvėpavimo takus (naudoti kaukes su filtrais), bei užsidėti apsauginius akinius [86, 88].






Medžiagų hidroterminiam apdorojimui ir rišamosios medžiagos kietinimui CO₂ aplinkoje buvo naudotas autoklavas. Pagal Lietuvos Respublikos ūkio ministro patvirtintą įsakymą „DĖL SLĖGINIŲ INDŲ NAUDOJIMO TAISYKLIŲ DT 12-02 PATVIRTINIMO“ nurodoma, kad kiekvienas asmuo, naudojantis slėginiu indu (autoklavu) turi būti atestuotas ir jo žinios atitinka nustatytus reikalavimus dirbti su minėtu įrenginiu [90]. Darbui naudojami indai turi būti sumontuoti ir atitikti tuo laiku galiojusių taisyklių, pripažintų standartų ir kitų techninių dokumentų reikalavimus. Šalia autoklavo turi būti pastatyti įspėjamieji ženklai, įspėjantys vartotojus apie prietaiso karštus paviršius. Taip pat, ant indo, draudžiama dėti ar laikyti degias medžiagas, pavyzdžiui, popierių, plastikinius indus, degius skysčius [91]. Prieš pradėdant naudoti autoklavą, indo kameroje reikia patikrinti, ar nėra ankstesnių vartotojų paliktų daiktų, galinčių sukelti pavojų. Surinkus įrenginį būtina įsitikinti ar viskas sandaru, nėra įtrūkimų ar kitų pažeidimų, kadangi nelaimės atveju indas gali sprogti sukeldamas didelę žalą. Kadangi veikiančio įrenginio paviršius itin karštas (tyrimuose pasiekė 220 °C temperatūrą), tad norint išvengti nudegimų ar kitų sužalojimų, slėginį indą atidaryti galima tik tada, kai slėgis jo viduje lygus 0 bar, bei indo temperatūra neaukštesnė nei 40 °C [91, 92]. Pastebėjus, kad autoklavas neveikia tinkamai, reikia nedelsiant nutraukti naudojimą bei įspėti kitus nenaudoti įrenginio. Mechaninių gedimus turi pašalinti apmokytas technikas [94].



Tiriamajame darbe naudotų cheminių medžiagų ir mišinių apibūdinimui remtasi saugos duomenų lapais (SDL), kurie atitinka REACH ir CLP reglamentų reikalavimus. Kiekvienas saugos duomenų lapas parengtas konkrečiam produktui t.y. cheminei medžiagai ar mišiniui. Lietuvoje ir ES valstybėse narėse, kuriose tiesiogiai taikomas REACH reglamentas, naudojamo saugos duomenų lapo formatas ir turinys apibrėžiami REACH reglamento II priede, kuris patvirtintas Reglamentu (ES) Nr. 830/2015 [94, 95]. Kuomet kiekviena cheminė medžiaga ar mišinys klasifikuojama kaip pavojinga pagal direktyvas 67/548/EEB arba 1999/45/EB1 arba Reglamentą (EB) Nr. 1272/2008 (CLP), privalo turėti duomenų saugos lapą, kad naudotojai turėtų visus duomenis saugiam medžiagų tvarkymui [97]. Remiantis minėtais dokumentais, nustatyta, kad tiriamajame darbe buvo naudotos įvairaus pavojingumo medžiagos, kurių informacija pagal REACH ir CLP reglamentų reikalavimus pateikta 5 lentelėje. Pagal minėtus duomenis, dirbant su šiomis medžiagomis (5 lent.) privaloma naudotis nurodytomis atsargumo priemonėmis.

5 lentelė. Darbe naudotų cheminių medžiagų ir mišinių informacija pagal REACH ir CLP reglamentų reikalavimus

Piktogramos	Pavojingumo frazė	Atsargumo frazė	Pirmosios pagalbos ir priešgaisrinės priemonės
CO₂ E290, Nr. 204-696-9			
GHS04 	H280: Turi slėgio veikiamų dujų, kaitinant gali sprogti; H281: Turi atšaldytų dujų, gali sukelti kriogeninius nušalimus arba pažeidimus	P410+P403: Saugoti nuo saulės šviesos. Laikyti gerai vėdinamoje vietoje; P250: Netrankyti; P282: Mūvėti nuo šalčio izoliuojančias pirštines/naudoti veido skydelį/akių apsaugos priemonės; P336: Prišalusias daleles atitirpinti drungnu vandeniu. Netrinti paveiktos zonos; P315: Nedelsiant kreiptis į gydytoją; P403: Laikyti gerai vėdinamoje vietoje	Įkvėpus: Žmogų paveiktą anglies dioksidu išvesti į šviežią orą, duoti kvėpuoti deguonies, kviesti gydytoją; Patekus ant odos: Nušalusias vietas apriškite steriliu tvarsčiu. Kreipkitės į gydytoją; Patekus į akis: Kruopščiai praskalaukite akis vandeniu. Kreipkitės į gydytoją; Prarijus: Nereikalinga Tinkamos gesinimo priemonės: Anglies dioksidas nedegus Netinkamos gesinimo priemonės: Nėra [98]
C₃H₆O, Nr. 200-662-2			
GHS02 GHS07 	H225: Labai degūs skystis ir garai; H319: Sukelia smarkų akių dirginimą; H336: Gali sukelti mieguistumą arba galvos svaigimą	P210: Laikyti atokiau nuo šilumos šaltinių, žiežirbų, atviros liepsnos, karštų paviršių. Nerūkyti P305+P351+P338: PATEKUS Į AKIS: atsargiai plauti vandeniu kelias minutes. Išimti kontaktinius Išėjus, jeigu jie yra ir jeigu lengvai galima tai padaryti. Toliau plauti akis; P403+P233: Laikyti gerai vėdinamoje vietoje. Talpyklą laikyti sandariai uždarytą	Įkvėpus: Įleiskite gryo oro. Abejotiniais atvejais arba neišnykstant simptomams kreipkitės medicininės pagalbos/ į gydytoją; Patekus ant odos: Odą nuplauti vandeniu/čiurkšle; Patekus į akis: Mažiausiai 10 minučių gausiai skalaukite švari vandeniu, laikydami vokus atmerktus. Jei peršti akis, kreipkitės į gydytoją; Prarijus: Išskalauti burną. Pasijutus blogai skambinti į kreiptis į gydytoją Tinkamos gesinimo priemonės: Priešgaisrinės priemonės pritaikykite prie gaisro aplinkos vandens purškimas, alkoholiui atsparios putos, sausi gesinimo milteliai, BC-milteliai, anglies dioksidas (CO ₂) Netinkamos gesinimo priemonės: Vandens srovė [99]

