



**Kauno technologijos universitetas**

Cheminės technologijos fakultetas

**Dvibazių kalcio hidrosilikatų kristalizacija  
CaO–SiO<sub>2</sub>–K<sub>2</sub>O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–H<sub>2</sub>O sistemoje**

Baigiamasis magistro projektas

---

**Rūta Glušinskaitė**

Projekto autorė

**Prof. dr. Kęstutis Baltakys**

Vadovas

---

**Kaunas, 2021**



**Kauno technologijos universitetas**

Cheminės technologijos fakultetas

**Dvibazių kalcio hidrosilikatų kristalizacija  
CaO–SiO<sub>2</sub>–K<sub>2</sub>O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–H<sub>2</sub>O sistemoje**

Baigiamasis magistro projektas

Chemijos inžinerija (6211EX020)

---

**Rūta Glušinskaitė**

Projekto autorė

**Prof. dr. Kęstutis Baltakys**

Vadovas

**Lekt. dr. Tadas Dambrauskas**

Recenzentas

---

**Kaunas, 2021**



**Kauno technologijos universitetas**

Cheminės technologijos fakultetas

Rūta Glušinskaitė

## **Dvibazių kalcio hidrosilikatų kristalizacija CaO–SiO<sub>2</sub>–K<sub>2</sub>O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–H<sub>2</sub>O sistemoje**

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.

Rūta Glušinskaitė

*Patvirtinta elektroniniu būdu*



**Kauno technologijos universitetas**

Cheminės technologijos fakultetas

Tvirtinu:  
Cheminės technologijos fakulteto dekanas  
prof. K. Baltakys

Suderinta:  
Silikatų technologijos katedra  
Vedėjas prof. dr. R. Šiaučiūnas

Dekano potvarkis Nr. ST18-F-02-03  
2021 m. balandžio mėn. 15 d.

2021 m. balandžio mėn. 14 d.

**Baigiamojo magistro projekto užduotis**

Projekto tema Dvibazių kalcio hidrosilikatų kristalizacija  $\text{CaO-SiO}_2\text{-K}_2\text{O/Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$  sistemoje

Darbo tikslas ir uždaviniai

**Darbo tikslas** – ištirti  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ir KOH priedo įtaką dvibazių kalcio hidrosilikatų kristalizacijai ir jų fizikinėms-cheminėms savybėms hidroterminėmis sąlygomis.

**Darbo uždaviniai:**

1. ištirti dvibazių kalcio hidrosilikatų kristalizacijos ypatumus  $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$  sistemoje  $200\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūroje, kai izoterminio išlaikymo trukmė 4–72 valandos;
2. nustatyti KOH ir  $(\text{KOH} + \text{Al}_2\text{O}_3)$  priedo koncentracijos ir mišinio baziškumo įtaką žaliavų sureagavimui ir kalcio hidrosilikatų susidarymui bei jų savybėms;
3. ištirti sintetinių dvibazių kalcio hidrosilikatų terminį stabilumą  $25\text{--}1000\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūros intervale ir jų įtaką portlandcemenčio hidratacijai.

Reikalavimai ir sąlygos

Turi būti visos privalomos baigiamojo projekto sudėtinės dalys kaip nurodyta dekanu 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. dr. Kęstutis Baltakys

(vadovo pareigos, vardas, pavardė, parašas)

(data)

Užduotį gavau: Rūta Glušinskaitė  
(studento vardas, pavardė)

\_\_\_\_\_  
(parašas, data)

Glušinskaitė, Rūta. Dvibazių kalcio hidrosilikatų kristalizacija CaO–SiO<sub>2</sub>–K<sub>2</sub>O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–H<sub>2</sub>O sistemoje. Magistro baigiamasis projektas / vadovas prof. dr. Kęstutis Baltakys; Kauno technologijos universitetas, Cheminės technologijos fakultetas.

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

Reikšminiai žodžiai: dvibaziai kalcio hidrosilikatai, kalcio hidrosilikatai, hidroterminė sintezė, K<sub>2</sub>O, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, terminis stabilumas, hidratacija.

Kaunas, 2021. 79 p.

## Santrauka

Šiame darbe buvo ištirta KOH ir kompleksinio KOH ir Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> priedo įtaka dvibazių kalcio hidrosilikatų kristalizacijai CaO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O sistemoje, kurios molinis santykis CaO/SiO<sub>2</sub> = 1,9–2,1. Sintezė atlikta hidroterminėmis sąlygomis, 200 °C sočiųjų vandens garų aplinkoje, esant 4, 8, 16, 24, 48 ir 72 valandų izoterminio išlaikymo trukmei. Tyrimo metu gauti produktai ištirti rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės, vienalaikės terminės analizės, Furjė transformacijos – infraraudonųjų spindulių spektroskopijos, skenuojančios elektroninės mikroskopijos ir energinės dispersijos rentgeno spektroskopijos metodais.

Nustatyta, kad CaO-SiO<sub>2</sub>-K<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub>O sistemoje, kurios CaO/SiO<sub>2</sub> = 1,9 skirtingos 3–7 % koncentracijos KOH priedas turėjo teigiamos įtakos pradinių junginių Ca(OH)<sub>2</sub> ir kvarco (SiO<sub>2</sub>) sureagavimui sintezės pradžioje, nes jie neaptikti jau po 4–8 valandų. Be to, veikiant K<sup>+</sup> jonams, sistemoje jau pirmosiomis izoterminio išlaikymo valandomis sparčiai formavosi dvibazis kalcio hidrosilikatas – α-C<sub>2</sub>S hidratas, kuris ilgėjant sintezės trukmei (po 16–72 valandų) pradėjo persikristalizuoti į kitus įvairaus baziškumo kalcio hidrosilikataus ir silikatus – kilalaitą, trabzonitą ir C<sub>8</sub>S<sub>5</sub>. Nustatyta, kad CaO-SiO<sub>2</sub>-K<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O sistemoje, naudojant kompleksinį Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ir KOH priedą (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/(SiO<sub>2</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) = 0,025 + 5 % KOH), kvarcas suregavo po 4, o Ca(OH)<sub>2</sub> tik po 16 valandų. Be to, ištirta, kad Al<sup>3+</sup> jonai turėjo neigiamos įtakos α-C<sub>2</sub>S hidrato kristalizacijai, tačiau skatino anksčiau minėtų junginių bei hidrogranatų grupės junginio – katoito, kuris išliko stabilus net po 72 valandų sintezės, susidarymą. Nustatyta, kad didesnio baziškumo sistemoje (CaO/SiO<sub>2</sub> = 2,1) nepriklausomai nuo naudoto priedo kvarcas suregavo per 8 valandas, o Ca(OH)<sub>2</sub> aptiktas ir po 72 valandų. Paminėtina, kad pastarasis junginys sistemoje nulėmė α-C<sub>2</sub>S hidrato stabilumą visomis sintezės sąlygomis.

Darbe buvo ištirtas sintetinių dvibazių kalcio hidrosilikatų terminis stabilumas 25–1000 °C temperatūrų intervale ir išanalizuota jų priedo įtaka ankstyvajai portlandcemenčio hidratacijai. Nustatyta, kad sintezės produktus apdorojant aukštatemperatūroje krosnyje, susidaro skirtingų polimorfinių atmainų kalcio silikatai (x-, α-, α<sub>L</sub>-, β-, γ-2CaO·SiO<sub>2</sub>), kurių kristalizaciją ir stabilios būsenos intervalus lemia į kristalų gardelę įsiterpę K<sup>+</sup> ir Al<sup>3+</sup> jonai. Tuo tarpu ištirta, kad skirtingas kiekis kalcio hidrosilikatų priedo kiekis (5–15 %) skatina portlandcemenčio hidratacijos metu vykstančias reakcijas, nes bendras išsiskyrusios šilumos kiekis per pirmąsias 72 hidratacijos valandas buvo didesnis (332–352 J/g) nei gryno portlandcemenčio (331 J/g).

Glušinskaitė, Rūta. Crystallization of Dibasic Calcium Silicate Hydrate in CaO–SiO<sub>2</sub>–K<sub>2</sub>O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–H<sub>2</sub>O System. Master's Final Degree Project / supervisor prof. dr. Kęstutis Baltakys; Faculty of Chemical Technology, Kaunas University of Technology.

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

Keywords: dibasic calcium silicate hydrate, calcium silicate hydrate, hydrothermal synthesis, K<sub>2</sub>O, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, thermal stability, hydration.

Kaunas, 2021. 79 p.

### Summary

In this work, the influence of KOH and the complex additive KOH and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on the crystallization of dibasic calcium silicate hydrates in the CaO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O system with the molar ratio CaO/SiO<sub>2</sub> = 1.9–2.1 was examined. The synthesis carried out under hydrothermal conditions at 200 °C saturated water vapor environment for 4, 8, 16, 24, 48 and 72 hours. Synthesized product was characterized by powder X-ray diffraction analysis, simultaneous thermal analysis, Fourier-transform infrared spectroscopy, scanning electron microscopy and energy-dispersive X-ray spectroscopy.

In the CaO-SiO<sub>2</sub>-K<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub>O system with molar ratio CaO/SiO<sub>2</sub> = 1.9 different concentrations of 3 to 7 %, KOH was found to have a positive effect on the reaction of the starting compounds Ca(OH)<sub>2</sub> and quartz (SiO<sub>2</sub>) at the beginning of the synthesis, as they were not detected already after 4-8 hours. In addition, under the action of K<sup>+</sup> ions, the dibasic calcium hydrosilicate - α-C<sub>2</sub>S hydrate - was rapidly formed in the system during the first hours of isothermal curing, which began to recrystallize to other calcium silicate hydrates and calcium silicate of various bases killalaite, trabzonite and C<sub>8</sub>S<sub>5</sub> with increasing duration of synthesis (after 16 to 72 hours). Meanwhile, in CaO-SiO<sub>2</sub>-K<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O system using a complex additive KOH and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/(SiO<sub>2</sub> + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) = 0.025 + 5 % KOH) quartz reduced by 4 hours and Ca(OH)<sub>2</sub> only by 16 hours. It was determined that Al<sup>3+</sup> ions had a negative effect on the crystallization process of α-C<sub>2</sub>S hydrate, however it promoted the formation of the mentioned compounds and a new hydrogranate compound – katoite, which stayed stable during isothermal curing to 72 hours. It was found that in the higher alkalinity system (CaO/SiO<sub>2</sub> = 2.1), regardless of the additive used, quartz reacted within 8 hours, and Ca(OH)<sub>2</sub> was detected after 72 hours. It should be noted that the latter compound determined the stability of α-C<sub>2</sub>S hydrate in the system under all synthesis conditions.

In this work, the thermal stability of synthetic dibasic calcium silicate hydrates in temperature range 25–1000 °C as well as the effect of these compounds on the early hydration of Portland cement were examined. It was found that during the thermal treatment of hydrothermal synthesis products in a high-temperature furnace various polymorphs of dicalium silicates x-, α-, α<sub>L</sub>-, β-, γ-2CaO·SiO<sub>2</sub> were formed. In addition, it was found that the steady-state intervals of the formed calcium silicates were influenced by K<sup>+</sup> and Al<sup>3+</sup> ions intervening in their crystal lattice. Meanwhile, it was found that different amount (5 to 15 %) of calcium silicate hydrates additive accelerate the hydration reactions of Portland cement during the first 72 hours of hydration, as the total amount of the heat evolution rate of Portland cement samples with mentioned additives was higher (332 to 352 J/g) than that of pure Portland cement (230 J/g).

## Turinys

<b>Lentelių sąrašas .....</b>	<b>8</b>
<b>Paveikslų sąrašas .....</b>	<b>9</b>
<b>Santrumpų sąrašas .....</b>	<b>11</b>
<b>Įvadas.....</b>	<b>12</b>
<b>1. Literatūros apžvalga .....</b>	<b>14</b>
1.1. Rišamųjų medžiagų gamybos problematika.....	14
1.2. Cemento gamybos metu kylančių iššūkių sprendimo būdai .....	15
1.2.1. Alternatyvios rišamosios medžiagos .....	19
1.3. Kalcio hidrosilikatai ir jų klasifikacija .....	22
1.4. Kalcio hidrosilikatų sintezės ypatumai, gautų junginių savybės ir panaudojimas .....	23
<b>2. Tiriamoji dalis.....</b>	<b>26</b>
2.1. Naudotos medžiagos.....	26
2.2. Tyrimų metodika .....	28
2.3. KOH priedo įtaka dvibazių kalcio hidrosilikatų kristalizacijai 1,9CaO–SiO <sub>2</sub> –K <sub>2</sub> O–H <sub>2</sub> O sistemoje .....	31
2.4. KOH priedo įtaka dvibazių kalcio hidrosilikatų kristalizacijai 2,1CaO–SiO <sub>2</sub> –K <sub>2</sub> O–H <sub>2</sub> O sistemoje .....	44
2.5. Kompleksinio KOH ir Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> priedo įtaka dvibazių kalcio hidrosilikatų kristalizacijai 1,9CaO–SiO <sub>2</sub> –K <sub>2</sub> O–Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –H <sub>2</sub> O sistemoje.....	48
2.6. Kompleksinio KOH ir Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> priedo įtaka dvibazių kalcio hidrosilikatų kristalizacijai 2,1CaO–SiO <sub>2</sub> –K <sub>2</sub> O–Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –H <sub>2</sub> O sistemoje.....	52
2.7. Dvibazių kalcio hidrosilikatų (C/S = 1,9) su įsiterpusiais K <sup>+</sup> ir (K <sup>+</sup> + Al <sup>3+</sup> ) jonais terminis stabilumas 25–1000 °C intervale .....	53
2.8. Dvibazių kalcio hidrosilikatų (C/S = 2,1) su įsiterpusiais K <sup>+</sup> ir (K <sup>+</sup> + Al <sup>3+</sup> ) jonais terminis stabilumas ir jų priedo įtaka portlandcemenčio hidratacijai .....	55
<b>3. Inžinerinė dalis.....</b>	<b>64</b>
<b>4. Darbuotojų sauga ir sveikata .....</b>	<b>66</b>
<b>Išvados .....</b>	<b>70</b>
<b>Publikacijų sąrašas .....</b>	<b>71</b>
<b>Literatūros sąrašas .....</b>	<b>72</b>

## Lentelių sąrašas

<b>1.1 lentelė.</b> CO <sub>2</sub> emisijos mažinimo būdai cemento pramonėje.....	15
<b>1.2 lentelė.</b> Alternatyvių rišamųjų medžiagų savybės ir rodikliai.....	19
<b>1.3 lentelė.</b> Dvibaziai kalcio hidrosilikatai.....	22
<b>2.1 lentelė.</b> Ca(OH) <sub>2</sub> , SiO <sub>2</sub> elementinė sudėtis.....	27
<b>2.2 lentelė.</b> Portlandcemenčio cheminė sudėtis.....	27
<b>2.3 lentelė.</b> Pradinių mišinių sudėtis .....	28
<b>2.1 lentelė.</b> α-C <sub>2</sub> S hidratui būdingų absorbcijos juostų charakteristikos.....	33
<b>2.2 lentelė.</b> Kalcio hidrosilikatų pagrindinių difracinių maksimumų atstumų tarp atominių plokštumų <i>d</i> pasiskirstymas, kai sintezės trukmė 72 h, o naudoto KOH priedo koncentracija 7 % .	39
<b>2.3 lentelė.</b> Junginių susidarymas 1,9CaO–SiO <sub>2</sub> –K <sub>2</sub> O–H <sub>2</sub> O sistemoje, esant skirtingai KOH priedo koncentracijai ir izoterminio išlaikymo trukmei .....	43
<b>2.4 lentelė.</b> Junginių susidarymas 2,1CaO–SiO <sub>2</sub> –K <sub>2</sub> O–H <sub>2</sub> O sistemoje, esant skirtingai KOH priedo koncentracijai ir izoterminio išlaikymo trukmei .....	47
<b>2.5 lentelė.</b> Termiškai apdorotų kalcio hidrosilikatų su įsiterpusiais K <sup>+</sup> ir Al <sup>3+</sup> jonais tankis .....	58
<b>2.6 lentelė.</b> Bendras po 72 h hidratacijos iš portlandcemenčio bandinių su skirtingu kalcio hidrosilikatų priedu išsiskyres šilumos kiekis .....	62
<b>4.1 lentelė.</b> Tiriamajame darbe naudotų medžiagų saugos duomenys .....	67



## Paveikslų sąrašas

<b>1.1 pav.</b> Pasaulinė portlandcemenčio gamyba 2010–2020 m. ....	14
<b>1.2 pav.</b> $\alpha$ -C <sub>2</sub> S hidrato struktūra.....	23
<b>2.1 pav.</b> Reagentinio ir 650 °C temperatūroje išdegto kalcio hidroksido RSDA kreivės .....	26
<b>2.2 pav.</b> Kvarco RSDA ir VTA kreivės .....	26
<b>2.3 pav.</b> Reagentinio ir 475 °C temperatūroje išdegto aliuminio hidroksido RSDA kreivės.....	27
<b>2.1 pav.</b> CaO–SiO <sub>2</sub> –H <sub>2</sub> O sistemoje gautų produktų RSDA kreivės, kai sintezės trukmė 4–72 h ....	31
<b>2.2 pav.</b> CaO–SiO <sub>2</sub> –H <sub>2</sub> O sistemoje gautų produktų VTA kreivės, kai sintezės trukmė 4–72 h.....	32
<b>2.3 pav.</b> CaO–SiO <sub>2</sub> –H <sub>2</sub> O sistemoje gautų produktų FT-IR kreivė, kai sintezės trukmė 4 h.....	33
<b>2.4 pav.</b> CaO–SiO <sub>2</sub> –H <sub>2</sub> O sistemoje nesureagavusio kvarco kiekio ir pagrindinio difrakcinio maksimumo intensyvumo pokytis, esant skirtingoms hidroterminio apdorojimo trukmėms .....	34
<b>2.5 pav.</b> CaO–SiO <sub>2</sub> –K <sub>2</sub> O–H <sub>2</sub> O sistemoje gautų produktų RSDA kreivės, kai sintezės trukmė 4 h, o naudoto KOH priedo koncentracija 3–7 %.....	35
<b>2.6 pav.</b> CaO–SiO <sub>2</sub> –K <sub>2</sub> O–H <sub>2</sub> O sistemoje gautų produktų VTA kreivė, kai sintezės trukmė 4 h, o naudoto KOH priedo koncentracija 3–7 %.....	36
<b>2.7 pav.</b> CaO–SiO <sub>2</sub> –K <sub>2</sub> O–H <sub>2</sub> O sistemoje gautų produktų SEM nuotraukos, kai sintezės trukmė 4 h, o naudoto KOH priedo koncentracija 3 %.....	36
<b>2.8 pav.</b> CaO–SiO <sub>2</sub> –K <sub>2</sub> O–H <sub>2</sub> O sistemoje gautų produktų SEM nuotraukos, kai sintezės trukmė 4 h, o naudoto KOH priedo koncentracija 7 %.....	37
<b>2.9 pav.</b> CaO–SiO <sub>2</sub> –K <sub>2</sub> O–H <sub>2</sub> O sistemoje gautų produktų SEM nuotraukos, kai sintezės trukmė 4 h, o naudoto KOH priedo koncentracija 3 ir 7 % .....	37
<b>2.10 pav.</b> CaO–SiO <sub>2</sub> –K <sub>2</sub> O–H <sub>2</sub> O sistemoje gautų produktų RSDA kreivės, kai sintezės trukmė 8 h, o naudoto KOH priedo koncentracija 3–7 %.....	38
<b>2.11 pav.</b> CaO–SiO <sub>2</sub> –K <sub>2</sub> O–H <sub>2</sub> O sistemoje gautų produktų RSDA kreivės, kai sintezės trukmė 48–72 h, o naudoto KOH priedo koncentracija 3–7 %.....	40
<b>2.12 pav.</b> CaO–SiO <sub>2</sub> –K <sub>2</sub> O–H <sub>2</sub> O sistemoje gautų produktų VTA kreivės, kai sintezės trukmė 72 h, o naudoto KOH priedo koncentracija 3–7 %.....	41
<b>2.13 pav.</b> CaO–SiO <sub>2</sub> –K <sub>2</sub> O–H <sub>2</sub> O sistemoje gautų produktų SEM nuotraukos, kai sintezės trukmė 72 h, o naudoto KOH priedo koncentracija 3 %.....	41
<b>2.14 pav.</b> CaO–SiO <sub>2</sub> –K <sub>2</sub> O–H <sub>2</sub> O sistemoje gautų produktų SEM nuotraukos, kai sintezės trukmė 72 h, o naudoto KOH priedo koncentracija 7 %.....	42
<b>2.15 pav.</b> CaO–SiO <sub>2</sub> –K <sub>2</sub> O–H <sub>2</sub> O sistemoje gautų produktų SEM nuotraukos, kai sintezės trukmė 72 h, o naudoto KOH priedo koncentracija 3 ir 7 % .....	42
<b>2.16 pav.</b> CaO–SiO <sub>2</sub> –H <sub>2</sub> O sistemoje gautų produktų RSDA kreivės, kai sintezės trukmė 4–72 h ..	44
<b>2.17 pav.</b> CaO–SiO <sub>2</sub> –H <sub>2</sub> O sistemoje gautų produktų VTA kreivės, kai sintezės trukmė 4 ir 72 h....	45
<b>2.18 pav.</b> CaO–SiO <sub>2</sub> –K <sub>2</sub> O–H <sub>2</sub> O sistemoje gautų produktų RSDA kreivės, kai sintezės trukmė 4 ir 8 h, o naudoto KOH priedo koncentracija 3–7 %.....	46
<b>2.19 pav.</b> CaO–SiO <sub>2</sub> –K <sub>2</sub> O–H <sub>2</sub> O sistemoje gautų produktų VTA kreivės, kai sintezės trukmė 4 h, o naudoto KOH priedo koncentracija 7 %.....	46
<b>2.20 pav.</b> CaO–SiO <sub>2</sub> –K <sub>2</sub> O–H <sub>2</sub> O sistemoje gautų produktų RSDA kreivės, kai sintezės trukmė 72 h, o naudoto KOH priedo koncentracija 3–7 %.....	47
<b>2.21 pav.</b> CaO–SiO <sub>2</sub> –K <sub>2</sub> O–Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –H <sub>2</sub> O sistemoje gautų produktų RSDA kreivės, kai naudoto KOH priedo koncentracija 5 %, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /(SiO <sub>2</sub> +Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) = 0,025, o sintezės trukmė 4–72 h.....	48
<b>2.22 pav.</b> CaO–SiO <sub>2</sub> –K <sub>2</sub> O–Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –H <sub>2</sub> O sistemoje gautų produktų VTA kreivės, kai naudoto KOH priedo koncentracija 5 %, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /(SiO <sub>2</sub> +Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) = 0,025, o sintezės trukmė 4–72 h.....	49

<b>2.23 pav.</b> CaO–SiO <sub>2</sub> –K <sub>2</sub> O–Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –H <sub>2</sub> O sistemoje gautų produktų SEM nuotraukos, kai naudoto KOH priedo koncentracija 5 %, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /(SiO <sub>2</sub> +Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) = 0,025, o sintezės trukmė 4 ir 72 h.....	50
<b>2.24 pav.</b> CaO–SiO <sub>2</sub> –K <sub>2</sub> O–Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –H <sub>2</sub> O sistemoje gautų produktų SEM nuotraukos, kai naudoto KOH priedo koncentracija 5 %, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /(SiO <sub>2</sub> +Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) = 0,025, o sintezės trukmė 4 ir 72 h.....	51
<b>2.25 pav.</b> CaO–SiO <sub>2</sub> –K <sub>2</sub> O–Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –H <sub>2</sub> O sistemoje gautų produktų RSDA kreivės, kai naudoto KOH priedo koncentracija 5 %, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /(SiO <sub>2</sub> +Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) = 0,025, o sintezės trukmė 4–72 h.....	52
<b>2.26 pav.</b> CaO–SiO <sub>2</sub> –K <sub>2</sub> O–Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –H <sub>2</sub> O sistemoje gautų produktų VTA kreivės, kai naudoto KOH priedo koncentracija 5 %, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /(SiO <sub>2</sub> +Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) = 0,025, o sintezės trukmė 8 h.....	53
<b>2.27 pav.</b> CaO–SiO <sub>2</sub> –H <sub>2</sub> O sistemoje gautų produktų RSDA kreivės 25–1000 °C temperatūros intervale .....	54
<b>2.28 pav.</b> CaO–SiO <sub>2</sub> –K <sub>2</sub> O–H <sub>2</sub> O ir CaO–SiO <sub>2</sub> –K <sub>2</sub> O–Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –H <sub>2</sub> O sistemose gautų produktų RSDA kreivės 25–1000 °C temperatūros intervale.....	55
<b>2.29 pav.</b> CaO–SiO <sub>2</sub> –H <sub>2</sub> O sistemoje optimaliomis sintezės sąlygomis gautų produktų RSDA kreivės 25–750 °C temperatūros intervale .....	56
<b>2.30 pav.</b> CaO–SiO <sub>2</sub> –K <sub>2</sub> O–H <sub>2</sub> O ir CaO–SiO <sub>2</sub> –K <sub>2</sub> O–Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –H <sub>2</sub> O sistemose optimaliomis sintezės sąlygomis gautų produktų RSDA kreivės 25–750 °C temperatūros intervale .....	57
<b>2.31 pav.</b> Nsureagavusio CaCO <sub>3</sub> kiekio (pradiniame mišinyje esantis kiekis prilygintas 100 %) ir pagrindinių CaCO <sub>3</sub> ir γ-C <sub>2</sub> S difrakcinių maksimumų intensyvumo pokytis, esant skirtingoms terminio apdoravimo temperatūroms.....	58
<b>2.32 pav.</b> Iš gryno portlandcemenčio, portlandcemenčio su KHS, KHS su įsiterpusiais K <sup>+</sup> jonais ir KHS su įsiterpusiais K <sup>+</sup> ir Al <sup>3+</sup> jonais priedu išsiskyres šilumos srautas, kai priedo kiekis bandinyje – 15 % .....	59
<b>2.33 pav.</b> Pirmosios hidratacijos stadijos (pradinės reakcijos) metu iš gryno portlandcemenčio, portlandcemenčio su KHS, KHS su įsiterpusiais K <sup>+</sup> jonais ir KHS su įsiterpusiais K <sup>+</sup> ir Al <sup>3+</sup> jonais priedu išsiskyres šilumos srautas, kai priedo kiekis bandinyje – 15 % .....	60
<b>2.34 pav.</b> Indukcinės ir pagreitėjimo stadijų metu iš gryno portlandcemenčio, portlandcemenčio su KHS, KHS su įsiterpusiais K <sup>+</sup> jonais ir KHS su įsiterpusiais K <sup>+</sup> ir Al <sup>3+</sup> jonais priedu išsiskyres šilumos srautas, kai priedo kiekis bandinyje – 15 % .....	60
<b>2.35 pav.</b> Trečiosios stadijos metu iš gryno portlandcemenčio, portlandcemenčio su KHS, KHS su įsiterpusiais K <sup>+</sup> jonais ir KHS su įsiterpusiais K <sup>+</sup> ir Al <sup>3+</sup> jonais priedu išsiskyres šilumos srautas, kai priedo kiekis bandinyje – 15 % .....	61
<b>2.36 pav.</b> Bendras iš gryno portlandcemenčio, portlandcemenčio su KHS, KHS su įsiterpusiais K <sup>+</sup> jonais ir KHS su įsiterpusiais K <sup>+</sup> ir Al <sup>3+</sup> jonais priedu išsiskyres šilumos kiekis, kai priedo kiekis bandinyje – 15 % .....	62
<b>2.37 pav.</b> Portlandcemenčio bandinių hidratacijos produktų RSDA kreivės, kai hidratacijos trukmė 72 h. ....	63
<b>3.1 pav.</b> Dvibazių kalcio hidrosilikatų periodinio veikimo gamybos principinė schema .....	64

## Santrumpų sąrašas

AAP – asmeninė apsaugos priemonė  
A/(S+A) –  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ir  $(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2)$  molinis santykis  
C/S –  $\text{CaO}$  ir  $\text{SiO}_2$  molinis santykis  
 $\text{C}_3\text{A}$  –  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  (trikalčio aliuminatas)  
 $\text{C}_2\text{AF}$  –  $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$  (braunmileritas)  
 $\text{C}_4\text{A}\hat{\text{S}}\text{H}_{12}$  –  $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SO}_3\cdot 12\text{H}_2\text{O}$  (monosulfatas)  
 $\text{C}_6\text{A}\hat{\text{S}}_3\text{H}_{32}$  –  $6\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{SO}_3\cdot 32\text{H}_2\text{O}$  (entringitas)  
 $\text{C}_3\text{S}$  –  $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  (trikalčio silikatas / alitas)  
 $\text{C}_2\text{S}$  –  $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  (dikalčio silikatas)  
DSK – diferencinė skenuojamoji kalorimetrija  
EDS – energinės dispersijos rentgeno spektroskopija  
FT-IR – Furjė transformacijos – infraraudonųjų spindulių spektroskopija  
KA – kalčio aliuminatai  
KAS – kalčio aliumosilikatai  
KHA – kalčio hidroaliuminatai  
KHAS – kalčio hidroaliumosilikatai  
KHS-A – kalčio hidrosilikatai su įsiterpusiais aliuminio jonais  
KHS – kalčio hidrosilikatai  
OPC – portlandcementis  
RSDA – rentgeno spinduliuotės difrakcinė analizė  
RSFA – rentgeno spinduliuotės fluorescencinė analizė  
SEM – skenuojamoji elektroninė mikroskopija  
 $S_{\text{pav}}$  – savitasis paviršius  
TGA – termogravimetrinė analizė  
V/K – skystos ir kietos terpės santykis  
VTA – vienalaikė terminė analizė  
 $\alpha\text{-C}_2\text{S}$  –  $\alpha\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$   
 $\alpha'_L\text{-C}_2\text{S}$  –  $\alpha'_L\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$   
 $\beta\text{-C}_2\text{S}$  –  $\beta\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  (larnitas / belitas)  
 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$  –  $\gamma\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  (kalčio olivinas)

## Įvadas

Portlandcementis – populiariausia statybinė rišamoji medžiaga ir kartu labiausiai paplitęs gaminamas produktas pasaulyje. Remiantis statistikos duomenimis, 2020 m. pasaulinė cemento produkcija siekė 4,1 milijardo tonų, tuo tarpu, prognozuojama, kad iki 2030 m. šis kiekis augs iki 4,83 mlrd. tonų per metus [1], [2]. Svarbu, kad dėl gamybos specifikos ir augančių produkcijos kiekių, cemento pramonė susiduria su aplinkosauginėmis problemomis [3]. Vienas didžiausių cemento gamybos iššūkių – milžiniškas gamybos metu į atmosferą išmetamų, šiltnamio efektą sukeliančių ir klimato šiltėjimą skatinančių CO<sub>2</sub> dujų kiekis. Jau 1990 m. šis kiekis siekė 576 mln. t, 2010 m. – 1,88 mlrd. t, todėl prognozuojama, kad toliau augant cemento produkcijos paklausai 2050 m. CO<sub>2</sub> tarša sieks 3,7–4,4 mlrd. tonų per metus [4]–[6]. Tuo remiantis, 189 pasaulio valstybės 2018 m. pasirašė Paryžiaus klimato susitarimą (angl. *Paris Agreement on Climate Change*), kuris įpareigoja imtis veiksmų, kad vidutinė pasaulio temperatūra nepadidėtų daugiau kaip 2 °C, palyginti su ikipramoninio laikotarpio temperatūra, bei stengtis, kad ji nepakiltų daugiau kaip 1,5 °C [7]. Tai reiškia, kad iki 2050 m. pasaulinė grynoji CO<sub>2</sub> emisija turės tapti nuline, o cemento pramonei, šiuo atveju, reikalingi pasaulinio masto sprendimai [8].

Didžiausias cemento trūkumas yra jo cheminė sudėtis: ~70 % OPC sudaro CaO, kuris gaunamas klinties (CaCO<sub>3</sub>) dekarbonizacijos metu (~900 °C). Šis procesas yra didžiausias CO<sub>2</sub> šaltinis, nes jo metu išsiskiria ~60 % viso anglies dvideginio [9]. Didelis CaO kiekis reikalingas pagrindiniam portlandcemenčio komponentui trikalcio silikatui – 3CaO·SiO<sub>2</sub> (C<sub>3</sub>S – alitui) susidaryti. Kadangi šis mineralas sudaro net 55–65 % klinkerio, siekiant sumažinti išsiskiriantį CO<sub>2</sub> kiekį, efektyvu yra keisti cemento cheminę sudėtį. Tuo remdamiesi, mokslininkai kuria naujas mažesniu CaCO<sub>3</sub> kiekiu pasižyminčias aplinkai draugiškas rišamąsias medžiagas. Viena iš alternatyvų – belitinis cementas, kurio pagrindą (40–90 %) sudaro mažesnio baziškumo dikalcio silikatas – belitas (2CaO·SiO<sub>2</sub> – β-C<sub>2</sub>S) [10]. Šiuo metu labiausiai naudojamas belito gavimo būdas susideda iš dviejų stadijų – hidroterminės (150–200 °C) didesnio baziškumo kalcio hidrosilikatų (CaO/SiO<sub>2</sub>=1,5–2,0) sintezės bei jų mechanocheminio (malant su kvarcu, dažniausiai santykiu 1:1) ir (ar) terminio apdorojimo (500–1000 °C). Be to, dvibazius kalcio hidrosilikatus galima pritaikyti kaip įprasto portlandcemenčio priedą ir taip pat prisidėti prie CO<sub>2</sub> emisijos sumažėjimo. Šiuo atveju, sintetiniiais junginiais pakeičiant dalį cemento klinkerio – galima valdyti ir keisti hidratacijos mechanizmą: pradinių cemento junginių tirpumą bei jų hidratacijos laipsnį, pagrindinių hidratacijos etapų trukmę ir kt. Todėl pastarąjį dešimtmetį didelis dėmesys skiriamas būtent dvibazių kalcio hidrosilikatų junginių sintezei, savybėms ir panaudojimo galimybėms.

Tarp pastarųjų junginių šiuo metu didžiausio mokslininkų susidomėjimo sulaukia dvibazis α-C<sub>2</sub>S hidratas (α-2CaO·SiO<sub>2</sub>). Mokslinėje literatūroje ne tik išsamiai išanalizuota α-C<sub>2</sub>S hidrato sintezė iš mišinių, kurių CaO ir SiO<sub>2</sub> santykis lygus 2,0, [9], bet netrūksta duomenų ir apie šio junginio susidarymą nestechiometrinės sudėties sistemose [11]. Be to, siekiant geriau ištirti α-C<sub>2</sub>S hidrato savybes bei išplėsti jo panaudojimo galimybes, mokslininkai daug dėmesio skiria pastarojo junginio sintezei, naudojant skirtingus priedus. Ištirta, kad šarminis NaOH priedas, skatindamas pradinių žaliavų reakciją, ne tik suintensyvina α-C<sub>2</sub>S hidrato kristalizaciją, bet kartu leidžia sutrumpinti ir autoklavinio apdorojimo trukmę [12], be to, pateikiama nemažai informacijos apie Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> priedo naudojimą ir jo įtaką dvibazių kalcio hidrosilikatų susidarymo mechanizmui [11]. Literatūroje yra aprašytas ir kompleksinis šių priedų poveikis [13], o kartu nustatyta, kad Na<sup>+</sup> ir Al<sup>3+</sup> jonai terpiasi į susidariusių KHS kristalų gardele. Kadangi kalcio hidrosilikatų sandara yra viena pagrindinių charakteristikų, lemiančių jų taikymo sritis, todėl sintetiniai junginiai valdant jų struktūrą bei savybes

yra žymiai pranašesni už, pavyzdžiui, cemento gamyboje naudojamas pramonines atliekas ar gamtinius priedus. Tuo tarpu, vis dar trūksta duomenų apie KOH ar KOH ir Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> priedų įtaką α-C<sub>2</sub>S hidrato susidarymui hidroterminės sintezės metu. Be to, svarbu ištirti įsiterpusių K<sup>+</sup> arba K<sup>+</sup> ir Al<sup>3+</sup> jonų įtaką šio junginio fizikinėms-cheminėms savybėms ir terminiam stabilumui, lemiančiam alternatyvių rišamųjų medžiagų gamyboje svarbių kalcio silikatų susidarymą.

**Darbo tikslas** – ištirti Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ir KOH priedo įtaką dvibazių kalcio hidrosilikatų kristalizacijai ir jų fizikinėms-cheminėms savybėms hidroterminėmis sąlygomis.

**Darbo uždaviniai:**

1. ištirti dvibazių kalcio hidrosilikatų kristalizacijos ypatumus CaO–SiO<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O sistemoje 200 °C temperatūroje, kai izoterminio išlaikymo trukmė 4–72 valandos;
2. nustatyti KOH ir (KOH + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) priedo koncentracijos ir mišinio baziškumo įtaką žaliavų sureagavimui ir kalcio hidrosilikatų susidarymui bei jų savybėms;
3. ištirti sintetinių dvibazių kalcio hidrosilikatų terminį stabilumą 25–1000 °C temperatūros intervale ir jų įtaką portlandcemenčio hidratacijai.

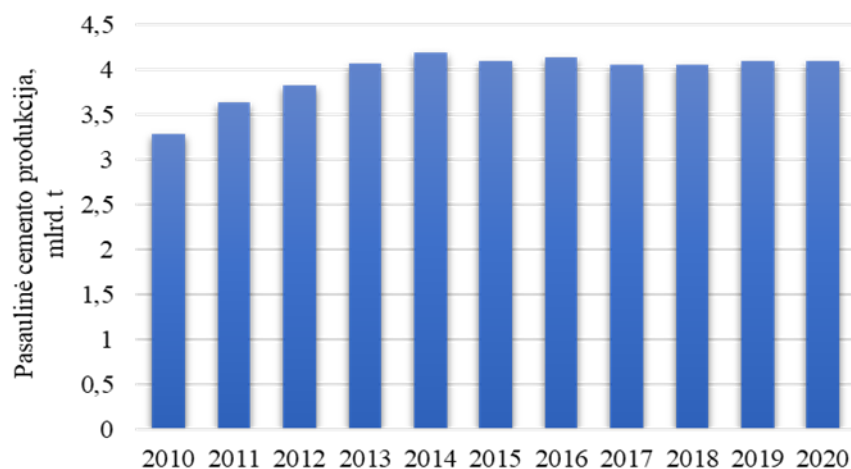
## 1. Literatūros apžvalga

### 1.1. Rišamųjų medžiagų gamybos problematika

Betonas yra viena iš dažniausiai naudojamų statybinių medžiagų. 2015 m. Europos Sąjungoje buvo pagaminta 215 milijonų kubinių metrų betono [14]. Pasaulyje, per metus vienam žmogui sunaudojama apie 1 m<sup>3</sup> betono, t. y. beveik 10 kartų daugiau, negu visų kitų dirbtinių medžiagų kartu paėmus, todėl tikėtina, kad dėl savo universalių savybių jo paklausa statybų pramonėje išliks bei augs ir ateityje.

Apie 90 % betono mišinio masės sudaro tam tikrais santykiais paimtas vanduo, stambus ir smulkus užpildas (smėlis, žvyras, skalda, akmenys ir t. t.), įvairūs priedai ir kt., o likusią ir svarbiausią dalį užima hidrauliškai aktyvios rišamosios medžiagos (cemento klinkeris, kalkės, statybinis gipsas ir kt.) [15], [16]. Cementas yra viena pagrindinių betono gamyboje naudojamų medžiagų, kurios paskirtis surišti užpildo daleles į dirbtinio akmens monolitą. Didžiosios dalies konstrukcinių betonų rišamoji medžiaga yra portlandcementis.

Portlandcementis (OPC) – populiariausia statybinė rišamoji medžiaga ir kartu labiausiai paplitęs gaminamas produktas pasaulyje. Remiantis statistikos duomenimis, 2020 m. pasaulinė cemento produkcija siekė 4,1 milijardo tonų (žr. 1.1 pav.). Daugiau nei pusę šio kiekio – 2,2 mlrd. tonų – pagamino Kinija, 340 mln. tonų – Indija, 96 mln. tonų – Vietnamas, 90 mln. tonų – JAV. Prognozuojama, kad iki 2030 m. pagaminamo cemento kiekis augs iki 4,83 mlrd. tonų per metus [1], [2].



1.1 pav. Pasaulinė portlandcemenčio gamyba 2010–2020 m. [1], [17]

Rišamųjų medžiagų pramonė XXI amžiuje susiduria su daugybe iššūkių: iškastinio kuro išteklių išsekimo, natūralių žaliavų trūkumu, eksponentiškai didėjančia cemento paklausa, lemiančia su klimato kaita susijusias problemas [18].

Vienas didžiausių cemento gamybos specifikos trūkumų – didelis suvartojamos energijos kiekis: gaminant 1 toną OPC yra sunaudojama 4,7–6,3 GJ/t energijos, o tai sudaro maždaug 12–15 % visos pramonėje sunaudojamos energijos ir apie 3 % viso pasaulyje pagaminamo energijos kiekio [19]. Paminėtina, kad didžiausia dalis energijos sunaudojama klinkerio degimui reikalingai aukštai 1450 °C temperatūrai pasiekti. Verta paminėti, kad labiausiai nerimą kelia milžiniškas gamybos metu į atmosferą išmetamų CO<sub>2</sub> dujų kiekis: jis, skatindamas šiltnamio efektą, smarkiai prisideda prie klimato atšilimo, kuris sukelia daug rimtų neigiamų pasekmių ateities plėtrai ir jos perspektyvoms

[20]. Literatūroje pateikiamais duomenimis, su kiekviena pagaminta tona produkto cemento pramonė į atmosferą išskiria 0,9–1,1 t CO<sub>2</sub> [5], o tai sudaro 5–8 % visos pasaulinės CO<sub>2</sub> emisijos [19], [21], [22]. Apie 40 % šių dujų susidaro deginant anglies turintį iškastinį kurą bei ruošiant žaliavas – jas išgaunant, transportuojant, mechaniškai apdorojant – smulkinant ir malant, o didžiausias CO<sub>2</sub> šaltinis yra pagrindinės cemento žaliavos – klinčių (CaCO<sub>3</sub>) dekarbonizacija: jos metu išsiskiria apie 60 % viso CO<sub>2</sub> kiekio [4], [9], [23]. Paminėtina, kad 1990 m. cemento gamybos metu išskiriamų CO<sub>2</sub> dujų kiekis siekė 576 mln. t, 2010 m. – 1,88 mlrd. t, todėl prognozuojama, kad toliau augant cemento produkcijos paklausai 2050 m. pastarųjų dujų kiekis sieks 3,7–4,4 mlrd. tonų per metus [4]–[6].

## 1.2. Cemento gamybos metu kylančių iššūkių sprendimo būdai

Labai svarbu, kad augantis pasaulio gyventojų skaičius ir urbanizacija kartu su infrastruktūros plėtros poreikiais padidina ne tik cemento ir betono paklausą, bet ir spaudimą paspartinti veiksmus, kuriais siekiama sumažinti „anglies pėdsaką“ (angl. *carbon footprint*) cemento gamyboje [24]. Cemento pramonė puikiai žino apie darnaus vystymosi riziką ir per pastaruosius dešimtmečius aktyviai dalyvavo ieškodama būdų, kaip sunaudoti mažiau energijos ir gamtos išteklių bei išskirti mažiau CO<sub>2</sub> vienam pagaminto cemento vienetui [25].

Siekiant sumažinti neigiamą cemento gamybos sukeliamų problemų poveikį, dažniausiai remiamasi šiais principais:

- gamybos ir energijos efektyvumo gerinimu;
- perėjimu prie mažiau anglies išskiriančių degalų (keičiant degiomis atliekomis ar biokuru);
- efektyvaus medžiagų panaudojimo skatinimu ir alternatyvių rišamųjų medžiagų kūrimu (siekiama sumažinti klinkerio ir cemento santykį ir bendrą paklausą);
- gamybos proceso ir technologijų naujovių, tokių kaip išmetamo CO<sub>2</sub> surinkimas ir saugojimas (angl. *CCS – Carbon Capture and Storage*), tobulinimu.

Pastarosios dvi strategijos labiausiai prisideda prie tiesioginio į atmosferą išmetamų teršalų kiekio mažinimo, o įvairios energijos taupymo priemonės skatina pramonę sumažinti netiesioginį teršalų kiekį [19], [26], [27] (žr. 1.1 lent.).

### 1.1 lentelė. CO<sub>2</sub> emisijos mažinimo būdai cemento pramonėje

CO <sub>2</sub> emisijų mažinimo strategijos	Galimas CO <sub>2</sub> emisijų sumažėjimas, %
CO <sub>2</sub> surinkimo ir saugojimo technologijos	95–100
Aplinkai draugiškų rišamųjų medžiagų naudojimas	90–100
Klinkerio pakaitalų naudojimas	70–90
Alternatyvaus kuro naudojimas	40
Energijos efektyvumo didinimas	4–8

#### Alternatyvus kuras ir žaliavos

Tipinė moderni rotacinė cemento krosnis, sunaudojanti 3,8 GJ/t klinkerio specifinės šilumos, deginant tradicinius anglies pagrindu pagamintus degalus, tokius kaip akmens anglis, nafta ar naftos koksas, išmeta maždaug 0,37 kg iš kuro gaunamo CO<sub>2</sub>/kg klinkerio. Šiuo atveju, greičiausias išmetamo CO<sub>2</sub> kiekio sumažinimo būdas yra dalies ar viso įprasto anglies pagrindu pagaminto kuro pakeitimas alternatyviu, ir, jei įmanoma, klinčių pakeitimas žaliavomis, kuriose yra nedaug karbonatinių kalcio šaltinių [25].

Cemento pramonėje naudojama alternatyvų kurą galima suskirstyti į tris pagrindines grupes [19]:

- dujos (sąvartyno atliekų dujos, pirolizinės dujos, biodujos);
- skysčiai (naudotos alyvos, kitos cheminės medžiagos, tirpikliai);
- kietasis kuras (įvairios gumos, padangos, plastikas).

Reikia paminėti, kad dauguma alternatyvių degalų nėra patvirtinti kaip neišskiriantys CO<sub>2</sub>. Anglies atžvilgiu neutralus kuras, kurio metu neišsiskiria grynas CO<sub>2</sub> iš esmės yra biomasė: jai degant išsiskiriantis CO<sub>2</sub> kiekis yra lygus fotosintezės metu absorbuojamam šių dujų kiekiui. Biomasę apima žemės ir miškų ūkio biomasė ir atliekos, biologiškai skaidžios komunalinės atliekos, gyvūninės kilmės, popieriaus atliekos ir kt. Svarbu tai, kad daugeliu atvejų anglies atžvilgiu neutralių atliekų deginimas gali būti laikomas dar žalingesniu, šiltnamio efektą sukeliančiu metano dujų šaltiniu. O medžiagos, susidarančios iš iškastinio kuro, tokios kaip tirpikliai, plastikai ir sintetinio kaučiuko sudedamosios dalys ir kt., nelaikomos anglies požiūriu neutraliomis. Vis dėlto svarbu atkreipti dėmesį į tai, kad netgi anglies atžvilgiu ne neutralios kuro atliekos, jas iš deginimo įrenginių perkeltiant į cemento krosnį, žymiai sumažina išmetamą CO<sub>2</sub> kiekį [25].

Kol cementas užima tik apie 10 % bendro betono tūrio, jis nulemia maždaug 95 % tiesioginės CO<sub>2</sub> dujų emisijos, susijusios su karbonatinių žaliavų (klinčių) sektoriumi [28]. Vienas iš optimalių variantų siekiant sumažinti aplinkos taršą yra CaCO<sub>3</sub> kiekio klinkerio įkrovoje mažinimas, dalį pastarosios žaliavos pakeičiant nekarbonatiniais (lankieji pelenai, šlakai, gipsas, anhidritas, fluoritas) ar mažai karbonatiniais kalcio oksido šaltiniais. Dauguma dažniausiai naudojamų alternatyvių žaliavų yra šalutiniai pramonės produktai, tokie kaip aukštakrosnių šlakas, lignito ir akmens anglių pelenai, smulkintas betonas ir kt. Svarbiausia, kad renkantis šį cemento gamybos problemų sprendimo būdą ne tik sumažinamos energijos sąnaudos ir aplinkos tarša, bet kartu efektyviai panaudojamos atliekos ir kitos nereikalingos medžiagos [19].

#### Alternatyvūs cemento klinkerio pakaitalai

Tiesioginė CO<sub>2</sub> emisija bei didelės energijos sąnaudos cemento gamybos metu priklauso ne tik nuo karbonatinių žaliavų naudojimo, bet ir nuo didelio klinkerio ir cemento santykio, kuris paprastai svyruoja nuo 0,5 iki 0,95 [19]. Todėl dar viena plačiai tyrinėjama CO<sub>2</sub> taršos mažinimo galimybė yra susijusi su alternatyvių klinkerio pakaitalų tyrimu ir naujų aplinkai draugiškų cementų klasių kūrimu. Čia svarbios papildančios cementinės medžiagos (angl. *SCM – Supplementary Cementitious Materials*), apimančios įvairiausias natūralias medžiagas, atliekas ir šalutinius produktus. Labai svarbu, kad šių cemento sistemos pakaitalų naudojimo galimybė, kaip ir alternatyvių žaliavų pasirinkimas, skatina efektyvų medžiagų panaudojimą. Šiuo atveju, maišant su klinkeriu yra gaminami standartizuoti ir nestandartizuoti cementai arba gaminant betoną jomis pakeičiama dalis OPC [29], [16].

Pagal aktyvumą alternatyvios cementinės medžiagos suskirstytos į 4 grupes [29], [30]:

1. hidrauliškai aktyvūs pakaitalai – kai kurie fluidizuoti pelenai ir pramoniniai šlakai, turintys rišamųjų savybių;
2. latentiniu hidraulinio poveikiu pasižymintys pakaitalai, paprastai sudaryti iš stiklo ar amorfinių fazių, kuriose yra didelis kiekis SiO<sub>2</sub>, CaO ir Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;
3. natūralios ar dirbtinės kilmės pucolaniniai priedai, pavyzdžiui, lankieji pelenai, SiO<sub>2</sub> mikrodulkės, diatomitai, degti moliai ir skalūnai, kurie esant aplinkos temperatūrai ir drėgmei reaguoja su



- kalcio hidroksidu, susidarydami cementuojančiomis savybėmis pasižyminčius kalcio hidrosilikatus ir hidroaliuminatus;
4. inertiniai mikroužpildai, galintys keisti cemento reologines savybes ir hidratacijos proceso metu veikti kaip reakcijų centrai (malta klintis, dolomitas).

Mineralinių ir cheminių priedų įvedimas į gamybą padidino cemento pasiūlą nuo keleto iki kelių šimtų rūšių, tuo tarpu, įprasto cemento klinkerio dalį pakeitus alternatyviomis medžiagomis, išvystytos cemento pagrindu pagamintos, aplinkai draugiškesnės ir tokiais pranašumais, kaip lengvas svoris, šilumos izoliacija, ekonomiškumas ir didelis pritaikomumas pasižyminčios rišamosios medžiagos (angl. *CBM – Cement Based Materials*) [31]. Šiuo metu populiariausi cemento sistemose naudojami aktyvūs mineraliniai pakaitalai yra šalutiniai pramoniniai produktai, tokie kaip granuliuotas aukštakrosnių šlakas, lakieji pelenai,  $\text{SiO}_2$  mikrodulkės, be to, ne ką mažiau svarbūs yra natūralių pucolaninių medžiagų, molių ir klinties priedai, pasižymintys mažesne  $\text{CO}_2$  emisija [25], [32], [33].

*Granuliuotas aukštakrosnių šlakas* gaunamas plieno pramonėje kaip šalutinis produktas ketaus gamybos aukštakrosnėse metu. Didžiąją dalį jo sudėties užima kalcio silikatai / aliumosilikatai, kurie sudaro įprastą OPC klinkerį. Šlakuose esantys aktyvūs junginiai reaguoja su nekarbonizuotu bei po hidratacijos susidariusiu portlanditu ir suformuoja kalcio hidrosilikato gelį C-S-H, panašų į susidarantį iš trikalcio ir dikalčio silikatų OPC kietėjimo metu. Šis procesas padidina stiprumą, pagerina atsparumą sulfatinei korozijai, sumažina vandens pralaidumą, reikalingą vandens kiekį mišinyje ir palengvina betono pumpavimą [16]. Analogiškai šias betono savybes pagerina kitas dažnas klinkerio pakaitalas – lakieji pelenai.

*Lakieji pelenai* gaminami iš akmens ir rudųjų anglių bei kai kurių kitų kietojo kuro deginimo sistemų, kur smulkūs grūdėti pelenai išnešami su dūmais ir surenkami elektrostatiniais filtrais. Lakiuosius pelenus paprastai sudaro heterogeninis silicio oksido ( $\text{SiO}_2$ ), aliuminio oksidų ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) ir geležies oksidų ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) mišinys. Dėl savo pucolaninių savybių ši atlieka dažnai naudojama norint pakeisti 15–35 % OPC masės betono mišinyje, pavyzdžiui, siekiant sumažinti vandens pralaidumą ir sumažinti pirminį šilumos išsiskyrimą. Kaip ir aukštakrosnių šlakui, lakiesiems pelenams būdinga antrinė hidratacijos (pucolaninė) reakcija, kurios metu amorfinis  $\text{SiO}_2$  reaguoja su  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ir susidaręs papildomas kiekis C-S-H gelio prisideda prie betono stiprumo vystymosi po pirmųjų septynių dienų kietėjimo [31], [34].

*$\text{SiO}_2$  mikrodulkės* (mikrosilicis) yra silicio ir ferosilicio lydinių gamybos elektrinėse krosnyse atlieka. Lydymo metu susidaro dujinis  $\text{SiO}_2$ , kuris viršutinėje krosnies dalyje oksiduoja ir kondensuojasi į mikrosferos formos daleles. Ši atlieka pasaulyje naudojama labai plačiai, o į cementą jos dedama norint gauti itin didelio stiprumo betoną, patvarumu pralenkiantį kitus iš maišytų cementų pagamintus betonus. Be to, mikrosilicis sumažina betono pralaidumą vandeniui ir apsaugo plieno armatūrą nuo korozijos [31], [35].

*Dehidratuotas molis* yra viena iš seniausiai žinomų pucolaninių medžiagų. Remdamasis savo pucolaniniu aktyvumu molis gali pakeisti dalį cemento betone ir pagerinti jo ilgalaikį tvirtumą bei ilgaamžiškumą [36]. Kaolinitas aktyvuojamas molį termiškai apdorojant 600–800 °C temperatūroje – taip sunaikinant jo kristalinę struktūrą susidaro metakaolinitas – aktyvūs amorfiniai silicio ir aliuminio oksidai ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + 2\text{SiO}_2$ ), galintys reaguoti su  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  [9].

*Malta klintis* taip pat naudojama kaip klinkerio priedas. Literatūroje plačiai išnagrinėta klinties miltų priedo / pakaitalo įtaka tokioms ankstyvosioms cementinių sistemų savybėms kaip hidratacijos trukmė ir išsiskiriantis šilumos kiekis, taip pat stiprumas gniuždant [37]. Atliktų klinties tyrimų rezultatai parodė, kad pakeitus klintimi 10 % OPC sutrumpėjo betono kietėjimo laikas [38], o jos kiekiui esant 40 % – pastebėtas gniuždomojo stiprio padidėjimas [39]. Be to, smulkiai sumalta klintis sėkmingai naudojama kartu su OPC kaip aktyvatorius [40], ypač cemento mišiniuose su dideliu lakiųjų pelenų tūriu (50 % ir daugiau) [41]. Tiriant klinties panaudojimo galimybes, literatūroje galima rasti daugybę diskusijų dėl klinties reaktingumo. Skirtingų bandymų metu nustatyta, kad klinties miltai hidraulinėmis savybėmis pasižymi sumaišyti su cemento pasta [42], tuo tarpu, kitų mokslininkų patvirtintas klinties inertiškumas, o jos aktyvuojančios savybės įvertintos kaip naudingesnės nei rišamosios [40], [38].

Cemento pramonėje svarbios ir kitokios natūralios kilmės žaliavos bei atliekos, pavyzdžiui, skirtingi kiekiai marmuro dulkių cemente turi teigiamos įtakos betono mechaninėms savybėms, gniuždomajam stipriui [43], [44], o dalį klinkerio pakeitus granito atliekomis pastebimas geresnis patvarumas bei stiprumas [45], [46]. Be jau minėtų populiariausių klinkerio pakaitalų vis didesnę reikšmę įgyja verpimo atliekos, medienos atliekos, ryžių lukštų ir vulkaniniai pelenai, keramzitas, grūstas stiklas, perdirbtos putplasčio putos, putų poliuretanai, putplastis polistirenas, kai kurios nanomedžiagos, leidžiančios išspręsti cemento gamybos problemas ir galimai sumažinti CO<sub>2</sub> emisiją iki 50 %.

#### CO<sub>2</sub> surinkimo ir saugojimo (angl. CCS – Carbon Capture and Storage) technologijos

Paryžiaus klimato susitarimas (angl. *Paris Agreement on Climate Change*), kurį 2018 m. pasirašė 189 pasaulio valstybės, įpareigoja imtis veiksmų, kad vidutinė pasaulio temperatūra nepadidėtų daugiau kaip 2 °C, palyginti su ikipramoninio laikotarpio temperatūra, bei stengtis, kad ji nepakiltų daugiau kaip 1,5 °C [7]. Tai reiškia, kad iki 2050 m. pasaulinė grynoji CO<sub>2</sub> emisija turės tapti nuline, o cemento pramonei, šiuo atveju, reikalingi pasaulinio masto sprendimai [8].

Daugiausiai perspektyvų ateityje cemento gamyboje turi masinei rinkai vis dar pilnai neišvystyta CO<sub>2</sub> dujų surinkimo ir saugojimo technologija. Tai kituose pramonės sektoriuose jau pritaikomas procesas, pagrįstas CO<sub>2</sub> emisijos surinkimu iš didelių jos šaltinių, suslėgimu bei transportavimu į tokias geologines saugyklas, kaip buvę naftos ir dujų rezervuarai, gilios druskos formacijos ar anglies klodai, kur sukauptas CO<sub>2</sub> izoliuojamas nuo patekimo į atmosferą [47], [48]. Surinktas CO<sub>2</sub> taip pat gali būti panaudojamas (angl. *CCU – Carbon Capture and Utilisation*) kaip žaliava: jam reaguojant su vandeniliu gaminami chemikalai ir degalai, tokie kaip metanolis, metanas ir kiti angliavandeniliai [10].

Šiuo metu plačiausiai CCS įrenginiai naudojami energetikos pramonėje, o jų bendras metinis pajėgumas yra beveik 40 Mt CO<sub>2</sub> [8]. Paminėtina, kad netolimoje ateityje ši alternatyvi technologija bus pritaikoma ir kitose, daug CO<sub>2</sub> išskiriančiose pramonės šakose – naftos perdirbimo, geležies ir plieno, naftos cheminių produktų, cemento ir kt. [49].

CO<sub>2</sub> surinkimui ir saugojimui taikomi keturi pagrindiniai technologijų tipai: CO<sub>2</sub> atskyrimas iš išmetamųjų dujų degimo proceso pabaigoje („*post-combustion*“ metodas), susidariusio CO<sub>2</sub> atskyrimas prieš degimą („*pre-combustion*“ metodas), kuro deginimas gryno deguonies atmosferoje, taikant „*oxyfuel*“ metodą ir pramoninis CO<sub>2</sub> atskyrimas. Cemento pramonėje, atsižvelgiant į gamybos specifiką, susidariusį CO<sub>2</sub> efektyviausiai surinkti galima po iškastinio kuro degimo ir

dekarbonizacijos proceso, kurą deginant deguonies atmosferoje arba taikant tiesioginį CO<sub>2</sub> surinkimą [8], [48], [50]. Taikant pirmąją technologiją, CO<sub>2</sub> cemento gamyboje gali būti atskiriamas skirtingai: naudojant cheminę absorbciją (pvz., monoetanolaminu (MEA), NaOH), membraninį atskyrimo metodą (remiantis didele išmetamo CO<sub>2</sub> koncentracija ir daliniu slėgiu), adsorbciją kietosiomis medžiagomis (pvz., anglinėmis medžiagomis, ceolitais, aliuminio (silicio) fosfatais, metalų organiniais karkasais). Be šių metodų išmetamą CO<sub>2</sub> galima surinkti kurą deginant ne oro, o gryno deguonies aplinkoje – taip išsiskyręs CO<sub>2</sub> sudaro mišinį su garais, kuriuos lengva atskirti kondensacijos būdu. Dar vienas potencialiai efektyvus CO<sub>2</sub> surinkimo būdas yra tiesioginis, įrengiant reaktorių-separatorių – jame žaliava (CaCO<sub>3</sub>) tiekama iš viršaus ir iš išorės kaitinama iki ~1000 °C temperatūros, kurioje, skylant karbonatams susidarancios CO<sub>2</sub> dujos iškart atskiriamos nuo nusėdusio degimo produkto – CaO [8].

Paminėtina, kad modernių CCS technologijų naudojimas cemento pramonėje kol kas yra ribotas, nes jų diegimas ir greitas vystymasis reikalauja didelių energijos sąnaudų ir įrengimo išlaidų, kurias stipriai lemia tokie veiksniai, kaip geografinė padėtis, taršos mokesčiai, elektros ir kuro kainos, specifinės gamyklos charakteristikos ir kt. Tačiau, atsižvelgiant į potencialią galimybę ateityje sumažinti CO<sub>2</sub> taršą iki 100 %, pasaulyje pastaruoju metu pradėti projektai sparčiai vystomi ir tikimasi, kad per artimiausius septynerius metus pažangios CO<sub>2</sub> surinkimo ir saugojimo technologijos cemento pramonėje bus plėtojamos komerciniu mastu [8].

### 1.2.1. Alternatyvios rišamosios medžiagos

Nors tobulinamos gamybos proceso technologijos, energijos efektyvumo gerinimas ar biokuro naudojimas turi teigiamos įtakos aplinkos taršos mažinimui, tačiau pasiekus šiandieninį technologinį OPC gamybos lygį, norint pasiekti realių pokyčių CO<sub>2</sub> emisijoje, efektyvu yra keisti paties klinkerio cheminę sudėtį. Tuo remdamiesi, mokslininkai kuria naujas aplinkai draugiškas rišamąsias medžiagas, pasižyminčias mažesniu CaCO<sub>3</sub> kiekiu bei žemesne klinkerio degimo temperatūra, be to, vis daugiau dėmesio sulaukia iš nekarbonatinių žaliavų gaminamos, ar CO<sub>2</sub> aplinkoje kietėjančios cemento klasės [18].

1.2 lentelėje pateikiamos skirtingos alternatyvių cementų rūšys, jų ypatumai ir potenciali galimybė jas naudojant sumažinti išmetamą CO<sub>2</sub> kiekį.

1.2 lentelė. Alternatyvių rišamųjų medžiagų savybės ir rodikliai [18]

Pavadinimas	Tipas	Žaliava	Proceso temperatūra	CO <sub>2</sub> emisijos sumažėjimas
Geopolimerai	Šarmu aktyvuojama medžiaga	Lakieji pelenai, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ir SiO <sub>2</sub> atliekos, molis, šarmų tirpalai	Aplinkos	~70 %
Kalcio sulfoaluminatinis cementas (CSA)	-	Klintis, gipsas, boksitas, smėlis / molis	1200–1300 °C	30–40 %
Magnio oksido rišamoji medžiaga ( <i>Novacem</i> )	Magnio oksidas (MgO)	Magnio silikatai	200 °C (180 bar) + 700 °C	>100 %
Magnio oksido rišamoji medžiaga ( <i>TecEco</i> )	MgO + OPC + lakieji pelenai	MgCO <sub>3</sub>	<450 °C	>100 %

<i>Celitement</i> (KIT)	Kalcio hidrosilikatai ( $\alpha$ -C <sub>2</sub> S hidratas) (CaO/SiO <sub>2</sub> = 1–2)	Klintis, mergelis, natūralus smėlis, pelenai, šlakai	150–200 °C (hidroterminės sąlygos) + 500–1000 °C	~50 %
CO <sub>2</sub> dujų terpėje kietėjantis kalcio silikatinis cementas ( <i>Solidia</i> )	Kalcio silikatai: volastonitas (CaO·SiO <sub>2</sub> ), rankinitas (3CaO·2SiO <sub>2</sub> )	Klintis, molis, smėlis, skalūnas	1200 °C	~70 %

Didelio populiarumo paskutinį dešimtmetį sulaukia šarmu aktyvuojama rišamoji medžiaga – **geopolimerai**, kurie priklauso hidraulinių cementų šeimai su būdingu dideliu aliumosilikatų fazės kiekiu. Žinoma, kad kristaliniai aliumosilikatai nereaguoja su vandeniu arba jų reakcija yra per lėta, tačiau, amorfiniai SiO<sub>2</sub> ir Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, esant šarminiai terpei, hidrolizuojasi ir kondensuojasi, formuodami trimates polimerines struktūras. Gaminant geopolimerinius rišiklius ir betonus kaip žaliavos dažniausiai naudojamos įvairios pramonės atliekos, pvz., lakieji pelenai, maltas granuliuotas aukštakrosnių šlakas, naftos katalizinio krekingo atlieka ir pan. Be to, geopolimerai gali susidaryti iš termiškai aktyvuotų gamtinių medžiagų, tokių kaip metakaolinitas, ir iš kitų, mažai kalcio, bet didelį kiekį aliumosilikatų turinčių, pelenų bei molių. Dažniausiai naudojami aktyvatoriai – šarminių metalų hidroksidai ir silikatai, bet yra tinkami ir kiti šarminių metalų junginiai ar jų mišiniai (NaOH, Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), o tarp jų – šarminės atliekos. Palyginti su įprastu OPC betonu, geopolimerinės medžiagos pasižymi geresniu atsparumu rūgštims, ugniai bei žemoms temperatūroms, o svarbiausia – atsižvelgiant į žemą gamybos proceso temperatūrą (aplinkos) bei vertingą atliekų panaudojimą – taikant šią technologiją išsiskiria mažesnis žalingų aplinkai CO<sub>2</sub> dujų kiekis [10], [18], [34].

Dar viena „ekologiškesnė“ rišamųjų medžiagų rūšis yra **kalcio sulfoaluminatinis cementas (CSA)**. Pagrindinis jo mineralas yra tetrakalcio aliuminio sulfatas – jelimitas (Ca<sub>4</sub>(AlO<sub>2</sub>)<sub>6</sub>SO<sub>4</sub>), kuris sudarydamas 50–80 % viso klinkerio, palyginti su OPC, tiesiogiai ~44 % sumažina išsiskiriančio CO<sub>2</sub> emisijas. Kartu CSA klinkerį sudaro kiti tradiciniai cemento komponentai – dikalcio silikatas (belitas; Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>; C<sub>2</sub>S), trikalčio aluminatas (Ca<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub>; C<sub>3</sub>A), tetrakalcio aliumoferitas (Ca<sub>2</sub>(Al, Fe)<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; C<sub>4</sub>AF), o priklausomai nuo jų sudarančių pagrindinių kristalinių fazių (trikalčio silikato (alito (Ca<sub>3</sub>SiO<sub>4</sub>, C<sub>3</sub>S), belito, aliumoferito) kiekio šis cementas klasifikuojamas į atskiras rūšis. Pagrindinės CSA gamybos žaliavos, kaip ir OPC yra klintis, molis, boksitas (aliuminio šaltinis), geležies rūdos ir gipsas, tačiau svarbu, kad klinkerio degimui iš pradinių žaliavų reikalinga 100 °C žemesnė temperatūra. CSA cementai pasižymi greitu kietėjimu pirmosiomis hidratacijos valandomis, ankstyvu stiprumu, cheminiu atsparumu bei mažesniu susitraukimu džiūstant. Paminėtina, kad komerciškai CSA gaminamas daugiau nei 30 metų, visų pirma Kinijoje (2 Mt per metus), kur labiausiai ir yra paplitęs [10], [51], [52].

Pastaraisiais dešimtmečiais reaktyvaus magnio oksido (MgO) naudojimas vietoje OPC sulaukia vis daugiau dėmesio. Tokie, **MgO pagrindu pagaminti cementai**, pvz., *Novacem*, gali būti gaunami iš natūralios nekarbonatinės magnio žaliavos – magnio silikatinių uolienu. Toks gamybos procesas paremtas pagreitinta magnio silikatų karbonizacija aukštoje temperatūroje ir slėgyje (pvz., 180 °C ir 150 bar) iki MgCO<sub>3</sub>, iš kurio, kaitinat santykinai žemoje 700 °C temperatūroje, gaunamas aktyvus MgO. Svarbiausia tai, kad dekarbonizacijos metu susidaręs CO<sub>2</sub> grąžinamas atgal gamybos grandinę, o tai lemia MgO pagrindu pagamintų rišiklių gamybos neutralumą anglies atžvilgiu. Dar vienas svarbus ypatumas – cementas kietėdamas geba absorbuoti CO<sub>2</sub>. Karbonizuojantis tokiais rišamajai medžiagai padidėja jos gniuždomasis stipris, kuris siejamas su medžiagos tankėjimu, susidarant magnio karbonato hidratams [53]. Nustatyta, kad gaminant 1 t *Novacem* cemento, absorbuojama iki

100 kg daugiau CO<sub>2</sub> nei išmetama, todėl produktas leidžia yra daugiau nei 100 % sumažinti šių dujų emisiją [18], [54].

MgO galima tiesiogiai kietinti CO<sub>2</sub> dujų terpėje, esant nedideliam jų slėgiui. Australijos kompanija *TecEco* pagamino aplinkai draugiškus cementus, kuriuose OPC dalis pakeista MgO ir pucolaniniais priedais, pvz., lakiaisiais pelenais. Hidratacijos metu cemente esantis aktyvus MgO hidratuojasi iki brusito (Mg(OH)<sub>2</sub>), kuris veikiant CO<sub>2</sub> karbonizuoja iki magnezito (MgCO<sub>3</sub>). Mažai šarminėje betono matricoje karbonizuojantis susidarę junginiai lemia gerą cemento stiprumą ir patvarumą, o CO<sub>2</sub> atžvilgiu neutrali gamybos technologija yra perspektyvi sprendžiant cemento sektoriaus sukeltas ekologines problemas [18]

Šiuo metu, viena didžiausių alternatyvų cemento pramonėje yra **belitiniai cementai**, kuriuose, priešingai nei tradiciniame OPC, pagrindinis klinkerio mineralas yra ne alitas (C<sub>3</sub>S), o mažesnio baziškumo kalcio silikatas – belitas (C<sub>2</sub>S) (40–90 %). Svarbu tai, kad tokiai rišamajai medžiagai gauti reikia mažesnio kiekio CaO komponentą turinčios žaliavos, dėl to iki 70 % sumažėja ir išsiskiriančių CO<sub>2</sub> dujų kiekis. Be to, priklausomai nuo belito gamybos būdo, jo susidarymo temperatūra gali būti 200–1000 °C žemesnė už naudojamą OPC klinkerio degimui. Belitą gaminant kietafazio sukepimo būdu, jis susidaro 1150–1350 °C temperatūroje, kai pradinių komponentų – CaO ir SiO<sub>2</sub> santykis mišinys yra lygus 2 (CaO/SiO<sub>2</sub> = 2). Ši gamybos technologija yra labai sudėtinga ne tik dėl aukštos temperatūros, bet ir dėl greito aušinimo, kuris yra būtinas norint gauti tinkamą belito atmainą. Todėl šiuo metu plačiausiai taikomas dviejų stadijų C<sub>2</sub>S gavimo būdas. Pirmiausia, hidroterminėmis sąlygomis sintetinami didesnio baziškumo (CaO/SiO<sub>2</sub> = 1,5–2,0) kalcio hidrosilikatai. Svarbu, kad tokiam gavimui reikalinga palyginus žema temperatūra – 150–200 °C. Antrajame etape gauti hidrauliškai neaktyvūs kristaliniai sintezės produktai aktyvuojami, t. y. apdorojami mechanocheminiu (malant su kvarcu, dažniausiai santykiu 1:1) ir (arba) terminiu būdu (1000 °C) iki amorfinės būsenos. Tokiu gamybos principu remiasi Vokietijoje Karlsruhės technologijos instituto (KIT) mokslininkų sukurta aplinkai draugiška *Celitement* rišamoji medžiaga iš dvibazių kalcio hidrosilikatų [10], [18], [55].

Siekiant esminių rezultatų CO<sub>2</sub> taršos mažinime, vis didesnę reikšmę įgyja ne vandenyje, kaip OPC ir kiti hidrauliniai cementai, o **CO<sub>2</sub> terpėje kietėjantis kalcio silikatinis cementas**. Vienos iš tokių, JAV sukurtos *Solidia* rišamosios medžiagos pagrindą sudaro mažo baziškumo kalcio silikatai, pvz., volastonitas / pseudovolastonitas (CaO·SiO<sub>2</sub>), rankinitas (3CaO·2SiO<sub>2</sub>), kuriems gauti degimo krosnyje, palyginti su OPC, reikalingas 20 % mažesnis klinties įkrovos kiekis – ne 70, o 50 %. Be to, šie mineralai susidaro žemesnėje ~1200 °C temperatūroje [18], [51], [56]. Šie gamybos ypatumai lemia ne tik mažesnes energijos sąnaudas, bet ir mažesnę CO<sub>2</sub> dujų emisiją. Nors klinkerį sudarantys junginiai nėra pakankamai aktyvūs reaguoti vandenyje, tačiau pagrindiniu jų privalumu tampa gebėjimas kontroliuojant temperatūrą (20–60 °C) ir santykinę drėgmę kietėti CO<sub>2</sub> terpėje. Karbonizuojantis 1 t cemento absorbuojama 300 kg CO<sub>2</sub>, o susidariusi mikrostruktūra, kurios pagrindą sudaro CaCO<sub>3</sub> ir SiO<sub>2</sub>, efektyviai sujungia atskiras agregatų (smėlio, skaldytų akmenų) daleles į stiprius ir patvarius betono gaminius. Taigi, gamindama šios rūšies rišamąją medžiagą, cemento pramonė gali ~70 % sumažinti gamybos metu išmetamo į atmosferą CO<sub>2</sub> kiekį, remdamasi ne tik mažesnėmis karbonatinės žaliavos ir deginamo kuro sąnaudomis, bet ir efektyviai panaudodama žalingas dujas galutinio produkto – betono kietinimui [18], [57], [58].

Taigi, remiantis cemento gamybos problematikos bei pastarąjį dešimtmetį cemento pramonėje taikomų jos sprendimo būdų analize, galima daryti išvadą, kad ateityje esminėmis taps alternatyvios

cheminės sudėties rišamosios medžiagos, pagamintos iš sintetinių kalcio hidrosilikatų. Be to, pastarieji junginiai tampa vis svarbesniu tyrimų objektu dėl galimybės juos panaudoti ne tik rišamųjų medžiagų pramonėje, bet ir kitose srityse, pvz., adsorbicijoje.

Kitame skyriuje išanalizuota kalcio hidrosilikatų grupės junginių sintezė, jos sąlygos ir kiti parametrai bei gautų produktų savybės ir taikymas, o daugiausiai dėmesio skirta didesnio baziškumo junginiams.

### 1.3. Kalcio hidrosilikatai ir jų klasifikacija

Kalcio hidrosilikatai (KHS) – tai silicio rūgšties druskos – vieni pagrindinių rišamųjų ir statybinių medžiagų komponentų. Daugelis šių junginių randami gamtoje, kiti susidaro kietėjant cemento akmeniui ar gaunami hidroterminės sintezės metu iš CaO ir SiO<sub>2</sub> komponentus turinčių medžiagų mišinių. Bendra KHS formulė išreiškiama kalcio oksido, silicio dioksido ir vandens moliniu santykiu:  $x \text{ CaO} \cdot y \text{ SiO}_2 \cdot p \text{ H}_2\text{O}$ , čia  $x$ ,  $y$  ir  $p$  – molių kiekis.

CaO/SiO<sub>2</sub> (C/S) santykis, dar vadinamas bazingumu, parodo, kiek vienai CaO molekulei tenka SiO<sub>2</sub> molekulių, be to, yra vienas iš KHS susidarymą sąlygojančių veiksnių. Iki šiol žinoma daugiau nei keturiasdešimt KHS, kurių C/S santykis kinta nuo 0,44 iki 3,00 [35]. Tuo tarpu, įvairaus laipsnio šių junginių struktūros kristališkumas (nuo visiškai kristalinių iki amorfinių) labai praplečia jų panaudojimo galimybes ir skatina mokslininkus tirti ne tik esamų KHS savybes, bet ir sintetinti naujus giminingus mineralus, kurie pagal būdingas struktūros savybes skiriami į grupes. Šiuo metu labiausiai pripažinta yra H. F. W. Taylor'o (1964) ir R. M. Roy (1962) pasiūlyta KHS klasifikacija, kurią 1996 m. papildė W. Kraus'as ir G. Nolze [59], o 2008-aisiais – I. G. Richardson'as [60]. Paminėtina, kad ši klasifikacija nuolat pildoma ir tobulinama augant naujų aptiktų ir susintetintų junginių skaičiui, o remiantis ja išskiriamos septynios pagrindinės KHS grupės:

1. volastonito (hilebranditas, nekoitas, okenitas, ksonotlitas, fošagitas, volastonitas, pektolitas);
2. tobermorito (1,4; 1,1; 1,13; 0,93 nm tobermoritai, klinotobermoritas, oelitas, C-S-H (I));
3. dženido (dženitas, metadženitas, C-S-H (II));
4. girolito (girolitas, K-fazė, truskotitas, reiritas, Z-fazė);
5.  $\gamma$ -Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> ( $\gamma$ -Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> hidratas, kilchoanitas, C<sub>8</sub>S<sub>5</sub> (pavlovskitas), kalcio chondrotitas);
6. kitų KHS (0,315 nm, kuspidas, džafeitas, suolunitas, tileitas, poldervartitas, rozengagnitas, kilalaitas, afvilitas,  $\alpha$ -C<sub>2</sub>S hidratas, delaitas, fazė Y, C<sub>3</sub>S hidratas);
7. kitų hidroterminėmis sąlygomis susidarantių mineralų (bišulitas, skoititas, fukalitas, katoito hidrogranatas, stratlingitas, rustamitas).

Šiuo metu vis labiau domimasi funkciniais dvibaziais KHS (C/S > 1,5) (žr. 1.3 lent.), nes kaip minėta ankstesniame skyriuje, jų pagrindu sukurtos ir nuolat tobulinamos naujos aplinkai draugiškos rišamosios medžiagos, be to, atliekama daug naujų tyrimų, siekiant praplėsti jų pritaikymo galimybes.

1.3 lentelė. Dvibaziai kalcio hidrosilikatai

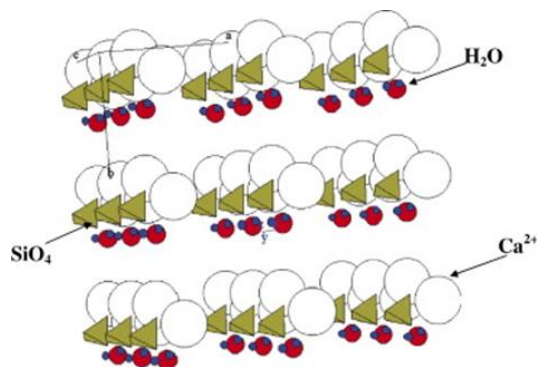
Mineralas	Molinis santykis	Formulė
Hilebranditas	2,0	Ca <sub>2</sub> (SiO <sub>3</sub> )(OH) <sub>2</sub>
Kalcio chondroditas	2,5	Ca <sub>5</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub>
Afvilaitas	1,5	Ca <sub>3</sub> (SiO <sub>3</sub> OH) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O
Dženitas	1,5	Ca <sub>9</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>18</sub> (OH) <sub>6</sub> ·8H <sub>2</sub> O
$\alpha$ -C <sub>2</sub> S hidratas	2,0	Ca <sub>2</sub> (HSiO <sub>4</sub> )(OH)

Delaitas	2,0	$\text{Ca}_6(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{SiO}_4)(\text{OH})_2$
Kilalaitas	1,6	$\text{Ca}_{6,4}(\text{H}_{0,6}\text{Si}_2\text{O}_7)_2(\text{OH})_2$
Fukalitas	2,0	$\text{Ca}_4(\text{Si}_2\text{O}_6)(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$
Hidroksiledgrevitas	2,25	$\text{Ca}_9(\text{SiO}_4)_4(\text{OH})_2$

#### 1.4. Kalcio hidrosilikatų sintezės ypatumai, gautų junginių savybės ir panaudojimas

Žinoma, kad laboratorijoje ir pramonėje KHS gaunami hidroterminės sintezės metu, kuriai būdinga aukšta darbinė temperatūra reikalinga  $\text{SiO}_2$  sąveikai su  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  paspartinti, o garų aplinka – drėgnai aplinkai sudaryti, nes ne sočiųjų garų aplinkoje KHS nesusidaro. KHS sintezei įtakos taip pat turi hidroterminio apdorojimo trukmė, temperatūra, slėgis, mišinio sudėtis, žaliavų grūdelių dydis ir jų prigimtis, naudojami priedai, vandens ir kietųjų medžiagų santykis suspensijoje (V/K), maišymo intensyvumas ir kiti veiksniai [35]. Šie parametrai nulemia susidarančių junginių sandarą, o kartu jų eksploatacines savybes bei taikymo sritis, tuo tarpu, literatūroje pateikiama informacija apie dvibazių KHS sintezės sąlygas dažnai yra prieštaringa.

$\alpha\text{-C}_2\text{S}$  hidratas – vienas iš pastaruoju metu labiausiai tyrinėjamų dvibazių KHS. Tai sintetinis, gamtoje neaptinkamas mineralas, kuris yra vienas pagrindinių junginių gaminant aplinkai draugišką belitinį cementą.  $\alpha\text{-C}_2\text{S}$  hidrato struktūrą sudaro izoliuoti  $\text{SiO}_4^{4-}$  tetraedrai, o kristalams būdinga ortorombinė struktūra (žr. 1.2 pav.), t. y. jie kristalizuojasi stačiakampių plokštelių pavidalu ir tuo skiriasi nuo kitų KHS [61].