HCl 1 N, Nr. 231-595-7			
<p>GHS05</p> 	<p>H290: Gali ėsdinti metalus</p>	<p>P234: Laikyti tik originalioje pakuotėje; P390: Absorbuoti išsiliejusią medžiagą, siekiant išvengti materialinės žalos</p>	<p>Bendrosios pastabos: Nuvilkti užterštus drabužius; Įkvėpus: Įleiskite gryno oro. Abejotiniais atvejais arba neišnykstant simptomams kreipkitės medicininės pagalbos/ į gydytoją Patekus ant odos: Odą nuplauti vandeniu/čiurkšle. Abejotiniais atvejais arba neišnykstant simptomams kreipkitės medicininės pagalbos/ į gydytoją. Patekus į akis: Atsargiai nuplauti vandeniu kelias minutes. Abejotiniais atvejais arba neišnykstant simptomams kreipkitės medicininės pagalbos/ į gydytoją; Prarijus: Išskalauti burną. Pasijutus blogai skambinti į kreiptis į gydytoją. Tinkamos gesinimo priemonės: Gesinimo priemonės pritaikykite prie gaisro aplinkos vandens purškimas, putos, sausi gesinimo milteliai, anglies dioksidas (CO₂) Netinkamos gesinimo priemonės: Vandens srovė [100]</p>
CaO, Nr. 215-138-9			
<p>GHS05 GHS07</p>  	<p>H315: Dirgina odą; H318: Smarkiai pažeidžia akis; H335: Gali dirginti kvėpavimo takus</p>	<p>P305+P351+P338: PATEKUS Į AKIS: atsargiai plauti vandeniu kelias minutes. Išimti kontaktinius lęšius, jeigu jie yra ir jeigu lengvai galima tai padaryti. Toliau plauti akis; P310: Nedelsiant skambinti į APSINUODIJIMŲ KONTROLĖS IR INFORMACIJOS BIURĄ/ kreiptis į gydytoją.</p>	<p>Bendrosios pastabos: Nuvilkti užterštus drabužius; Įkvėpus: Įleiskite gryno oro. Abejotiniais atvejais arba neišnykstant simptomams kreipkitės medicininės pagalbos/ į gydytoją; Patekus ant odos: Odą nuplauti vandeniu/čiurkšle. Sudirginus odą kreipkitės į gydytoją; Patekus į akis: Po sąlyčio su akimis atmerktas akis nedelsiant 10-15 minučių skalauti tekančiu vandeniu bei kreiptis į gydytoją; Prarijus: Išskalauti burną. Pasijutus blogai skambinti į kreiptis į gydytoją Tinkamos gesinimo priemonės: Gesinimo priemonės pritaikykite prie gaisro aplinkos vandens purškimas, putos, sausi gesinimo milteliai, anglies dioksidas (CO₂) Netinkamos gesinimo priemonės: Vandens srovė [101]</p>
HF ~40 %, Nr. 231-634-8			

<p>GHS05 GHS06</p>  	<p>H300+H310+H330: Mirtina prarijus, susilietus su oda arba įkvėpus; H314: Smarkiai nudegina odą ir pažeidžia akis</p>	<p>P262: Saugotis, kad nepatektų į akis, ant odos ar drabužių; P280: Mūvėti apsaugines pirštines/dėvėti apsauginius drabužius/naudoti akių (veido) apsaugos priemones; P303+P361+P353: PATEKUS ANT ODOS (arba plaukų): nedelsiant nuvilkti visus užterštus drabužius Odą nuplauti vandeniu [arba čiurkšle]; P304+P340: ĮKVĖPUS: išnešti nukentėjusį į gryną orą; jam būtina patogi padėtis, leidžianti laisvai kvėpuoti; P305+P351+P338: PATEKUS Į AKIS: atsargiai plauti vandeniu kelias minutes. Išimti kontaktinius lęšius, jeigu jie yra ir jeigu lengvai galima tai padaryti. Toliau plauti akis; P310: Nedelsiant skambinti į APSINUODIJIMŲ KONTROLĖS IR INFORMACIJOS BIURĄ/kreiptis į gydytoją</p>	<p>Bendrosios pastabos: Nedelsiant kreiptis į gydytoją. Pirmąją pagalbą suteikiančiojo apsauga. Tikėtis galima ūmų poveikį dėl trumpalaikio sąlyčio su medžiaga (mišiniu). Nedelsiant nusivilkti/pašalinti visus užterštus drabužius; Įkvėpus: Nedelsiant kreiptis į gydytoją. Pasireiškus kvėpavimo sutrikimams arba sustojus kvėpavimui reikia daryti dirbtinį kvėpavimą; Patekus ant odos: Nedelsiant gerai nuplauti dideliu kiekiu vandens. Nedelsiant nusivilkti/pašalinti visus užterštus drabužius. Įtrinti žele, kurios sudėtyje yra kalcio gliukonato. Reikia nedelsiant kreiptis į gydytoją, nes negydomų nudegimų vietoje atsiras sunkiai gyjančios žaizdos; Patekus į akis: Po sąlyčio su akimis atmerktas akis nedelsiant 10-15 minučių skalauti tekančiu vandeniu bei kreiptis į gydytoją. Saugokite nesužeistą akį; Prarijus: Nedelsdami išskalaukite burną ir išgerkite daug vandens; Tinkamos gesinimo priemonės: Gesinimo priemonės pritaikykite prie gaisro aplinkos vandens purškimas, putos, sausi gesinimo milteliai, anglies dioksidas (CO₂) Netinkamos gesinimo priemonės: Vandens srovė [102]</p>
HNO₃, Nr. 231-714-2			
<p>GHS03 GHS05 GHS06</p>   	<p>H272: Gali padidinti gaisrą, oksidatorius; H290: Gali ėsdinti metalus; H314: Smarkiai nudegina odą ir pažeidžia akis; H331: Toksiška įkvėpus</p>	<p>P220: Laikyti/sandėliuoti atokiau nuo degių medžiagų; P260: Neįkvėpti rūko/garų/aerolio. P280: Mūvėti apsaugines pirštines/dėvėti apsauginius drabužius/naudoti akių (veido) apsaugos priemones; P303+P361+P353: PATEKUS ANT ODOS (arba plaukų): nedelsiant nuvilkti visus užterštus drabužius. Odą nuplauti vandeniu [arba čiurkšle]; P305+P351+P338: PATEKUS Į AKIS: atsargiai plauti vandeniu kelias minutes. Išimti kontaktinius lęšius, jeigu jie yra ir jeigu lengvai galima tai padaryti. Toliau plauti akis; P310: Nedelsiant skambinti į APSINUODIJIMŲ KONTROLĖS IR INFORMACIJOS BIURĄ/kreiptis į gydytoją</p>	<p>Bendrosios pastabos: Nedelsiant nusivilkti visus užterštus drabužius. Pirmąją pagalbą suteikiančiojo apsauga; Įkvėpus: Išnešti nukentėjusį į gryną orą; jam būtina ramybė ir padėtis, leidžianti laisvai kvėpuoti. Jei kvėpuoja netolygiai ar kvėpavimas sustoja, nedelsiant kviesti greitąją pagalbą ir suteikti pirmąją pagalbą; Patekus ant odos: Patekus ant odos, nedelsiant gerai nuplauti dideliu kiekiu vandens. Reikia nedelsiant kreiptis į gydytoją, nes negydomų nudegimų vietoje atsiras sunkiai gyjančios žaizdos; Patekus į akis: Po sąlyčio su akimis atmerktas akis nedelsiant 10-15 minučių skalauti tekančiu vandeniu bei kreiptis į gydytoją. Saugokite nesužeistą akį; Prarijus: Nedelsdami išskalaukite burną ir išgerkite daug vandens. Nedelsiant kreiptis į gydytoją. Tinkamos gesinimo priemonės: Gesinimo priemonės pritaikykite prie gaisro aplinkos vandens purškimas, putos, sausi gesinimo milteliai, anglies dioksidas (CO₂) Netinkamos gesinimo priemonės: Vandens srovė [103]</p>
H₂SO₄, Nr. 231-639-5			

<p>GHS05</p> 	<p>H290: Gali ėsdinti metalus; H314: Smarkiai nudegina odą ir pažeidžia akis</p>	<p>P280: Mūvēti apsaugines pirštines/dėvėti apsauginius drabužius/naudoti akių (veido) apsaugos priemones; P301+P330+P331: PRARIJUS: išskalauti burną. NESKATINTI vėmimo; P303+P361+P353: PATEKUS ANT ODOS (arba plaukų): nedelsiant nuvilkti visus užterštus drabužius. Odą nuplauti vandeniu [arba čiurkšle]. P305+P351+P338: PATEKUS Į AKIS: atsargiai plauti vandeniu kelias minutes. Išimti kontaktinius lęšius, jeigu jie yra ir jeigu lengvai galima tai padaryti. Toliau plauti akis; P310: Nedelsiant skambinti į APSINUODIJIMŲ KONTROLĖS IR INFORMACIJOS BIURĄ/kreiptis į gydytoją.</p>	<p>Bendrosios pastabos: Nedelsiant nusivilkti visus užterštus drabužius. Pirmąją pagalbą suteikiančiojo apsauga; Įkvėpus: Įleiskite gryno oro. Abejotinais atvejais arba neišnykstant simptomams kreipkitės medicininės pagalbos/ į gydytoją; Patekus ant odos: Patekus ant odos, nedelsiant gerai nuplauti dideliu kiekiu vandens. Reikia nedelsiant kreiptis į gydytoją, nes negydomų nudegimų vietose atsiras sunkiai gyjančios žaizdos; Patekus į akis: Po sąlyčio su akimis atmerktas akis nedelsiant 10-15 minučių skalauti tekančiu vandeniu bei kreiptis į gydytoją. Saugokite nesužeistą akį; Prarijus: Nedelsdami išskalaukite burną ir išgerkite daug vandens. Nedelsiant kreiptis į gydytoją. Nurijus kyla stemplės ir skrandžio perforacijos pavojus (stiprus ėsdinantis poveikis) Tinkamos gesinimo priemonės: Gesinimo priemonės pritaikykite prie gaisro aplinkos vandens purškimas, putos, sausi gesinimo milteliai, anglies dioksidas (CO₂) Netinkamos gesinimo priemonės: Vandens srovė [104]</p>
K₂CO₃, Nr. 209-529-3			
<p>GHS07</p> 	<p>H315: Dirgina odą; H319: Sukelia smarkų akių dirginimą; H335: Gali dirginti kvėpavimo takus</p>	<p>P280: Mūvēti apsaugines pirštines/naudoti akių apsaugos priemones; P302+P352: PATEKUS ANT ODOS: plauti dideliu vandens kiekiu; P305+P351+P338: PATEKUS Į AKIS: atsargiai plauti vandeniu kelias minutes. Išimti kontaktinius lęšius, jeigu jie yra ir jeigu lengvai galima tai padaryti. Toliau plauti akis; P337+P313: Jei akių dirginimas nepraeina: kreiptis į gydytoją</p>	<p>Bendrosios pastabos: Nusivilkti užterštus drabužius; Įkvėpus: Įleiskite gryno oro. Abejotinais atvejais arba neišnykstant simptomams kreipkitės medicininės pagalbos/ į gydytoją; Patekus ant odos: Odą nuplauti vandeniu/čiurkšle. Sudirginus odą kreipkitės į gydytoją; Patekus į akis: Mažiausiai 10 minučių gausiai skalaukite švariu vandeniu, laikydami vokus atmerktus. Jei peršti akis, kreipkitės į gydytoją; Prarijus: Išskalauti burną. Pasijutus blogai skambinti į kreiptis į gydytoją Tinkamos gesinimo priemonės: priešgaisrinės priemonės pritaikykite prie gaisro aplinkos vanduo, putos, alkoholiui atsparios putos, sausi gesinimo milteliai, ABC-milteliai Netinkamos gesinimo priemonės: Vandens srovė [105]</p>

Išvados

1. Ištirta hidroterminės sintezės sąlygų įtaka α -C₂SH sintezės procesui trepelio ir kalkių mišiniuose su moliniais santykiais CaO/SiO₂ = 2,0 ir 2,25. Nustatyta, kad šio junginio susidarymas suspensijos nemaišant vyksta labai lėtai ir kartu su juo aptinkami kalcitas, portlanditas, skautitas bei γ -C₂S. Maišymas gerokai paspartina α -C₂SH sintezę ir jis tampa vyraujančiu junginiu po 12 valandų izoterminio išlaikymo 200 °C temperatūroje.
2. Mažesnio baziškumo (CaO/SiO₂ = 1,5 ir 1,75) mišiniuose 200 °C temperatūroje visame tirtame trukmės intervale (4–72 val.) susidaro kilchoanitas ir α -C₂SH, tačiau prie CaO/SiO₂ = 1,75 portlanditas sureaguoja tik po labai ilgo, 72 valandų hidroterminio apdorojimo. Nustatyta, kad optimalios kilchoanito ir α -C₂SH mišinio sąlygos yra šios: molinis santykis CaO/SiO₂ = 1,5, 200 °C temperatūra, izoterminio išlaikymo trukmė – 8 val., nemaišant suspensijos.
3. Pirmą kartą parodyta, kad CO₂ aplinkoje kietėjančiam betonui gaminti vietoj bevandenių kalcio silikatų gali būti naudojamas jų hidratas α -C₂SH. Ilginant kietinimo trukmę 15 bar slėgio 25 °C temperatūros CO₂ aplinkoje bandinių (prekursorius/smėlis = 1:3) stipris gniuždant nuosekliai didėja ir per 24 val. pasiekia 16,85 MPa. Temperatūros didinimas iki 45 °C teigiamai įtakoja betono mechanines savybes, nes sukietinus 24 val., gauta didžiausia stiprio gniuždant vertė – 23,44 MPa.
4. Dar daugiau karbonatinių uolienuų poreikį galima sumažinti, panaudojus α -C₂SH ir kilchoanito mišinį, nes CaO/SiO₂ molinis santykis sumažėja nuo 2,0 iki 1,5, o betono bandinių stiprumas pakinta tik nežymiai – 24 val. karbonizuojant 15 bar slėgyje ir 25 °C temperatūroje jų stipris gniuždant yra 16,15 MPa, o 45 °C temperatūroje – 20,23 MPa.
5. Iš α -C₂SH ir kilchoanito rišamosios medžiagos pagaminti produktai atitinka Standarto EN 206:2013+A1:2016 reikalavimus ir gali būti naudojami C20/25 klasės (vidutinio stiprumo) betonams gaminti. Parengtos kalcio hidrosilikatinės rišamosios medžiagos sintezės ir kietinimo CO₂ aplinkoje technologinės gamybos rekomendacijos.