1.2 pav.  $\alpha\text{-C}_2\text{S}$  hidrato struktūra [61]

Žinoma, kad  $\alpha\text{-C}_2\text{S}$  hidratą nesunku susintetinti hidroterminėmis sąlygomis ( $95\text{--}200\text{ }^\circ\text{C}$ ), be to, jis susidaro tankiuose silikatinuose dirbiniuose hidroterminio apdorojimo metu, esant  $150\text{--}200\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūrai, o pradinio mišinio C/S santykiui artimam 2,0. Tuo tarpu, literatūroje galima rasti nemažai informacijos apie šio junginio susidarymą nestechiometrinėse sistemose, taip pat, esant skirtingai hidroterminio apdorojimo temperatūrai. Pavyzdžiui, Dambrauskas su kolegomis skirtingų tyrimų metu susintetino  $\alpha\text{-C}_2\text{S}$  hidratą iš mišinių, kurių C/S santykis buvo lygus 1,5 ir 1,75, o sočiųjų vandens garų temperatūra –  $175\text{--}200\text{ }^\circ\text{C}$  [62]–[65]. Tyrimų metu nustatyta, kad naudotos CaO (iš  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) ir  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  žaliavos dažniausiai nesureaguodavo, o be jų produktų mišinyje šalia  $\alpha\text{-C}_2\text{S}$  hidrato susidarydavo pusiau kristalinės struktūros C-S-H(I) ir (ar) C-S-H(II) junginiai. Panašiomis sąlygomis ( $200\text{ }^\circ\text{C}$ ; C/S = 1,5–1,75)  $\alpha\text{-C}_2\text{S}$  hidratą per 4–72 valandas susintetino ir Baltakys su kolegomis [66]–[68]. Nustatyta, kad esant skirtingiems pradinių medžiagų santykiams,  $\alpha\text{-C}_2\text{S}$  hidratas kristalizavosi pirmosiomis valandomis, tuo tarpu, ilginant sintezės trukmę sumažėjo jo stabilumas – susidarė C-S-H(I) ir (ar) C-S-H(II) bei kilchoanitas. Link'o ir kitų [69] ištirta, kad  $\alpha\text{-C}_2\text{S}$  hidratas formuojasi ir iš  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  bei didelio dispersiškumo  $\text{SiO}_2$  mišinių. Paminėtina, kad sintezės

metu reakcijoms paspartinti naudotas 5 %  $\alpha$ -C<sub>2</sub>S hidrato priedas, o mišiniai apdoroti izotermiškai autoklave 200 °C temperatūroje 16 valandų. Be to, Garbev'ui [70] taip pat pavyko susintetinti  $\alpha$ -C<sub>2</sub>S hidratą, naudojant skirtingų (CaO ir smulkiadispersio SiO<sub>2</sub> ir Ca(OH)<sub>2</sub> ir SiO<sub>2</sub> (kvarco)) žaliavų mišinius. Eksperimentų metu kristalizavosi  $\alpha$ -C<sub>2</sub>S hidratas bei kiti dvibaziai KHS – delaitas ir hilebranditas.

Remiantis atliktų tyrimų rezultatais galima teigti, kad vykdant KHS sintezę sėkmingai gali būti panaudojamos skirtingos Ca ir Si komponentus turinčios žaliavos. Tuo tarpu, svarbu paminėti, kad sintezei naudojama kristalinė SiO<sub>2</sub> forma – kvarcas hidroterminėmis sąlygomis reaguoja lėtai net 200 °C temperatūroje, o tai labai apriboja junginių kristalizaciją. Tuo remiantis KHS sintezėje mokslininkai naudoja šarminius priedus, kurie ardydami kvarco dalelių paviršių suintensyvina reakcijas bei junginių susidarymą.

Skirtingi autoriai [71], [72] ištyrė Na<sub>2</sub>O (NaOH) priedo įtaką pradinių medžiagų sureagavimui bei KHS kristalizacijai mažesnio baziškumo CaO–SiO<sub>2</sub>–Na<sub>2</sub>O–H<sub>2</sub>O sistemose (C/S = 0,66). Tyrimų metu susintetintas jonų mainų savybėmis pasižymintis girolitas. Tuo tarpu, mokslinėje literatūroje duomenų apie dvibazių KHS sintezę, naudojant šarminius Na<sub>2</sub>O / K<sub>2</sub>O (NaOH / KOH) priedus, yra kur kas mažiau. Šiaučiūnas ir kiti [12] ištyrė NaOH tirpalo įtaką  $\alpha$ -C<sub>2</sub>S hidrato susidarymui sistemoje, kurios C/S = 2,0, o pradinė SiO<sub>2</sub> žaliava – kvarcas. Nustatyta, kad Na<sup>+</sup> jonai skatino SiO<sub>2</sub> tirpimą, o sintezės metu susidarė dvibaziai  $\alpha$ -C<sub>2</sub>S hidratas ir kilalaitas. Be to,  $\alpha$ -C<sub>2</sub>S hidratą su NaOH priedu, naudojant portlandito ir kvarco mišinį susintetino ir Garbev'as [70] bei Gendvilas [73].

Dar vienas plačiai KHS sintezėje naudojamas priedas – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Paminėtina, kad mažesnio baziškumo sistemose jis dažnai veikia kompleksiskai su Na<sub>2</sub>O. Pavyzdžiui, CaO-SiO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>O- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O sistemoje (C/S = 0,66) ištirta, kad Al<sup>3+</sup> jonai skatino tobermorito susidarymą, tačiau stabdė pektolito ir Z-fazės formavimąsi [72], tuo tarpu, naudojant amorfinį SiO<sub>2</sub> [74], Al<sup>3+</sup> jonai skatino C-S-H(I), 1,13 nm tobermorito susidarymą. O veikiant Na<sub>2</sub>O priedui – priešingai, jau po 8 hidroterminio apdoravimo valandų 200 °C temperatūroje susidarė girolitas. Tarp dvibazių KHS plačiausiai Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> priedas naudojamas  $\alpha$ -C<sub>2</sub>S hidrato sintezėje. Al<sup>3+</sup> jonų įtaką šio junginio kristalizacijai tyrė Dambrauskas ir Baltakys su kolegomis [62], [63]. Nustatyta, kad Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> priedas keitė KHS sintezės mechanizmą ir produktų stabilumą izoterminio išlaikymo metu. Be to, reakcijos pradžioje sumažėjo Ca(OH)<sub>2</sub> tirpumas ir lėčiau kristalizavosi dvibaziai KHS. Kartu paminėtina, kad Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> priedas CaO–SiO<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O sistemoje, skatino Al<sup>3+</sup> jonų struktūroje turinčių junginių susidarymą. Šiuo atveju, priklausomai nuo pradinio mišinio santykio – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/(SiO<sub>2</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (A/(S+A)), gali susidaryti kalcio hidroaluminatai (KHA), kalcio hidroalumosilikatai (KHAS), arba Al<sup>3+</sup> jonai gali įsiterpti į jau susidariusių KHS struktūrą (KHS-A) [75]. Literatūroje aptartu atveju susidarė visomis sintezės sąlygomis stabilūs KHAS tipo junginiai.

Žinoma, kad platų sintetinių KHS junginių panaudojimą nulemia galimybė hidroterminės sintezės metu valdyti susidarančių produktų sudėtį bei tikslines savybes. Šiuo atveju, vienas svarbiausių tyrimų objektų yra KHS struktūra, į kurią gali terptis pašaliniai jonai. Todėl anksčiau minėtų autorių darbuose išanalizuota, ne tik šarminio NaOH ar NaOH ir Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> priedo įtaka sintezės eigai, tačiau gana plačiai ištirtas Na<sup>+</sup> ir Al<sup>3+</sup> jonų įsiterpimas į kristalų gardelę [76] bei šio reiškimo įtaka junginių savybėms ir galimam jų pritaikymui praktikoje. Nors rišamųjų medžiagų pramonėje KHS naudojami jau seniai, dar viena svarbi ir perspektyvi sritis yra šių junginių panaudojimas adsorbcijos procesuose. Ištirta, kad minėti mažesnio baziškumo KHS – girolitas ir tobermoritas geba adsorbuoti įvairius jonus, tokius kaip Ni<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ir kitus [77], [78]. Ši funkcija itin svarbi,



pvz., norint surinkti / išvalyti sunkiuosius ar toksinius jonus iš vandeninių terpių. Be to, ištirta, kad galima suderinti abi KHS panaudojimo sritis, o vienas iš pavyzdžių – pašaliniais jonais užterštų KHS utilizavimas cemento gamyboje – juos naudojant kaip dalies klinkerio pakaitalą ar priedą [78]. Be to, pastaraisiais metais plačiai domimasi ir dvibazių KHS adsorbentėmis savybėmis, pvz., Niūniavaitė [79], [80] ištyrė sunkiųjų  $C^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  ir  $Cr^{3+}$  jonų terpimąsi į  $\alpha$ - $C_2S$  hidratą. Tačiau svarbu paminėti, kad įsiterpdami katijonai turi įtakos ne tik išorinėms savybėms ar sintezės eigai, bet ir mineralų kietumui, patvarumui bei alternatyvių rišamųjų medžiagų chemijoje itin svarbiam terminiam stabilumui. Nors vis dar trūksta duomenų apie į  $\alpha$ - $C_2S$  hidratą sintezės metu įsiterpusių jonų įtaką šio junginio terminėms savybėms ir kalcio silikatų ( $2CaO \cdot SiO_2$ ) susidarymui, tačiau žinoma, kad šie sintetiniai junginiai yra žymiai pranašesni už, pvz., cemento gamyboje naudojamas pramonines atliekas ar gamtinius priedus. Dalį klinkerio keičiant dvibaziais KHS galima valdyti ir keisti cemento hidratacijos mechanizmą: pradinių cemento junginių tirpumą bei jų hidratacijos laipsnį, pagrindinių hidratacijos etapų trukmę ir kt. Tuo remiantis, šie junginiai įgyja vis didesnę praktinę reikšmę, o jų sintezė, struktūra ir savybės yra svarbus tyrimų objektas tiek kuriant šiuolaikiškas aplinkai draugiškas rišamąsias medžiagas, tiek juos pritaikant kitose srityse.

\*\*\*\*\*

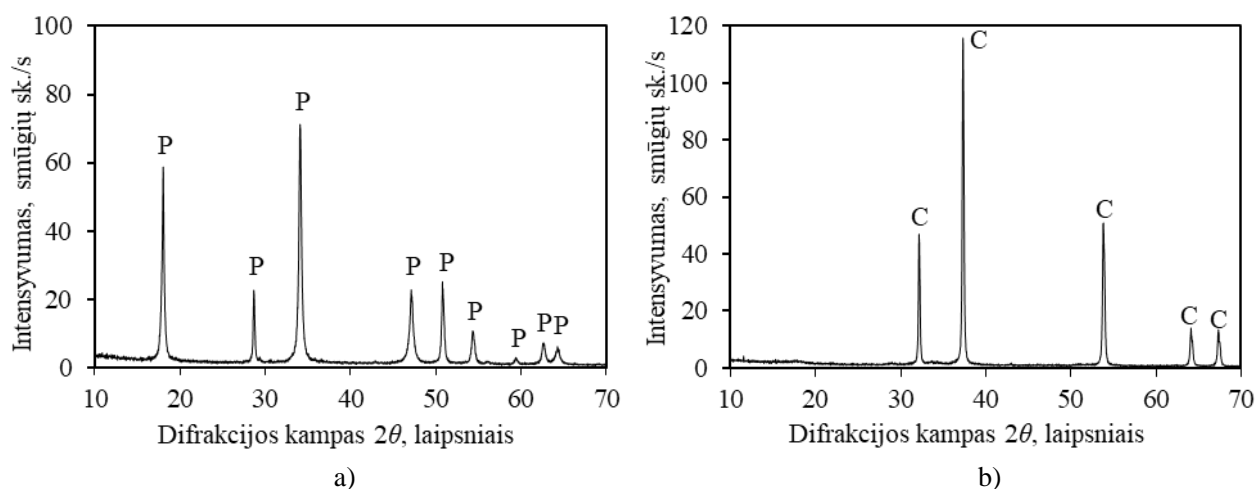
Apibendrinant literatūros apžvalgą galima teigti, kad XXI a. plečiantis cemento pramonei bei augant populiariausios rišamosios medžiagos – portlandcemenčio pasaulinės produkcijos kiekiui, susiduriama su daugybe iššūkių, o tarp jų – milžinišku cemento gamybos metu į atmosferą išmetamų, šiltnamio efektą sukeliančių ir klimato šiltėjimą skatinančių  $CO_2$  dujų kiekiu. Siekiant efektyviai spręsti šią ekologinę problemą, jau ne vieneri metai vykdomos tokios tarptautinės iniciatyvos, kaip Paryžiaus klimato susitarimas (angl. *Paris Agreement on Climate Change*), kurį 2018 m. pasirašiusios 189 pasaulio valstybės, įsipareigojo imtis veiksmų ir iki 2050 m. iki nulio sumažinti pasaulinę grynąją  $CO_2$  emisiją. Tuo tarpu, cemento pramonė, puikiai žinodama apie darnaus vystymosi riziką, per pastaruosius dešimtmečius taip pat aktyviai dalyvavo ieškodama būdų sumažinti ekologinę žalą. Tarp pagrindinių strategijų, tokių kaip: gamybos ir energijos efektyvumo gerinimas, perėjimas prie mažiau anglies išskiriančių degalų, efektyvaus medžiagų panaudojimo skatinimas ir gamybos proceso ir technologijų tobulinimas, daugiausiai dėmesio skiriama perspektyvių alternatyvių rišamųjų medžiagų kūrimui iš dvibazių kalcio hidrosilikatų.

Funkciniai dvibaziai kalcio hidrosilikatai pastaraisiais metais vis didesnę reikšmę įgyja tiek alternatyvių rišamųjų medžiagų gamyboje, tiek adsorbicijos procesuose, o platų šių junginių taikymą nulemia galimybė hidroterminės sintezės metu valdyti susidarančių produktų sudėtį bei tikslias savybes. Be to, vienas svarbiausių tyrimų objektų yra kalcio hidrosilikatų junginių struktūra bei į ją galintys įsiterpti pašaliniai jonai, kartu nulemiantys vieną pagrindinių junginių parametrų – terminį stabilumą. Tuo tarpu, aplinkai draugiškų rišamųjų medžiagų chemijoje vienas svarbiausių dvibazių kalcio hidrosilikatų yra  $\alpha$ - $C_2S$  hidratas ( $C/S = 2,0$ ), kuris nesunkiai gaunamas iš įvairios stochiometrijos mišinių, be to, jo sintezėje naudojami šarminis, pvz.,  $NaOH$  bei  $Al_2O_3$  priedai, kuriems veikiant  $Na^+$  ir  $Al^{3+}$  jonai ne tik turi įtakos kristalizacijai, bet kartu terpiasi į kristalų gardelę ir nulemia minėtas savybes. Be to, patvirtinta, kad  $\alpha$ - $C_2S$  hidratas geba adsorbuoti jonus ir kambario temperatūroje atliekant tikslinę adsorbiciją. Todėl, atsižvelgiant į tai, kad nuo kalcio hidrosilikatų mineralinės sudėties priklauso rišamųjų medžiagų kietėjimo procesai bei jų naudojimo įvairiose pramonės srityse galimybės, svarbu toliau tirti šių junginių susidarymo sąlygas, priedų įtaką, struktūrą bei savybes.

## 2. Tiriamoji dalis

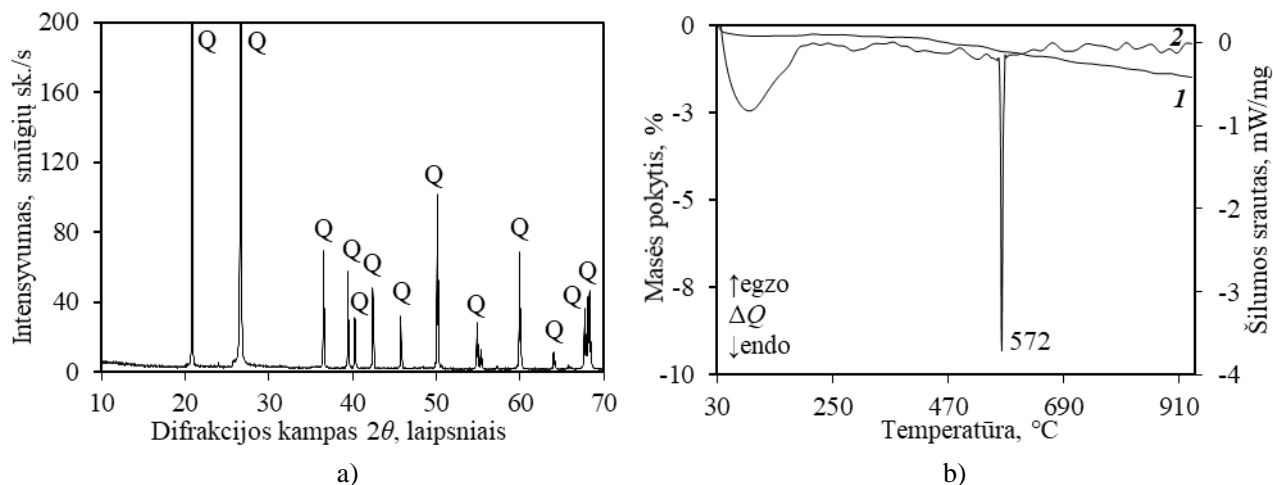
### 2.1. Naudotos medžiagos

**Kalcio hidroksidas** („Honeywell“, grynumas  $\geq 96,0\%$ ) papildomai 1 h išdegtas  $550\text{--}650\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūroje iki kalcio oksido ir sumaltas 30 s 600 aps/min greičiu vibraciniame diskiniame malūne „Pulverisette 9“. Nustatytas savitasis paviršius  $S_{pav} = 1837\text{ m}^2/\text{kg}$ ;  $\text{CaO}_{\text{laisvas}} = 95\%$ , kaitmenys = 24,8 %. Rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės (RSDA) metodu užfiksuotos portlanditui ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) būdingos smailės (žr. 2.1 pav. a, PDF 00–044–1481;  $d - 0,262; 0,492; 0,179\text{ nm}$ ), o jį išdegus, identifikuotas CaO (žr. 2.1 pav. b, PDF 00–043–1001;  $d - 0,240; 0,170; 0,277\text{ nm}$ ). Rentgeno spinduliuotės fluorescencinės analizės (RSFA) duomenimis, kalcio hidroksidą sudaro: Ca – 52,5 %, Mg – 0,35 %, Si – 0,06 % ir kiti elementai. Pilna  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  elementinė sudėtis pateikta 2.1 lentelėje.



2.1 pav. Reagentinio (a) ir  $650\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūroje išdegto (b) kalcio hidroksido RSDA kreivės.  
Čia: P –  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , C – CaO

**Kvarcas** („Anykščių kvarcas“, grynumas  $>95,0\%$ ) prieš naudojimą maltas 35 min. 900 aps/min greičiu vibraciniame diskiniame malūne „Pulverisette 9“. Nustatytas  $\text{SiO}_2$  tankis  $\rho = 2720\text{ kg/m}^3$  bei savitasis paviršius  $S_{pav} = 868\text{ m}^2/\text{kg}$ . Atlikus RSDA identifikuoti kvarcui būdingi difrakciniai maksimumai (žr. 2.2 pav. a, PDF 01–089–1961;  $d - 0,335; 0,426; 0,182\text{ nm}$ ), vienalaikės terminės analizės (VTA) diferencinės skenuojamosios kalorimetrijos (DSK) kreivėje (žr. 2.2 pav. b, 2 kr.),  $\sim 572\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūroje užfiksuotas endoterminis efektas žymi kvarco polimorfinius kitimus ( $\beta \leftrightarrow \alpha$ -kvarcas). RSFA metodu nustatyta kvarco elementinė sudėtis pateikta 2.1 lentelėje.

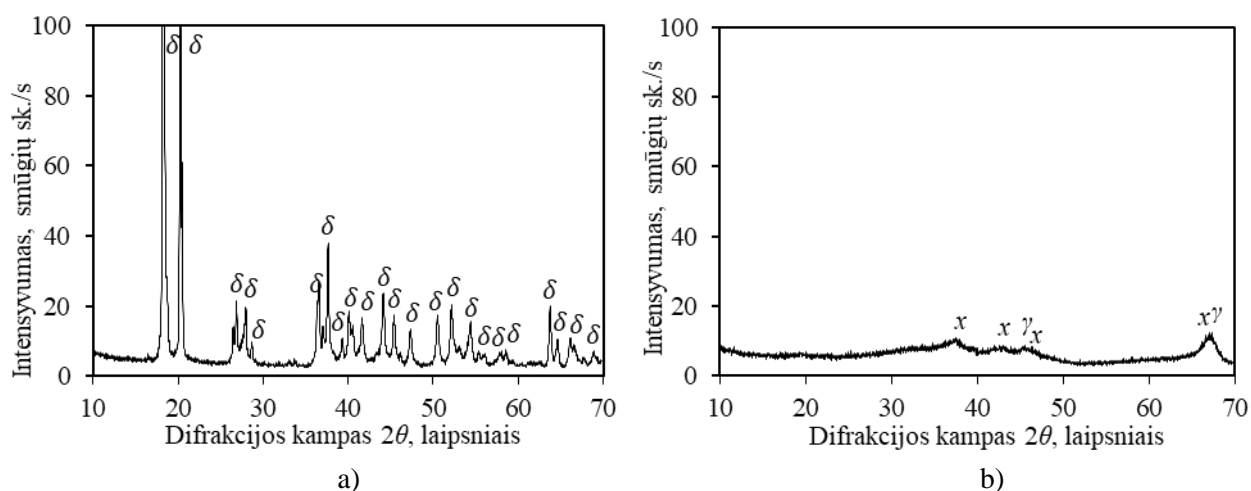


2.2 pav. Kvarco RSDA (a, Q –  $\text{SiO}_2$ ) ir VTA (b, 1 – TGA; 2 – DSK) kreivės

## 2.1 lentelė. Ca(OH)<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub> elementinė sudėtis

Junginys	Elementai, masės %					
	Ca	Si	Al	Mg	Fe	Kiti
Kalcio hidroksidas	52,5	0,06	0,02	0,35	0,03	0,07
Silicio dioksidas	0,16	46,0	0,06	0	0,05	0,74

**Aluminio hidroksidas** („Honeywell“, grynumas 99,0 %) sintezei papildomai išdegtas 4 h 475 °C temperatūroje iki Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Prieš degimą atlikus RSDA užfiksuoti gibsitui (Al(OH)<sub>3</sub>) priklausantys difrakciniai atspindžiai (žr. 2.3 pav. a, PDF 04–011–1369; *d* – 0,485; 0,438; 0,239 nm), o išdegus identifikuoti *x*- ir *γ*-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> difrakciniai atspindžiai (žr. 2.3 pav. b, PDF 00–013–0373, 00–001–1308; *d* – 0,139; 0,241; 0,212 nm ir, atitinkamai – 0,390; 0,198; 0,239 nm).



2.3 pav. Reagentinio (a) ir 475 °C temperatūroje išdegto (b) aluminio hidroksido RSDA kreivės.

Čia:  $\delta$  – Al(OH)<sub>3</sub>; *x* – *x*-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;  $\gamma$  –  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

**Kalio šarmo tirpalai** pagaminti distiliuotame vandenyje ištirpinus KOH („Eurochemicals“, grynumas >85,0 %) granules. Sintezėje naudoti 3, 5 ir 7 % koncentracijos tirpalai (atitinkamai 2,54, 4,23 ir 5,92 % K<sub>2</sub>O nuo sausųjų medžiagų masės).

**Portlandcementis** („Akmenės cementas“, CEM I 42,5 R). Savitasis paviršius  $S_{pav} = 430 \text{ m}^2/\text{kg}$ , cheminė sudėtis pateikta 2.2 lentelėje.

## 2.2 lentelė. Portlandcemenčio cheminė sudėtis

Cheminė sudėtis, %								
SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	Kita
17,6	4,43	2,77	60,6	3,56	1,35	0,13	4,53	0,63

**Kiti grynai cheminiai reagentai.** Išdegto Ca(OH)<sub>2</sub> suspensijos titravimui, siekiant nustatyti laisvo CaO kiekį, naudota 1 N koncentracijos druskos rūgštis, paruošta standartinį HCl tirpalą praskiedus vandeniu santykiu 1:9. Tyrime naudotas būdingos avietinės spalvos indikatorius fenolftaleinas (C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>). Hidroterminės sintezės produktų praplovimui naudotas acetonas (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O).

## 2.2. Tyrimų metodika

**Mišinių paruošimas hidroterminėi sintezei.** Pradiniams mišiniams, kurių moliniai santykiai  $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1,9$  ir  $2,1$  bei  $\text{CaO}/(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3) = 1,9$  ir  $2,1$ , kai  $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3) = 0,025$  paruošti buvo pasverti ir į sandarius plastmasinius indus supilti reikiami kiekiai  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$  ir  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (žr. 2.3 lent.). Efektyviam komponentų sumaišymui užtikrinti į indus įdėti 3 porcelianiniai malimo kūnai ir žaliavų mišiniai 45 min. homogenizuoti „TURBULA TYPE T2F“ maišyklėje.

2.3 lentelė. Pradinių mišinių sudėtis

Eil. Nr.	1	2	3	4
Molinis santykis $\text{CaO}/(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$	1,9	1,9	2,1	2,1
Molinis santykis $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$	0	0,025	0	0,025
CaO kiekis, %	64,66	64,27	66,91	66,53
SiO <sub>2</sub> kiekis, %	35,34	34,25	33,09	32,08
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> kiekis, %	0	1,48	0	1,39

**Hidroterminė sintezė.** Pradiniai homogenizuoti mišiniai (2 g) suberti į specialius 25 ml talpos PTFE indus ir užpilti 20 ml distiliuoto vandens arba reikiamos koncentracijos (3, 5 arba 7 %) KOH tirpalo, kad skystos ir kietos terpių santykis suspensijoje (V/K) būtų lygus 10. Indai su nemaišoma suspensija patalpinti į „Parr instruments“ (Vokietija) autoklavą, kuriame 200 °C temperatūros sočiųjų vandens garų ir 10 barų argono dujų viršslėgio aplinkoje, esant 4, 8, 16, 24, 48 ir 72 valandų izoterminio išlaikymo trukmei, vykdyta hidroterminė sintezė. Gauti produktai nufiltruoti, praplauti acetonu, kad mažiau karbonizuotųsi ir 24 valandas džiovinti 55 °C temperatūroje. Sausi produktai susmulkinti grūstuvėje ir persijoti per sieta, kurio akučių dydis 80 μm.

**Rentgeno spindulių fluorescencinė analizė (RSFA).** Tai analizės metodas, pagrįstas fluorescencijos procesu, kurio metu elektronai yra išstumiami iš atomo energijos lygmens, taip suteikiant informacijos apie medžiagų cheminę elementinę sudėtį. Fluorescencinėje rentgeno analizėje paprastai naudojama 0,02–11,3 nm ilgio bangų spinduliuotė ( $E = 0,11–60$  keV), todėl didelės energijos rentgeno spinduliuotė, sąveikaudama su medžiagos atomų elektronais, sužadina juos ir išspinduliuoja antrinį rentgeno spindulių spektrą [81].

Tyrimo metu naudotų medžiagų elementinė 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.

**Rentgeno spinduliuotės difrakcinė analizė (RSDA).** Tai metodas, skirtas identifikuoti mineralams, cheminiams junginiams ir jų atmainoms, be to, naudojamas kiekybinei junginių analizei, monokristalų ir polikristalinių medžiagų kristalų gardelės struktūrai ir jos defektams bei kristalitų dydžiui nustatyti. Analizė yra universali ir tinkama įvairios fizinės būsenos medžiagoms (milteliams, plonomis dangoms, kietiesiems kūnams) tirti [82].

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

### Terminio stabilumo nustatymas

1. **Vienalaikė terminė analizė (VTA).** Metodas suteikia informacijos apie tokias medžiagų savybes kaip savitoji šiluma, lydymosi temperatūra, virsmo entalpija, kristalizacijos ir stiklėjimo temperatūros, reakcijos kinetika, medžiagos grynumas, masės pokyčiai, dehidracija, korozija, oksidacija ir redukcija ir kt., kurias nustatyti kitais instrumentinės analizės metodais yra neįmanoma arba sunku. VTA sudaro du terminės analizės metodai: diferencinė skenuojamoji kalorimetrija – DSK ir termogravimetrinė analizė – TGA [81].  
Tyrimai atlikti „LINSEIS STA PT1000“ terminiu analizatoriumi. DSK – TGA parametrai: temperatūros didinimo greitis –  $15^\circ\text{C}/\text{min}$ , temperatūros intervalas –  $30\text{--}1000^\circ\text{C}$ , etalonas tuščias Pt tiglio, atmosfera krosnyje – oras. Matavimų tikslumas  $\pm 3^\circ\text{C}$ .
2. **Apdorojimas aukštatemperatūroje krosnyje „MTC-hightemp“ („Bruker AXS“).** Parametrai: temperatūros didinimo greitis –  $50^\circ\text{C}/\text{min}$ , pusiausvyros temperatūros nusistovėjimo trukmė – 2 min, temperatūros intervalas –  $25\text{--}1000^\circ\text{C}$ , atmosfera krosnyje – oras. Pasirinktų temperatūrų aplinkoje atlikta RSDA analizė (detektoriaus judėjimo žingsnis  $0,02^\circ$ , intensyvumo matavimo trukmė žingsnyje – 1 s).
3. **Apdorojimas aukštatemperatūroje krosnyje „SNOL 8,2/1100 LSM01“.** Parametrai: temperatūros intervalas –  $25\text{--}1200^\circ\text{C}$ , temperatūros didinimo greitis –  $8,3^\circ\text{C}/\text{min}$ , atmosfera krosnyje – oras.

**Mikrokalorimetrinė analizė.** Tai metodas, naudojamas šilumos kiekiui, šiluminei talpai matuoti. Kartu su kitais fizikiniais metodais kalorimetrija tinka statybinių medžiagų fizikiniais ir cheminiams tyrinėjimams – faziniams pokyčiams ir reakcijų metu išsiskyrusios šilumos kiekiams nustatyti.

Ankstyvoji OPC bandinių su dvibazių KHS su įsiterpusiais  $\text{K}^+$  ir  $\text{Al}^{3+}$  jonais priedu hidratacija buvo tiriama naudojant aštuonių kanalų „TAM Air III“ izoterminį kalorimetrą. Eksperimentai vykdyti stiklinėse ampulėse (20 ml), kurios kartu su 3 g sausų medžiagų buvo įdėtos į „TAM AIR III“ aparatą. Nusistovėjus izoterminėms sąlygoms  $25\pm 0,1^\circ\text{C}$  temperatūroje, į ampulės supiltas 1,5 g distiliuoto vandens ir gauta suspensija intensyviai maišyta 20 s. Matavimas vykdytas 72 valandas, pakartotiniai matavimai parodė, kad paklaida  $\pm 3\%$ .

Hidratacijos mikrokalorimetrinių tyrimų metu iš cemento bandinių išsiskyrusio šilumos srauto (W/g) ir šilumos kiekio (J/g) matavimui paruošti bandiniai iš OPC ir sintetinių dvibazių KHS su įsiterpusiais  $\text{K}^+$  ir  $\text{Al}^{3+}$  jonais. KHS su įsiterpusiais  $\text{K}^+$  ir  $\text{Al}^{3+}$  jonais priedo kiekis cemento bandiniuose sudarė 5, 10 ir 15 %. Mišiniai homogenizuoti 1 valandą „TURBULA TYPE T2F“ maišyklėje.

**Furjė transformacijos infraraudonųjų spindulių spektroskopija (FT-IR).** Analizė naudojama identifikuoti ir nustatyti organinių ir kai kurių neorganinių junginių struktūrai. Identifikuojant junginį pirmiausia užregistruojamas jo spektras, po to nustatomi spektre esančių absorbcijos juostų bangos skaičiai ir absorbcijos juostų intensyvumas. Gauti rezultatai lyginami su lentelių, spektrų atlasų duomenimis, nepamirštant apie galimus juostų poslinkius. Spektrais pagrįstas įrodymas yra tikslus tik tuomet, kai visos identifikuojamos medžiagos spektro dalys sutampa su žinomo junginio spektru [83].

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

**Skenuojamoji elektroninė mikroskopija (SEM) ir energinės dispersijos rentgeno spektroskopija (EDS).** SEM analizės metu didelės energijos elektronų pluoštas sąveikauja su tiriamosios medžiagos paviršiumi. Taikant šį metodą galima gauti informacijos ne tik apie medžiagos paviršiaus struktūrą, bet ir apie fizikines bei chemines savybes. Vidinės struktūros tyrimai atliekami, naudojant mikroskopo EDS priedėlį – jis skirtas lokaliai cheminės sudėties nustatymui kietose medžiagose ir cheminių elementų erdvinio pasiskirstymo tiriamo objekto paviršiuje žemėlapių sudarymui.

Analizė atlikta naudojant prietaisą „JEOL-JSM-6301F“. Didinimas – nuo 500 iki 50 000 kartų, greitinamoji įtampa (*ETH*) – 7 kV, darbinis atstumas tarp bandinio ir paskutinio elektrooptinio lęšio briaunos (*WD*) – 15 mm. Šiame skenuojamajame elektroniniame mikroskope įmontuotas energiją sklaidantis rentgeno spindulių spektrometras, kuriuo buvo atlikta energijos dispersijos rentgeno spektrometrija (EDS).

**Pradinių medžiagų savitasis paviršiaus plotas ( $S_{pav}$ ).** Naudotų medžiagų savitasis paviršiaus plotas nustatytas lazeriniu granuliometru „CILAS 1090 LD“. Dispersinė fazė – suslėgtasis oras (2500 mbar), kietųjų dalelių pasiskirstymas oro sraute – 12–15 %. Matavimo trukmė – 15 s.

**Tankio nustatymas.** Pradinių medžiagų ir gautų produktų tankis išmatuotas dujų piknometru „Ultrapyc 1200e“, pirmiausia išmatuojant jų tūrį ir atskirai pasveriant tiriamąją medžiagą. Tūris yra apskaičiuotas remiantis Boilio dėsniumi, t. y. lyginant slėgio pokytį, atsiradusį, kai bandinio celė yra įleidžiama į žinomo tūrio palyginamąją celę. Analizės metu naudotos helio inertinės dujos.

**Laisvo CaO kiekio nustatymas.** Analitinėmis svarstyklėmis pasvertas 1 g išdegto kalcio hidroksido, kuris subertas į 250  $\text{cm}^3$  talpos kolbą, užpiltas 125  $\text{cm}^3$  distiliuoto vandens ir įmesta 5–10 stiklinių karoliukų. Kolba uždengta asbestiniu tinkleliu ir kaitinta 5 minutes. Suspensiją ataušinus į ją įlašinti 2–3 lašai indikatoriaus fenolftaleino ir, nuolat maišant, suspensija titruota 1 N druskos rūgštimi, kol išnyko indikatoriumi būdinga avietinė spalva. Baigus titruoti laisvas CaO kiekis ( $x$ , %) apskaičiuotas pagal formulę:

$$x = \frac{N \cdot V \cdot 2,804}{m} ; \quad (2.1)$$

čia  $V$  – titravimui sunaudotas HCl tūris,  $\text{cm}^3$ ;  $N$  – normalinė HCl koncentracija, molekv/l;  $m$  – CaO masė, g; 2,804 – CaO ekvivalentas, g.

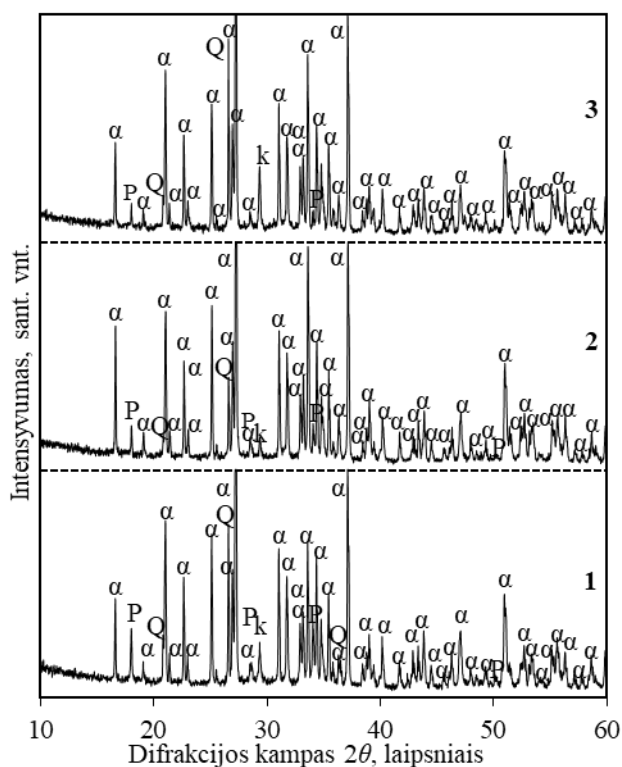
**Ca(OH)<sub>2</sub> kaitmenų nustatymas.** Analitinėmis svarstyklėmis pasvertas 1 g Ca(OH)<sub>2</sub> suberiamas į iškaitintą tiglą ir jame 1 h kaitinamas 1000 °C temperatūroje iki pastovios masės. Ataušintas tiglis pasveriamas ir pagal formulę apskaičiuojami kaitmenys ( $K$ , %):

$$K = \frac{(m - m_1)}{m} \cdot 100 ; \quad (2.2)$$

čia  $m$  – pradinė Ca(OH)<sub>2</sub> bandinio masė, g;  $m_1$  – bandinio masė po kaitinimo, g.

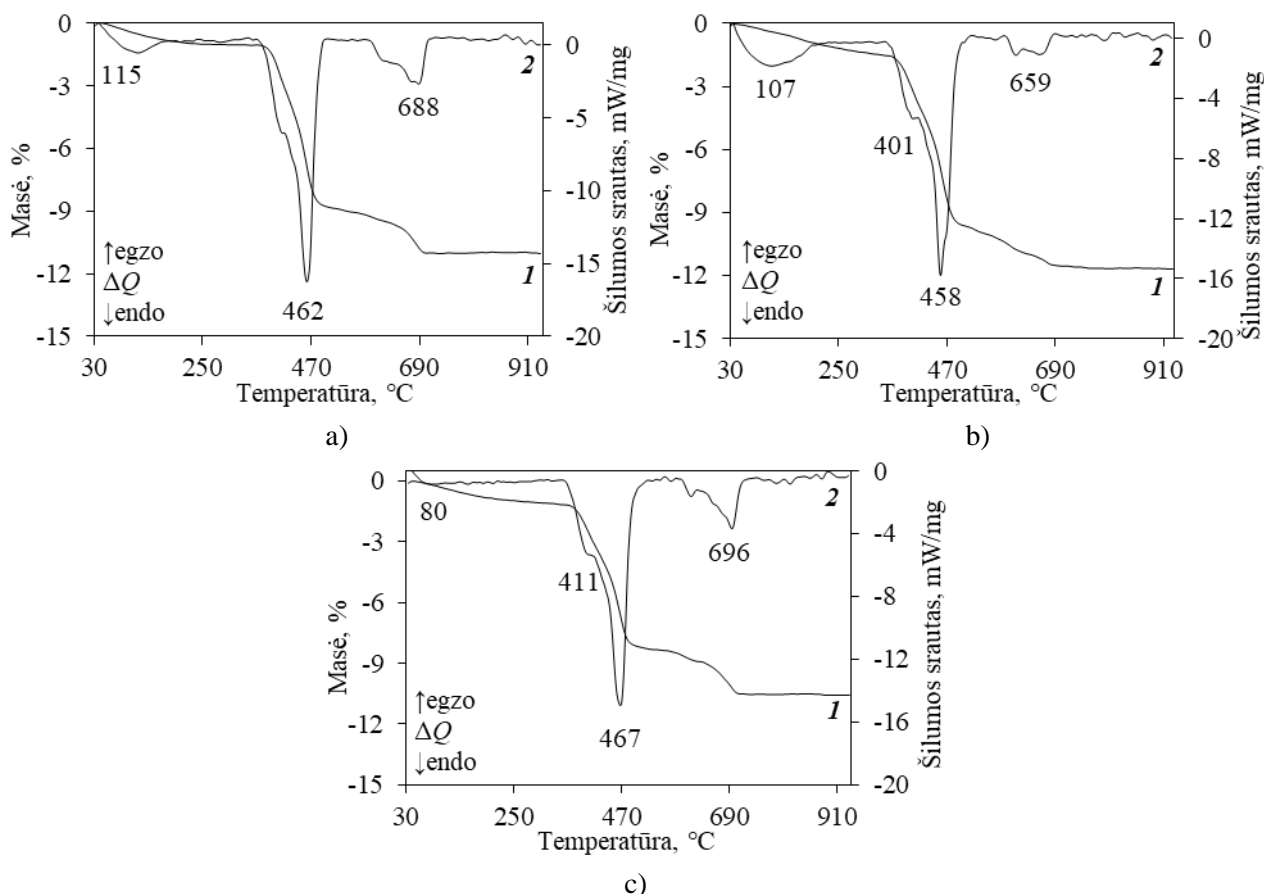
### 2.3. KOH priedo įtaka dvibazių kalčio hidrosilikatų kristalizacijai 1,9CaO–SiO<sub>2</sub>–K<sub>2</sub>O–H<sub>2</sub>O sistemoje

Atlikus hidroterminę KHS sintezę nustatyta, kad 1,9CaO–SiO<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O sistemoje jau po 4 izoterminio išlaikymo 200 °C temperatūroje valandų susidarė tikslinės sudėties dvibazis (CaO/SiO<sub>2</sub> = 2,0) KHS – α-C<sub>2</sub>S hidratas (2CaO·SiO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O; PDF 04–009–6343) – RSDA kreivėje identifikuoti jam būdingi difrakciniai atspindžiai, kurių pagrindiniai atstumai tarp atominių plokštumų *d* – 0,326; 0,241; 0,421 nm (žr. 2.4 pav., 1 kr.). Ištirta, kad pirmosiomis valandomis nesureagavo kalčio komponentą turintis junginys – Ca(OH)<sub>2</sub> (žr. 2.4 pav., 1 kr.; PDF 00–044–1481, *d* – 0,262; 0,492; 0,179 nm) ir SiO<sub>2</sub> (žr. 2.4 pav., 1 kr.; PDF 01–089–1961, *d* – 0,334; 0,426; 0,182 nm). Paminėtina, kad tarp sintezės produktų identifikuotas CaCO<sub>3</sub> (žr. 2.4 pav., 1 kr.; PDF 01–083–1762; *d* – 0,303; 0,187; 0,228 nm), susidaręs sintezės produktų džiovinimo metu dėl portlandito sąveikos su CO<sub>2</sub>.