Literatūros sąrašas

1. REKA, Arianit A, Blagoj PAVLOVSKI, Egzon ADEMI, Ahmed JASHARI, Blazo BOEV, Ivan BOEV ir Petre MAKRESKI. Effect Of Thermal Treatment Of Trepel At Temperature Range 800-1200°C. *Open Chemistry*. 2019, 17(1).
2. MOKSLO IR ENCIKLOPEDIJŲ LEIDYBOS CENTRAS. *Visuotinė lietuvių enciklopedija*. B.m.: Mokslo ir enciklopedijų leidybos institutas, 2015.
3. KIROVOGRAD MECHANICAL PLANT. Tripoli (diatomaceous earth). *Kirovograd mechanical plant* [interaktyvus]. Available at: <http://www.trepel.com.ua/en/site/page/view/production>
4. J. M. HOWARD. Tripoli Mining. *Encyclopedia Of Arkansas* [interaktyvus]. 2011. Available at: <https://encyclopediaofarkansas.net/entries/tripoli-mining-5957/>
5. REKA, Arianit, Bujar DURMISHI, Ahmed JASHARI, Blagoj PAVLOVSKI, Njomza BUXHAKU ir Arbana DURMISHI. Physical-Chemical and Mineralogical-Petrographic Examinations of Trepel from Republic of Macedonia. *International Journal of Innovative Studies in Sciences and Engineering Technology*. 2016, 2, 13–17.
6. CEKOVA, Blagica, Blagoj PAVLOVSKI ir Arianit REKA. Structural examinations of natural raw materials pumice and trepel from Republic of Macedonia. . 2013.
7. TIMOTHY P. HANUSA. Calcium. *Encyclopædia Britannica* [interaktyvus]. 2019. Available at: <https://www.britannica.com/science/calcium>
8. VILHELMAS SKOMINAS. kalcio oksidas. *Visuotinė lietuvių enciklopedija* [interaktyvus]. 2006. Available at: <https://www.vle.lt/Straipsnis/kalcio-oksidas-36460>
9. NAMAI, Super. *Kalkės – laiko patikrinta statybinė medžiaga _ Straipsniai* [interaktyvus]. Available at: http://www.supernamai.lt/kalkes_-_laiko_patikrinta_statybine_medziaga/
10. NATIONAL MINERALS INFORMATION CENTER. Lime Statistics and Information. *Science For a Changing World* [interaktyvus]. Available at: https://www.usgs.gov/centers/nmic/lime-statistics-and-information?qt-science_support_page_related_con=0#qt-science_support_page_related_con
11. NAUJASISKALCITAS. *kalkės* [interaktyvus]. Available at: <http://naujasiskalcitas.lt/wp-content/uploads/2016/09/kalkes-aprasymas.pdf>
12. STEMMERMANN, P, G BEUCHLE, K GARBEV ir U SCHWEIKE. Celitement® – A new sustainable hydraulic binder based on calcium hydrosilicates. *13th International Congress on the Chemistry of Cement*. 2011.
13. SOYER-UZUN, Sezen, Sejung Rosie CHAE, Chris J. BENMORE, Hans Rudolf WENK ir Paulo J.M. MONTEIRO. Compositional evolution of calcium silicate hydrate (C-S-H) structures by total X-ray scattering. *Journal of the American Ceramic Society* [interaktyvus]. 2012. ISSN 00027820. Available at: doi:10.1111/j.1551-2916.2011.04989.x
14. MARTUSEVIČIUS, Marijonas, Rimvydas KAMINSKAS ir Julius Arnoldas MITUZAS. *Rišamųjų medžiagų cheminė technologija* [interaktyvus]. 2012. Available at: doi:10.5755/e01.9786090200797
15. HU, Xiulan, Kazumichi YANAGISAWA, Ayumu ONDA ir Koji KAJIYOSHI. Stability and phase relations of dicalcium silicate hydrates under hydrothermal conditions. *Journal of the Ceramic Society of Japan* [interaktyvus]. 2006. ISSN 13486535. Available at: doi:10.2109/jcersj.114.174
16. CHEN, Jeffrey J., Jeffrey J. THOMAS, Hal F.W. TAYLOR ir Hamlin M. JENNINGS. Solubility and structure of calcium silicate hydrate. *Cement and Concrete Research* [interaktyvus]. 2004. ISSN 00088846. Available at: doi:10.1016/j.cemconres.2004.04.034
17. GENDVILAS, Rokas. *α-C2SH Sintezė , Savybės Ir Naudojimas Hidraulinei Rišamajai Medžiagai*. B.m.: Universitetas, Kauno Technologijos, 2015. ISBN 9786090211717.
18. ŠIAUČIŪNAS, Raimundas ir Kęstutis BALTAKYS. *Kalcio hidrosilikatai: filosilikatų grupės junginių sintezė, savybės ir naudojimas* [interaktyvus]. 2011. Available at: doi:10.5755/e01.9789955259411

19. RICHARDSON, I. G. The calcium silicate hydrates. *Cement and Concrete Research* [interaktyvus]. 2008. ISSN 00088846. Available at: doi:10.1016/j.cemconres.2007.11.005
20. BENHELAL, Emad, Gholamreza ZAHEDI, Ezzatollah SHAMSAEI ir Alireza BAHADORI. *Global strategies and potentials to curb CO2 emissions in cement industry* [interaktyvus]. 2013. ISSN 09596526. Available at: doi:10.1016/j.jclepro.2012.10.049
21. ALTUN, Okay. Energy and cement quality optimization of a cement grinding circuit. *Advanced Powder Technology* [interaktyvus]. 2018, 29(7), 1713–1723. ISSN 0921-8831. Available at: doi:https://doi.org/10.1016/j.appt.2018.04.006
22. KOU, Shi-cong, Bao-jian ZHAN ir Chi-sun POON. Feasibility study of using recycled fresh concrete waste as coarse aggregates in concrete. *Construction and Building Materials* [interaktyvus]. 2012, 28(1), 549–556. ISSN 0950-0618. Available at: doi:https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2011.08.027
23. BARCELO, Laurent, John KLINE, Gunther WALENTA ir Ellis GARTNER. Cement and carbon emissions. *Materials and Structures* [interaktyvus]. 2014, 47(6), 1055–1065. ISSN 1871-6873. Available at: doi:10.1617/s11527-013-0114-5
24. LO VULLO, Eleonora ir Fabio MONFORTI. *Fossil CO2 and GHG emissions of all world countries* [interaktyvus]. 2019. ISBN 978-92-76-11100-9. Available at: doi:10.2760/687800
25. WANG, Junjie, Mulan MU ir Yongliang LIU. Recycled cement. *Construction and Building Materials* [interaktyvus]. 2018, 190, 1124–1132. ISSN 0950-0618. Available at: doi:https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.09.181
26. SAHU, S, S QUINN, V ATAKAN, N DECRISTOFARO ir G WALENTA. Reducing Cement Based on Calcium Silicates Presented at the 14 th International Congress on the Chemistry of Cement Beijing , China October 2015. . 2017.
27. STEMMERMANN, Peter, Uwe SCHWEIKE, Krassimir GARBEV, Günter BEUCHLE ir H MÖLLER. Celitement - A sustainable prospect for the cement industry. *Cement International*. 2010, 8, 52–66.
28. GARBEV. Hydration Behavior of Celitement \blacklozenge : Kinetics , Phase Composition , Microstructure and Mechanical Properties. . 2011.
29. JAIN, J, S SAHU ir N DECRISTOFARO. TM Solidia Concrete TM Part Two of a Series Exploring the Chemical Properties and Performance Results of Sustainable Solidia Cement TM and Solidia Concrete TM February. . 2014.
30. GARTNER, Ellis ir Hiroshi HIRAO. A review of alternative approaches to the reduction of CO 2 emissions associated with the manufacture of the binder phase in concrete. *Cement and Concrete Research* [interaktyvus]. 2015, 78, 126–142. ISSN 00088846. Available at: doi:10.1016/j.cemconres.2015.04.012
31. DAMBRAUSKAS, Tadas. Synthesis and functional properties of α -C2SH, kilchoanite and hydroxyldegrewite. 2019, 19.
32. GARTNER, Ellis. Industrially interesting approaches to “low-CO2” cements. *Cement and Concrete Research* [interaktyvus]. 2004, 34(9), 1489–1498. ISSN 0008-8846. Available at: doi:https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.01.021
33. ASHRAF, Warda, Jan OLEK ir Vahit ATAKAN. *Carbonation Reaction Kinetics, CO2 Sequestration Capacity, and Microstructure of Hydraulic and Non-Hydraulic Cementitious Binders* [interaktyvus]. 2016. Available at: doi:10.18552/2016/SCMT4S303
34. SAHU, S, N DECRISTOFARO ir Chief Technology OFFICER. Solidia Cement TM Part One of a Two-Part Series Exploring the Chemical Properties and Performance Results of Sustainable Solidia Cement TM and Solidia Concrete TM December 17 , 2013. . 2013.
35. SIAUCIUNAS, R., R. GENDVILAS, J. MIKALIUNAITE ir L. URBONAS. Heat flow and strength properties of perspective hydraulic binder material. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* [interaktyvus]. 2015. ISSN 13886150. Available at: doi:10.1007/s10973-015-4443-1
36. GENDVILAS, R., R. SIAUCIUNAS ir K. BALTAKYS. Quantitative thermal analysis of α -C2SH as a precursor for low-energy cements. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*

- [interaktyvus]. 2015. ISSN 15882926. Available at: doi:10.1007/s10973-015-4570-8
37. SIAUCIUNAS, Raimundas, Kestutis BALTAKYS, Rokas GENDVILAS ir Edita PRICHOCKIENE. Synthesis of low-energy cement based on α -C2SH. *Advances in Cement Research* [interaktyvus]. 2016. ISSN 17517605. Available at: doi:10.1680/jadcr.15.00024
 38. JERNEJČIČ, J., N. VENE ir A. ZAJC. Thermal decomposition of α -dicalcium silicate hydrate. *Thermochimica Acta* [interaktyvus]. 1977. ISSN 00406031. Available at: doi:10.1016/0040-6031(77)85079-X
 39. HELLER, L. The structure of dicalcium silicate α -hydrate. *Acta Crystallographica* [interaktyvus]. 1952. ISSN 0365-110X. Available at: doi:10.1107/s0365110x52002033
 40. YANO, T., K. URABE, H. IKAWA, T. TERAUSHI, N. ISHIZAWA ir S. UDAGAWA. Structure of α -dicalcium silicate hydrate. *Acta Crystallographica Section C Crystal Structure Communications* [interaktyvus]. 1993. ISSN 01082701. Available at: doi:10.1107/s0108270193004767
 41. MARSH, R. E. A revised structure for α -dicalcium silicate hydrate. *Acta Crystallographica Section C Crystal Structure Communications* [interaktyvus]. 1994. ISSN 01082701. Available at: doi:10.1107/s0108270194001721
 42. MÉDUCIN, Fabienne, Bruno BRESSON, Nicolas LEQUEUX, Marie Noëlle de NOIRFONTAINE ir Hélène ZANNI. Calcium silicate hydrates investigated by solid-state high resolution ¹H and ²⁹Si nuclear magnetic resonance. *Cement and Concrete Research* [interaktyvus]. 2007. ISSN 00088846. Available at: doi:10.1016/j.cemconres.2007.01.011
 43. KURDOWSKI, Wiesław. *Cement and concrete chemistry* [interaktyvus]. 2014. ISBN 9789400779457. Available at: doi:10.1007/978-94-007-7945-7
 44. GLASSER, L. S. Dent, H. FUNK, W. HILMER ir H. F. W. TAYLOR. The identity of some dicalcium silicate hydrates. *Journal of Applied Chemistry* [interaktyvus]. 2007. ISSN 1934-998X. Available at: doi:10.1002/jctb.5010110505
 45. STANKEVICIUTE, M., R. SIAUCIUNAS ir A. MIACHAI. Impact of α -C2SH calcination temperature on the mineral composition and heat flow of the products. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* [interaktyvus]. 2018. ISSN 15882926. Available at: doi:10.1007/s10973-018-7548-5
 46. GARBEV, Krassimir, Biliana GASHAROVA ir Peter STEMMERMANN. A modular concept of crystal structure applied to the thermal transformation of α -C2 SH. *Journal of the American Ceramic Society* [interaktyvus]. 2014. ISSN 15512916. Available at: doi:10.1111/jace.12921
 47. SIAUCIUNAS, R., M. STANKEVICIUTE, R. GENDVILAS ir K. BALTAKYS. Heat release during the hydration of calcinated α -C2SH and its mixture with killalaite. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* [interaktyvus]. 2017. ISSN 15882926. Available at: doi:10.1007/s10973-016-5366-1
 48. NAWAZ, R. Killalaite, a new mineral from Co. Sligo, Ireland. *Mineralogical Magazine* [interaktyvus]. 1974. ISSN 0026-461X. Available at: doi:10.1180/minmag.1974.039.305.06
 49. ISHIDA, Hideki, Satoru YAMAZAKI, Kaori SASAKI, Yoshihiko OKADA ir Takeshi MITSUDA. α -Dicalcium Silicate Hydrate: Preparation, Decomposed Phase, and Its Hydration. *Journal of the American Ceramic Society* [interaktyvus]. 1993. ISSN 15512916. Available at: doi:10.1111/j.1151-2916.1993.tb06638.x
 50. LUKE, K. Phase studies of pozzolanic stabilized calcium silicate hydrates at 180 °C. *Cement and Concrete Research* [interaktyvus]. 2004. ISSN 00088846. Available at: doi:10.1016/j.cemconres.2004.05.021
 51. KALOUSEK, G, J LOGIUDICE ir V DODSON. Studies on the Lime-Rich Crystalline Solid Phase in the System Lime–Silica–Water. *Journal of the American Ceramic Society* [interaktyvus]. 2006, 37, 7–13. Available at: doi:10.1111/j.1151-2916.1954.tb13970.x
 52. KURDOWSKI, Wieslaw ir Wieslaw KURDOWSKI. Cement Hydration. *Cement and Concrete Chemistry* [interaktyvus]. 2014. Available at: doi:10.1007/978-94-007-7945-7_4
 53. HONG, S. Y. ir F. P. GLASSER. Phase relations in the CaO-SiO₂-H₂O system to 200 °C at saturated steam pressure. *Cement and Concrete Research* [interaktyvus]. 2004.