**2.4 pav.** CaO–SiO<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O sistemoje gautų produktų RSDA kreivės, kai sintezės trukmė, h: 1 – 4; 2 – 24; 3 – 72. Čia: α – α-C<sub>2</sub>S hidratas; Q – SiO<sub>2</sub>; k – CaCO<sub>3</sub>; P – Ca(OH)<sub>2</sub>

RSDA rezultatai buvo patvirtinti VTA: DSK kreivėje (žr. 2.5 pav., a, 2 kr.) 50–200 °C temperatūros intervale užfiksuotas endoterminis efektas būdingas kristalinio vandens pašalinimui iš sintezės produktų, o aukštesnėje ~462 °C temperatūroje užfiksuotas virsmas priskiriamas susidariusio pagrindinio produkto α-C<sub>2</sub>S hidrato (2CaO·SiO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O → 2CaO·SiO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O) [67] bei nesureagavusio portlandito (Ca(OH)<sub>2</sub> → CaO + H<sub>2</sub>O) skilimui. Be to, remiantis TGA nustatytais masės pokyčiais, apskaičiuota, kad pastarųjų junginių kiekis siekė ~60 ir, atitinkamai, ~8 % (žr. 2.5 pav. a, 1 kr.). Be to, analizės metu nustatyta, kad 688 °C temperatūroje užfiksuotas endoterminis efektas žymi karbonizacijos metu susidariusio CaCO<sub>3</sub> skilimą (CaCO<sub>3</sub> → CaO + CO<sub>2</sub>).

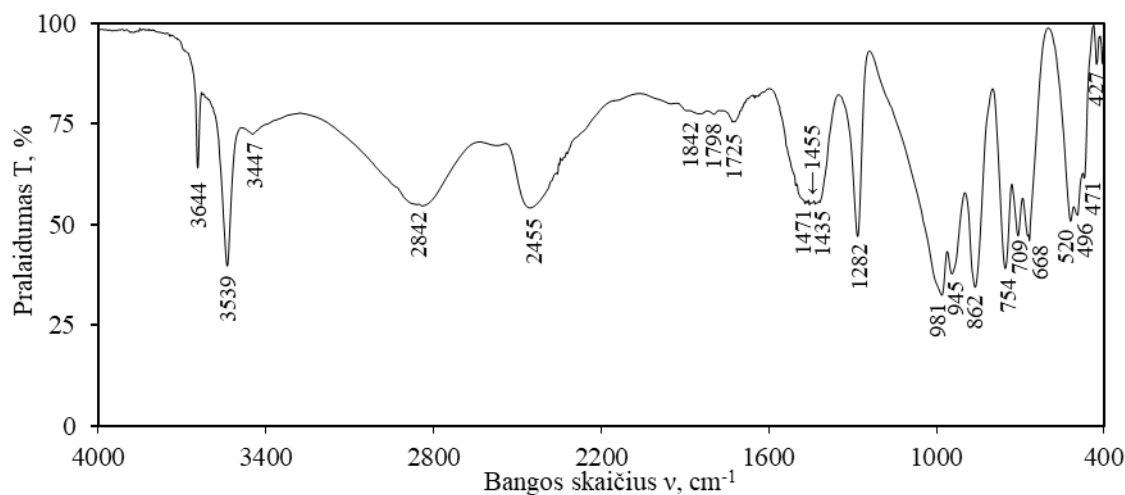


**2.5 pav.** CaO–SiO<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O sistemoje gautų produktų VTA kreivės, kai sintezės trukmė, h: a – 4; b – 24; c – 72.  
Čia: 1 – TGA; 2 – DSK

RSDA ir VTA rezultatus patvirtino FT-IR analizė (žr. 2.6 pav.). Po 4 valandų, spektras deformacinių virpesių srityje  $\delta(\text{Si-O-Si})$  ir  $\delta(\text{O-Si-O})$  rodo intensyvų tripletą esant  $\sim 471$ ,  $\sim 496$  ir  $\sim 520 \text{ cm}^{-1}$  dažniui. Valentinių virpesių srityje identifikuotos trys absorbcijos juostos: pirmoji –  $709 \text{ cm}^{-1}$  dažnio srityje, būdinga  $\nu(\text{Si-O-Si})$  virpesiams ir dar dvi, esant  $945$  ir  $981 \text{ cm}^{-1}$  dažniui, būdingos simetriniams valentiniams  $\nu_s(\text{O-Si-O})$  virpesiams. Be to, identifikuoti valentiniai  $\nu(\text{Si-O(H)})$  virpesiai  $754 \text{ cm}^{-1}$  spektro srityje bei deformaciniai  $\delta(\text{OH(Si)})$  –  $1282 \text{ cm}^{-1}$  srityje. Absorbcijos juostos  $3539$  ir  $3644 \text{ cm}^{-1}$  srityje gautos dėl aiškios  $\text{OH}^-$  pozicijos tiriamųjų junginių kristalų gardelės struktūroje, jos sujungtos tik su Ca atomais ir neveikiamos vandenilio tiltelio jungčių. Pastarosios absorbcijos juostos ( $3644 \text{ cm}^{-1}$ ) egzistavimas patvirtina, kad nesureagavo kalcio hidroksidas. Virpesiai žemųjų dažnių srityje, valentiniai  $\nu(\text{OH}^-)$  ir  $\nu(\text{H}_2\text{O})$  virpesiai nuo  $1700$  iki  $3300 \text{ cm}^{-1}$ , atsirado dėl molekulinio  $\text{H}_2\text{O}$ , kurio protonai dalyvauja stipresnėse vandenilinėse jungtyse. Juostų plotis rodo, kad struktūrinis vanduo yra silpnai sujungtas. Be to, identifikuota hidroksigrupės  $\nu(\text{OH}^-)$  virpesiams būdinga  $668 \text{ cm}^{-1}$  dažnio absorbcijos juosta. Paminėtina, kad spektre užfiksuotas tripletas  $1400$ – $1500 \text{ cm}^{-1}$  dažnių srityje bei absorbcijos juosta  $862 \text{ cm}^{-1}$  būdinga  $\nu(\text{CO}_3^{2-})$  virpesiams, kurie patvirtino atmosferinio  $\text{CO}_2$  prisijungimą prie sintezės produktų.

Analizuojant mokslinę literatūrą bei FT-IR spektrą nustatyta, kad užfiksuoti virpesiai būdingi pagrindiniam sintezės produktui  $\alpha\text{-C}_2\text{S}$  hidratui. Literatūros šaltiniuose [67], [84] pateikiamų  $\alpha\text{-C}_2\text{S}$  hidratui būdingų sugerties juostų, ryšių svyravimų tipų ir gautų rezultatų palyginimas pateiktas 2.4 lentelėje.





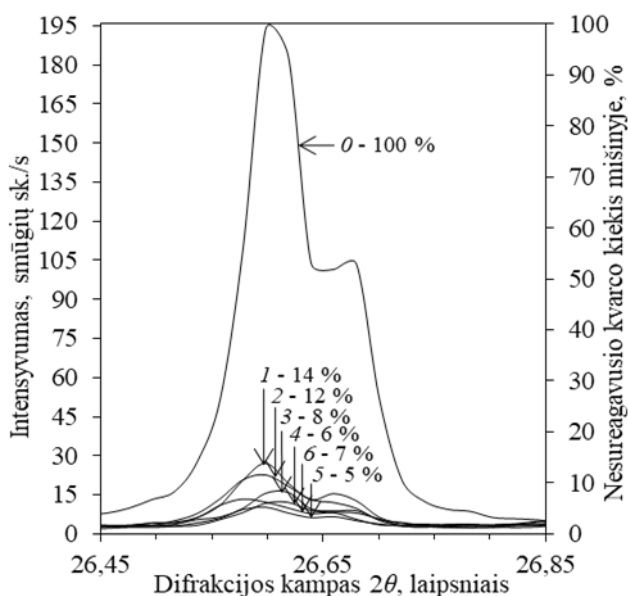
2.6 pav. CaO–SiO<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O sistemoje gautų produktų FT-IR kreivė, kai sintezės trukmė 4 h

2.4 lentelė.  $\alpha$ -C<sub>2</sub>S hidratui būdingų absorbcijos juostų charakteristikos

Virpesiai	Bangos skaičius $\bar{\nu}$ , cm <sup>-1</sup>		
	$\alpha$ -C <sub>2</sub> S hidratas		
	Identifikuotos	Iš literatūros šaltinio [84]	Iš literatūros šaltinio [67]
$\delta$ (Si-O-Si)	471	-	470
$\delta$ (O-Si-O)	496		495
	520		520
$\nu_s$ (OH <sup>-</sup> )	668	678 713	-
$\nu_s$ (Si-O-Si)	709	-	-
$\nu$ (Si-O(H))	754	747 754	-
$\nu_s$ (O-SiO-)	945 981	-	708 945
$\delta$ (OH(Si))	1282	1278	1282
$\delta$ (H <sub>2</sub> O)	-	-	1637
$\nu$ (OH <sup>-</sup> )	1725	1715	1634
$\nu$ (H <sub>2</sub> O)	1798	2380	2453
	1842	2780	2871
	2455	3537	3450
	2842		3538
	3539		

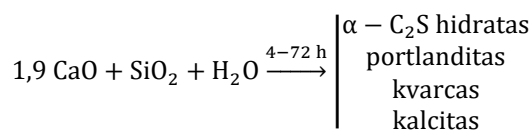
Sintezę ilginant iki 72 izoterminio išlaikymo valandų, rentgenogramoje didesnių pokyčių nepastebėta – vyravo dvibazis KHS –  $\alpha$ -C<sub>2</sub>S hidratas, kurio cheminė sudėtis artima pradinio mišinio moliniam C/S santykiui – 1,9. Paminėtina, kad visomis tirtomis sintezės sąlygomis (nuo 4 iki 72 valandų) grynoje sistemoje pilnai nesureagavo portlanditas ir kvarcas. Atsižvelgiant į tai, kad pradinio mišinio komponentų reaktingumas yra vienas svarbiausių veiksnių, nulemiančių sintezės produktų mineralinę

sudėtį, remiantis VTA (žr. 2.5 pav.) ir RSDA (žr. 2.4 pav.) rezultatais nustatyti nesureagavusių pradinių junginių kiekiai. Pagal VTA nustatytus masės nuostolius portlandito skilimo intervale apskaičiuota, kad, sintezės trukmei kintant nuo 4 iki 72 valandų, nesureagavo nuo ~7 iki ~10 % pastarojo junginio. Nesureagavęs kvarco kiekis nustatytas RSDA metodu – remiantis pagrindinės kvarco smailės ( $d = 0,334$  nm) intensyvumo pokyčio priklausomybe nuo izoterminio išlaikymo trukmės (kvarco kiekis pradiniam mišinyje prilygintas 100 %). Apskaičiuota, kad nesureagavo maždaug 5–14 % kvarco (žr. 2.7 pav.).



**2.7 pav.** CaO–SiO<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O sistemoje nesureagavusio kvarco kiekio ir pagrindinio difrakcinio maksimumo intensyvumo pokytis, esant skirtingoms hidroterminio apdorojimo trukmėms: 0 – pradinis mišinys (prilyginta 100 %); 1 – po 4 h; 2 – po 8 h; 3 – po 16 h; 4 – po 24 h; 5 – po 48 h; 6 – po 72 h

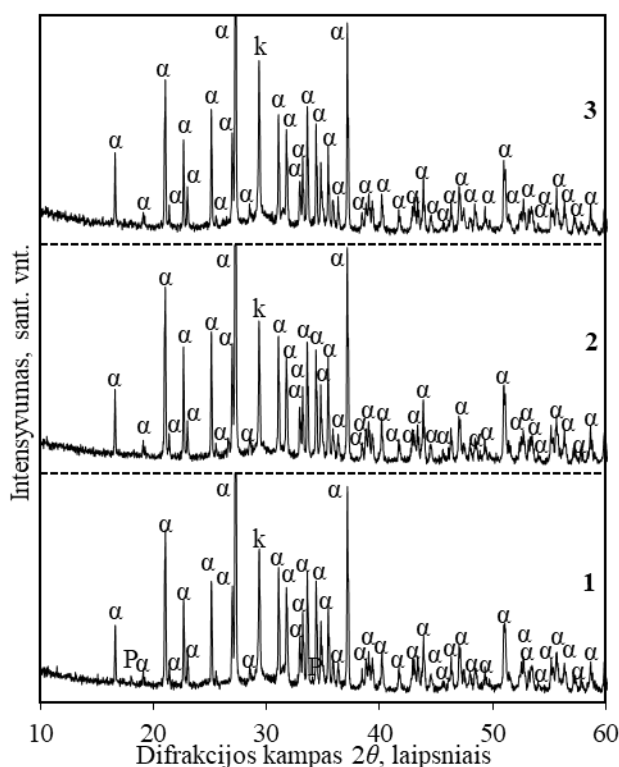
Apibendrinus gautus rezultatus, junginių susidarymą 4–72 valandų trukmės hidroterminės sintezės metu CaO–SiO<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O sistemoje iš mišinių, kurių C/S santykis lygus 1,9 galima pavaizduoti sekančia seka:



Žinoma, kad šarminių metalų jonai, ardydami kvarco dalelių paviršių, padidina pastarojo tirpimo greitį ir suintensyvina hidrotermines reakcijas. Todėl, norint nustatyti KOH priedo įtaką produktų susidarymui CaO–SiO<sub>2</sub>–K<sub>2</sub>O–H<sub>2</sub>O sistemoje, pradinė suspensija buvo ruošiama naudojant skirtingos – 3, 5 arba 7 % koncentracijos KOH tirpalą.

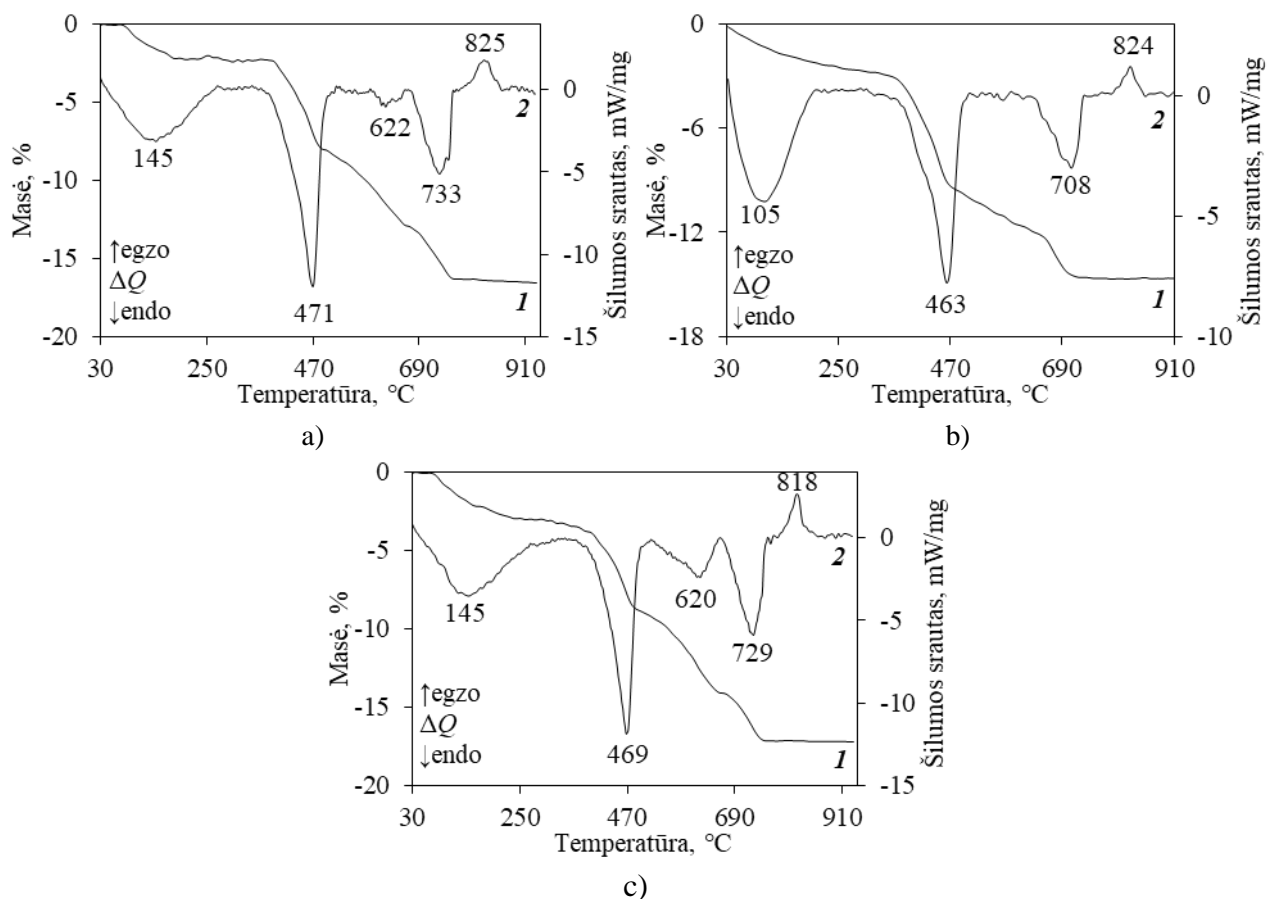
Tyrimų metu nustatyta, kad mažiausios – 3 % koncentracijos KOH priedas skatino pradinių žaliavų 1,9CaO–SiO<sub>2</sub>–K<sub>2</sub>O–H<sub>2</sub>O sistemoje sąveiką, nes jau po 4 valandų, reakcijos produktuose neaptiktas kvarcas, o RSDA kreivėje identifikuotos portlandito smailės yra daug mažesnio intensyvumo (žr. 2.8 pav. 1 kr.). RSDA rezultatai parodė, kad sintezės produktuose sparčiai kristalizuojasi vienintelis KHS junginys –  $\alpha$ -C<sub>2</sub>S hidratas. Paminėtina, kad, veikiant atmosferoje esančiam CO<sub>2</sub>, kartu identifikuotas CaCO<sub>3</sub> (žr. 2.8 pav.). Iširta, kad padidinus minėto tirpalo koncentraciją iki 5 ir 7 % po 4 valandų sureagavo tiek portlanditas, tiek kvarcas. Be to nustatyta, kad priedo koncentracijos

didinimas neturėjo didelės įtakos ir sintezės produktų mineralinei sudėčiai, nes produktuose vyravo vienintelis  $\alpha$ -C<sub>2</sub>S hidratas bei kalcio karbonatas (žr. 2.8 pav. 2 ir 3 kr.).



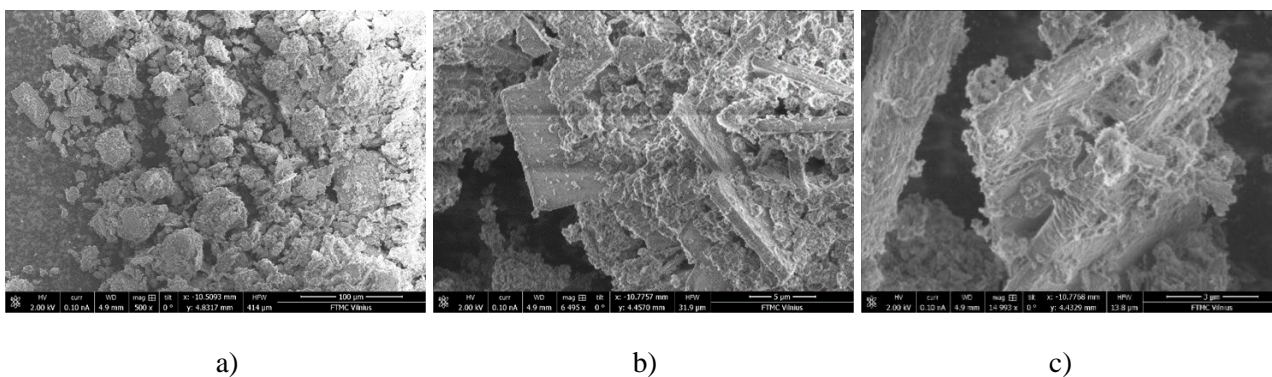
**2.8 pav.** CaO–SiO<sub>2</sub>–K<sub>2</sub>O–H<sub>2</sub>O sistemoje gautų produktų RSDA kreivės, kai sintezės trukmė 4 h, o naudoto KOH priedo koncentracija, %: 1 – 3; 2 – 5; 3 – 7. Čia:  $\alpha$  –  $\alpha$ -C<sub>2</sub>S hidratas; Q – SiO<sub>2</sub>; k – CaCO<sub>3</sub>; P – Ca(OH)<sub>2</sub>

Siekiant įvertinti KOH priedo įtaką sintezės produktų terminėms savybėms buvo atlikta VTA analizė, kurios rezultatai pateikti 2.9 paveiksle. Nepriklausomai nuo naudoto priedo koncentracijos DSK kreivėse 30–200 °C temperatūrų intervale identifikuotas endoterminis kristalizacinio vandens pašalinimo iš sintezės produktų efektas, o ~465 °C temperatūroje nustatytas  $\alpha$ -C<sub>2</sub>S hidrato dehidratacijos efektas. Verta paminėti, kad DSK kreivėje (žr. 2.9 pav. a, 2 kr.) nepavyko identifikuoti sintezės produktuose, gautuose naudojant 3 % KOH priedą, aptikto nesureagavusio Ca(OH)<sub>2</sub> skilimo endoterminio efekto ~400 °C temperatūroje, nes šis persidengė su minėto  $\alpha$ -C<sub>2</sub>S hidrato efektu tame pačiame temperatūrų intervale. DSK kreivėje ~700–735 °C intervale užfiksuoti CaCO<sub>3</sub> susidarymą patvirtinantys jo dekarbonizacijos endoterminiai efektai bei ~818–825 °C temperatūroje nustatytas egzoterminis efektas, priskiriamas pusiau kristalinių KHS – C-S-H(I) ir (ar) C-S-H(II) persikristalizavimui į kalcio silikatą volastonitą (CaSiO<sub>3</sub>). Šie junginiai nebuvo identifikuoti RSDA dėl mažų jų kiekių, dalinio kristališkumo bei metodo jautrumo. Paminėtina, kad, naudojant 3 ir 7 % koncentracijos KOH priedą, DSK kreivėje (žr. 2.9 pav. a ir c, 2 kr.) identifikuotas endoterminis virsmas ~620 °C temperatūroje, kuris, remiantis literatūra [85], priklauso kitam karbonizacijos metu susidarantiems KHS grupės junginiui – skoititui (Ca<sub>7</sub>Si<sub>6</sub>(CO<sub>3</sub>)O<sub>18</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>). Šis CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> komponentą struktūroje turintis KHS formuojasi žemės gelmėse tirpstant karbonatinėms uolienoms, be to, ji galima susintetinti 175–300 °C temperatūroje, kartu susidarant tobermorito, kalcito ir (ar) ksonotlito mišiniui.

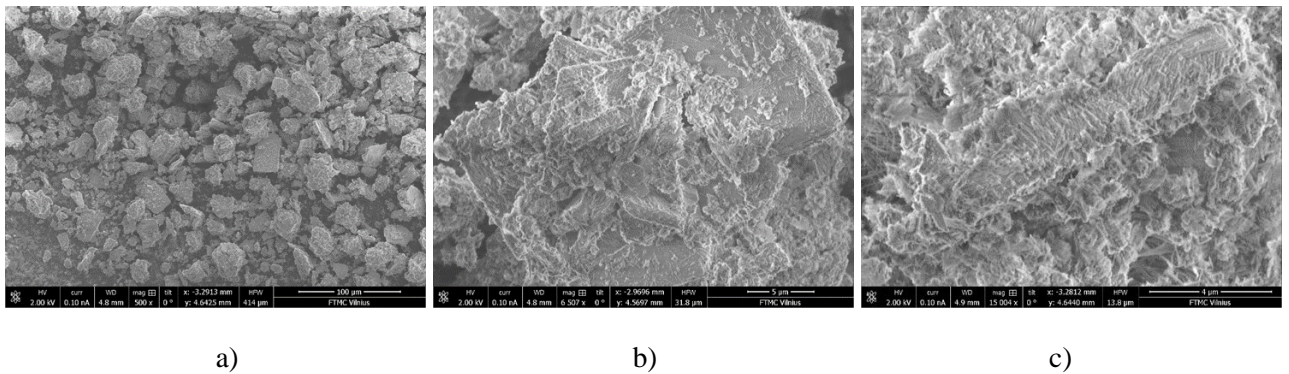


**2.9 pav.** CaO–SiO<sub>2</sub>–K<sub>2</sub>O–H<sub>2</sub>O sistemoje gautų produktų VTA kreivė, kai sintezės trukmė 4 h, o naudoto KOH priedo koncentracija, %: a – 3; b – 5; c – 7. Čia: 1 – TGA; 2 – DSK

1,9CaO–SiO<sub>2</sub>–K<sub>2</sub>O–H<sub>2</sub>O sistemoje RSDA ir VTA metodais identifikuoti junginiai taip pat ištirti skenuojamąja elektronine mikroskopine analize (SEM). Jau po 4 valandų hidroterminės sintezės, naudojant tiek mažiausios 3 %, tiek didžiausios – 7 % koncentracijos KOH priedą, SEM analizės nuotraukose identifikuoti visame medžiagos tūryje pasiskirstę būdingo plokštelių pavidalo ~10–25 μm dydžio α-C<sub>2</sub>S hidrato kristalai (žr. 2.10 ir 2.11 pav.). Vaizdą padidinus 6500–15000 kartų, α-C<sub>2</sub>S hidrato plokštelių paviršiuje bei tarp jų aiškiai matomos sintezės metu susiformavusių kalcito, pusiau kristalinių adatėlių formos C-S-H(I) ir (ar) C-S-H(II) bei nesureagavusio Ca(OH)<sub>2</sub> kristalų sankaupos (žr. 2.10 pav. b ir c; 2.11 pav. b ir c). Pastarieji junginiai identifikuoti po pirmųjų 4 hidroterminio apdorojimo valandų, naudojant kitus instrumentinės analizės metodus.



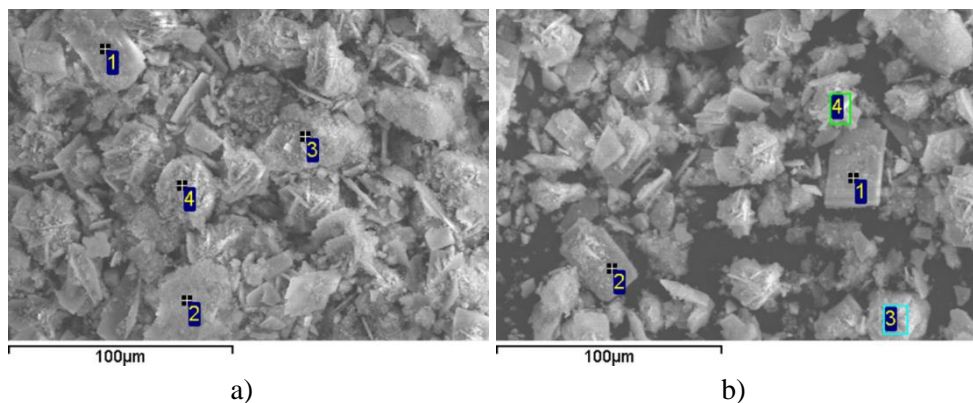
**2.10 pav.** CaO–SiO<sub>2</sub>–K<sub>2</sub>O–H<sub>2</sub>O sistemoje gautų produktų SEM nuotraukos, kai sintezės trukmė 4 h, o naudoto KOH priedo koncentracija 3 %. Didinimas: a – 500; b – 6500; c – 15000 kartų



**2.11 pav.** CaO–SiO<sub>2</sub>–K<sub>2</sub>O–H<sub>2</sub>O sistemoje gautų produktų SEM nuotraukos, kai sintezės trukmė 4 h, o naudoto KOH priedo koncentracija 7 %. Didinimas: a – 500; b – 6500; c – 15000 kartų

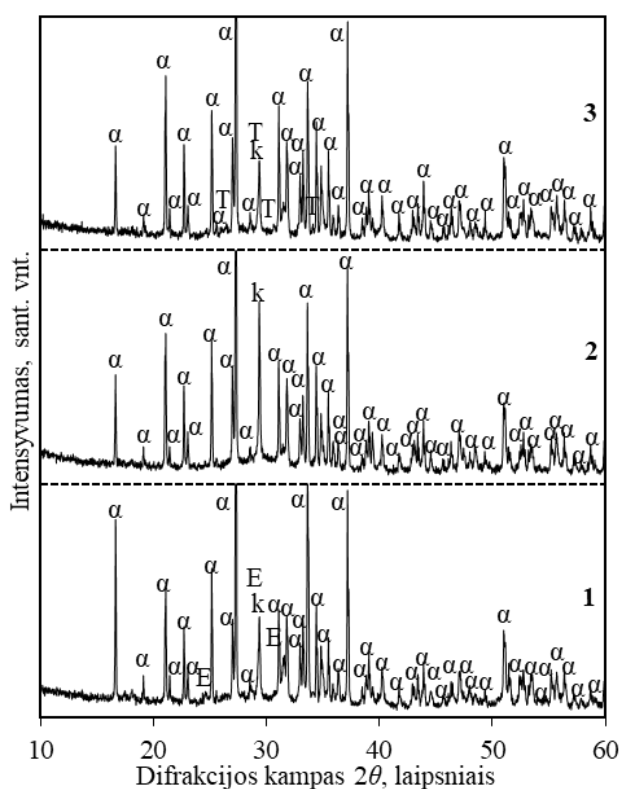
Pastaraisiais metais plačiai domimasi funkciniais dvibaziais kalcio hidrosilikatais, kurie vis labiau pritaikomi tiek alternatyvių rišamųjų medžiagų gamybos, tiek adsorbcijos procesuose. Platų šių junginių panaudojimą nulemia galimybė sintezės metu valdyti susidarančių produktų sudėtį bei tikslines savybes. Tuo tarpu, vienas svarbiausių tyrimų objektų yra KHS junginių struktūra bei į ją galintys įsiterpti pašaliniai jonai. Literatūroje plačiai išanalizuota mažesnio baziškumo KHS (girolito, tobermorito) geba adsorbuoti įvairius ( $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ) jonus [77], [78], be to, atsiranda vis daugiau informacijos apie didesnio baziškumo KHS adsorbciją, pvz., iširtas sunkiųjų  $\text{C}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  ir  $\text{Cr}^{3+}$  jonų terpmasis į  $\alpha\text{-C}_2\text{S}$  hidratą [79], [80].

Remiantis SEM / EDS (energinės dispersijos rentgeno spektroskopijos) analizės duomenimis, buvo įvertintas  $\text{K}^+$  jonų terpmasis į gautų dvibazių sintezės produktų, gautų po 4 valandų reakcijos, kristalų struktūrą. Iširta, kad  $\text{K}^+$  jonai yra įsiterpę į skirtingos kristalinės struktūros sintezės produktus, nes jų kiekis SEM nuotraukose (žr. 2.12 pav.) pažymėtuose 1–4 plotuose siekė 0,43–1,39 masės %, esant 3 % KOH priedo koncentracijai, ir, atitinkamai, 0,14–0,57 masės %, kai naudoto KOH koncentracija buvo 7 %.



**2.12 pav.** CaO–SiO<sub>2</sub>–K<sub>2</sub>O–H<sub>2</sub>O sistemoje gautų produktų SEM nuotraukos, kai sintezės trukmė 4 h, o naudoto KOH priedo koncentracija, %: a – 3 (1 spektras: Ca – 32,38; Si – 13,14; K – 0,43; O – 53,77 masės %, 2 spektras: Ca – 25,7; Si – 16,43; K – 0,98; O – 56,55 masės %, 3 spektras: Ca – 30,43; Si – 15,42; K – 1,39; O – 52,58 masės %, 4 spektras: Ca – 29,88; Si – 13,30; K – 0,46; O – 56,15 masės %); b – 7 (1 spektras: Ca – 36,64; Si – 12,84; K – 0,21; O – 50,10 masės %, 2 spektras: Ca – 42,10; Si – 14,68; K – 0,14; O – 42,78 masės %, 3 spektras: Ca – 36,56; Si – 11,28; K – 0,57; O – 51,37 masės %, 4 spektras: Ca – 31,02; Si – 12,22; K – 0,27; O – 56,23 masės %).

Ilginant sintezės trukmę iki 8 valandų nustatyta, kad produktų mišinyje vyravo  $\alpha$ -C<sub>2</sub>S hidratas, o KOH priedas skatino kitų skirtingo baziškumo junginių susidarymą. Esant 3 % KOH priedo koncentracijai tarp sintezės produktų identifikuotos kalcio silikato – C<sub>8</sub>S<sub>5</sub> (Ca<sub>8</sub>Si<sub>5</sub>O<sub>18</sub>; PDF 00–029–0368) užuomazgos – užfiksuoti nedidelio intensyvumo jam būdingi difrakciniai maksimumai ( $d$  – 0,304; 0,284; 0,269 nm) (žr. 2.13 pav. 1 kr.). Naudoto priedo koncentraciją padidinus iki 5–7 %, kartu su  $\alpha$ -C<sub>2</sub>S hidratu identifikuotas kitas KHS – trabzonitas (Ca<sub>4</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>10</sub>·2H<sub>2</sub>O, PDF 00–040–0513), kurio molinis C/S santykis lygus ~1,33, o būdingi atstumai tarp atominių plokštumų  $d$  – 0,306; 0,258; 0,344 nm (žr. 2.13 pav. 2 ir 3 kr.).



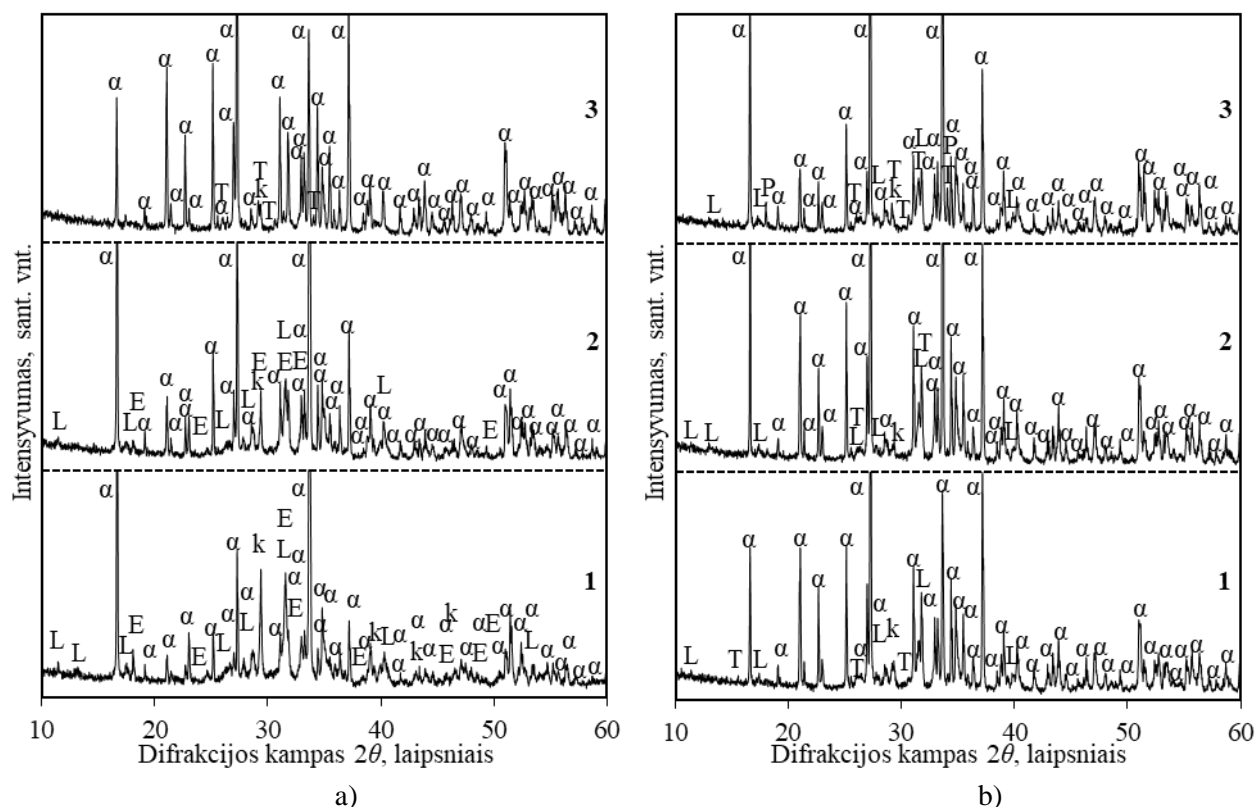
**2.13 pav.** CaO–SiO<sub>2</sub>–K<sub>2</sub>O–H<sub>2</sub>O sistemoje gautų produktų RSDA kreivės, kai sintezės trukmė 8 h, o naudoto KOH priedo koncentracija, %: 1 – 3; 2 – 5; 3 – 7. Čia:  $\alpha$  –  $\alpha$ -C<sub>2</sub>S hidratas; Q – SiO<sub>2</sub>; k – CaCO<sub>3</sub>; P – Ca(OH)<sub>2</sub>; E – C<sub>8</sub>S<sub>5</sub>; ; T – Ca<sub>4</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>10</sub>·2H<sub>2</sub>O

Ilginant pradinių mišinių apdorojimo trukmę iki 16–24 valandų, vyraujančiu junginiu sistemoje vis dar išliko  $\alpha$ -C<sub>2</sub>S hidratas, tačiau sintezės metu identifikuotas naujas dvibaziams KHS priskirtinas junginys – kilalaitas (Ca<sub>6,3</sub>(H<sub>0,7</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>, PDF 01–081–9643,  $d$  – 0,283; 0,257; 0,309 nm), kurio C/S santykis lygus ~1,6. Be to, nepriklausomai nuo KOH priedo koncentracijos, identifikuoti anksčiau minėtų junginių pėdsakai. Tęsiant izoterminį išlaikymą bei naudojant 3–5 % KOH priedą po 48 valandų gauti netikėti rezultatai, nes rentgenogramoje žymiai išaugo identifikuotų junginių – kilalaito ir C<sub>8</sub>S<sub>5</sub> difrakcinių atspindžių intensyvumai, o  $\alpha$ -C<sub>2</sub>S hidrato, atitinkamai, sumažėjo (žr. 2.14 pav. a, 1 ir 2 kr.). Vėliau nustatyta, kad susidaręs kilalaitas yra metastabilus – po 72 valandų dalis jo suskilo ir produktuose vėl identifikuoti didesnio intensyvumo  $\alpha$ -C<sub>2</sub>S hidratui bei trabzonitui būdingi maksimumai (žr. 2.14 pav. b, 1 kr.). Su didesnės 7 % koncentracijos KOH priedu po 48–72 valandų gauti panašūs rezultatai – identifikuotas  $\alpha$ -C<sub>2</sub>S hidratas ir nedidelis kiekis trabzonito bei kilalaito. Paminėtina, kad kristalizuojantis pastariesiems KHS, dėl molinio santykio skirtumo identifikuoti ir portlandito pėdsakai (žr. 2.14 pav. 2 ir 3 kr.).