- ISSN 00088846. Available at: doi:10.1016/j.cemconres.2003.08.009
54. BALTAKYS, K, Tadas DAMBRAUSKAS, Anatolijus EISINAS ir Raimundas SIAUCIUNAS. α -C2SH synthesis in the mixtures with CaO/SiO₂=1.5 and application as a precursor for binder material. *Scientia Iranica* [interaktyvus]. 2016, 23, 2800–2810. Available at: doi:10.24200/sci.2016.3990
 55. MIKALIŪNAITĖ, Justina. Hidraulinės Rišamosios Medžiagos Iš Dvibazių Kalcio Silikatų Sintezė Ir Jos Savybės [interaktyvus]. 2015. Available at: <https://core.ac.uk/download/pdf/51829150.pdf>
 56. SIAUCIUNAS, Raimundas, Harald HILBIG, Edita PRICHOCKIENE, Agne SMIGELSKYTE ir Zilvinas TAKULINSKAS. Accelerated carbonation of C2SH based dense concrete. *Ceramics International* [interaktyvus]. 2020. ISSN 02728842. Available at: doi:10.1016/j.ceramint.2020.05.027
 57. TAKULINSKAS, Žilvinas. Rankinito rišamosios medžiagos sintezė ir karbonizacija mišiniuose su CaO/SiO₂ = 1,75. 2019.
 58. NAIK, Tarun R. ir Rakesh KUMAR. Carbonation: An efficient and economical process for CO₂ sequestration. *2nd International Conference on Sustainable Construction Materials and Technologies*. 2010. ISBN 9781450714907.
 59. GARBEV, Krassimir, Günter BEUCHLE, Uwe SCHWEIKE, Daniela MERZ, Olga DREGERT ir Peter STEMMERMANN. Preparation of a novel cementitious material from hydrothermally synthesized C-S-H phases. *Journal of the American Ceramic Society* [interaktyvus]. 2014. ISSN 15512916. Available at: doi:10.1111/jace.12920
 60. NAZARI, Ali ir Jay G. SANJAYAN. *Handbook of Low Carbon Concrete* [interaktyvus]. 2016. ISBN 9780128045404. Available at: doi:10.1016/c2015-0-01844-5
 61. LINK, T., F. BELLMANN, H. M. LUDWIG ir M. BEN HAHA. Reactivity and phase composition of Ca₂SiO₄ binders made by annealing of alpha-dicalcium silicate hydrate. *Cement and Concrete Research* [interaktyvus]. 2015. ISSN 00088846. Available at: doi:10.1016/j.cemconres.2014.08.009
 62. JUENGER, M C G, Frank WINNEFELD, John PROVIS ir Jason IDEKER. Advances in Alternative Cementitious Binders. *Cement and Concrete Research* [interaktyvus]. 2011, 41, 1232–1243. Available at: doi:10.1016/j.cemconres.2010.11.012
 63. XUAN, Dongxing, Baojian ZHAN, Chi Sun POON, Herbert ZHENG, Kevin KA ir Wang KWOK. Carbon Dioxide Sequestration of Cement Slurry Waste and Valorisation of FRCAs in Eco-construction Products by Carbonation. . 2015.
 64. GRUM, Janez. Book Review: Computational Methods and Experiments in Materials Characterisation III edited by A.A. Mammoli and C.A. Brebbia. *International Journal of Microstructure and Materials Properties* [interaktyvus]. 2009. ISSN 1741-8410. Available at: doi:10.1504/ijmmp.2009.028641
 65. *Modeling, Design and Optimization of Multiphase Systems in Minerals Processing* [interaktyvus]. 2020. Available at: doi:10.3390/books978-3-03928-401-6
 66. MITSUDA, TAKESHI ir KEN'ICHI FUKUO. SYNTHESIS OF KILCHOANITE. *Mineralogical Journal* [interaktyvus]. 1969, 6(1–2), 17–35. Available at: doi:10.2465/minerj1953.6.17
 67. DAMBRAUSKAS, T, K BALTAKYS, A EISINAS ir R SIAUCIUNAS. A study on the thermal stability of kilchoanite synthesized under hydrothermal conditions. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* [interaktyvus]. 2017, 127(1), 229–238. ISSN 1588-2926. Available at: doi:10.1007/s10973-016-5424-8
 68. MITSUDA, T, J ASAMI, Y MATSUBARA ir H TORAYA. Hydrothermal formation of γ -dicalcium silicate from lime-silica mixtures using a rapid-heating method and its reaction to give kilchoanite or calciochondrodite. *Cement and Concrete Research* [interaktyvus]. 1985, 15(4), 613–621. ISSN 0008-8846. Available at: doi:[https://doi.org/10.1016/0008-8846\(85\)90060-2](https://doi.org/10.1016/0008-8846(85)90060-2)
 69. GARBEV, Krassimir, Leon BLACK, Günter BEUCHLE ir Peter STEMMERMANN.

- Inorganic Polymers in Cement Based Materials. 2002, 1.
70. CUSACK, Roger W. Solve Wastewater Problems with Liquid/Liquid Extraction. *Chemical Engineering Progress*. 1996. ISSN 03607275.
 71. AGRELL, S O ir P GAY. Kilchoanite, a Polymorph of Rankinite. *Nature* [interaktyvus]. 1961, 189(4766), 743. ISSN 1476-4687. Available at: doi:10.1038/189743a0
 72. MITSUDA, Takeshi. Low-temperature synthesis of kilchoanite from quartz-lime mixtures by a new method. *Mineralogical Journal* [interaktyvus]. 1972, 7(1), 108–114. Available at: doi:10.2465/minerj1953.7.108
 73. YANAGISAWA, Kazumichi, Xiulan HU, Ayumu ONDA ir Koji KAJIYOSHI. Hydration of β -dicalcium silicate at high temperatures under hydrothermal conditions. *Cement and Concrete Research* [interaktyvus]. 2006, 36(5), 810–816. ISSN 0008-8846. Available at: doi:https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2005.12.009
 74. BLACK, Leon, Andreas STUMM, Krassimir GARBEV, Peter STEMMERMANN, Keith R HALLAM ir Geoffrey C ALLEN. X-ray photoelectron spectroscopy of the cement clinker phases tricalcium silicate and β -dicalcium silicate. *Cement and Concrete Research* [interaktyvus]. 2003, 33(10), 1561–1565. ISSN 0008-8846. Available at: doi:https://doi.org/10.1016/S0008-8846(03)00097-8
 75. ŠIAUČIŪNAS, Raimundas, Kęstutis BALTAKYS ir Arūnas BALTUŠNIKAS. *Silikatinių medžiagų instrumentinė analizė* [interaktyvus]. B.m.: Vitae Litera, 2012. ISBN 9786090204429. Available at: doi:10.5755/e01.9786090204429
 76. GENDVILAS, Rokas ir Raimundas SIAUCIUNAS. The influence of temperature and nature of CaO component on the formation of α -C2SH. *Solid State Phenomena* [interaktyvus]. 2016. ISBN 9783038356325. Available at: doi:10.4028/www.scientific.net/SSP.244.12
 77. KIRKPATRICK, R James, J L YARGER, Paul F MCMILLAN, Yu PING ir Xiandong CONG. Raman spectroscopy of C-S-H, tobermorite, and jennite. *Advanced Cement Based Materials* [interaktyvus]. 1997, 5(3), 93–99. ISSN 1065-7355. Available at: doi:https://doi.org/10.1016/S1065-7355(97)00001-1
 78. TANTAWY, M A, M R SHATAT, A M EL-ROUDI, M A TAHER ir M ABD-EL-HAMED. Low Temperature Synthesis of Belite Cement Based on Silica Fume and Lime. *International Scholarly Research Notices* [interaktyvus]. 2014, 2014, 873215. ISSN null. Available at: doi:10.1155/2014/873215
 79. ŠAVIJA, Branko ir Mladena LUKOVIĆ. *Carbonation of cement paste: Understanding, challenges, and opportunities* [interaktyvus]. 2016. ISSN 09500618. Available at: doi:10.1016/j.conbuildmat.2016.04.138
 80. ZHANG, Hongwei, Jianan CHEN, Rong SHAO, Qinfang ZHANG, Bao LU, Gui XIA, Guihua HOU ir Zhi YUN. The usage of rankinite for carbon capture and storage and carbonation kinetics. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects* [interaktyvus]. 2018. ISSN 15567230. Available at: doi:10.1080/15567036.2018.1486484
 81. ASHRAF, Warda, Jan OLEK ir Jitendra JAIN. Microscopic features of non-hydraulic calcium silicate cement paste and mortar. *Cement and Concrete Research* [interaktyvus]. 2017, 100, 361–372. ISSN 0008-8846. Available at: doi:https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.07.001
 82. ASHRAF, Warda ir Jan OLEK. Elucidating the accelerated carbonation products of calcium silicates using multi-technique approach. *Journal of CO2 Utilization* [interaktyvus]. 2018, 23, 61–74. ISSN 2212-9820. Available at: doi:https://doi.org/10.1016/j.jcou.2017.11.003
 83. HUBER, Matthias, Wendelin J. STARK, Stefan LOHER, Marek MACIEJEWSKI, Frank KRUMEICH ir Alfons BAIKER. Flame synthesis of calcium carbonate nanoparticles. *Chemical Communications* [interaktyvus]. 2005. ISSN 13597345. Available at: doi:10.1039/b411725e
 84. SMIGELSKYTE, Agne, Raimundas SIAUCIUNAS, Matthias WAGNER ir Liudvikas URBONAS. SYNTHESIS OF RANKINITE FROM NATURAL Ca-Si ROCKS AND ITS HARDENING IN CO2 ATMOSPHERE. *Romanian Journal of Materials*. 2019, 49(1), 111–

- 119.
85. ASHRAF, Warda, Jan OLEK ir Nannan TIAN. Multiscale characterization of carbonated wollastonite paste and application of homogenization schemes to predict its effective elastic modulus. *Cement and Concrete Composites* [interaktyvus]. 2016. ISSN 09589465. Available at: doi:10.1016/j.cemconcomp.2016.05.023
 86. WANG, Kai, Liang REN ir Luqing YANG. *Excellent Carbonation Behavior of Rankinite Prepared by Calcining the C-S-H: Potential Recycling of Waste Concrete Powders for Prefabricated Building Products* [interaktyvus]. 2018. ISBN 1996-1944. Available at: doi:10.3390/ma11081474
 87. LIETUVOS RESPUBLIKOS SOCIALINĖS APSAUGOS IR DARBO MINISTERIJA. DĖL DARBUOTOJŲ APRŪPINIMO ASMENINĖMIS APSAUGOS PRIEMONĖMIS NUOSTATŲ PATVIRTINIMO. *Valstybės žinios* [interaktyvus]. Available at: <https://e-seimas.lrs.lt/portal/legalAct/lt/TAD/TAIS.309802>
 88. THERMCRAFT. *LAB FURNACE SAFETY* [interaktyvus]. Available at: <https://thermcraftinc.com/lab-furnace-safety/>
 89. LIETUVOS RESPUBLIKOS SOCIALINĖS APSAUGOS IR DARBO MINISTERIJA. DĖL DARBUOTOJŲ APSAUGOS NUO TRIUKŠMO KELIAMOS RIZIKOS NUOSTATŲ PATVIRTINIMO. *Valstybės žinios*.
 90. LIETUVOS RESPUBLIKOS ŪKIO MINISTERIJA. DĖL SLĖGINIŲ INDŲ NAUDOJIMO TAISYKLIŲ DT 12-02 PATVIRTINIMO. *Valstybės žinios* [interaktyvus]. Available at: <https://e-seimas.lrs.lt/portal/legalAct/lt/TAD/TAIS.196494>
 91. UNIVERSITY OF NEVADA, Reno. Autoclave Safety Manual. *Environmental Health & Safety* [interaktyvus]. Available at: <https://www.unr.edu/ehs/policies-manuals/autoclave-safety-manual>
 92. CORNELL UNIVERSITY. Autoclaves. *Environmental Health & Safety* [interaktyvus]. Available at: <https://ehs.cornell.edu/research-safety/biosafety-biosecurity/biological-safety-manuals-and-other-documents/autoclaves>
 93. THE GEORGE WASHINGTON UNIVERSITY. Autoclave Safety. *Lab Safety* [interaktyvus]. Available at: <https://labsafety.gwu.edu/autoclave-safety>
 94. STANFORD UNIVERSITY. Autoclave Safety. *Stanford Environmental Health & Safety* [interaktyvus]. Available at: <https://ehs.stanford.edu/reference/autoclave-safety>
 95. APLINKOS VADYBA. *Saugos duomenų lapų rengimas* [interaktyvus]. Available at: https://www.aplinkosvadyba.lt/index.php/reach-reglamento-gyvendinimo-pagalba/saugos-duomeniu-lapu-rengimas?gclid=CjwKCAjwkN6EBhBNEiwADVfya7eIkYdzm6W9U8bwBTLb8SuvlEqYG3KfVArXNxnC6MZHJVgVIPTu1BoC8P8QAvD_BwE
 96. AGENCY, European Chemicals. *Saugos duomenų lapų ir poveikio scenarijų vadovas*. B.m.: European Chemicals Agency, sine anno. ISBN 9789290205920.
 97. KOMISIJA, Europos. KOMISIJOS REGLAMENTAS (ES) 2015/830 kuriuo iš dalies keičiamas Europos Parlamento ir Tarybos reglamentas (EB) Nr. 1907/2006 dėl cheminių medžiagų registracijos, įvertinimo, autorizacijos ir apribojimų (REACH). 2015, 2006(453), 8–31.
 98. NR, Versija, Inio I R BENDROV, E C NR, C A S NR, Europos PARLAMENTO, Lietuvos Respublika TEL ir Galimi PAVOJAI. AB “ Achema ” ANGLIES DIOKSIDAS E290 AB “ Achema ”. 2016, 2006(1907), 1–8.
 99. ROTH, Carl ir Gmbh CO. Saugos duomenų lapas Acetonas ROTISOLV® ≥99,9 %, GC Ultra Grade. 2017, 2006(1907), 1–11.
 100. ROTH, Carl ir Gmbh CO. Saugos duomenų lapas Druskos rūgštis 1 mol/l - 1 N standartinis tirpalas. 2017, 2006(1907), 1–11.
 101. ROTH, Carl ir Gmbh CO. Saugos duomenų Kalcio oksidas ≥ 96%, pudra, papildomas grynasis. 2017, 2006(1907), 1–11.
 102. ROTH, Carl ir Gmbh CO. Saugos duomenų lapas Hidrofluorūgštis ROTIPURAN® Supra-

- quality ~48 %. 2017, 2006(1907), 1–11.
103. ROTH, Carl ir GmbH CO. Saugos duomenų lapas Azoto rūgštis ROTIPURAN® ≥ 65%, p.a., ISO. 2017, 2006(1907), 1–11.
 104. ROTH, Carl ir GmbH CO. Saugos duomenų lapas Sieros rūgštis ROTIPURAN® 96 %, p.a., ISO. 2017, 2006(1907), 1–11.
 105. ROTH, Carl ir GmbH CO. Saugos duomenų lapas Kalio karbonatas ROTI®METIC 99,995 % (4N5). 2017, 2006(1907), 1–11.

Mokslinių ir kitų publikacijų bei darbų sąrašas

1. Šiaučiūnas, Raimundas; Hilbig, Harald; Prichockienė, Edita; Šmigelskytė, Agnė; Takulinskas, Žilvinas. Accelerated carbonation of C₂SH based dense concrete // *Ceramics International*. Oxford: Elsevier. 2020. ISSN: 0272-8842. vol. 00, p. 1-7. DOI:10.1016/j.ceramint.2020.05.027.
2. Takulinskas, Žilvinas; Raimundas Šiaučiūnas; Laurynas Mažukna. Rišamosios medžiagos iš kilchoanito sintezė ir kietėjimas CO₂ aplinkoje // Studentų mokslinės konferencijos „Chemija ir cheminė technologija 2021“ pranešimų medžiaga: respublikinė studentų mokslinė konferencija, 2021 05 14, Kauno technologijos universitetas, 2021. eISSN: 2538-7332. p. 141–144.
3. Takulinskas, Žilvinas; Raimundas Šiaučiūnas. Rišamosios medžiagos iš α-C₂SH sintezė ir kietėjimas CO₂ aplinkoje // Studentų moksliniai tyrimai 2019/2020: konferencijos pranešimų santrauka. Lietuvos mokslo taryba. 2020. ISSN: 2669-2074. P. 236–238.
4. Šmigelskytė, Agnė; Takulinskas, Žilvinas; Skirbutas, Justas. Influence of raw meal composition on sintering and carbonation of calcium silicates // *Chemistry and chemical technology: Lithuanian chemists conference*, 2019 May 16, Lithuanian Academy of Sciences, Vilnius: conference book. Vilnius : Vilnius University, 2019. eISBN: 9786090701676. p. 119.
5. Dalyvavimas Lietuvos mokslo tarybos rengtoje konferencijoje: „Studentų mokslinė konferencija 2021“, 2021 05 11, pranešimas: „Aplinką tausojančios rišamosios medžiagos iš kilchoanito sintezė ir kietėjimas CO₂ aplinkoje“.
6. Dalyvavimas „3rd International Conference on the Chemistry of Construction Materials“ konferencijoje, 2021 03 15 – 2021 03 17, standinis pranešimas: „Parameter influence on the α-C₂SH binder accelerated carbonation curing“.