Analizuojant sintezės duomenis pastebėta, kad skirtingo baziškumo trabzonito ir kilalaito atstumai tarp atominių plokštumų yra labai artimi (žr. 2.5 lent.), be to, daugeliu atvejų produktų mišinyje šie junginiai identifikuoti kartu, arba keičiantis tarpusavyje, priklausomai nuo sintezės sąlygų. Gauti rezultatai yra patvirtinti mokslinėje literatūroje. Šaltinių duomenimis [86], [87], tarp sintezės produktų identifikuoti trabzonitas ir kilalaitas priklauso tai pačiai struktūrų šeimai. Šie junginiai, kartu su kitu KHS delaitu yra natūraliai gamtoje besiformuojantys mineralai ir, priklausomai nuo  $\text{SiO}_4^{4-}$ ,  $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$  ir  $\text{Si}_3\text{O}_{10}^{8-}$  komponentų polimerizacijos laipsnio, tarpusavyje sudaro daugybę skirtingų struktūrų. Panašius rezultatus gavo R. Šiaučiūnas ir kiti [88], tirdami šarminio NaOH priedo poveikį dvibazio  $\alpha\text{-C}_2\text{S}$  hidrato susidarymui. Autorių atliktų eksperimentų metu, tarp produktų taip pat buvo identifikuotas kilalaitas bei kiti minėti junginiai.

**2.5 lentelė.** Kalcio hidrosilikatų pagrindinių difrakcinių maksimumų atstumų tarp atominių plokštumų  $d$  pasiskirstymas, kai sintezės trukmė 72 h, o naudoto KOH priedo koncentracija 7 %

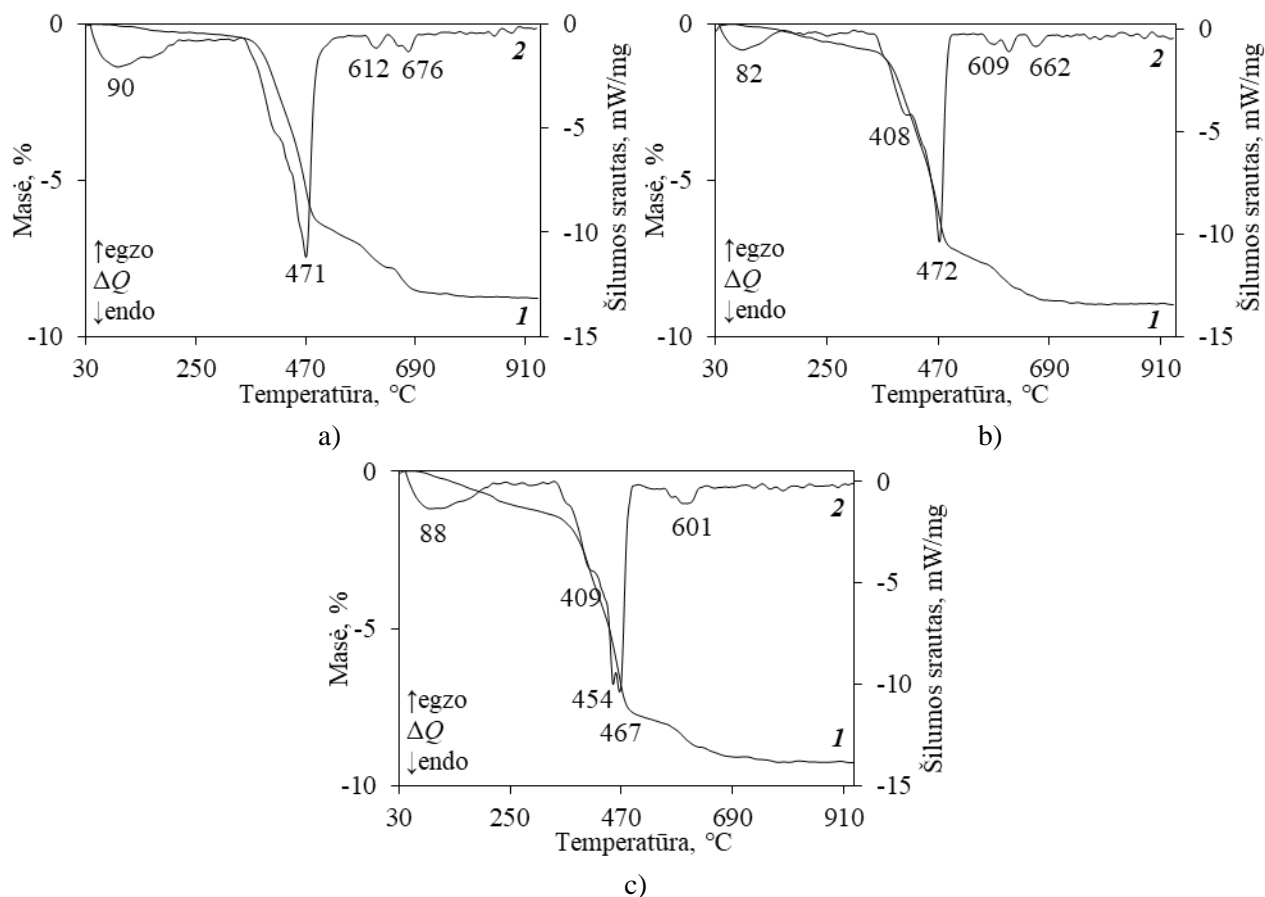
Atstumas tarp atominių plokštumų $d$ , nm	Mineralo pavadinimas, cheminė formulė ir PDF (junginių rentgeno difrakcinės analizės duomenų bazės <i>Search match</i> ) numeris		
	Trabzonitas (angl. <i>trabzonite</i> ) $\text{Ca}_4\text{Si}_3\text{O}_9(\text{OH})_2$ PDF Nr. 04–020–0771	Trabzonitas (angl. <i>trabzonite</i> ) $\text{Ca}_4\text{Si}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ PDF Nr. 00–040–0513	Kilalaitas (angl. <i>killalaite</i> ) $\text{Ca}_{6,3}(\text{H}_{0,7}\text{Si}_2\text{O}_7)_2(\text{OH})_2$ PDF Nr. 01–081–9643
0,5700	0,569	<b>0,571</b>	
0,5113		0,516	
0,4919	0,484	0,485	
0,4150		0,4143	
0,3864			0,3866
0,3420	0,343	<b>0,3442</b>	
0,3377	0,3368	0,338	<b>0,3379</b>
0,3270	0,3241	0,3252	
0,3188	0,318		0,3206
0,3059	<b>0,3057</b>	<b>0,3062</b>	<b>0,3096</b>
0,2918	<b>0,2914</b>	0,2912	
0,2877	0,2883	<b>0,2851</b>	0,2869
0,2837	<b>0,2845</b>		<b>0,283</b>
0,2813	0,2802		
0,2718		0,2741	<b>0,2726</b>
0,2630	<b>0,2628</b>	<b>0,2635</b>	
0,2572	<b>0,2573</b>	<b>0,2585</b>	<b>0,2578</b>
0,2530	0,2534		0,2544



**2.14 pav.** CaO–SiO<sub>2</sub>–K<sub>2</sub>O–H<sub>2</sub>O sistemoje gautų produktų RSDA kreivės, kai sintezės trukmė, h: a – 48; b – 72, o naudoto KOH priedo koncentracija, %: 1 – 3; 2 – 5; 3 – 7. Čia: α – α-C<sub>2</sub>S hidratas; Q – SiO<sub>2</sub>; k – CaCO<sub>3</sub>; P – Ca(OH)<sub>2</sub>; E – C<sub>8</sub>S<sub>5</sub>; T – Ca<sub>4</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>10</sub>·2H<sub>2</sub>O; L – Ca<sub>6,3</sub>(H<sub>0,7</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>

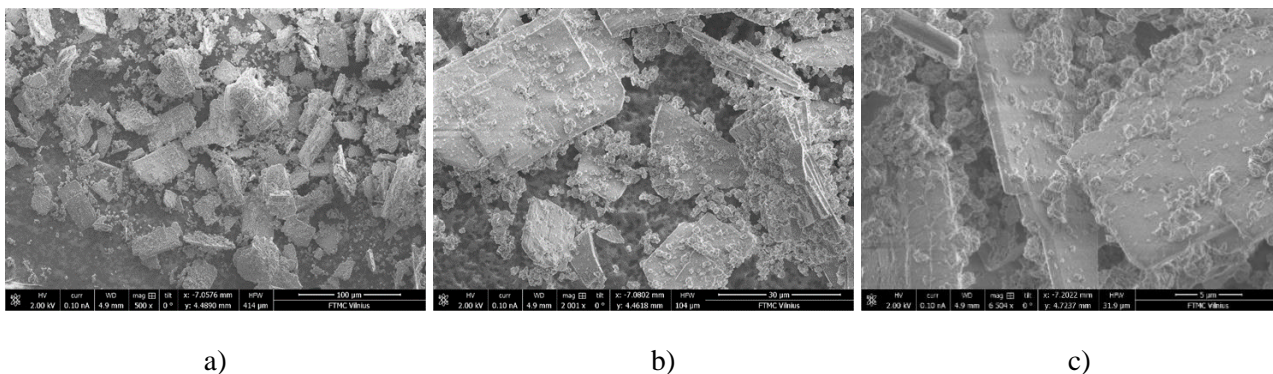
Nagrinėjant sintezės produktų terminį stabilumą, keičiant apdorojimo trukmę nuo 8 iki 72 valandų, VTA identifikuoti anksčiau aprašyti KHS bei kalcitui priklausantys terminiai virsmai. 3.12 paveiksle pateiktuose grafikuose galima matyti, kad naudojant 3–7 % KOH priedą po 72 valandų 80–90 °C intervale užfiksuotas endoterminis kristalizacinio vandens pasišalinimui iš produktų būdingas efektas su ~0,16–0,7 % masės nuostoliais. Pastebėta, kad pastarasis efektas užfiksuotas ~60 °C žemesnėje temperatūroje, lyginant su 4 valandų sintezės rezultatais (žr. 2.15 pav.), be to, užfiksuotas masės pokytis maždaug du kartus mažesnis. Tai leidžia teigti, kad ilgėjant apdorojimo trukmei padidėjo sintezės produktų kristališkumas. Toliau analizuojant produktų termines savybes, VTA kreivėse nustatyti α-C<sub>2</sub>S hidrato skilimui priskiriami kelių pakopų endoterminiai virsmai ~400–470 °C temperatūrų intervale. Paminėtina, kad šiomis sintezės sąlygomis produktuose identifikuoti Ca(OH)<sub>2</sub> pėdsakai, tačiau dėl mažo kiekio jam būdingo efekto minėtame temperatūrų intervale neįmanoma atskirti. Tikėtina, kad šis junginys galėjo atsirasti dėl dalinio sintezės produktų persikristalizavimo į mažesnio baziškumo KHS. Be to iširta, kad po 72 valandų sintezės produktuose yra ne daug karbonizacijos produktų. Esant 3–5 % KOH koncentracijai užfiksuoti tik nežymūs endoterminiai skilimai ~610 °C temperatūroje, galimai priklausantys skoititui ir vos 0,2–0,75 % masės nuostolius fiksuojantys CaCO<sub>3</sub> skilimo efektai 662 ir 676 °C temperatūroje (žr. 2.15 pav. a ir b). Tačiau produktuose, gautuose naudojant 7 % koncentracijos KOH priedą, užfiksuotas tik vienas – CaCO<sub>3</sub> priskiriamas mažo intensyvumo skilimo efektas 601 °C temperatūroje (0,7 %) (žr. 2.15 pav. c). Verta paminėti, kad ilgiausiomis sintezės sąlygomis – po 72 valandų nebefiksuoti pusiau kristaliniams C-S-H(I) ir (ar) C-S-H(II) būdingi egzoterminiai virsmai aukštesnėje nei 800 °C temperatūroje. Tai rodo, kad pastarieji KHS yra metastabilūs ir sintezės eigoje persikristalizavo į kitus junginius (žr. 2.15 pav.).



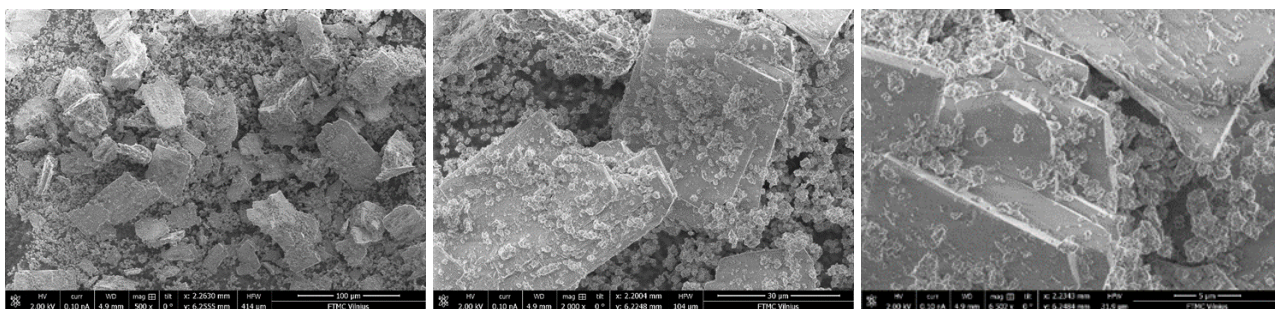


**2.15 pav.** CaO–SiO<sub>2</sub>–K<sub>2</sub>O–H<sub>2</sub>O sistemoje gautų produktų VTA kreivės, kai sintezės trukmė 72 h, o naudoto KOH priedo koncentracija, %: a – 3; b – 5; c – 7. Čia: 1 – TGA; 2 – DSK

SEM išanalizuota, kad 1,9CaO–SiO<sub>2</sub>–K<sub>2</sub>O–H<sub>2</sub>O sistemoje susidariusio α-C<sub>2</sub>S hidrato stačiakampio gretasienio formos plokštelės po 72 valandų yra gerai išsikristalinusios (žr. 2.16 ir 2.17 pav.). Šiomis sintezės sąlygomis, naudojant vos 3 % koncentracijos KOH priedą, α-C<sub>2</sub>S hidrato kristalų plokštelių dydis išaugo nuo 10–30 μm iki ~50–60 μm, o naudojant 7 % priedą jų dydis siekė ~40–80 μm. Be to, nuotraukose aplink plokšteles matomi skirtingų formų dariniai, kurie, remiantis RSDA ir VTA duomenimis, yra sistemoje identifikuotų kilalaito, trabzonito, kalcito bei išsikristalizavusio portlandito kristalai.



**2.16 pav.** CaO–SiO<sub>2</sub>–K<sub>2</sub>O–H<sub>2</sub>O sistemoje gautų produktų SEM nuotraukos, kai sintezės trukmė 72 h, o naudoto KOH priedo koncentracija 3 %. Didinimas: a – 500; b – 2000; c – 6500 kartų



a)

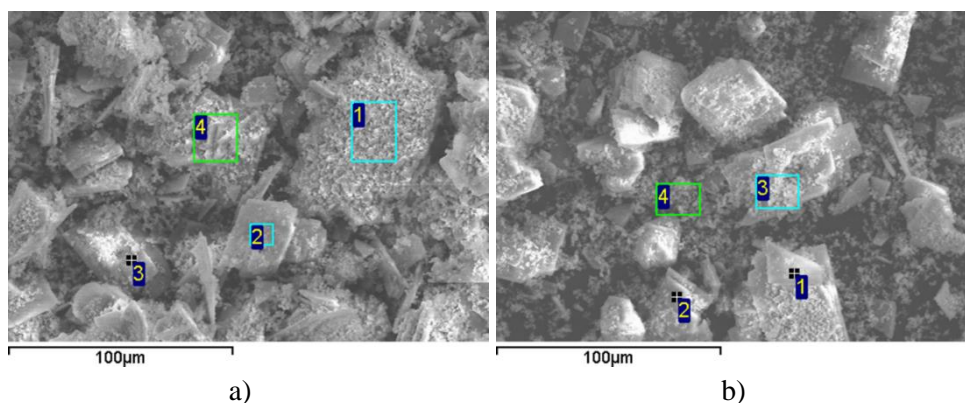
b)

c)

**2.17 pav.** CaO–SiO<sub>2</sub>–K<sub>2</sub>O–H<sub>2</sub>O sistemoje gautų produktų SEM nuotraukos, kai sintezės trukmė 72 h, o naudoto KOH priedo koncentracija 7 %. Didinimas: a – 500; b – 2000; c – 6500 kartų

SEM / EDS analize ištirta, kad po 72 valandų hidroterminio apdorojimo sintezės produktuose sumažėjo įsiterpusių K<sup>+</sup> jonų kiekis. Naudojant 7 % KOH priedą produktuose nustatyta vos 0,07–0,18 masės % K<sup>+</sup> jonų, o esant 3 % KOH koncentracijai šių jonų praktiškai nebeaptikta – 0–0,04 masės % (žr. 2.18 pav.). Remiantis atliktų analizių rezultatais, galima teigti, kad K<sup>+</sup> jonai lengviau terpėsi į pirmosiomis sintezės valandomis susidariusių pusiau kristalinių KHS struktūrą, o po 72 valandų susidarius kilalaito bei trabzonito kristalams, šių junginių struktūra buvo mažiau palanki pašalinių jonų įsiterpimui. Paminėtina, kad ilginant sintezės trukmę formavosi stambesni α-C<sub>2</sub>S hidrato kristalai bei padidėjo jų struktūros tvarkumas, o tai taip pat galėjo apsunkinti K<sup>+</sup> jonų terpimąsi į kristalų gardelę.

Gauti rezultatai skiriasi nuo literatūroje aprašytų rezultatų tiriant panašią sistemą, kurioje dvibaziai KHS susintetinti su NaOH priedu [88]. Literatūroje teigiama, kad Na<sup>+</sup> jonai, priešingai nei K<sup>+</sup>, nelinkę terptis į dvibazio α-C<sub>2</sub>S hidrato kristalų gardelę, tačiau daug lengviau terpiasi į susidariusį kilalaitą – po 72 valandų dribsnių formos junginio kristaluose nustatyta 0,37 masės % Na<sup>+</sup> jonų.



a)

b)

**2.18 pav.** CaO–SiO<sub>2</sub>–K<sub>2</sub>O–H<sub>2</sub>O sistemoje gautų produktų SEM nuotraukos, kai sintezės trukmė 72 h, o naudoto KOH priedo koncentracija, %: a – 3 (1 spektras: Ca – 36,81; Si – 13,45; O – 49,53 masės %, 2 spektras: Ca – 39,96; Si – 12,45; O – 47,40 masės %, 3 spektras: Ca – 30,19; Si – 13,00; K – 0,01; O – 56,56 masės %, 4 spektras: Ca – 35,83; Si – 12,37; K – 0,04; O – 51,54 masės %); b – 7 (1 spektras: Ca – 32,03; Si – 12,45; K – 0,09; O – 55,18 masės %, 2 spektras: Ca – 47,49; Si – 13,15; K – 0,07; O – 39,09 masės %, 3 spektras: Ca – 34,90; Si – 13,21; K – 0,15; O – 51,52 masės %, 4 spektras: Ca – 30,15; Si – 13,35; K – 0,18; O – 56,07 masės %).

Apibendrinant  $\text{CaO-SiO}_2\text{-K}_2\text{O-H}_2\text{O}$  sistemoje, kurios  $\text{C/S} = 1,9$  po 4–72 valandų hidroterminio apdorojimo gautus rezultatus, galima teigti, kad KOH priedas skatino pradinių junginių sąveiką – naudojant skirtingų koncentracijų KOH priedą per 4–8 valandas sureagavo portlanditas, o kvarcas nebeidentifikuotas jau po pirmųjų hidroterminio apdorojimo valandų nepriklausomai nuo naudoto priedo koncentracijos. Iširta, kad priešingai nei grynoje sistemoje, pilnai sureagavus pradiniais junginiams ankstyvoje reakcijos stadijoje susidaręs  $\alpha\text{-C}_2\text{S}$  hidratas pradėjo persikristalizuoti į mažesnio baziškumo ( $\text{C/S} = 1,3\text{--}1,6$ ) KHS. Tačiau paminėtina, kad susidarę pastarųjų junginių kiekiai buvo nedideli, o po 72 valandų vyraujančiu junginiu išliko  $\alpha\text{-C}_2\text{S}$  hidratas.

Sintezės produktų mineralinė sudėtis, keičiantis KOH priedo koncentracijai ir izoterminio išlaikymo trukmei, pateikta 2.6 lentelėje.

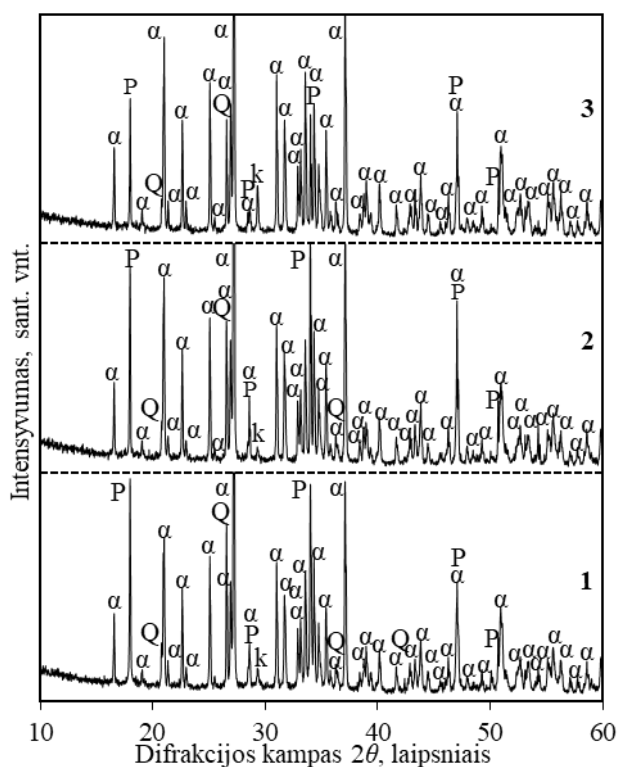
**2.6 lentelė.** Junginių susidarymas  $1,9\text{CaO-SiO}_2\text{-K}_2\text{O-H}_2\text{O}$  sistemoje, esant skirtingai KOH priedo koncentracijai ir izoterminio išlaikymo trukmei

<b>KOH, %</b> <b>Trukmė, h</b>	<b>3</b>	<b>5</b>	<b>7</b>
<b>4</b>	$\alpha\text{-C}_2\text{S}$ hidratas su įsiterpusiais $\text{K}^+$ jonais Portlanditas Kalcitas	$\alpha\text{-C}_2\text{S}$ hidratas su įsiterpusiais $\text{K}^+$ jonais Kalcitas	$\alpha\text{-C}_2\text{S}$ hidratas su įsiterpusiais $\text{K}^+$ jonais Kalcitas
<b>8</b>	$\alpha\text{-C}_2\text{S}$ hidratas $\text{C}_8\text{S}_5$ Kalcitas		$\alpha\text{-C}_2\text{S}$ hidratas su įsiterpusiais $\text{K}^+$ jonais Trabzonitas Kalcitas
<b>16</b>	$\alpha\text{-C}_2\text{S}$ hidratas su įsiterpusiais $\text{K}^+$ jonais $\text{C}_8\text{S}_5$ Kilalaitas su įsiterpusiais $\text{K}^+$ jonais	$\alpha\text{-C}_2\text{S}$ hidratas su įsiterpusiais $\text{K}^+$ jonais Trabzonitas su įsiterpusiais $\text{K}^+$ jonais Kalcitas	$\alpha\text{-C}_2\text{S}$ hidratas su įsiterpusiais $\text{K}^+$ jonais Kilalaitas su įsiterpusiais $\text{K}^+$ jonais Trabzonitas su įsiterpusiais $\text{K}^+$ jonais Kalcitas
<b>24</b>	Trabzonitas su įsiterpusiais $\text{K}^+$ jonais Kalcitas	$\alpha\text{-C}_2\text{S}$ hidratas su įsiterpusiais $\text{K}^+$ jonais Kilalaitas su įsiterpusiais $\text{K}^+$ jonais Trabzonitas su įsiterpusiais $\text{K}^+$ jonais Kalcitas	
<b>48</b>	$\alpha\text{-C}_2\text{S}$ hidratas su įsiterpusiais $\text{K}^+$ jonais $\text{C}_8\text{S}_5$ Kilalaitas su įsiterpusiais $\text{K}^+$ jonais Kalcitas	$\alpha\text{-C}_2\text{S}$ hidratas su įsiterpusiais $\text{K}^+$ jonais $\text{C}_8\text{S}_5$ Kilalaitas su įsiterpusiais $\text{K}^+$ jonais Kalcitas	$\alpha\text{-C}_2\text{S}$ hidratas su įsiterpusiais $\text{K}^+$ jonais Trabzonitas su įsiterpusiais $\text{K}^+$ jonais Kalcitas
<b>72</b>	$\alpha\text{-C}_2\text{S}$ hidratas su įsiterpusiais $\text{K}^+$ jonais Kilalaitas su įsiterpusiais $\text{K}^+$ jonais Trabzonitas su įsiterpusiais $\text{K}^+$ jonais Kalcitas	$\alpha\text{-C}_2\text{S}$ hidratas su įsiterpusiais $\text{K}^+$ jonais Kilalaitas su įsiterpusiais $\text{K}^+$ jonais Kalcitas	$\alpha\text{-C}_2\text{S}$ hidratas su įsiterpusiais $\text{K}^+$ jonais Portlanditas Kilalaitas su įsiterpusiais $\text{K}^+$ jonais Trabzonitas su įsiterpusiais $\text{K}^+$ jonais Kalcitas

#### 2.4. KOH priedo įtaka dvibazių kalčio hidrosilikatų kristalizacijai 2,1CaO–SiO<sub>2</sub>–K<sub>2</sub>O–H<sub>2</sub>O sistemoje

Naudojant šarminių metalų jonų (Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>) turintį tirpalą, galima gerokai sutrumpinti mišinių autoklavinio apdorojimo trukmę. Žinoma, kad tai priklauso nuo priedo koncentracijos, vandens ir kietųjų medžiagų santykio ir nuo pradinio mišinio sudėties. Todėl, siekiant susintetinti dvibazius KHS ir ištirti pastarųjų susidarymo ypatumus veikiant KOH priedui, hidroterminiam apdorojimui pasirinktas kitas artimas tikslinei sudėčiai (2,0) mišinys, kurio molinis CaO/SiO<sub>2</sub> santykis – 2,1.

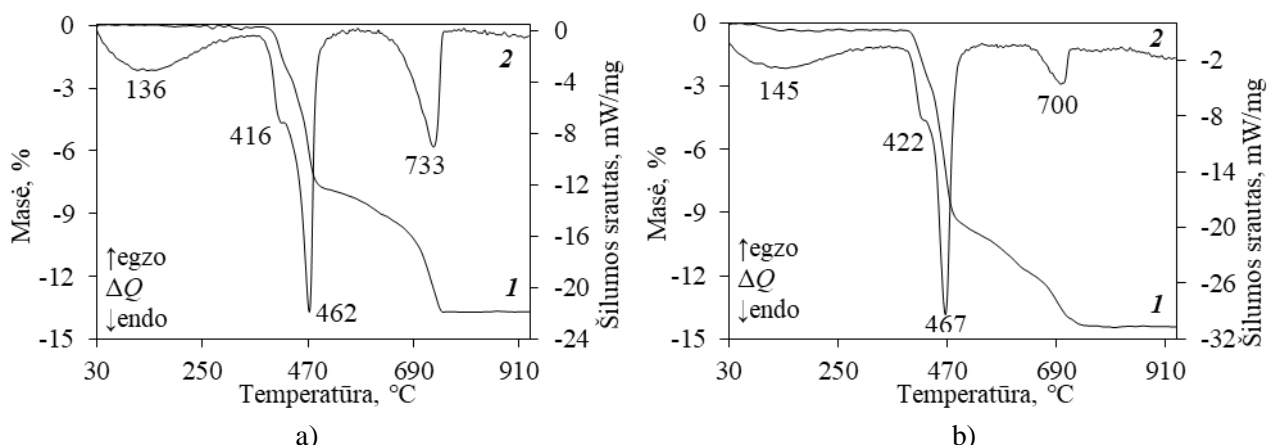
Vykdam hidroterminę sintezę 2,1CaO–SiO<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O sistemoje, po pirmųjų 4 valandų RSDA kreivėje identifikuotos α-C<sub>2</sub>S hidratui priklausančios difrakcinės smailės. Be to, kaip ir ankstesniuose tyrimuose iš mišinių, kurių C/S = 1,9 grynoje sistemoje užfiksuoti didelio intensyvumo nesureagavusių pradinių žaliavų Ca(OH)<sub>2</sub> ir SiO<sub>2</sub> difrakciniai atspindžiai. Vėliau ištirta, kad esant skirtingo baziškumo grynoms sistemoms po 4–72 izoterminio išlaikymo valandų kristalizavosi vienintelis dvibazis α-C<sub>2</sub>S hidratas bei visomis sintezės sąlygomis nesureagavo portlanditas ir kvarcas. Paminėtina, kad nepavyko išvengti sintezės produktų karbonizacijos – identifikuotas kalцитas (žr. 2.19 pav.).



**2.19 pav.** CaO–SiO<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O sistemoje gautų produktų RSDA kreivės, kai sintezės trukmė h: 1 – 4; 2 – 24; 3 – 72. Čia: α – α-C<sub>2</sub>S hidratas; Q – SiO<sub>2</sub>; k – CaCO<sub>3</sub>; P – Ca(OH)<sub>2</sub>

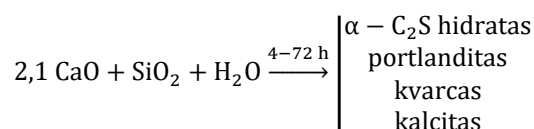
Atlikta hidroterminės sintezės produktų VTA (žr. 2.20 pav.) patvirtino RSDA identifikuotų junginių susidarymą 2,1CaO–SiO<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O sistemoje per 4–72 izoterminio išlaikymo valandas. Kaip ir ankstesniuose tyrimuose, būdingame ~136–145 °C temperatūrų intervale dehidratavo sintezės metu susidarę KHS, o tiek po 4, tiek po 72 valandų ~400–470 °C intervale užfiksuotas dvigubas endoterminis portlandito ir susidariusio α-C<sub>2</sub>S hidrato skilimo efektas. Remiantis TGA duomenimis (žr. 2.20 pav. a ir b, 1 kr.) apskaičiuota, kad visomis sintezės sąlygomis liko ~8–10 % nesureagavusio portlandito, o daugiausiai α-C<sub>2</sub>S hidrato susidarė po 72 valandų – 72 % (atitinkamai po 4 valandų jo

kiekis siekė 60 %). Be to, ~700 °C temperatūroje skyla dėl karbonizacijos sintezės produktuose identifikuotas kalцитas (žr. 2.20 pav.).



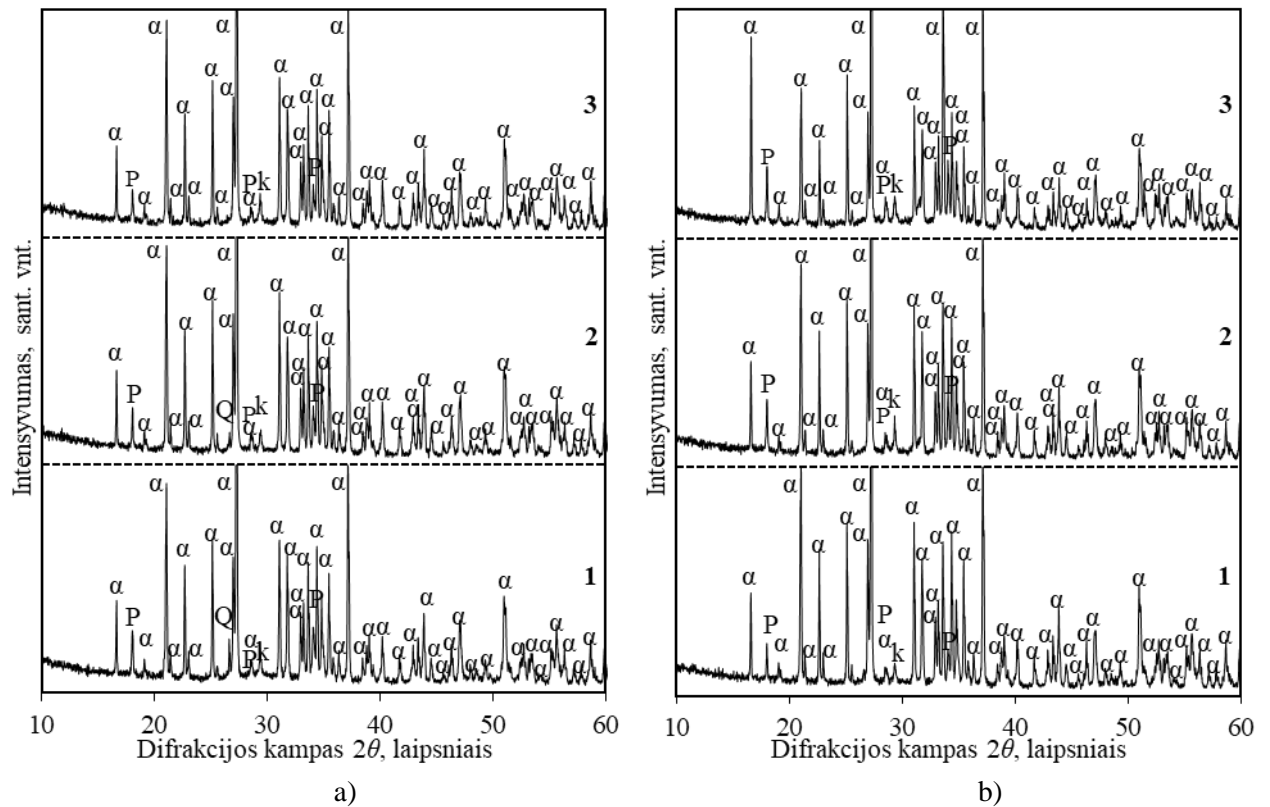
**2.20 pav.** CaO–SiO<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O sistemoje gautų produktų VTA kreivės, kai sintezės trukmė, h: a – 4; b – 72.  
Čia: 1 – TGA; 2 – DSK

Apibendrinus gautus rezultatus, junginių susidarymą 4–72 valandų trukmės hidroterminės sintezės metu CaO–SiO<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O sistemoje iš mišinių, kurių C/S santykis lygus 2,1 galima pavaizduoti sekančia seka:

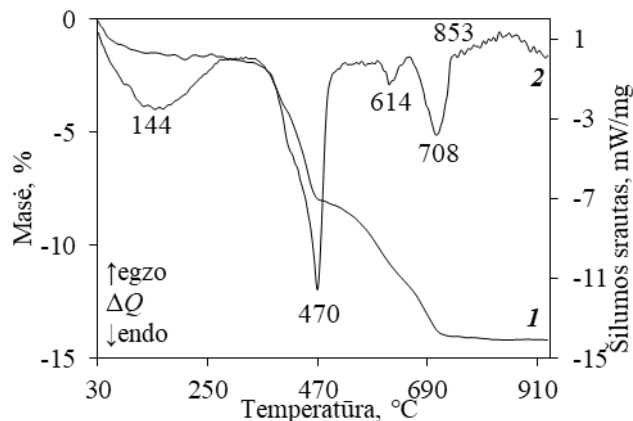


Naudojant skirtingų koncentracijų KOH priedą, jau po 4 sintezės valandų, lyginant su grynoje sistemoje RSDA gautais rezultatais (žr. 2.19 pav. 1 kr.), ženkliai sumažėjo pagrindinių portlandito difrakcinių smailių intensyvumas (žr. 2.21 pav. a). Ištirta, kad 3–5 % koncentracijos KOH priedas teigiamai veikė ir kvarco tirpimą 200 °C temperatūroje – sumažėjo pastarojo junginio difrakcinių atspindžių intensyvumas (žr. 2.21 pav. a, 1 ir 2 kr.), o priedo koncentraciją padidinus iki 7 % – kvarcas sistemoje nebeidentifikuotas (žr. 2.21 pav. a, 3 kr.). Paminėtina, kad po 8 valandų kvarcas neaptiktas jau visose tirtose sistemose, nepriklausomai nuo naudoto KOH priedo koncentracijos (žr. 2.21 pav. b). Ištyrus CaO–SiO<sub>2</sub>–K<sub>2</sub>O–H<sub>2</sub>O sistemoje gautų produktų mineralinę sudėtį nustatyta, kad KOH priedui suintensyvinus hidrotermines reakcijas kristalizavosi vienintelis α-C<sub>2</sub>S hidratas. Be to, po pirmųjų 4 valandų išaugo šio dvibazio hidrosilikato difrakcinių smailių intensyvumai, todėl galimai susidarė didesnis kiekis tvarkingesnės kristalų gardelės produkto (žr. 2.21 pav. a). Sintezės produktuose kartu identifikuotos neintensyvios kalcito, susidariusio dėl aplinkoje esančio CO<sub>2</sub> poveikio, difrakcinės smailės.

Šie rezultatai buvo patvirtinti atlikus sintezės produktų VTA (žr. 2.22 pav.). Endoterminis efektas DSK kreivėje 144 °C temperatūroje įrodė sintezės produktų dehidrataciją, ~470 °C temperatūroje – α-C<sub>2</sub>S hidrato skilimą, o efektai 614 ir 708 °C – skoitito ir (arba) CaCO<sub>3</sub> dehidrataciją ir dekarbonizaciją. Be to, buvo identifikuotas platus egzoterminis C-S-H(I) ir (ar) C-S-H(II) junginių persikristalizavimui į volastonitą priklausantis efektas 853 °C temperatūroje. Tuo tarpu, paminėtina, kad sistemoje likusio ir RSDA identifikuoto portlandito nepavyko nustatyti terminiu analizės metodu, šiuo atveju, jo endoterminį dehidratacijos efektą ~400–420 °C temperatūroje uždengė minėtas α-C<sub>2</sub>S hidrato efektas (žr. 2.22 pav. 2 kr.).

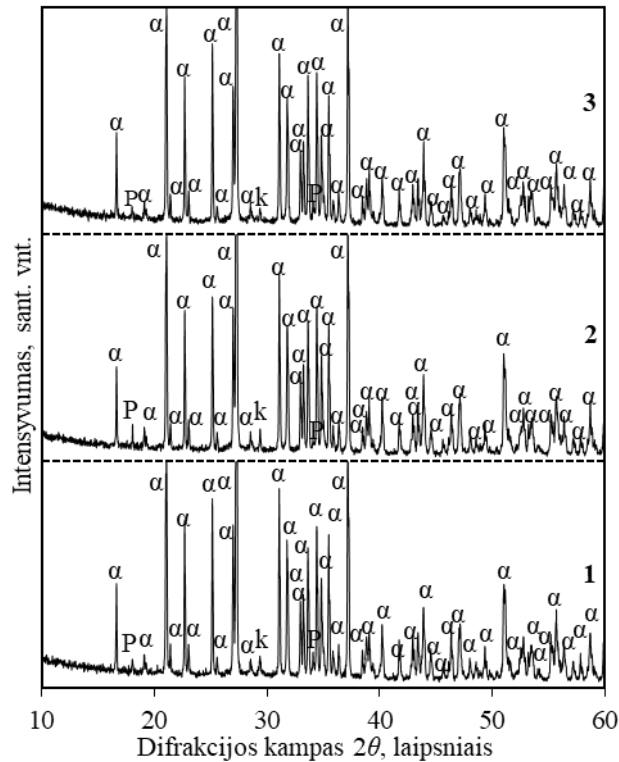


**2.21 pav.** CaO–SiO<sub>2</sub>–K<sub>2</sub>O–H<sub>2</sub>O sistemoje gautų produktų RSDA kreivės, kai sintezės trukmė, h: a – 4; b – 8, o naudoto KOH priedo koncentracija, %: 1 – 3; 2 – 5; 3 – 7. Čia: α – α-C<sub>2</sub>S hidratas; Q – SiO<sub>2</sub>; k – CaCO<sub>3</sub>; P – Ca(OH)<sub>2</sub>



**2.22 pav.** CaO–SiO<sub>2</sub>–K<sub>2</sub>O–H<sub>2</sub>O sistemoje gautų produktų VTA kreivės, kai sintezės trukmė 4 h, o naudoto KOH priedo koncentracija 7 %

Nepriklausomai nuo naudoto KOH priedo koncentracijos, CaO–SiO<sub>2</sub>–K<sub>2</sub>O–H<sub>2</sub>O sistemoje po 8 valandų nelikus kvarco, portlanditas dėl didesnio C/S santykio (2,1) buvo identifikuotas visomis sintezės sąlygomis (po 4–72 valandų). Tačiau paskutinėmis valandomis pastarojo junginio kiekis buvo minimalus, o atlikus RSDA užfiksuoti tik neintensyvūs būdingi difrakciniai atspindžiai. Žinoma, kad sistemoje likęs nesureagavęs portlanditas lemia α-C<sub>2</sub>S hidrato stabilumą sintezės metu. Tai patvirtino hidroterminės sintezės metu gauti rezultatai – visų eksperimentų naudojant KOH priedą metu susidaręs α-C<sub>2</sub>S hidratas išliko stabilus ir po 72 valandų apdorojimo, o šalia jo produktų mišinyje identifikuoti tik kalcitas ir portlandito likučiai (žr. 2.23 pav.).