Priedai

1 priedas. Kvarcas (SiO₂, PDF 00-046-1045)

Junginys	Atstumai tarp plokštumų d _{hkl} , nm	Difrakcijos kampas 2θ, laipsniais	Intensyvumas, sant. vnt.	Milerio indeksai		
				h	k	l
SiO ₂	0,4255	20,860	16	1	0	0
	0,3343	26,640	100	1	0	1
	0,2457	36,544	10	1	1	0
	0,2281	39,465	8	1	0	2
	0,2236	40,300	4	1	1	1
	0,2128	42,450	6	2	0	0
	0,1980	45,793	4	2	0	1
	0,1818	50,139	13	1	1	2
	0,1802	50,622	1	0	0	3
	0,1672	54,875	4	2	0	2

2 priedas. Tridimitas (SiO₂, PDF 05-001-0489)

Junginys	Atstumai tarp plokštumų d _{hkl} , nm	Difrakcijos kampas 2θ, laipsniais	Intensyvumas, sant. vnt.	Milerio indeksai		
				h	k	l
SiO ₂	0,4324	20,522	1000	-1	1	0
	0,4299	20,644	461	0	2	0
	0,4105	21,630	802	0	0	-2
	0,3862	23,009	308	-1	1	1
	0,3809	23,338	297	0	2	-1
	0,3791	23,447	276	1	1	1
	0,3012	29,636	167	-1	1	2
	0,2969	30,074	134	0	2	-2
	0,2944	30,332	75	1	1	2
	0,2502	35,868	151	2	0	0

3 priedas. Kalcitas (CaCO₃, PDF 04-023-8700)

Junginys	Atstumai tarp plokštumų d _{hkl} , nm	Difrakcijos kampas 2θ, laipsniais	Intensyvumas, sant. vnt.	Milerio indeksai		
				h	k	l
CaCO ₃	0,3856	23,046	93	-1	1	2
	0,3037	29,383	999	-3	1	4
	0,2845	31,413	20	-4	0	6
	0,2496	35,953	143	0	2	0
	0,2286	39,385	184	-2	2	3
	0,2095	43,140	146	0	0	2
	0,1928	47,096	64	-2	2	4
	0,1913	47,478	189	-5	1	8
	0,1877	48,470	198	-3	1	6
	0,1605	57,365	92	-1	3	2

4 priedas. Kalcio Oksidas (CaO, PDF 00-043-1001)

Junginys	Atstumai tarp plokštumų d _{hkl} , nm	Difrakcijos kampas 2θ, laipsniais	Intensyvumas, sant. vnt.	Milerio indeksai		
				h	k	l
CaO	0,2777	32,208	38	1	1	1
	0,2405	37,361	100	2	0	0
	0,1701	53,860	50	2	2	0
	0,1450	64,159	14	3	1	1
	0,1389	67,379	14	2	2	2
	0,1203	79,663	5	4	0	0
	0,1104	88,532	5	3	3	1
	0,1076	91,465	14	4	2	0
	0,0982	103,349	10	4	2	2
	0,0926	112,617	4	5	1	1

5 priedas. Portlanditas (Ca(OH)₂, PDF 04-010-3117)

Junginys	Atstumai tarp plokštumų d_{hkl} , nm	Difrakcijos kampas 2θ , laipsniais	Intensyvumas, sant. vnt.	Milerio indeksai		
				h	k	l
Ca(OH) ₂	0,5610	15,784	152	0	2	0
	0,4322	20,532	342	0	2	1
	0,3822	23,253	305	1	1	1
	0,3390	26,268	127	0	0	2
	0,3012	29,637	767	1	3	0
	0,2901	30,792	168	0	2	2
	0,2752	32,504	643	1	3	1
	0,2735	32,720	999	1	1	2
	0,2031	44,582	79	2	0	2
	0,1911	47,539	512	2	2	2

6 priedas. Skautitas (Ca₇(Si₃O₉)₂CO₃·2H₂O, PDF 00-031-0261)

Junginys	Atstumai tarp plokštumų d_{hkl} , nm	Difrakcijos kampas 2θ , laipsniais	Intensyvumas, sant. vnt.	Milerio indeksai		
				h	k	l
Ca ₇ (Si ₃ O ₉) ₂ CO ₃ ·2H ₂ O	0,5980	14,802	20	0	1	1
	0,4510	19,668	30	1	3	0
	0,3550	25,064	26	2	1	1
	0,3204	27,822	55	-1	4	1
	0,3020	29,555	101	2	4	0
	0,2991	29,848	81	0	2	2
	0,2774	32,244	26	3	3	0
	0,2492	36,011	36	-2	5	1
	0,2230	40,416	41	3	4	1
	0,1889	48,131	36	-4	4	2

7 priedas. γ -C₂S (Ca₂SiO₄, PDF 01-077-0408)

Junginys	Atstumai tarp plokštumų d _{hkl} , nm	Difrakcijos kampas 2θ, laipsniais	Intensyvumas, sant. vnt.	Milerio indeksai		
				h	k	l
γ-C ₂ S	0,4911	18,048	636	0	0	1
	0,3108	183	183	1	0	0
	0,2626	34,111	999	1	0	1
	0,1927	47,130	427	1	0	2
	0,1686	54,389	159	1	1	1
	0,1637	56,141	14	0	0	3
	0,1554	59,427	24	0	2	1
	0,1482	62,649	112	0	2	1
	0,1448	64,258	121	0	1	3
	0,1313	71,831	87	0	1	3

8 priedas. Kilchoanitas (Ca₆(SiO₄)(Si₃O₁₀), PDF 04-009-7055)

Junginys	Atstumai tarp plokštumų d _{hkl} , nm	Difrakcijos kampas 2θ, laipsniais	Intensyvumas, sant. vnt.	Milerio indeksai		
				h	k	l
Ca ₆ (SiO ₄)(Si ₃ O ₁₀)	0,5065	17,494	184	2	0	2
	0,3957	22,453	127	2	0	4
	0,3547	25,084	483	1	1	4
	0,3048	29,273	610	3	1	0
	0,2875	31,083	1000	1	1	6
	0,2665	33,603	691	0	1	7
	0,2474	36,279	111	2	0	8
	0,2418	37,145	183	2	1	7
	0,2352	38,232	120	1	2	3
	0,1965	46,234	325	2	2	6

9 priedas. α -C₂SH (Ca₂(HSiO₄)(OH), PDF 04-009-6343)

Junginys	Atstumai tarp plokštumų d_{hkl} , nm	Difrakcijos kampas 2θ , laipsniais	Intensyvumas, sant. vnt.	Milerio indeksai		
				h	k	l
Ca ₂ (HSiO ₄)(OH)	0,5333	16,610	95	0	0	2
	0,4214	21,065	391	0	2	1
	0,3919	22,670	171	2	1	1
	0,3544	25,105	203	2	0	2
	0,3306	26,944	144	2	1	2
	0,3266	27,284	999	1	2	2
	0,2876	31,039	262	3	1	1
	0,2667	33,582	186	0	0	4
	0,2608	34,359	254	3	1	2
	0,2418	37,152	417	2	2	3