**2.23 pav.** CaO–SiO<sub>2</sub>–K<sub>2</sub>O–H<sub>2</sub>O sistemoje gautų produktų RSDA kreivės, kai sintezės trukmė 72 h, o naudoto KOH priedo koncentracija, %: 1 – 3; 2 – 5; 3 – 7. Čia: α – α-C<sub>2</sub>S hidratas; k – CaCO<sub>3</sub>; P – Ca(OH)<sub>2</sub>

Apibendrinant CaO–SiO<sub>2</sub>–K<sub>2</sub>O–H<sub>2</sub>O sistemoje, kurios C/S = 2,1 po 4–72 valandų hidroterminio apdoravimo gautus rezultatus, galima teigti, kad KOH priedas skatino pradinių junginių sąveiką – greičiau nei grynoje sistemoje reagavo portlanditas, o kvarcas sureagavo pilnai vos per 4–8 valandas. Iširta, kad šarminis priedas turėjo teigiamos įtakos dvibazių KHS kristalizacijai – ankstyvoje reakcijos stadijoje susidaręs α-C<sub>2</sub>S hidratas išliko stabilus visomis tirtomis sintezės sąlygomis.

Sintezės produktų mineralinė sudėtis, keičiantis KOH priedo koncentracijai ir izoterminio išlaikymo trukmei, pateikta 2.7 lentelėje.

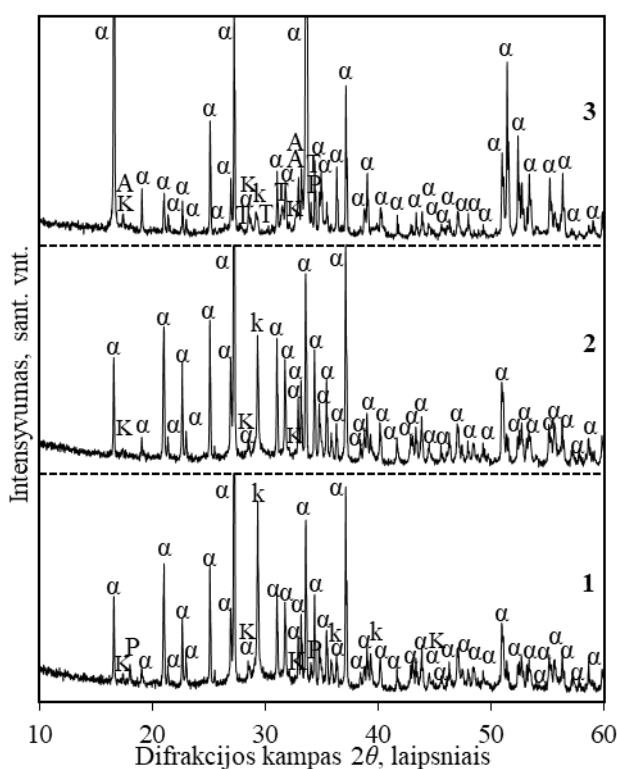
**2.7 lentelė.** Junginių susidarymas 2,1CaO–SiO<sub>2</sub>–K<sub>2</sub>O–H<sub>2</sub>O sistemoje, esant skirtingai KOH priedo koncentracijai ir izoterminio išlaikymo trukmei

KOH, % Trukmė, h	3	5	7
4	α-C <sub>2</sub> S hidratas su įsiterpusiais K <sup>+</sup> jonais Portlanditas Kvarcas Kalcitas	α-C <sub>2</sub> S hidratas su įsiterpusiais K <sup>+</sup> jonais Portlanditas Kvarcas Kalcitas	α-C <sub>2</sub> S hidratas su įsiterpusiais K <sup>+</sup> jonais Portlanditas Kalcitas
8			
16	α-C <sub>2</sub> S hidratas su įsiterpusiais K <sup>+</sup> jonais	α-C <sub>2</sub> S hidratas su įsiterpusiais K <sup>+</sup> jonais	
24	Portlanditas	Portlanditas	
48	Kalcitas	Kalcitas	
72			

## 2.5. Kompleksinio KOH ir Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> priedo įtaka dvibazių kalcio hidrosilikatų kristalizacijai 1,9CaO–SiO<sub>2</sub>–K<sub>2</sub>O–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–H<sub>2</sub>O sistemoje

Aluminio priedas ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) geba dalyvauti įvairiose cheminėse reakcijose: jis gali terptis į KHS struktūrą, susidarant KHS-A, arba formuoti hidrogranatų grupės KHAS bei KHA junginius. Be to, aliuminio priedas keičia ne tik KHS susidarymo mechanizmą, bet ir jų stabilumą izoterminio išlaikymo metu [89], o panaši Al<sup>3+</sup> jonų įtaka KHS kristalizacijai yra įrodyta kartu veikiant šarminiam NaOH priedui [13].

Atlikus hidroterminę sintezę nustatyta, kad 1,9CaO–SiO<sub>2</sub>–K<sub>2</sub>O–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–H<sub>2</sub>O sistemoje su kompleksiniu priedu (5 % koncentracijos KOH tirpalu ir Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, kai Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/(SiO<sub>2</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) = 0,025) sintezės pradžioje pakito tiek kalcio, tiek silicio komponentus turinčių pradinių junginių reakingumas. Šiuo atveju, po 4 valandų reakcijos sintezės produktų RSDA kreivėse identifikuoti portlandito difrakciniai maksimumai (žr. 2.24 pav. 1 kr.), kurie išnyko tik po 16 izoterminio išlaikymo valandų (žr. 2.24 pav. 2 kr.), tuo tarpu, kvarcui būdingi difrakciniai maksimumai neidentifikuoti jau po 4 valandų. Kaip ir tikėtasi, sintezės produktuose sparčiai kristalizavosi dvibazis  $\alpha$ -C<sub>2</sub>S hidratas bei formavosi aliuminio komponentą turintis kalcio hidroaluminatas katoitas (Ca<sub>3</sub>Al<sub>2,8</sub>O<sub>2,55</sub>(OH)<sub>9,45</sub>, PDF 04–017–1504; *d* – 0,278; 0,227; 0,202 nm) (žr. 2.24 pav.). Paminėtina, kad pagrindinių šiam junginiui priklausančių difrakcinių atspindžių intensyvumas yra mažas, nes į pradinį mišinį įmaišyta tik 1,48 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> priedo.

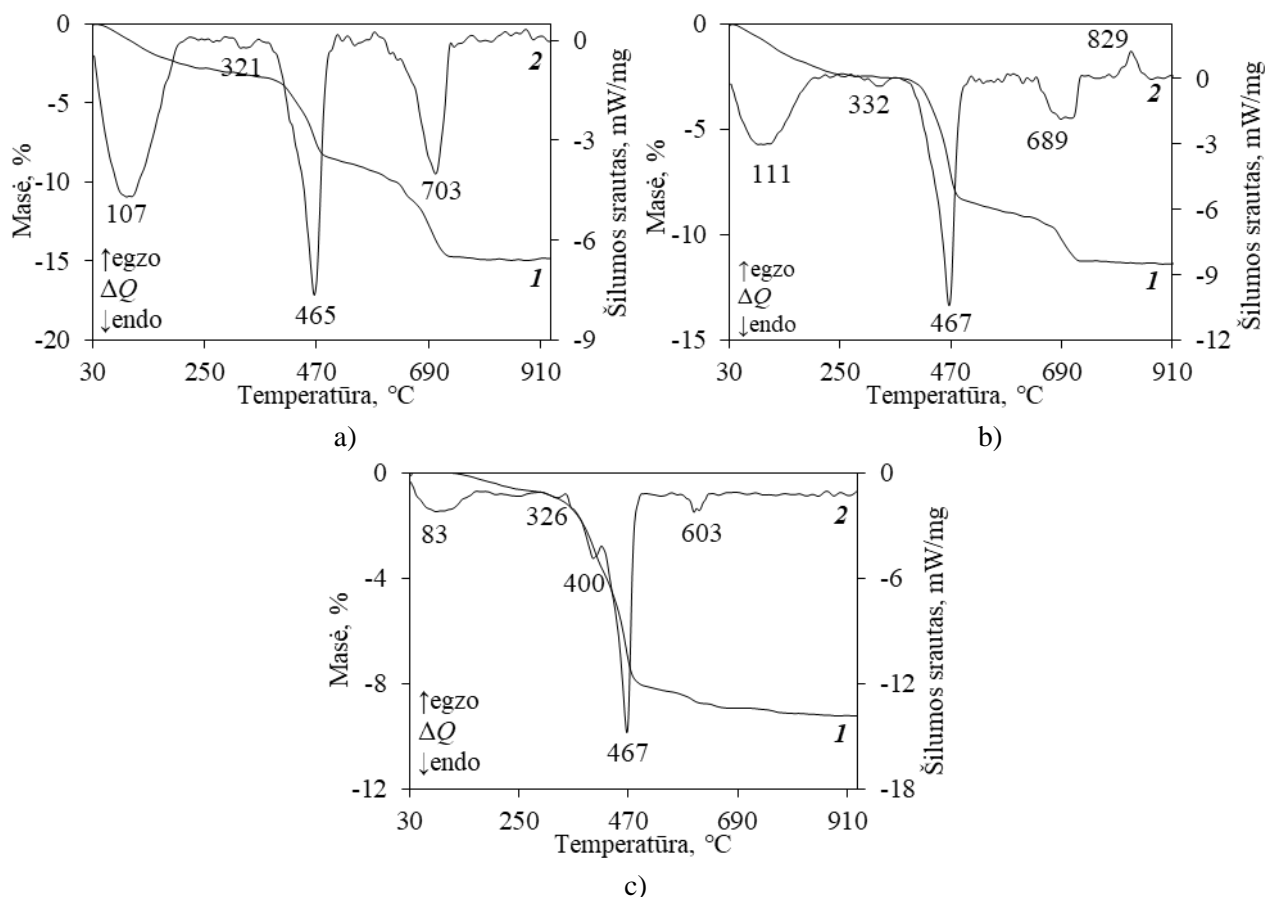


**2.24 pav.** CaO–SiO<sub>2</sub>–K<sub>2</sub>O–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–H<sub>2</sub>O sistemoje gautų produktų RSDA kreivės, kai naudoto KOH priedo koncentracija 5 %, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/(SiO<sub>2</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) = 0,025, o sintezės trukmė, h: 1 – 4; 2 – 16; 3 – 72. Čia:  $\alpha$  –  $\alpha$ -C<sub>2</sub>S hidratas; k – CaCO<sub>3</sub>; P – Ca(OH)<sub>2</sub>; K – Ca<sub>3</sub>Al<sub>2,8</sub>O<sub>2,55</sub>(OH)<sub>9,45</sub>; T – Ca<sub>4</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>10</sub>·2H<sub>2</sub>O; A – Ca<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub>

Patvirtinta, kad Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> priedas keitė ne tik sintezės produktų seką, bet ir jų stabilumą sintezės metu. Ilginant išlaikymo trukmę iki 24–48 valandų, greitai  $\alpha$ -C<sub>2</sub>S hidrato formavosi nežymūs kiekiai skirtingo baziškumo junginių – katoito bei anksčiau nustatytų C<sub>8</sub>S<sub>5</sub> ir trabzonito. Po 72 valandų



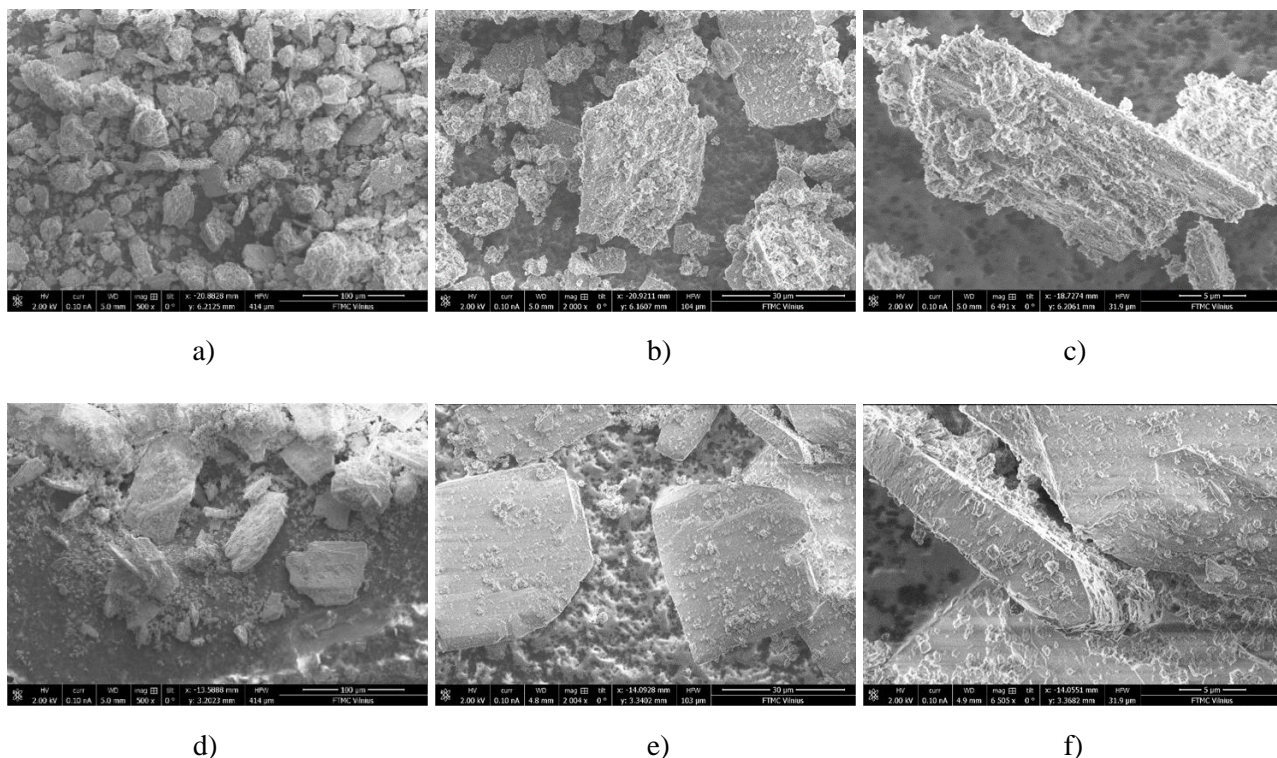
ženkliai išaugo  $\alpha$ -C<sub>2</sub>S hidratui būdingų difraccinių maksimumų intensyvumas, be to, identifikuotas kitas, veikiant Al turinčiam priedui, susidaręs junginys – kalcio aluminatas Ca<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (PDF Nr. 00–033–0251;  $d$  – 0,269; 0,272; 0,271 nm) (žr. 2.24 pav. 3 kr.). Paminėtina, kad po 16–72 sintezės valandų rentgenogramose identifikuotų mažesnio baziškumo junginių difracciniai maksimumai išliko neintensyvūs (žr. 2.24 pav. 2 ir 3 kr.), o jų kiekiai nedideli.



**2.25 pav.** CaO–SiO<sub>2</sub>–K<sub>2</sub>O–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–H<sub>2</sub>O sistemoje gautų produktų VTA kreivės, kai naudoto KOH priedo koncentracija 5 %, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/(SiO<sub>2</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) = 0,025, o sintezės trukmė, h: a – 4; b – 16; c – 72. Čia: 1 – TGA; 2 – DSK

RSDA gautus rezultatus patvirtino VTA: po 4 valandų DSK kreivėje (žr. 2.25 pav. a, 2 kr.) 107 ir 465 °C temperatūrose užfiksuoti efektai būdingi vandens pasišalinimui iš sintezės produktų struktūros, be to, užfiksuotas mažo intensyvumo portlandito skilimui būdingas endoterminis efektas 420 °C temperatūroje (1,81 % masės nuostoliai) (žr. 2.25 pav. a, 1 kr.). Visomis tirtomis sintezės sąlygomis identifikuotą CaCO<sub>3</sub> žymėjo jam būdingas efektas 703 °C temperatūroje. Remiantis TGA duomenimis galima teigti, kad naudojant Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> priedą sintezės pradžioje lėtai formavosi  $\alpha$ -C<sub>2</sub>S hidratas, nes po 4 valandų jo susidarė tik 35 %, o po 16 valandų kiekis siekė 62 % (žr. 2.25 pav. b). Paminėtina, kad po 16 valandų DSK kreivėje identifikuoti ir pusiau kristaliniai KHS C-S-H(I) ir (ar) C-S-H(II), kurie 829 °C temperatūroje egzoterminės reakcijos metu persikristalيزuoja į volastonitą. Paminėtina, ~320–330 °C temperatūrų intervale DSK kreivėje stebimas kitose tirtose sistemose neužfiksuotas endoterminis efektas su 0,3–0,7 % masės nuostoliais, kuris remiantis literatūra [90], priskiriamas Al<sup>3+</sup> jonų struktūroje turinčių hidrogranatų grupės junginių skilimui. Šis efektas identifikuotas visomis sintezės sąlygomis – esant 4–72 valandų hidroterminio apdorojimo trukmėms ir patvirtino RSDA nustatyto katoito kristalizaciją (žr. 2.25 pav.).

Be to iširta, kad ilginant sintezės trukmę iki 72 valandų 400–470 °C temperatūrų intervale išsiskyrė tiek portlanditui, tiek  $\alpha$ -C<sub>2</sub>S hidratui būdingi endoterminiai efektai (žr. 2.25 pav. c, 2 kr.). Juos pavyko atskirti dėl likusio minimalaus Ca(OH)<sub>2</sub> kiekio produktų mišinyje, kurį patvirtino ir nežymūs masės nuostoliai TGA kreivėje (2,59 %) (žr. 2.25 pav. c, 1 kr.). Be to, šiuo atveju  $\alpha$ -C<sub>2</sub>S hidrato efektas 467 °C temperatūroje žymiai siauresnis ir neuždengė portlandito skilimo efekto 400 °C temperatūroje. Remiantis TGA užfiksuotais masės pokyčiais (3,52 %) apskaičiuotas  $\alpha$ -C<sub>2</sub>S hidrato kiekis siekė ~40 %. Paminėtina, kad sintezės metu susidarę produktai yra mažiau paveikti atmosferoje esančio CO<sub>2</sub>, nes susidarė tik 0,33 % CaCO<sub>3</sub> (žr. 2.25 pav.).



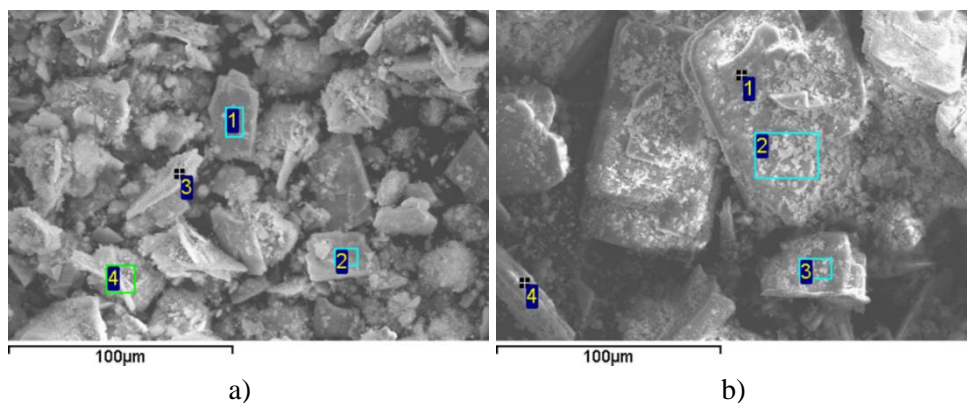
**2.26 pav.** CaO–SiO<sub>2</sub>–K<sub>2</sub>O–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–H<sub>2</sub>O sistemoje gautų produktų SEM nuotraukos, kai naudoto KOH priedo koncentracija 5 %, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/(SiO<sub>2</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) = 0,025, o sintezės trukmė, h: a, b, c – 4; d, e, f – 72.

Didinimas: a ir d – 500; b ir e – 2000; c ir f – 6500 kartų

Išanalizavus SEM nuotraukas po 4 ir 72 valandų sintezės bei gautus RSDA rezultatus galima tvirtinti, kad  $\alpha$ -C<sub>2</sub>S hidratas formavosi jau po 4 valandų hidroterminės sintezės (žr. 2.24 pav. 1 kr.; 2.26 pav. a, b ir c), nes stebimos taisyklingos struktūros šiam junginiui būdingos kristalų plokštelės. Be to, aplink plokšteles ir tarp jų matomi neapibrėžtų formų dariniai, nes reakcijoms tik prasidėjus sistemoje dar yra daug įvairių junginių – po 4 valandų sistemoje yra kalcito, pusiau kristalinių C-S-H(I) ir (ar) C-S-H(II), kitų KHS, nesureagavusio portlandito likučių, naudojant kompleksinį aliuminio priedą susidariusių aluminatų. Po 72 valandų izoterminio išlaikymo reakcijos produktuose  $\alpha$ -C<sub>2</sub>S hidratas jau gerai išsikristalinęs ir matomos jo visame medžiagos tūryje pasiskirsčiusios stačiakampės iki ~80  $\mu$ m dydžio išaugusios plokštelės (žr. 2.26 pav. d, e ir f). Verta paminėti, kad kai kurios plokštelės yra ne visai taisyklingos formos, greičiausiai dėl to, kad kristalinius sintezės produktus ruošiant instrumentinei analizei jie buvo sugrūsti grūstuvėje, persijoti per 80  $\mu$ m skersmens sietą ir dėl mechaninės jėgos poveikio jie galėjo būti sutrupinti. Nepaisant to, naudojant kompleksinį (KOH + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) priedą, susidarė stambesni kristalai negu naudojant KOH priedą (žr. 2.16, 2.17 pav.).

SEM / EDS analizės rezultatai (žr. 2.27 pav.) parodė, kad K<sup>+</sup> bei Al<sup>3+</sup> jonai terpiasi į sintezės produktus. Nustatyta, kad per pirmąsias 4 hidroterminės reakcijos valandas susidariusiuose

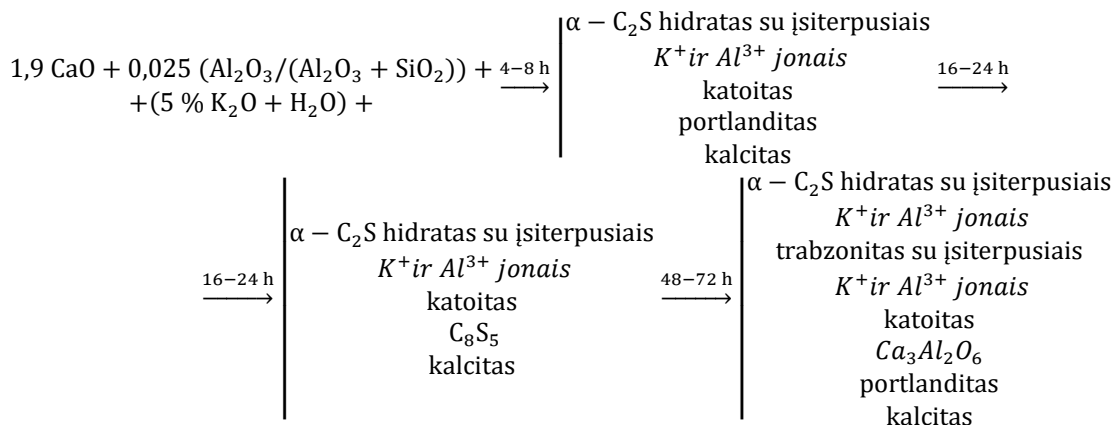
produktuose (žr. 2.27 pav. a, 1–4 plotai) yra įsiterpę 0,18–0,57 masės %  $K^+$  ir 0,14–0,36 masės %  $Al^{3+}$  jonų. Jie įsiterpę į pusiau kristalinių C-S-H(I) ir (ar) C-S-H(II) junginių bei  $\alpha$ - $C_2S$  hidrato struktūrą. Kaip ir produktuose gautuose su KOH priedu, po 72 valandų sintezės nustatytas įsiterpusių  $K^+$  jonų kiekis kur kas mažesnis – vos 0,05–0,19 masės %. Paminėtina, kad įsiterpusių  $Al^{3+}$  jonų kiekis išliko panašus (0,07–0,36 masės %) (žr. 2.27 pav. b, 1–4 plotai), o šie rezultatai sutampa su pateiktais literatūroje [89] – juose patvirtintas  $Al^{3+}$  jonų terpmasis į  $\alpha$ - $C_2S$  hidrato struktūrą.



**2.27 pav.** CaO–SiO<sub>2</sub>–K<sub>2</sub>O–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–H<sub>2</sub>O sistemoje gautų produktų SEM nuotraukos, kai naudoto KOH priedo koncentracija 5 %,  $Al_2O_3/(SiO_2+Al_2O_3) = 0,025$ , o sintezės trukmė, h: a – 4 (1 spektras: Ca – 48,67; Si – 6,97; K – 0,41; Al – 0,36; O – 43,49 masės %, 2 spektras: Ca – 30,71; Si – 12,67; K – 0,18; Al – 0,14; O – 56,08 masės %, 3 spektras: Ca – 44,78; Si – 9,59; K – 0,57; Al – 0,15; O – 44,77 masės %, 4 spektras: Ca – 28,53; Si – 11,13; K – 0,36; Al – 0,15; O – 59,63 masės %); b – 72 (1 spektras: Ca – 32,55; Si – 13,06; K – 0,06; Al – 0,07; O – 53,98 masės %, 2 spektras: Ca – 62,67; Si – 9,75; K – 0,19; Al – 0,12; O – 27,17 masės %, 3 spektras: Ca – 33,97; Si – 13,08; K – 0,05; Al – 0,15; O – 52,50 masės %, 4 spektras: Ca – 23,32; Si – 10,39; K – 0,08; Al – 0,36; O – 65,61 masės %).

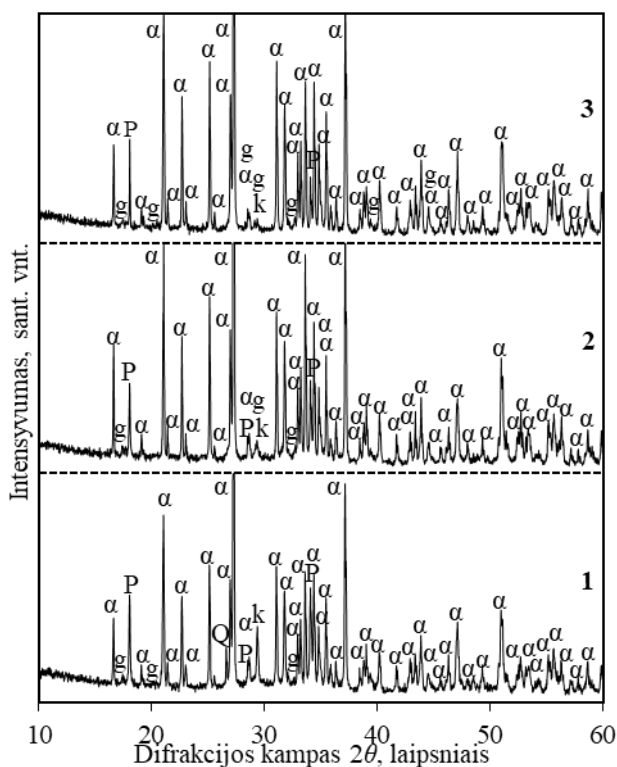
Apibendrinant hidroterminės sintezės metu CaO–SiO<sub>2</sub>–K<sub>2</sub>O–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–H<sub>2</sub>O sistemoje gautus rezultatus galima teigti, kad kompleksinis KOH ir Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> priedas ( $A/(S+A) = 0,025 + 5\%$  KOH) lėtino Ca(OH)<sub>2</sub> tirpimą – pastarasis neidentifikuotas tik po 16 valandų, bet skatino kvarco tirpimą 200 °C temperatūroje jau per pirmąsias 4 valandas. Iširta, kad sparčiai reaguojant pradinėms žaliavoms formavosi dvibazis  $\alpha$ - $C_2S$  hidratas bei kristalizavosi naujas, aliuminį struktūroje turintis ir visomis sintezės sąlygomis stabilus kalcio hidroaluminatas – katoitas. Sintezės metu identifikuotos kitų kalcio hidrosilikatų ir silikatų grupės junginių – trabzonito bei C<sub>8</sub>S<sub>5</sub> užuomazgos, tačiau vyraujančiu junginiu išliko dvibazis sintezės produktas  $\alpha$ - $C_2S$  hidratas.

Sintezės produktų mineralinės sudėties pokyčius, kintant izoterminio išlaikymo trukmei, galima pavaizduoti tokia seka:



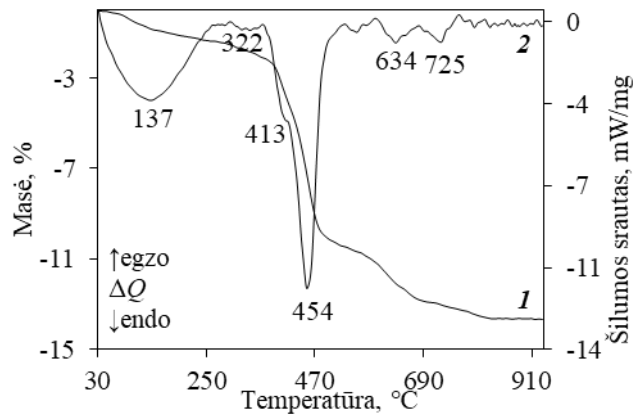
## 2.6. Kompleksinio KOH ir Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> priedo įtaka dvibazių kalcio hidrosilikatų kristalizacijai 2,1CaO–SiO<sub>2</sub>–K<sub>2</sub>O–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–H<sub>2</sub>O sistemoje

Nustatyta, kad kompleksinis – 5 % koncentracijos KOH tirpalo ir Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, kai Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/(SiO<sub>2</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) = 0,025 priedas CaO–SiO<sub>2</sub>–K<sub>2</sub>O–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–H<sub>2</sub>O sistemoje (CaO/(SiO<sub>2</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) = 2,1) spartino pradinių medžiagų reakciją bei tikslinio produkto susidarymą. Remiantis RSDA ištirta, kad kvarcas sureagavo per 8 izoterminio išlaikymo valandas, o portlanditas, esant didesniam C/S santykiui sistemoje, identifiikuotas ir po 72 valandų sintezės. Paminėtina, kad didesnis pastarojo junginio kiekis sintezės produktų mišinyje nulėmė α-C<sub>2</sub>S hidrato stabilumą 4–72 valandų trukmės reakcijų metu, tuo tarpu, šiomis sintezės sąlygomis daliai Al<sup>3+</sup> jonų sureagavus su kalcio oksidu ir (ar) silicio dioksidu kaip ir anksčiau susidarė nedidelis kiekis KHA / KHAS junginių (žr. 2.28 pav.). Dėl mažo jų pagrindinių difrakcinių atspindžių intensyvumo (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> priedo kiekis pradiname mišinyje – 1,39 %) nebuvo įmanoma identifiukuoti konkrečių junginių – jie pavadinti bendrai hidrogrosuliarais (Ca<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>3-x</sub>(OH)<sub>4x</sub>), kuriuose SiO<sub>2</sub> kiekis kinta nuo 0 iki 3 molių.



**2.28 pav.** CaO–SiO<sub>2</sub>–K<sub>2</sub>O–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–H<sub>2</sub>O sistemoje gautų produktų RSDA kreivės, kai naudoto KOH priedo koncentracija 5 %, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/(SiO<sub>2</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) = 0,025, o sintezės trukmė, h: 1 – 4; 2 – 8; 3 – 72. Čia: α – α-C<sub>2</sub>S hidratas; k – CaCO<sub>3</sub>; P – Ca(OH)<sub>2</sub>; g – Ca<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>3-x</sub>(OH)<sub>4x</sub>

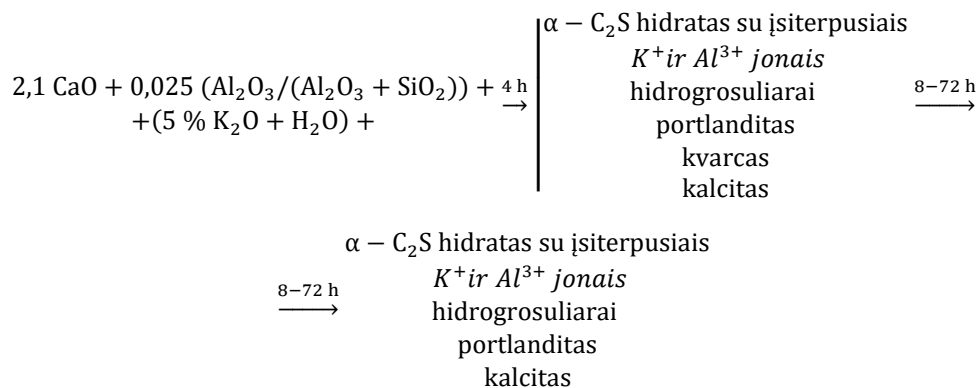
Po 8 valandų hidroterminės sintezės RSDA identifiukuotų junginių susidarymą patvirtino VTA (žr. 2.29 pav.). 137 °C temperatūroje iš sintezės produktų pasišalino kristalizacinis vanduo, 400–470 °C temperatūros intervale skilo α-C<sub>2</sub>S hidratas ir portlanditas, 634 ir 725 °C temperatūroje dekarbonizavosi skoititas ir (arba) kalcitas, o 322 °C temperatūroje vanduo pasišalino iš hidrogrosuliarų. Pastarieji endoterminiai efektai išliko ir esant skirtingiems jų intensyvumams buvo identifiukuoti visomis sintezės sąlygomis.



**2.29 pav.** CaO–SiO<sub>2</sub>–K<sub>2</sub>O–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–H<sub>2</sub>O sistemoje gautų produktų VTA kreivės, kai naudoto KOH priedo koncentracija 5 %, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/(SiO<sub>2</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) = 0,025, o sintezės trukmė 8 h. Čia: 1 – TGA; 2 – DSK

Apibendrinant sintezės metu CaO–SiO<sub>2</sub>–K<sub>2</sub>O–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–H<sub>2</sub>O sistemoje gautus rezultatus galima teigti, kad kompleksinis KOH ir Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> priedas teigiamai veikė kvarco tirpimą – jis nebeidentifikuotas po 8 valandų, tuo tarpu, Ca(OH)<sub>2</sub> dėl didesnio kiekio pradiniam mišinyje nustatytas visomis sintezės sąlygomis (4–72 h). Be to, kaip ir anksčiau tirtomis sąlygomis susintetintas dvibazis α-C<sub>2</sub>S hidratas bei kristalizavosi aliuminį struktūroje turintys hidrogrosuliarų šeimos junginiai.

Sintezės produktų mineralinės sudėties pokyčius, kintant izoterminio išlaikymo trukmei, galima pavaizduoti tokia seka:



## 2.7. Dvibazių kalcio hidrosilikatų (C/S = 1,9) su įsiterpusiais K<sup>+</sup> ir (K<sup>+</sup> + Al<sup>3+</sup>) jonais terminis stabilumas 25–1000 °C intervale

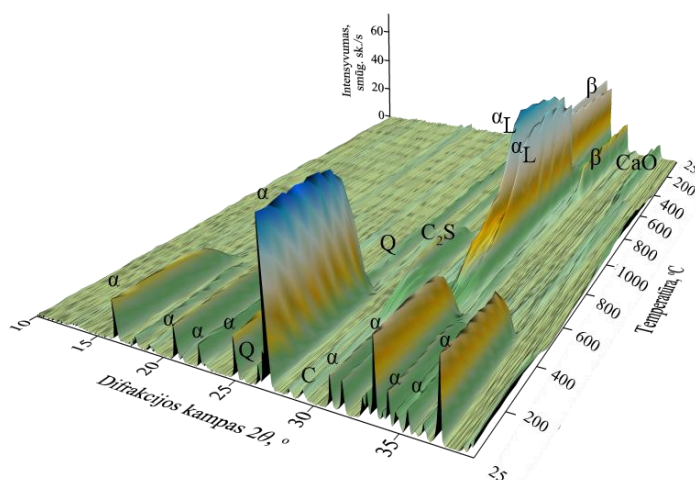
Yra žinoma, kad vienas iš svarbiausių medžiagų parametru yra jų sėkmingą pritaikymą nulemiantis terminis stabilumas [79]. Tuo tarpu vis dar trūksta duomenų apie į α-C<sub>2</sub>S hidratą sintezės metu įsiterpusių jonų įtaką šio junginio terminėms savybėms ir alternatyvių išamųjų medžiagų gamyboje svarbių kalcio silikatų (2CaO·SiO<sub>2</sub>) susidarymui. Dėl šios priežasties kitoje šio darbo dalyje buvo ištirtas optimaliomis sąlygomis susintetintų dvibazių KHS su įsiterpusiais K<sup>+</sup> arba K<sup>+</sup> ir Al<sup>3+</sup> jonais terminis stabilumas 25–1000 °C temperatūros intervale.

Išanalizavus instrumentiniais analizės metodais gautus duomenis bei patvirtinus teigiamą naudotų KOH ir kompleksinio KOH ir Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> priedo įtaką dvibazio KHS α-C<sub>2</sub>S hidrato kristalizacijai, nustatyta, kad didžiausia pastarojo junginio išėiga (45–65 %), naudojant KOH priedą, gauta jau po 4–8 valandų apdorojimo. Tuo tarpu, naudojant 5 % koncentracijos KOH tirpalą bei Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, kurio

kiekis mišinyje  $A/(S+A) = 0,025$ , didžiausia – ~62 %  $\alpha$ - $C_2S$  hidrato išėiga gauta po 16 sintezės valandų. Taigi, šios sąlygos pasirinktos optimaliomis ir gauti sintezės produktai, siekiant ištirti jų terminį stabilumą, išdegti aukštatemperatūroje krosnyje 100–1000 °C temperatūros intervale.

Mokslinėje literatūroje teigiama, kad  $\alpha$ - $C_2S$  hidratas sintetintas iš mišinių, kurių CaO ir SiO<sub>2</sub> santykis artimas / lygus 2,0, [13–15] termiškai apdorojant 400–1000 °C temperatūros intervale skyla ir persikristalيزuoja į bevandenius dikalcio silikatus –  $C_2S$ , kuriems būdingas polimorfizmas, t. y. aptinkamos penkios skirtingose temperatūrose stabilios modifikacijos:  $\gamma$ - $C_2S$ ,  $\beta$ - $C_2S$ ,  $\alpha'_L$ - $C_2S$ ,  $\alpha'_H$ - $C_2S$  ir  $\alpha$ - $C_2S$  [92]. Be to, skirtinguose šaltiniuose [91], [93], [69] minima, kad skylant  $\alpha$ - $C_2S$  hidratui susidaro dar viena tarpinė atmaina, egzistuojanti tik siaurame temperatūros intervale –  $x$ - $C_2S$ .

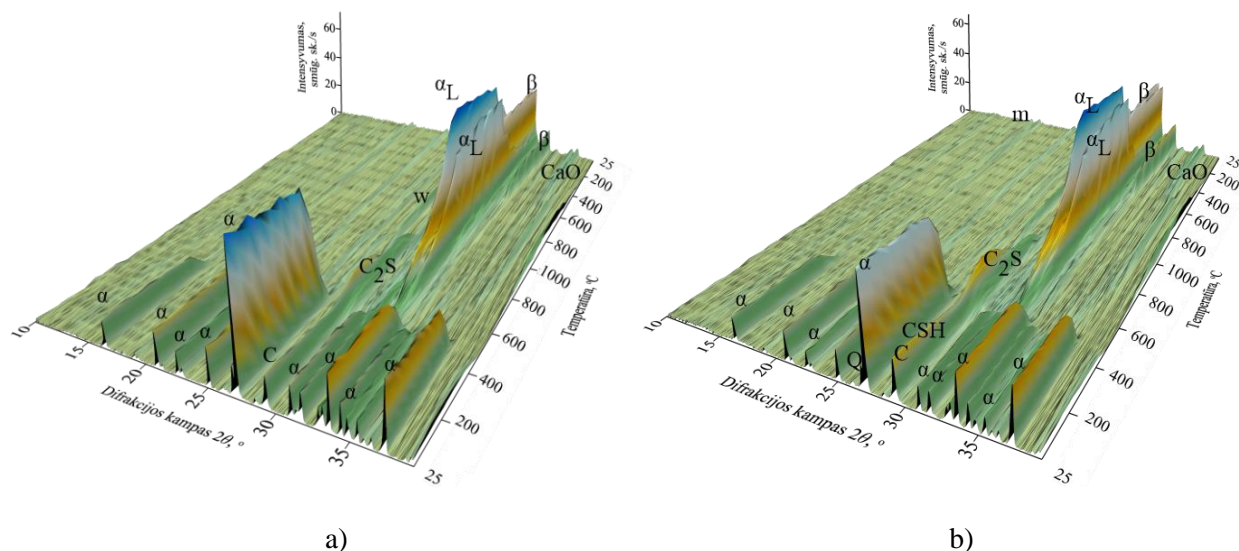
Atlikus terminio stabilumo tyrimus naudojant aukštatemperatūrę krosnį „MTC-hightemp“, integruotą rentgeno spindulių difraktometre, nustatyta, kad mišinyje be priedų gauti sintezės produktai ( $C/S = 1,9$ ; 200 °C; 24 h) yra stabilūs 25–400 °C temperatūros intervale (žr. 2.30 pav.). Didinant degimo temperatūrą iki ~525 °C  $\alpha$ - $C_2S$  hidratas pilnai persikristalizavo į daugiatafazi  $C_2S$  mišinį, kuriame, kintant degimo temperatūrai, vyko  $\gamma$ - $C_2S$  (PDF 04–006–8894),  $\alpha'$ - $C_2S$  (PDF 00–036–0642) ir  $x$ - $C_2S$  (PDF 00–055–0591) polimorfiniai virsmai. Toliau didinant degimo temperatūrą (750–1000 °C) minėtos dikalcio silikato atmainos persikristalizavo aktyvią  $\alpha'_L$ - $C_2S$  modifikaciją, kuri yra stabili tik aukštesiose temperatūrose. Pastebėta, kad vėsinimo metu (~600–500 °C) ši atmaina persikristalizavo į larnitą / belitą –  $\beta$ - $C_2S$  (PDF Nr. 00–033–0302) (žr. 2.30 pav.). Be to, degimo produktuose identifikuotas CaO (PDF 00–043–1001), kuris susidarė suskilus CaCO<sub>3</sub> (~700 °C) bei išliko hidroterminės sintezės metu nesureagavęs kvarcas.



**2.30 pav.** CaO–SiO<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O sistemoje gautų produktų RSDA kreivės 25–1000 °C temperatūros intervale. Čia:  $\alpha$  –  $\alpha$ - $C_2S$  hidratas; Q – kvarcas;  $C_2S$  – dikalcio silikatų mišinys;  $\alpha_L$  –  $\alpha'_L$ - $C_2S$ ;  $\beta$  –  $\beta$ - $C_2S$ ; CaO – kalcio oksidas

Išdeigus CaO–SiO<sub>2</sub>–K<sub>2</sub>O–H<sub>2</sub>O ( $C/S = 1,9$ ; 7 % KOH; 200 °C; 8 h) sistemoje gautus produktus nustatyta, kad šarminis priedas neturėjo ženklios įtakos susidarančių junginių sekai ir (ar) jų stabilumui terminio apdorojimo metu. Pasiekus ~425 °C temperatūrą  $\alpha$ - $C_2S$  hidratas pradėjo skilti į  $C_2S$  atmainas, kurių dėl artimų atstumų tarp atominių plokštumų verčių nebuvo įmanoma identifikuoti. Vis dėlto, pastebėta, kad ~650 °C temperatūroje vyko  $C_2S$  atmainų persikristalizavimas, kuris nebuvo identifikuotas grynoje sistemoje (žr. 2.31 pav. a), o aukštesnėje degimo temperatūroje susidarė  $\alpha'_L$ - $C_2S$ , kuris išliko stabilus iki 1000 °C temperatūros. Be to, nustatyta, kad ~850–900 °C temperatūroje kristalizavosi vienbassis kalcio silikatas volastonitas (CaSiO<sub>3</sub>; PDF 04–010–2581). Tuo

tarpu, mokslinėje literatūroje [70] išanalizuota, kad NaOH sumažina  $\alpha$ -C<sub>2</sub>S hidrato transformacijos į  $x$ -C<sub>2</sub>S temperatūrą apie 50 °C, lyginant su gryna sistema, o pastarojo junginio persikristalizavimas į  $\alpha'_L$ -C<sub>2</sub>S modifikaciją taip pat vyksta žemesnėje temperatūroje. Be to, sistemoje esant šarmo taip pat identifiкуotas nedidelis kiekis volastonito, o galutinis produktas, atvėšęs nuo 900 °C iki kambario temperatūros, kaip ir grynoje sistemoje buvo  $\beta$ -C<sub>2</sub>S (žr. 2.31 pav. a).



**2.31 pav.** CaO–SiO<sub>2</sub>–K<sub>2</sub>O–H<sub>2</sub>O (a) ir CaO–SiO<sub>2</sub>–K<sub>2</sub>O–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–H<sub>2</sub>O (b) sistemose gautų produktų RSDA kreivės 25–1000 °C temperatūros intervale. Čia  $\alpha$  –  $\alpha$ -C<sub>2</sub>S hidratas; Q – kvarcas; CSH – C-S-H(I) ir / ar C-S-H(II); C<sub>2</sub>S – dikalcio silikatų mišinys;  $\alpha'_L$  –  $\alpha'_L$ -C<sub>2</sub>S;  $\beta$  –  $\beta$ -C<sub>2</sub>S; CaO – kalcio oksidas; w – volastonitas; m – majenitas

CaO–SiO<sub>2</sub>–K<sub>2</sub>O–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–H<sub>2</sub>O sistemoje ( $C/(S+A) = 1,9$ ;  $A/(S+A) = 0,025$ ; 5 % KOH; 200 °C; 16 h) gautų produktų terminio apdorojimo metu vyko analogiška kalcio silikatų susidarymo seka (žr. 2.31 pav. b): suskilus  $\alpha$ -C<sub>2</sub>S hidratui identifiкуoti įvairių modifikacijų C<sub>2</sub>S junginiai, kurie aukštoje temperatūroje metastabilūs ir persikristalizavo į aktyvią  $\alpha'_L$ -C<sub>2</sub>S atmainą, o vėsinant – į  $\beta$ -C<sub>2</sub>S. Pažymėtina, kad kaip ir prieš tai aptartu atveju ~600 °C temperatūroje vyko C<sub>2</sub>S atmainų persikristalizavimai, kurių dėl mažų intensyvumų ir artimų tarpplokštuminių atstumų verčių neįmanoma identifiкуoti. Nustatyta, kad degimo metu aliuminio komponentą turintis junginys katoitas skilo ~350 °C temperatūroje, nes rentgenogramoje identifiкуoti mažo intensyvumo kalcio aluminatų tipo junginio majenito (Ca<sub>6</sub>Al<sub>7</sub>O<sub>16,5</sub>, PDF Nr.04–014–8824) difrakciniai maksimumai.

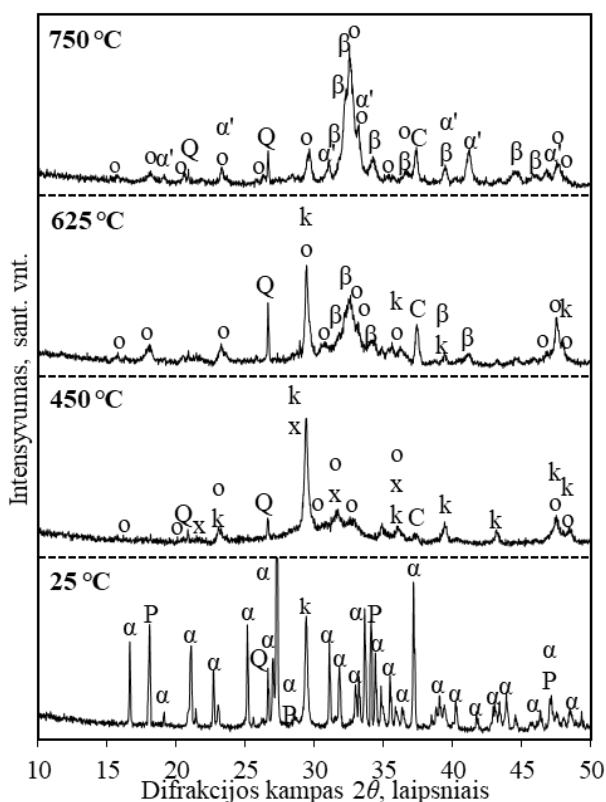
Remiantis tyrimo metu gautais rezultatais ir literatūroje rastais duomenimis galima teigti, kad norint gauti hidrauliškai aktyvius kalcio silikatus, degimo temperatūra turi būti ne žemesnė nei 500 °C, siekiant pilno neaktyvaus  $\alpha$ -C<sub>2</sub>S hidrato suskilimo. Be to, priklausomai nuo norimos gauti atmainos, termiškai apdorojama: 600–800 °C intervale – pageidaujant  $x$ -C<sub>2</sub>S ir kt. atmainų, aukštesnėje – 750–900 °C temperatūroje gaunamas  $\alpha'_L$ -C<sub>2</sub>S, o  $\beta$ -C<sub>2</sub>S kristalizuojasi ir gaunamas vėsinimo metu ~600–500 °C temperatūroje.

## 2.8. Dvibazių kalcio hidrosilikatų (C/S = 2,1) su įsiterpusiais K<sup>+</sup> ir (K<sup>+</sup> + Al<sup>3+</sup>) jonais terminis stabilumas ir jų priedo įtaka portlandcemenčio hidratacijai

Sekančiame tyrimų etape taip pat buvo išanalizuotas 2,1CaO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O, 2,1CaO-SiO<sub>2</sub>-K<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub>O ir 2,1CaO-SiO<sub>2</sub>-K<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O sistemose susintetintų dvibazių KHS su įsiterpusiais K<sup>+</sup> arba K<sup>+</sup> ir Al<sup>3+</sup> jonais terminis stabilumas. Tyrime naudoti junginiai buvo gauti optimaliomis hidroterminės

sintezės sąlygomis:  $\alpha$ -C<sub>2</sub>S hidratas susintetintas per 8,  $\alpha$ -C<sub>2</sub>S hidratas su įsiterpusiais K<sup>+</sup> jonais naudojant 7 % koncentracijos KOH tirpalo priedą per 4, o  $\alpha$ -C<sub>2</sub>S hidratas su įsiterpusiais K<sup>+</sup> ir Al<sup>3+</sup> jonais – per 8 izoterminio išlaikymo valandas. Tiriant sintezės produktų terminį stabilumą bandiniai išdegti aukštatemperatūroje krosnyje 450–750 °C temperatūros intervale išlaikant 1 valandą.

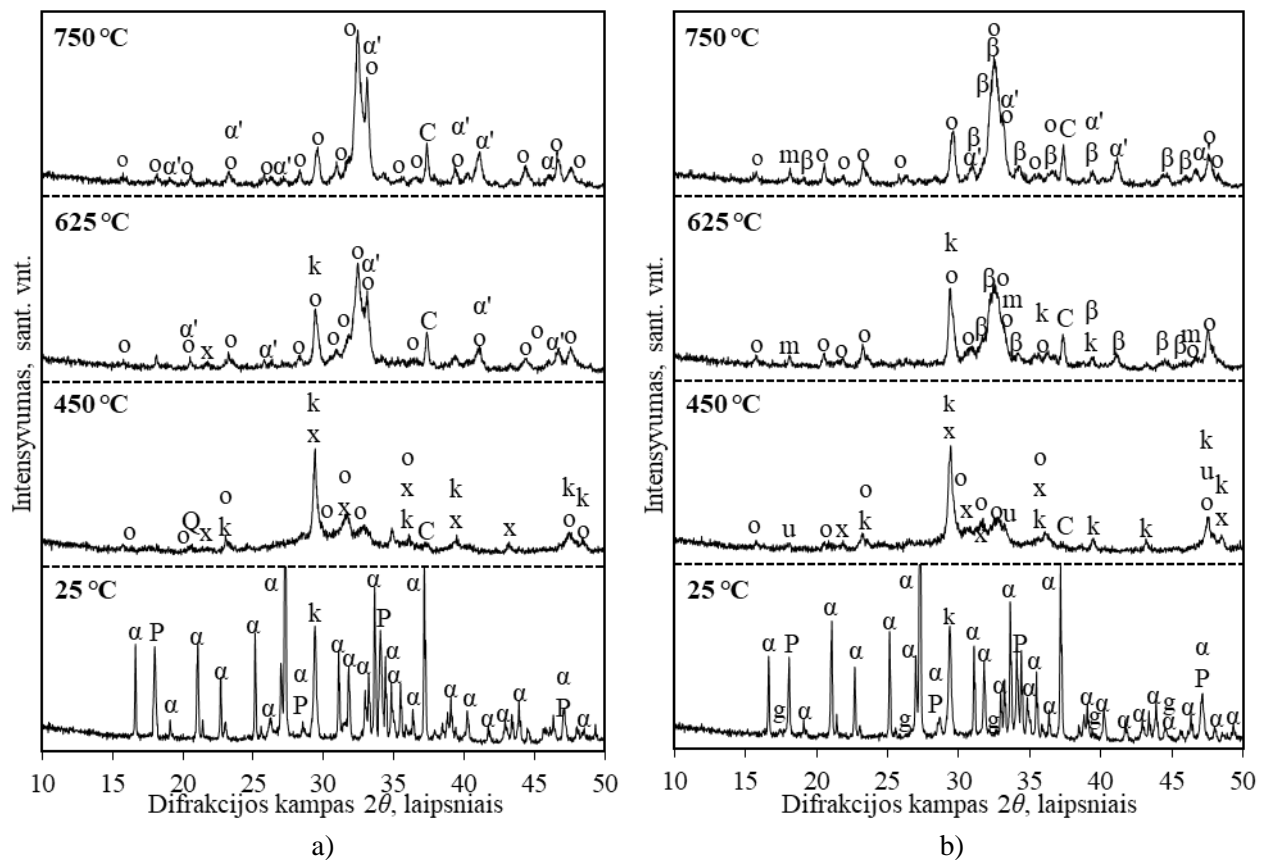
Terminiškai apdorojus sintezės produktus (2,1CaO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O; žr. 2.32 pav.) 450 °C temperatūroje nustatyta, kad  $\alpha$ -C<sub>2</sub>S hidratas pilnai dehidratavo ir persikristalizavo į kalčio silikatus: kaip ir anksčiau aprašytų tyrimų metu identifikuoti skirtingų atmainų x-C<sub>2</sub>S (PDF Nr. 00-055-0591; *d* – 0,303; 0,326; 0,345 nm) bei hidrauliniu aktyvumu nepasižymintis kalčio olivinas –  $\gamma$ -C<sub>2</sub>S (PDF Nr. 04-006-8894; *d* – 0,272; 0,301; 0,275 nm). Paminėtina, kad žemoje temperatūroje susidarę silikatų kristalai yra nanomatmenų, todėl rentgenogramoje užfiksuotos smailės yra nedidelio intensyvumo (žr. 2.32 pav.). Tarp degimo produktų buvo nustatytas hidroterminės sintezės metu nesureagavęs kvarcas (PDF Nr. 00-046-1045; *d* – 0,334; 0,426; 0,182 nm), veikiant aplinkoje esančiam CO<sub>2</sub> susidaręs CaCO<sub>3</sub> (PDF Nr. 04-012-0489; *d* – 0,303; 0,187; 0,228 nm) bei suskilus portlanditui (Ca(OH)<sub>2</sub>) (~400 °C) susidaręs CaO (PDF Nr. 04-002-6758; *d* – 0,240; 0,170; 0,277 nm). Degimo temperatūrą padidinus iki 625 °C, išaugo x-C<sub>2</sub>S ir  $\gamma$ -C<sub>2</sub>S difrakcinių maksimumų intensyvumas, be to, identifikuotos  $\beta$ -C<sub>2</sub>S (PDF Nr. 00-033-0302; *d* – 0,278; 0,279; 0,274 nm) užuomazgos. Tuo tarpu, 750 °C temperatūroje toliau vyko polimorfiniai silikatų virsmai: išaugo anksčiau nustatytą  $\beta$ -C<sub>2</sub>S ir  $\gamma$ -C<sub>2</sub>S smailių intensyvumai, tačiau šiomis sąlygomis neidentifikavus x-C<sub>2</sub>S nustatyta aukštoje temperatūroje stabilūs  $\alpha'$ -C<sub>2</sub>S (PDF Nr. 00-036-0642; *d* – 0,275; 0,274; 0,269 nm). Be to, visomis terminio apdorojimo sąlygomis patvirtintas kvarco stabilumas, o aukštesnių ~625–750 °C temperatūrų intervale suskilus CaCO<sub>3</sub> identifikuotos intensyvios CaO smailės (žr. 2.32 pav).



**2.32 pav.** CaO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O sistemoje optimaliomis sintezės sąlygomis gautų produktų RSDA kreivės 25–750 °C temperatūros intervale. Čia:  $\alpha$  –  $\alpha$ -C<sub>2</sub>S hidratas; Q – SiO<sub>2</sub>; k – CaCO<sub>3</sub>; P – Ca(OH)<sub>2</sub>; o –  $\gamma$ -C<sub>2</sub>S; x – x-C<sub>2</sub>S;  $\alpha'$  –  $\alpha'$ -C<sub>2</sub>S;  $\beta$  –  $\beta$ -C<sub>2</sub>S; C – CaO



Tiriant  $2,1\text{CaO-SiO}_2\text{-K}_2\text{O-H}_2\text{O}$  sistemoje optimaliomis sąlygomis (4 h) susintetinto  $\alpha\text{-C}_2\text{S}$  hidrato su įsiterpusiais  $\text{K}^+$  jonais (žr. 2.33 pav. a) terminį stabilumą dar kartą nustatyta, kad šarminis priedas neturi įtakos degimo produktų mineralinei sudėčiai.  $450\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūroje identifikuoti mažo intensyvumo  $x\text{-}$  ir  $\gamma\text{-C}_2\text{S}$  priklausantys difrakciniai maksimumai. Tuo tarpu, buvo nustatyta, kad  $625\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūroje įvykusio anksčiau aprašyto grynoje sistemoje nebūdingo  $\text{C}_2\text{S}$  atmainų persikristalizavimo metu degimo produktuose susidarė dar viena nauja  $\gamma\text{-C}_2\text{S}$  atmaina (PDF Nr. 04-012-6734;  $d = 0,275; 0,270; 0,194\text{ nm}$ ). Pastarieji kalcio silikatai išliko stabilūs ir  $750\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūroje, o jiems priklausančių smalių intensyvumai išaugo (žr. 2.33 pav.). Mokslinėje literatūroje teigiama, kad įvairūs jonai ( $\text{Al}^{3+}, \text{B}^{3+}, \text{P}^{5+}, \text{Fe}^{3+}, \text{S}^{6+}, \text{K}^+$ ) įsiterpdami į  $\text{C}_2\text{S}$  kristalų gardelę ją stabilizuoja [94], todėl tikėtina, kad tai padidino  $\alpha\text{-C}_2\text{S}$  hidrato terminį patvarumą ir nulėmė tolimesnę aktyvių  $\alpha'_L\text{-C}_2\text{S}$  ir  $\beta\text{-C}_2\text{S}$  atmainų kristalizaciją aukštesnių temperatūrų intervale.



**2.33 pav.**  $\text{CaO-SiO}_2\text{-K}_2\text{O-H}_2\text{O}$  (a) ir  $\text{CaO-SiO}_2\text{-K}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$  (b) sistemos optimaliomis sintezės sąlygomis gautų produktų RSDA kreivės  $25\text{--}750\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūros intervale. Čia:  $\alpha$  –  $\alpha\text{-C}_2\text{S}$  hidratas;  $k$  –  $\text{CaCO}_3$ ;  $P$  –  $\text{Ca(OH)}_2$ ;  $g$  –  $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_{3-x}(\text{OH})_{4x}$ ;  $o$  –  $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ ;  $x$  –  $x\text{-C}_2\text{S}$ ;  $\alpha'$  –  $\alpha'_L\text{-C}_2\text{S}$ ;  $\beta$  –  $\beta\text{-C}_2\text{S}$ ;  $C$  –  $\text{CaO}$ ;

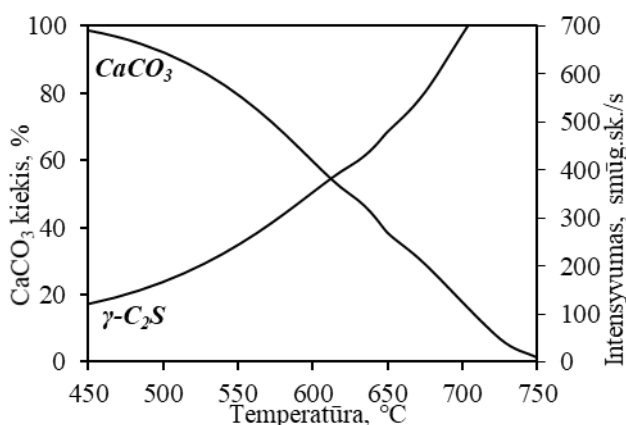
Ištyrus  $2,1\text{CaO-SiO}_2\text{-K}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$  sistemoje gautų sintetinių KHS su įsiterpusiais  $\text{K}^+$  ir  $\text{Al}^{3+}$  jonais (žr. 2.33 pav. b) terminį stabilumą  $450\text{--}750\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūrų intervale, buvo patvirtinta analogiška 3.5 skyriuje (žr. 2.31 pav. b) aprašyta jų skilimo į dikalcio silikatus seka. Po apdorojimo  $450\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūroje sudarė  $x\text{-C}_2\text{S}$  bei  $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ ,  $625\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūroje degimo produktų mišinyje išaugo  $\gamma\text{-C}_2\text{S}$  kiekis, be to, identifikuotas bepradedantis kristalizuotis  $\beta\text{-C}_2\text{S}$ . Padidinus degimo temperatūrą iki  $750\text{ }^\circ\text{C}$ , rentgenogramoje užfiksuota dar daugiau didesnio intensyvumo  $\beta\text{-C}_2\text{S}$  smalių. Be to, degimo produktų mišinyje kartu identifikuotos  $\alpha'_L\text{-C}_2\text{S}$ , dehidratuotiems kalcio aluminatams / aliumosilikatams (KA / KAS), tarp jų – majenitui (PDF Nr. 04-014-8824;  $d = 0,489; 0,267; 0,244\text{ nm}$ ) bei skilus  $\text{Ca(OH)}_2$  ir  $\text{CaCO}_3$  susidariusiam  $\text{CaO}$  priklausančios smailės (žr. 2.33 pav. b).

Šie rezultatai patvirtinti literatūroje kitų mokslininkų pateiktais tyrimų rezultatais. Viename iš šaltinių [11] išnagrinėta, kad  $Al^{3+}$  jonai terminio apdorojimo metu keičia susidariusių junginių stabilumą. Nustatyta, kad 400 °C temperatūroje KHA persikristalizuoja į aliuminatus / aliumosilikatus, nuo 450 °C temperatūros pradeda persikristalizuoti į  $x-C_2S$  bei oliviną, o vėliau (900 °C) – į  $\beta-C_2S$  ir kilchoanitą.

Žinoma, kad sintetinis  $\alpha-C_2S$  hidratas nepasižymi rišamųjų medžiagų chemijoje esminėmis hidraulinėmis savybėmis, tačiau iš jo gaunami hidrauliškai aktyvūs kalcio silikatai yra svarbus tyrimų objektas, kuriant aplinkai draugiškas cemento klases [55], [11], [95]. Dažniausiai rišamajai medžiagai gaminti naudojamas hidraulinis aktyvumas pasižymintis  $\beta-C_2S$ , tačiau svarbios yra ir kitos aktyvios  $x-C_2S$ ,  $\alpha'_L-C_2S$  modifikacijos [69], [96]. Tuo tarpu, paminėtina, kad terminio apdorojimo metu susidaranti neaktyvi  $\gamma-C_2S$  atmaina yra nepageidaujama ir jos gavimo siekiama išvengti. Todėl, sekančiame tyrimų etape, norint iširti termiškai apdorotų KHS priedo įtaką rišamosios medžiagos (portlandcemenčio – OPC) hidratacijai, remiantis išdegtų bandinių mineralinės sudėties pokyčiu buvo pasirinkta optimali terminio apdorojimo temperatūra – 625 °C. Šiuo atveju, buvo atsižvelgta į  $\gamma-C_2S$  pagrindinio difrakcinio maksimumo intensyvumo augimą keičiantis apdorojimo temperatūrai. Be to, renkantis sąlygas kartu buvo įvertintas sintezės produktuose esančio  $CaCO_3$  difrakcinio maksimumo intensyvumo pokytis ir jį atitinkantis šio junginio kiekis (~50 %) bandinyje (žr. 2.34 pav.). Taigi, degtų KHS ir KHS su įsiterpusiais  $K^+$  arba ( $K^+ + Al^{3+}$ ) jonais produktų mišinį sudaro aktyvūs  $x-$ ,  $\gamma-C_2S$ , pradėjusios kristalizuotis  $\beta-C_2S$  ir  $\alpha'_L-C_2S$  fazės bei neskilęs  $CaCO_3$ , o grynoje sistemoje – ir kvarco likutis. Be to, iširta, kad į kalcio silikatų kristalų gardelę įsiterpę  $K^+$  ir  $Al^{3+}$  jonai padidino šių bandinių tankį, lyginant su grynoje sistemoje gautu  $C_2S$  bandinio tankiu (žr. 2.8 lent.).

**2.8 lentelė.** Termiškai apdorotų kalcio hidrosilikatų su įsiterpusiais  $K^+$  ir  $Al^{3+}$  jonais tankis

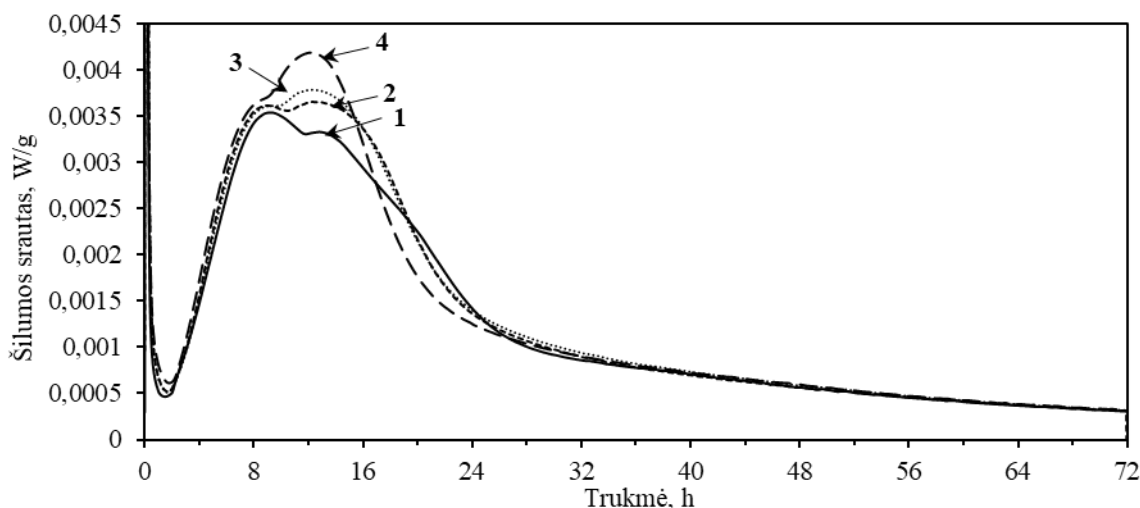
625 °C temperatūroje degtų kalcio hidrosilikatų bandinių tankis, $kg/m^3$		
C/S=2,1; 8h	C/S=2,1; 7 % KOH; 4 h	C/(S+A)=2,1; A/(S+A)=0,025; 5 % KOH; 8 h
2738,1	3099,5	2967,8



**2.34 pav.** Nsureagavusio  $CaCO_3$  kiekio (pradiniame mišinyje esantis kiekis prilygintas 100 %) ir pagrindinių  $CaCO_3$  ir  $\gamma-C_2S$  difrakcinių maksimumų intensyvumo pokytis, esant skirtingoms terminio apdorojimo temperatūroms

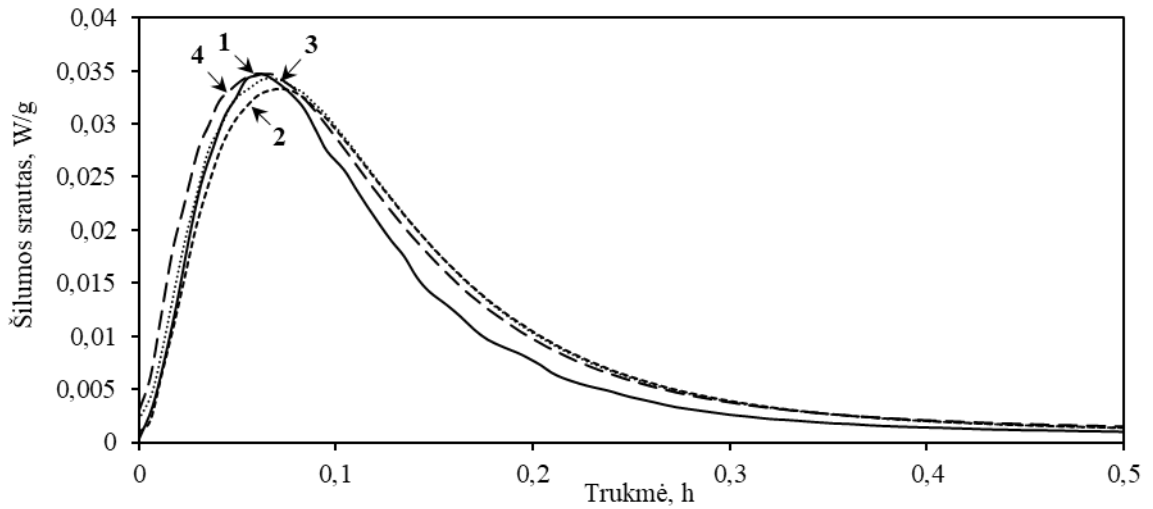
Rišamųjų medžiagų hidratacija (kietėjimas) yra sudėtingas egzoterminis procesas, kurio metu vandens terpėje reaguojant cemento mineralams vyksta daugybė heterogeninių reakcijų. Jas aprašyti klasikinėmis cheminėmis lygtimis yra sunku, todėl hidratacijos mechanizmui tirti naudojama mikrokalorimetrinė analizė, kurios metu, keičiantis hidratacijos trukmei, matuojami iš cemento bandinių išsiskyrusios šilumos srautas (W/g) ir bendras šilumos kiekis (J/g). Šiuo metodu galima nustatyti, kuris iš skirtingų cemento bandinių yra hidrauliškai aktyviausias [29], todėl, hidratacijos procesui tirti, bandiniuose 5, 10 ir 15 % OPC buvo pakeista 1 valandą 625 °C temperatūroje išdegtais KHS ir KHS su įsiterpusiais  $K^+$  arba ( $K^+ + Al^{3+}$ ) jonais. Mikrokalorimetriniai matavimai vykdyti 72 valandas 25 °C temperatūroje, kai V/K buvo lygus 0,5 (3 g medžiagos ir 1,5 g distiliuoto vandens). Paminėtina, kad eksperimentų metu iš OPC bandinių su priedu (5, 10, 15 %) išsiskyrusio šilumos srauto vertės perskaičiuotos pagal OPC kiekį tiriamajame mišinyje.

Atlikus mikrokalorimetrinę analizę, kreivėse identifikuotos penkios klasikinės stadijos, būdingos cemento hidratacijos procesui [97]: pradinė reakcija, indukcinė, pagreitėjimo, sulėtėjimo bei lėtoji stadija (žr. 2.35 pav.). Tuo tarpu, toliau aprašytos ir grafikuose (žr. 2.35–2.39 pav.) pateiktos gryno (100 %) OPC bandinio ir OPC su didžiausiu (15 %) KHS ir KHS su įsiterpusiais  $K^+$  arba ( $K^+ + Al^{3+}$ ) jonais priedu bandinių šilumos srautų ir bendro išsiskyrusio šilumos kiekio kreivės.



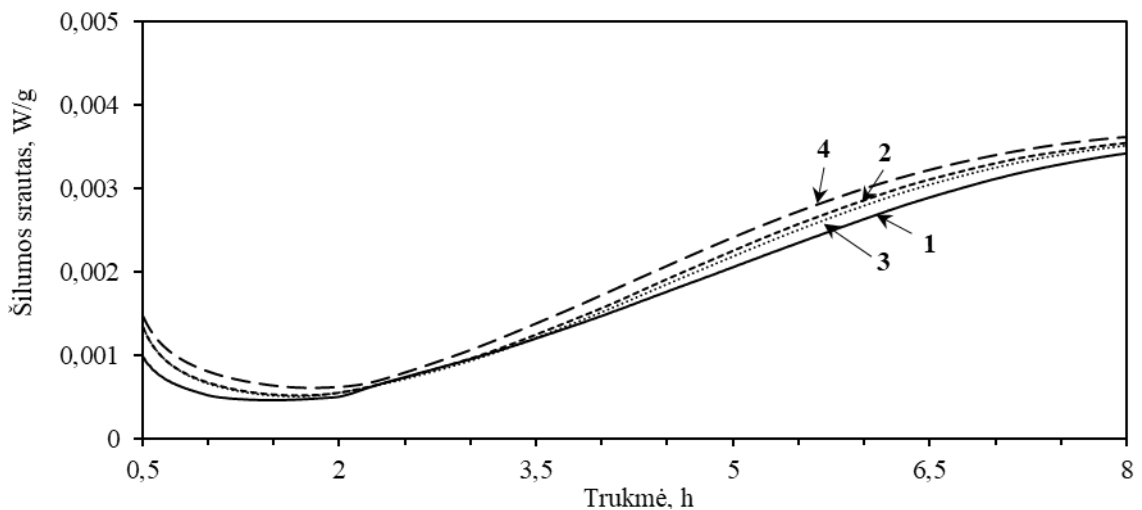
**2.35 pav.** Iš gryno portlandcemenčio (1), portlandcemenčio su KHS (2), KHS su įsiterpusiais  $K^+$  jonais (3) ir KHS su įsiterpusiais  $K^+$  ir  $Al^{3+}$  jonais (4) priedu išsiskyręs šilumos srautas, kai priedo kiekis bandinyje – 15 %

Pradinei reakcijai būdinga staigi egzoterminė reakcija, vykstanti dėl cemento dalelių drėkinimo ir jų paviršiaus tirpimo, kurio metu į tirpalą išlaisvinami  $Ca^{2+}$  jonai bei dėl pradinės trikalčio aliuminato ( $C_3A$ ) reakcijos su kalcio sulfatu (gipsu) [29]. Nustatyta, kad tirtuose OPC bandiniuose maksimalios šilumos srauto vertės pasiektos per pirmąsias 4 minutes (žr. 2.36 pav.), o didžiausiomis iš jų pasižymėjo OPC bandiniai be ir su KHS ( $K^+ + Al^{3+}$ ) priedu – 0,03462 W/g ir, atitinkamai, 0,03471 W/g (žr. 2.36 pav. 1 ir 4 kr.).



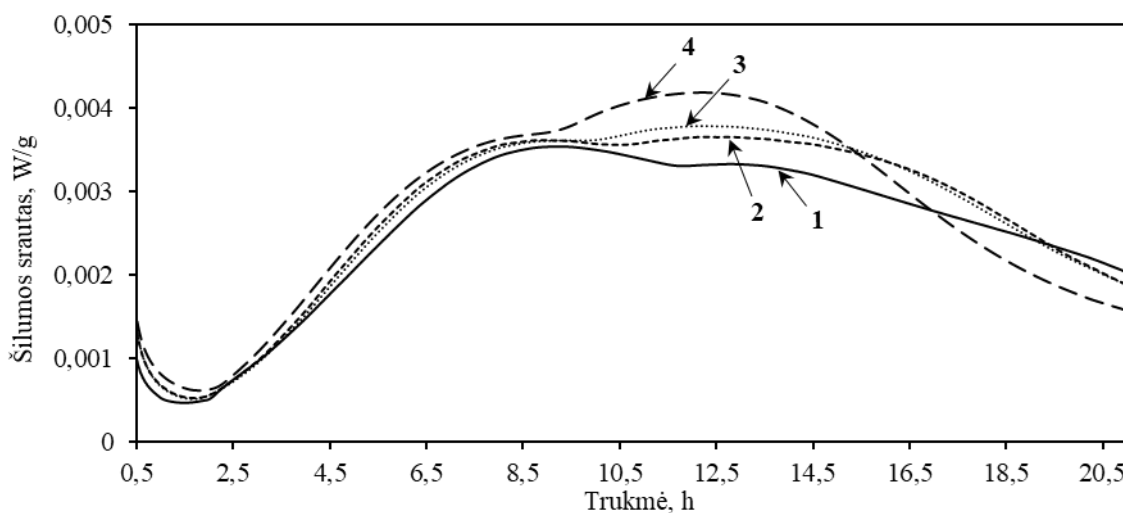
**2.36 pav.** Pirmosios hidratacijos stadijos (pradinės reakcijos) metu iš gryno portlandcemenčio (1), portlandcemenčio su KHS (2), KHS su įsiterpusiais  $K^+$  jonais (3) ir KHS su įsiterpusiais  $K^+$  ir  $Al^{3+}$  jonais (4) priedu išsiskyres šilumos srautas, kai priedo kiekis bandinyje – 15 %

Antrojo – indukcinio periodo metu vyksta intensyvus etringito kristalų augimas, o ant kalcio silikatų dalelių paviršiaus kristalizuojasi gelio pavidalo submikroskopiniai KHS (C–S–H gelis). Tuo tarpu, sekančioje pagreitinimo stadijoje apsauginis hidratinis sluoksnis suardomas – formuojasi stabilesnės struktūros C–S–H bei kristalizuojasi portlanditas (CH). Išanalizavus šilumos srauto kreives nustatyta, kad KHS priedai sutrumpino OPC indukcinę ir pagreitinimo stadijas. Šiuo atveju, naudojant KHS priedą iki 7,2, KHS ( $K^+$ ) – 7,7, o KHS ( $K^+ + Al^{3+}$ ) – iki 7,25 valandų, kai gryno OPC bandinio šių stadijų trukmė buvo ~7,8 valandos (žr. 2.37 pav.). Tam įtakos galėjo turėti šarminiai  $K^+$  jonai, kurie, remiantis teorija [97], kartu su  $SO_4^{2-}$  jonais keičia skystosios fazės sudėtį ir lemia pagrindinių mineralų hidratacijos greitį.



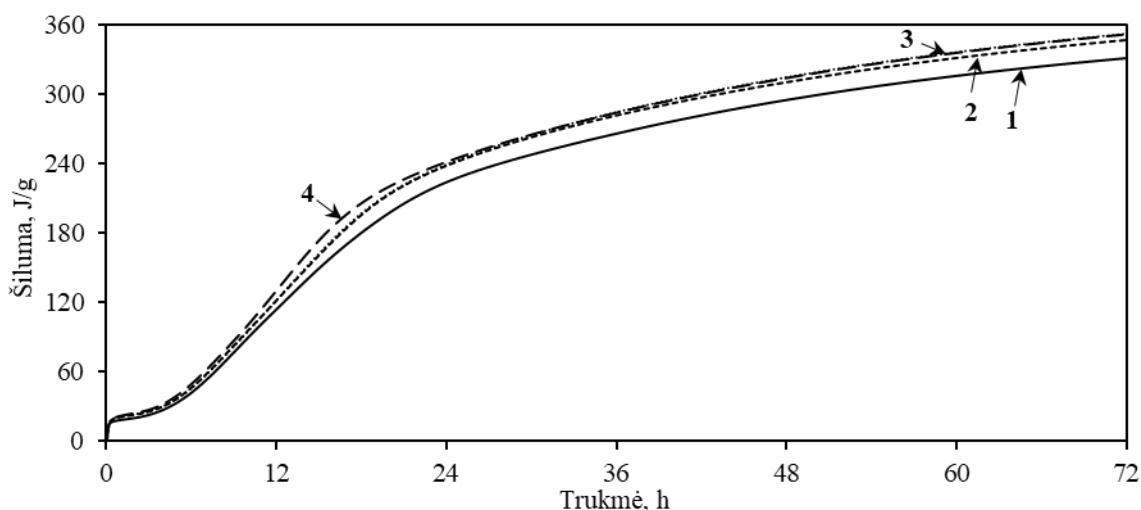
**2.37 pav.** Indukcinės ir pagreitinimo stadijų metu iš gryno portlandcemenčio (1), portlandcemenčio su KHS (2), KHS su įsiterpusiais  $K^+$  jonais (3) ir KHS su įsiterpusiais  $K^+$  ir  $Al^{3+}$  jonais (4) priedu išsiskyres šilumos srautas, kai priedo kiekis bandinyje – 15 %

Kartu iširta, kad antroji OPC bandinių egzoterminė reakcija (trečioji stadija) vyksta dviem pakopomis (žr. 2.38 pav.). Jos metu vyksta kalcio aluminatų ( $C_3A$ ) hidratacija ir formuojasi etringitas. Nustatyta, kad pirmosios pakopos metu gryno OPC bandinio šiluma pasiekė savo maksimalią vertę – 0,003536 W/g (per ~9,2 h) (žr. 2.38 pav. 1 kr.), tuo tarpu, iš OPC bandinių su skirtingais KHS priedais tuo pat metu išsiskyręs šilumos srautas buvo didesnis, tačiau skyrėsi nežymiai: 0,003609–0,003612 W/g (žr. 2–4 kr.). Tuo tarpu, didžiausias šilumos srautas iš OPC bandinių su priedais išsiskyrė antrosios egzoterminės reakcijos pakopos metu: 0,003652 W/g iš OPC + KHS, 0,003782 W/g iš OPC + KHS ( $K^+$ ), o didžiausiu pasižymėjo OPC + KHS ( $K^+ + Al^{3+}$ ) bandinys – 0,004184 W/g. Paminėtina, kad šios vertės pasiektos po maždaug 12,2–12,3 valandų (žr. 2.38 pav. 2–4 kr.).



**2.38 pav.** Trečiosios stadijos metu iš gryno portlandcemenčio (1), portlandcemenčio su KHS (2), KHS su įsiterpusiais  $K^+$  jonais (3) ir KHS su įsiterpusiais  $K^+$  ir  $Al^{3+}$  jonais (4) priedu išsiskyręs šilumos srautas, kai priedo kiekis bandinyje – 15 %

Toliau kreivėse seka sulėtėjimo ir lėtasis periodai, kurių metu šilumos srautas mažėja – toliau auga (kristalizuojasi) hidratacijos produktai, prasideda etringito persikristalizavimas į monosulfohidroaluminatą, o vykstant šiems procesams cementas toliau kietėja ir tankėja. Eksperimentų metu išmatuota, kad paskutinė penktoji stadija gryname OPC bandinyje prasideda po ~28 valandų (žr. 2.35 pav. 1 kr.), tuo tarpu, OPC bandiniuose su KHS priedu šis etapas prasideda keletu valandų anksčiau: su KHS / KHS ( $K^+$ ) priedu ~24–25 hidratacijos valandą (žr. 2 ir 3 kr.), o su KHS ( $K^+ + Al^{3+}$ ) vos po 22–23 valandų (žr. 4 kr.). Paminėtina, kad hidratacijos reakcijai lėtėjant pastarasis bandinys pasižymėjo ir didžiausiu bendru išsiskyrusios šilumos kiekiu (žr. 2.39 pav. 4 kr.). Taigi, nors antrosios egzoterminės reakcijos metu cemento bandiniuose su priedais didžiausias šilumos srautas išsiskyrė vėliau, tačiau pagrindinės cemento mineralų hidratacijos reakcijos sutrumpėjo 3–5 valandomis. Be to, nustatyta, kad cemento bandiniai su KHS, KHS ( $K^+$ ) ir KHS ( $K^+ + Al^{3+}$ ) priedu pasižymėjo didžiausiu bendru po 72 valandų išsiskyrusiu šilumos kiekiu (žr. 2.39 pav.). Tuo tarpu, paminėtina, kad pastarųjų dviejų bandinių šilumos kiekis matavimo pabaigoje susilygino ir siekė 352 J/g (žr. 2.39 pav. 3 ir 4 kr.), kai gryno OPC bandinio šiluma buvo 331 J/g (žr. 2.39 pav. 1 kr.).



**2.39 pav.** Bendras iš gryno portlandcemenčio (1), portlandcemenčio su KHS (2), KHS su įsiterpusiais  $K^+$  jonais (3) ir KHS su įsiterpusiais  $K^+$  ir  $Al^{3+}$  jonais (4) priedu išsiskyres šilumos kiekis, kai priedo kiekis bandinyje – 15 %

Apibendrinant mikrokalorimetrinių matavimų rezultatus galima daryti išvadą, kad sintetiniai KHS ir KHS su įsiterpusiais  $K^+$  jonais arba  $K^+$  ir  $Al^{3+}$ , jais pakeičiant 5–15 % cemento, skatina cemento hidratacijos procesus, kurių metu (didinant priedo koncentraciją) išsiskiria didesnis šilumos kiekis (žr. 2.9 lent.).

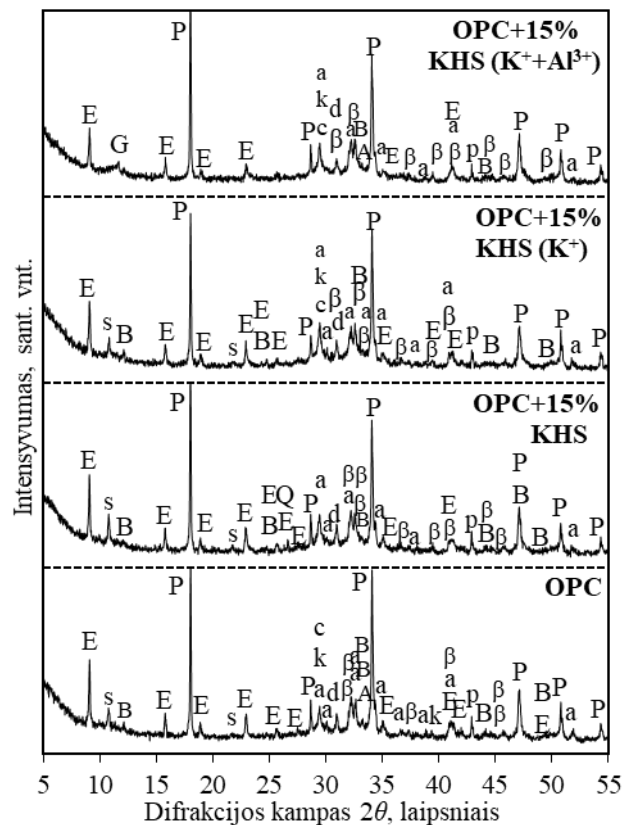
**2.9 lentelė.** Bendras po 72 h hidratacijos iš portlandcemenčio bandinių su skirtingu kalcio hidrosilikatų priedu išsiskyres šilumos kiekis

Bandinys	Priedo kiekis bandinyje, %	Bendras išsiskyrusios šilumos kiekis, J/g
OPC	0	331
OPC + KHS	5	332
	10	342
	15	346
OPC + KHS su įsiterpusiais $K^+$ jonais	5	336
	10	343
	15	352
OPC + KHS su įsiterpusiais $K^+$ ir $Al^{3+}$ jonais	5	339
	10	342
	15	352

Žinoma, kad fizikinės ir mechaninės cemento savybės priklauso nuo hidratacijos metu susidariusių produktų mineralinės sudėties. Tuo tarpu, remiantis RSDA duomenimis ištirta, kad skirtingi priedai OPC bandiniuose, dėl savo sąlyginai mažo kiekio (15 %), neturėjo didelės įtakos po 72 valandų susidariusiems hidratacijos produktams – identifikuoti įprastai cementui kietėjant susiformuojantys arba nesureagavę pradiniai junginiai (žr. 2.40 pav.).

Hidratacijos produktų mišinyje identifikuotos trisulfohidroaliuminatu – etringitui ( $Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12}(H_2O)_{26}$ ;  $C_6A\check{S}_3H_{32}$ ; PDF Nr. 04–013–3691) priklausančios smailės ( $d - 0,972$ ;

0,561; 0,388 nm). Šis junginys susidarė hidratacijos metu gipsui –  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{C}\hat{\text{S}}\text{H}_2$ ) reaguojant su trikalciu aluminatu –  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$  ( $\text{C}_3\text{A}$ ; PDF Nr. 00–038–1429). Išanalizuota, kad pastarasis junginys po 72 valandų pilnai nesureagavo – nedidelis jo kiekis identifikuotas rentgenogramoje mažo intensyvumo smailėmis ( $d$  – 0,269; 0,190; 0,155 nm). Tarp produktų kartu identifikuoti kiti pagrindiniai nesureagavę cemento mineralai – alitas ( $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$  –  $\text{C}_3\text{S}$ ; PDF Nr. 00–055–0740;  $d$  – 0,278; 0,261; 0,274 nm), belitas ( $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  –  $\beta\text{-C}_2\text{S}$ ; PDF Nr. 00–033–0302;  $d$  – 0,278; 0,279; 0,274 nm) ir aliumoferitas – braunmileritas ( $\text{Ca}_2(\text{Al}, \text{Fe})_2\text{O}_5$  –  $\text{C}_2\text{AF}$ ; PDF Nr. 00–030–0226;  $d$  – 0,264; 0,181; 0,725 nm). Hidratuojantis minėtiems kalcio silikatams, susidarė gelio pavidalo kalcio hidrosilikatai (C-S-H gelis), kuriuos dėl mažo kiekio / kristališkumo sunku identifikuoti remiantis RSDA bei šalia jo išsikristalizavo  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Be to, nustatyta, kad hidratuojantis OPC bandiniams su KHS ir KHS su įsiterpusiais  $\text{K}^+$  jonais priedu susidaręs etringitas, po ~24 valandų sistemoje nelikus  $\text{SO}_4^{2-}$  jonų (pilnai sureagavus gipsui) pradėjo persikristalizuoti į monosulfohidroaluminatą  $(3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0,17\text{CaSO}_4 \cdot 0,17\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 0,66\text{CaCO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O} - \text{C}_3\text{AC}\hat{\text{S}}\text{H}_x \cdot \text{CO}_3$ ; PDF Nr. 00–059–0479;  $d$  – 0,820; 0,410; 0,288 nm). Paminėtina, kad pastarasis junginys yra kompleksinis –  $\text{CO}_3^{2-}$  jonus prisijungęs karboaluminatas. Tuo tarpu, ištirta, kad jis nesusidarė OPC bandinyje su KHS ( $\text{K}^+ + \text{Al}^{3+}$ ) priedu, o RSDA kreivėje identifikuota nedidelio intensyvumo nesureagavusio gipso (PDF Nr. 04–015–4421) smailė ( $d$  – 0,757 nm). Žinoma, kad gipsas cemente reguliuoja hidratacijos reakcijų greitį ir taip užtikrina tolygų cemento kietėjimą [98], todėl jam reaguojant lėčiau, būdingos hidratacijos reakcijos šiame bandinyje vyko greičiau, o maksimalus šilumos srautas taip pat pasiektas anksčiau (žr. 2.38 pav.). Be pagrindinių hidratacijos produktų RSDA kreivėse identifikuoti nedideli kiekiai su pradinėmis žaliavomis ir (ar) priedais patekusių kvarco, magnio oksido ( $\text{MgO}$ ; PDF Nr. 00–043–1022), kalcito bei dolomito ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ; PDF Nr. 00–036–0426).

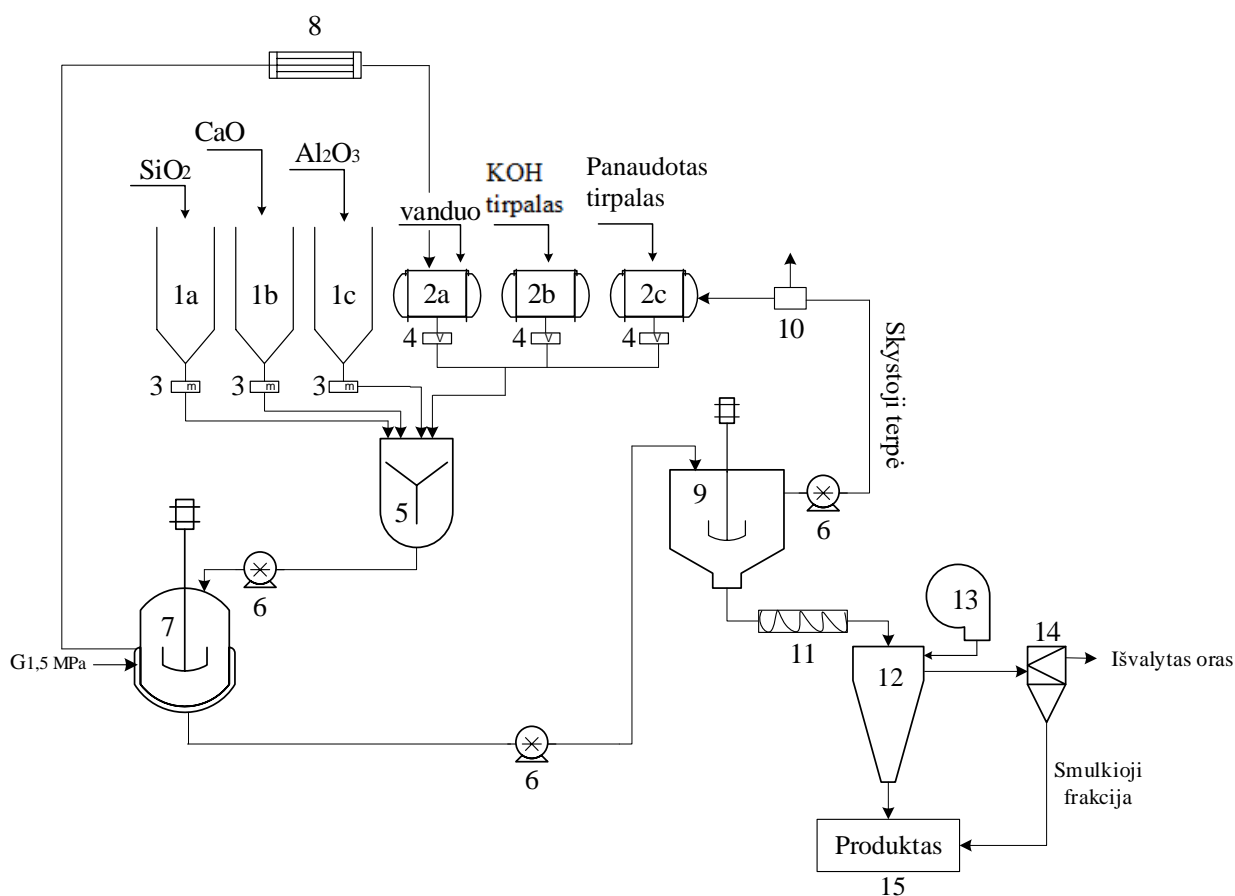


**2.40 pav.** Portlandcemenčio bandinių hidratacijos produktų RSDA kreivės, kai hidratacijos trukmė 72 h. Čia: P –  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ; k –  $\text{CaCO}_3$ ; Q –  $\text{SiO}_2$ ; a –  $\text{C}_3\text{S}$ ;  $\beta$  –  $\beta\text{-C}_2\text{S}$ ; B –  $\text{C}_4\text{AF}$ ; p –  $\text{MgO}$ ; c – C-S-H; d –  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ; A –  $\text{C}_3\text{A}$ ; E –  $\text{C}_6\text{A}\hat{\text{S}}_3\text{H}_{32}$ ; s –  $\text{C}_3\text{AC}\hat{\text{S}}\text{H}_x \cdot \text{CO}_3$ ; G –  $\text{C}\hat{\text{S}}\text{H}_2$

### 3. Inžinerinė dalis

Sintetinių dvibazių kalcio hidrosilikatų gamybos parametrai pasirinkti pagal eksperimentų metu nustatytas sąlygas, kurioms esant produktų mišinyje gaunamas didžiausias  $\alpha$ -C<sub>2</sub>S hidrato kiekis: CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ir (arba) SiO<sub>2</sub> ir mišinys, kurio sudėtis atitinka molinius santykius  $\text{CaO}/(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3) = 1,9$ , o  $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3) = 0-0,025$ . Izoterminis nemaišomos suspensijos, kurios skystos (KOH tirpalo / H<sub>2</sub>O) ir kietų medžiagų santykis (V/K) yra lygus 10, apdorojimas vykdomas 8 valandas, kai sočiųjų vandens garų temperatūra 200 °C, o slėgis – 1,5 MPa.

Rekomenduojama kalcio hidrosilikatų sintezės principinė technologinė schema pateikta 3.1 paveiksle.



3.1 pav. Dvibazių kalcio hidrosilikatų periodinio veikimo gamybos principinė schema.

Čia: 1a, 1b, 1c – žaliavų silosai; 2a, 2b, 2c – rezervuarai; 3 – svoriniai dozatoriai; 4 – tūriniai dozatoriai; 5 – maišytuvas; 6 – siurbliai; 7 – autoklavas; 8 – kondensatorius; 9 – tarpinis rezervuaras; 10 – skystosios terpės analizatorius; 11 – sraigtinis transporteris; 12 – purkštuvinė džiovykla; 13 – ventiliatorius; 14 – ciklonas; 15 – produkcijos pakavimo sandėlis

Dvibazių kalcio hidrosilikatų sintezės procesas susideda iš šių etapų: autoklavo praplovimo, žaliavų suspensijos supylimo į autoklavą, pakrovimo angos uždarymo, temperatūros pakėlimo iki izoterminės, izoterminio apdorojimo, garo perleidimo ar išleidimo iki aplinkos slėgio, iškrovimo angos atidarymo, iškrovimo. Visos stadijos sudaro vieną darbo ciklą, kurio trukmė yra 12 valandų, o vienu autoklavu būtų atliekama vidutiniškai 250 ciklų per metus, esant 5 dienų darbo savaitei. Vienam ciklui pradinių kietųjų žaliavų reikės 250 kg (CaO = 160,68 kg, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 3,70 kg, SiO<sub>2</sub> = 85,62 kg), o vandens / KOH tirpalo – 2500 kg.



Kalcio oksidas, aliuminio oksidas ir (arba) silicio dioksidas (kvarcas) laikomi žaliavų silosuose (1). Iš šių silosų svoriniais dozatoriais (3) pasverti reikiami medžiagų kiekiai teikiami į periodinio veikimo propelerinį maišytuvą (5) (tūris – 4 m<sup>3</sup>, maišymo dažnis – 170 aps/min), į kurią iš rezervuarų (2a, 2b, 2c) tūriniais dozatoriais (4) tiekimas reikiamas KOH ir (arba) vandens kiekis, kad būtų pasiektas reikiamas V/K santykis (V/K = 10). Sumaišyta pradinių medžiagų suspensija siurbliu (6) tiekama į nemišomą autoklavą (tūris – 4,5 m<sup>3</sup>) (7), kuriame žaliavos izotermiškai apdorojamos sočiųjų vandens garų (temperatūra – 200 ± 2 °C) aplinkoje. Pasibaigus sintezės trukmei garai iš autoklavo perleidžiami per kondensatorių (8) ir grąžinami į vandens rezervuarą (2). Susintetinta medžiaga iš autoklavo siurbliu (6) tiekama į tarpinį rezervuarą (9), kuriame siurbliu (6) nudekantuojama ir pašalinama arba atgal į gamybą grąžinama (nustačius sudėtį skystos terpės analizatoriumi (10)) perteklinė skystoji terpė, o gauta 1–8 % drėgnumo medžiaga sraigtiniu transporteriu (11) tiekama į purkštuvinę džiovyklą (12) (našumas – 2,3 m<sup>3</sup>/h, ventiliatoriumi (13) tiekiamas šildantysis agentas – aplinkos oras kaloriferyje yra pašildomas iki 90 ± 2 °C temperatūros). Po džiovinimo gaunamos 0,75–1,00 mm skersmens kalcio hidrosilikatų dalelės, kurių drėgnis 1,5–2 %. Atidirbęs oras išvalomas ciklone (14), kuriame atskiriama produkto smulčiausia frakcija (tiekama pakavimui į produkcijos sandėlį (15)) ir švaraus oro srautas. Gautas sausas produktas – kalcio hidrosilikatai pneumotransportu tiekiamas į produkcijos pakavimo sandėlį (15).

#### 4. Darbuotojų sauga ir sveikata

Atliekant tiriamąjį darbą buvo naudoti įrenginiai ir cheminės medžiagos, kurių netinkamas naudojimas ar ilgalaikis poveikis gali neigiamai paveikti sveikatą. Todėl svarbu, remiantis Lietuvos Respublikos darbuotojų ir sveikatos įstatymu bei kitais saugumo aktais ir nuostatomis, vykdyti darbuotojų saugos ir sveikatos užtikrinimo reikalavimus bei aprūpinti darbuotojus reikiamomis apsaugos priemonėmis.


Pradinėms medžiagoms susmulkinti naudotas vibracinis diskinis malūnas „Pulverisette 9“, kuris pagal techninius duomenis ir DIN EN ISO 3746:2005 standartą [99] sukelia 81 dB(A) triukšmą. Remiantis „Dėl darbuotojų apsaugos nuo triukšmo keliamos rizikos nuostatų patvirtinimo“ įstatymu [100], ribinė ekspozicinė triukšmo vertė yra 87 dB(A), tačiau siekiant sumažinti profesinę riziką, reikalinga naudoti kolektyvines technines apsaugos priemones (skydus, aptvarus, garsą sugeriančias dangas ir kt.) bei asmenines apsaugos priemones (AAP) (prieštriukšminius kamščius / šalmus, ausines (tvirtinamas prie apsauginių šalmų arba lankelių galvai)) [101]. Paminėtina, kad nustačius galimą riziką triukšmui viršyti viršutinę ekspozicijos vertę, darbo vietos turi būti pažymėtos įspėjamuoju apie bendrojo pobūdžio pavojų ženklu ir įpareigojamuoju ženklu, kad būtina naudoti klausos apsaugos priemones [100]. Be skleidžiamo triukšmo, malant žaliavas į aplinką patenka didelis kiekis dulkių, nuo kurių akims ir kvėpavimo takams apsaugoti taip pat privaloma naudoti AAP – akinius, apsauginius veido skydelius, respiratorius, aparatus su filtrais [101].



Produktų hidroterminė sintezė vykdyta autoklave „Parr Instruments“. Autoklavai yra slėginiai indai, kuriuose reakcijos vykdomos ne tik esant dideliame slėgiui, bet ir aukštai temperatūrai (šiam tyrimui – 200 °C). Atsižvelgiant į tai, autoklavų priežiūrai ir tinkamai eksploatacijai turi būti skiriama daug dėmesio: siekiant išvengti sprogo rizikos, autoklavų profilaktinė patikra atliekama ne rečiau nei kas dvejus metus, o prieš kiekvieną naudojimą turi būti įsitikinama, ar viskas sandaru ir atitinka gamintojo rekomendacijas. Naudojantis įkaitusiu (>40 °C) prietaisu ir norint išvengti nudegimų, būtina naudoti nuo karščio apsaugančias pirštines. Be to, nusideginti galima įkaitusiais vandens garais, todėl negalima atidarinėti autoklavo jei slėgis didesnis nei 0 bar, o temperatūra – 121 °C [102].



Pradinių žaliavų ir sintezės produktų terminiam apdorojimui naudota laboratorinė krosnis „SNOL 8,2/1100 LSM01“, galinti kaisti iki 1100 °C (tyrimo metu – iki 750 °C). Saugiam naudojimui svarbu, kad elektrinė krosnis būtų techniškai tvarkinga ir nekiltų sprogo ar gaisro grėsmė. Reikėtų atkreipti dėmesį ir į tai, kad krosnyje medžiagas degant aukštoje temperatūroje, įkaitęs yra ir krosnies paviršius, todėl reikia pasirūpinti, kad aplinkoje nebūtų lengvai užsidegančių ar sprogių daiktų ir medžiagų. Tuo tarpu, norint išimti išdegtus bandinius, tai padaryti reikia naudojantis laboratorinėmis žirkėmis, o krosniai neatvėsus iki kambario temperatūros, privalomos nuo karščio apsaugančios AAP, tokios kaip pirštinės ar prijuostės – rankų ir odos apsaugai bei akiniai ar veido skydeliai – akims nuo karščio apsaugoti.

4.1 lentelėje, remiantis CLP (angl. *classification, labeling and packing*) – Europos Parlamento ir Tarybos reglamentu (EB) Nr. 1272/2008 dėl cheminių medžiagų mišinių klasifikavimo, ženklinimo ir pakavimo; REACH (angl. *registration, evaluation, authorisation and restriction of chemicals*) – Europos Parlamento ir Tarybos reglamentu (EB) Nr. 1907/2006 dėl cheminių medžiagų registracijos, įvertinimo, autorizacijos ir apribojimų bei cheminių medžiagų saugos duomenų lapais (SDL), pateikti darbe naudotų reagentų ir medžiagų saugos duomenys, reikalingi darbuotojų saugos ir sveikatos užtikrinimui.

**4.1 lentelė.** Tiriamajame darbe naudotų medžiagų saugos duomenys

Medžiaga	Galimi pavojai	Apsaugos priemonės	Pirmosios pagalbos priemonės	Priešgaisrinės priemonės	Pavojaus ženklas (-ai)
Kalcio hidroksidas CAS Nr. 1305-62-0	Gali dirginti odą; smarkiai pažeisti akis; gali dirginti kvėpavimo takus.	Neįkvėpti dulkių / dūmų / dujų / rūko / garų / aerozolio; mūvėti apsaugines pirštines ir naudoti akių (veido) apsaugos priemones. Asmeninės apsaugos priemonės turi atitikti EN standartus: respiratorius EN 136, 140, 149; apsauginiai akiniai EN 166; apsauginis kostiumas: EN 340, 463, 468, 943-1, 943-2; pirštinės EN 374, 511; apsauginiai batai EN-ISO 20345.	Įkvėpus: išvesti į gryną orą. Patekus ant odos: nedelsiant gerai nuplauti vandeniu. Jei simptomai toliau išlieka, kviešti gydytoją. Patekus į akis: kruopščiai praplauti gausiu vandens kiekiu, taip pat po akių vokais ir augoti nepažeistą akį. Nedelsiant iškviešti gydytoją. Nurijus: neskatinėti vėmimo. Nedelsiant iškviešti gydytoją.	Gesinimui tinkamos priemonės: vandens pūslai; putas; anglies dioksidas (CO <sub>2</sub> ); sausi milteliai. Gesinimo priemonės, kurių negalima naudoti saugos sumetimais: stipri vandens čiuurkšlė. Kilus gaisrui, gali susidaryti pavojingi skilimo produktai, tokie kaip kalcio oksidas; gesinant patariama naudoti autonominį kvėpavimo aparatą ir apsauginį kostiumą; naudoti vietinėmis sąlygomis ir supančiai aplinkai tinkamas gaisro gesinimo priemones [103].	
Kvarcas CAS Nr. 14808-60-7	Neklasifikuojama	Neįkvėpti dulkių; akių ir (arba) veido apsaugai tinkami prigludantys akiniai arba veido kaukė (EN 166). Rankų apsauga: apsauginės pirštinės (EN 388). Kita odos apsauga: darbo drabužiai.	Įkvėpus: izeiti / išvesti nukentėjusį į gryną orą. Patekus ant odos: nuplauti vandeniu. Atsiradus simptomams, kreiptis į gydytoją. Patekus į akis: gausiai plauti tekančiu švariu vandeniu plačiai atmerkus akis, retkarčiais pamirksint. Neleisti nukentėjusiam trinti akių. Kreiptis į gydytoją / oftalmologą. Prarijus: poveikis nėra tikėtinas.	Gaisro atveju naudoti priemones priklausomai nuo gaisro aplinkos: purškiamo vandens dulksną, alkoholiui atsparias putas, sausus gesinimo miltelius, smėlį. Netinkamos gaisro gesinimo priemonės: tiesioginis vandens srautas, nes gali sukelti ugnies išplitimą [104].	Nėra.
Aliuminio hidroksidas CAS Nr. 21645-51-2	Nepavojinga cheminė medžiaga ar mišinys	Akių apsauga: apsauginiai akiniai su beskeveldriais stiklais ir skydeliais šonuose. Odos ir kūno apsaugos priemonės: apsauginis kostiumas, pirštinės.	Įkvėpus: išvesti į gryną orą. Patekus ant odos: nedelsiant gerai nuplauti vandeniu. Jei odos dirginimas tęsiasi, kreiptis į gydytoją. Patekus į akis: nedelsiant, plauti gausiu kiekiu vandens, taip pat po akių vokais. Jei akių dirginimas tęsiasi, kreiptis į gydytoją. Nurijus: neskatinėti vėmimo. Išskalauti burną. Išgerti 1–2 stiklines vandens. Kreiptis į gydytoją.	Gesinimui tinkamos priemonės: vandens pūslai; putas, anglies dioksidas (CO <sub>2</sub> ), sausi milteliai. Gesinimui netinkamos priemonės: stipri vandens srovė, nes gali išsklaidyti ir išplatinti ugnį. Gaisro metu gali susidaryti: aliuminio oksidai [105].	Nėra.

<p>Kalio šarmas CAS Nr. 1310-58-3</p>	<p>Gali ėsdinti metalus; kenksminga prarijus; gali smarkiai nudeginti odą ir pažeisti akis.</p>	<p>Mūvėti apsaugines pirštines / dėvėti apsauginius drabužius / naudoti akių (veido) apsaugos priemones.</p>	<p>Įkvėpus: įleisti gryno oro. Abejotinais atvejais arba neišnykstant simptomams kreiptis į gydytoją. Patekus ant odos: nedelsiant gerai nuplauti dideliu kiekiu vandens ir kreiptis į gydytoją, nes negydomų nudegimų vietose atsiras sunkiai gyjančios žaizdos. Patekus į akis: atmerktas akis nedelsiant 10–15 minučių skalauti tekančiu vandeniu. Saugoti nesužeistą akį. Prarijus: nedelsiant išskalauti burną, išgerti daug vandens ir kreiptis į gydytoją, nes nurijus dėl stipraus ėsdinančio poveikio kyla stemplės ir skrandžio perforacijos pavojus.</p>	<p>Priemonės gesinimui pritaikomos prie gaisro aplinkos, tinkamos yra: vandens purškimas, putos, sausi gesinimo milteliai, anglies dioksidas (CO<sub>2</sub>). Gesinimui netinka: vandens srovė. Gaisrą gesinti laikantis įprastinio atsargumo pakankamu atstumu; naudoti autonominius kvėpavimo aparatus, dėvėti chemikalams atsparų apsauginį kombinezoną [106].</p>	
<p>Portlandcementis (CEM I) Standartas LST EN 197-1</p>	<p>Gali smarkiai pažeisti akis; dirginti odą; gali sukelti alerginę odos reakciją; gali dirginti kvėpavimo takus</p>	<p>Dirbant su cementu nevalgyti, negerti ir nerūkyti, kad jis nepatektų ant odos ar į burną. Iškart po darbo su cementu ar cemento turinčiomis medžiagomis privaloma nusiprausti po dušu arba naudoti odą drėkinančias priemones. Būtina nešioti EN 166 standartą atitinkančius apsauginius akinius, kad sausas ar drėgnas cementas nepatektų į akis. Būtina dėvėti nepralaidžias, atsparias dilimui ir šarmams apsaugines pirštines su medvilnės pamušalu, batus, dėvėti drabužius ilgomis rankovėmis. Klojant betoną, reikėtų dėvėti neperšlampamas kelnes ar antkelius. Esant didesnei nei galimo poveikio ribinei dulkių koncentracijai, būtina naudoti kvėpavimo takų apsaugines priemones, pritaikytas atitinkamam dulkių lygiui ir atitinkančias EN standartus</p>	<p>Patekus į akis: netrinti, kad būtų išvengta galimų ragenos mechaninių pažeidimų; išsiimti kontaktinius lęšius ir gerai praskalauti vandeniu (apie 20 min.). Jei įmanoma, naudoti izotoninį vandenį (0,9 % NaCl). Susisiekti su profesinės medicinos specialistu ar akių gydytoju. Ant odos patekus sausam cementui: nuvalyti ir nuplauti dideliu kiekiu vandens. Patekus šlapiam / drėgnam cementui: nuplauti dideliu kiekiu vandens. Nusirengti užterštus drabužius, nusiauti apavą, nusiimti akinius ir pan., prieš vėl naudojant šiuos daiktus, gerai juos nuvalyti. Jei atsiranda odos išbėrimų ar nudegimų, kreiptis į specialistą. Įkvėpus: išvesti nukentėjusį į gryną orą, jei jaučiamas diskomfortas, atsiranda kosulys ar kiti simptomai, būtina kreiptis į gydytoją. Prarijus: neskatinėti vėmimo; jeigu nukentėjusysis yra sąmoningas, skalauti burną vandeniu, duoti gerti daug vandens ir nedelsiant kreiptis į gydytoją.</p>	<p>Įprastinis cementas yra nedegus, nesprogstantis ir nekelia gaisro pavojaus. Specialių apsaugos priemonių ugniagesiams nereikia [107].</p>	

		(EN 149, EN 140, EN 14387, EN 1827 ar kt.).			
Acetonas CAS Nr. 67-64-1	Gali sukelti smarkų akių dirginimą; gali sukelti mieguistumą arba galvos svaigimą.	Naudoti apsauginius akinius su šoniniais skydais; mūvėti tinkamas pirštines (cheminėms medžiagoms atsparios pirštines patikrinintos pagal EN 374); Kvėpavimo takų apsauga reikalinga esant aerozolio ar rūko susidarymui.	Įkvėpus: įleisti gryno oro. Patekus ant odos: nuplauti vandeniu / čiurkšle. Patekus į akis: mažiausiai 10 minučių gausiai skalauti švariu vandeniu, išimti kontaktinius lęšius, jeigu jie yra ir jeigu lengvai galima tai padaryti; jei peršti akis, kreiptis į gydytoją. Prarijus: išskalauti burną; pasijutus blogai kreiptis į gydytoją.	Priešgaisrinės priemonės pritaikomos prie gaisro aplinkos, naudoti tinkamos: vandens purškimas, alkoholiui atsparios putos, sausi gesinimo milteliai, BC-milteliai, anglies dioksidas (CO <sub>2</sub> ). Netinkamos gesinimo priemonės: vandens srovė. Gaisro metu gali susidaryti: anglies monoksidas (CO), anglies dioksidas (CO <sub>2</sub> ). Gaisro arba sprogimo atveju patariama neįkvėpti dūmų, gaisrą gesinti laikantis įprastinio atsargumo pakankamu atstumu bei naudoti autonominius kvėpavimo aparatus [108].	
Druskos rūgštis CAS Nr. 7647-01-0	Gali ėsdinti metalus; gali smarkiai nudeginti odą ir pažeisti akis; gali dirginti kvėpavimo takus.	Naudoti apsauginius akinius su šoniniais skydais; mūvėti tinkamas pirštines (cheminėms medžiagoms atsparios pirštines patikrinintos pagal EN 374); Priimti atsigavimo laikotarpius odos regeneracijai; rekomenduojama profilaktinė odos apsauga (kremas / tepalai). Kvėpavimo takų apsauga reikalinga esant aerozolio ar rūko susidarymui.	Įkvėpus: įleisti gryno oro. Patekus ant odos: nuplauti vandeniu / čiurkšle. Patekus į akis: atsargiai nuplauti vandeniu kelias minutes. Prarijus: išskalauti burną. Pasijutus blogai kreiptis į gydytoją.	Gesinimo priemonės pritaikomos prie gaisro aplinkos: vandens purškimas, putos, sausi gesinimo milteliai, anglies dioksidas (CO <sub>2</sub> ); Gesinimui netinka: vandens srovė. Gaisro metu gali susidaryti: vandenilio chloridas (HCl); Gaisrą gesinti laikantis įprastinio atsargumo pakankamu atstumu bei naudoti autonominius kvėpavimo aparatus [109].	

## Išvados

1. Ištirta, kad  $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$  sistemoje, kai pradinio mišinio molinis  $\text{CaO/SiO}_2 = 1,9\text{--}2,1$ ,  $200\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūroje žaliavos –  $\text{Ca(OH)}_2$  ir kvarcas nesureagavo visomis sintezės sąlygomis per 4–72 izoterminio išlaikymo valandas. Nustatyta, kad nepriklausomai nuo sistemos sudėties sintezės metu kristalizavosi dvibazis kalcio hidrosilikatas  $\alpha\text{-C}_2\text{S}$  hidratas.
2. Nustatyta, kad  $\text{CaO-SiO}_2\text{-K}_2\text{O-H}_2\text{O}$  sistemoje junginių sureagavimui įtakos turėjo tiek naudoto KOH priedo (3–7 %) koncentracija, tiek pradinių mišinių sudėtis: mišinyje, kurio  $\text{CaO/SiO}_2 = 1,9$ , kvarcas ir  $\text{Ca(OH)}_2$  pilnai sureagavo per 4–8 valandas, o didesnio baziškumo sistemoje ( $\text{CaO/SiO}_2 = 2,1$ ), pastarasis junginys identifiкуotas ir po 72 valandų. Ištirta, kad  $\text{Ca/SiO}_2 = 1,9$  sudėties sistemoje kristalizavosi  $\alpha\text{-C}_2\text{S}$  hidratas, kuris išliko stabilus iki 8–16 valandų, o vėliau (po 24–72 valandų) susidarė kiti įvairaus baziškumo kalcio (hidro)silikatai – trabzonitas, kilalaitas,  $\text{C}_8\text{S}_5$ . Tuo tarpu,  $\text{CaO/SiO}_2 = 2,1$  sudėties sistemoje, visomis sintezės sąlygomis susidaręs  $\alpha\text{-C}_2\text{S}$  hidratas išliko stabilus.
3. Ištirta, kad  $\text{CaO-SiO}_2\text{-K}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$  sistemoje nepriklausomai nuo sistemos sudėties kompleksinis KOH ir  $\text{Al}_2\text{O}_3$  priedas teigiamai veikė kvarco tirpimą, kuris pilnai sureagavo per 4–8 valandas, tuo tarpu,  $\text{Ca(OH)}_2$  nebeaptiktas po 16 valandų, kai  $\text{CaO/SiO}_2 = 1,9$  ir visomis sintezės sąlygomis, kai  $\text{CaO/SiO}_2 = 2,1$ . Nustatyta, kad mažesnio baziškumo sistemoje ( $\text{CaO/SiO}_2 = 1,9$ ) kristalizavosi dvibazis  $\alpha\text{-C}_2\text{S}$  hidratas, o esant 8–72 valandų sintezės trukmei susidarė trabzonitas ir  $\text{C}_8\text{S}_5$ . Padidinus  $\text{CaO/SiO}_2$  santykį mišinyje iki 2,1, susidarė visomis sąlygomis stabilus  $\alpha\text{-C}_2\text{S}$  hidratas. Be to, naudojant Al komponentą turintį priedą, visomis sintezės sąlygomis kristalizavosi hidrogrosuliarų šeimos junginiai.
4. Terminiškai apdorojus sintezės produktus  $25\text{--}1000\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūros intervale, nustatyta, kad sintezės metu į dvibazių kalcio hidrosilikatų struktūrą įsiterpę  $\text{Al}^{3+}$  ir (ar)  $\text{K}^+$  jonai didina jų terminį patvarumą ir lemia  $\alpha\text{-L-C}_2\text{S}$  ir  $\beta\text{-C}_2\text{S}$  atmainų kristalizaciją aukštesnių temperatūrų intervale.
5. Ištirta, kad sintetinis KHS su įsiterpusiais  $\text{Al}^{3+}$  ir (ar)  $\text{K}^+$  jonais priedas skatina portlandcemenčio hidratacijos metu vykstančias reakcijas: padidina išsiskiriančios šilumos srautą egzoterminėje reakcijoje (trečioje stadijoje iki  $0,004\text{ W/g}$ ) ir bendrą šilumos kiekį (iki  $352\text{ J/g}$ ) per pirmąsias 72 hidratacijos valandas.

## Publikacijų sąrašas

### Mokslinių tyrimo rezultatų skelbimas konferencijose

1. Kalio ir aliuminio jonų įtaka dvibazių kalcio hidrosilikatų kristalizacijai / R. Glušinskaitė, K. Baltakys // Studentų moksliniai tyrimai 2019/2020 : konferencijos pranešimų santraukos. Vilnius: Lietuvos mokslo taryba, 2020. p. 223–225.
2. Sintetinių kalcio hidrosilikatų ( $\text{CaO/SiO}_2 = 2,1$ ) su įsiterpusiais kalio ir aliuminio jonais terminis stabilumas / R. Glušinskaitė, K. Baltakys // Studentų mokslinės konferencijos „Chemija ir cheminė technologija 2021“ pranešimų medžiaga : respublikinė studentų mokslinė konferencija, 2021 05 14 / Kaunas : Kauno technologijos universitetas. 2021. p. 134–138.
3. Sintetinių dvibazių kalcio hidrosilikatų su įsiterpusiais kalio jonais įtaka alternatyvių rišamųjų medžiagų hidratacijai / R. Glušinskaitė, K. Baltakys // Studentų mokslinė konferencija 2021.

## Literatūros sąrašas

1. Global cement production top countries, 2020. [Interaktyvus] Prieiga per internetą: <https://www.statista.com/statistics/267364/world-cement-production-by-country/>.
2. Cement Statistics and Information, 2021. [Interaktyvus]. Prieiga per internetą: <https://www.usgs.gov/centers/nmic/cement-statistics-and-information>.
3. ALI, M. B., R. SAIDUR, and M. S. HOSSAIN. A review on emission analysis in cement industries, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **vol.** 15, no. 5, pp. 2252–2261, Jun. 2011, doi: 10.1016/j.rser.2011.02.014.
4. Cement Manufacturing Plant Guidelines. An Approach to Reconciling the Financing of Cement Manufacturing Plants with Climate Change Objectives, 2010.
5. National Ready Mixed Concrete Association. Concrete CO2 Fact Sheet, 2008.
6. MADDALENA, R., J. J. ROBERTS, and A. HAMILTON. Can Portland cement be replaced by low-carbon alternative materials? A study on the thermal properties and carbon emissions of innovative cements. *Journal of Cleaner Production*, **vol.** 186, 2018, doi: 10.1016/j.jclepro.2018.02.138.
7. MASSON-DELMOTTE, V. *et al.* Global warming of 1.5°C An IPCC Special Report on the impacts of global warming of 1.5°C above pre-industrial levels and related global greenhouse gas emission pathways, in the context of strengthening the global response to the threat of climate change, sustainable development, and efforts to eradicate poverty Edited by Science Officer Science Assistant Graphics Officer Working Group I Technical Support Unit, 2019.
8. PLAZA, M. G., S. MARTÍNEZ, and F. RUBIERA. CO2 Capture, Use, and Storage in the Cement Industry: State of the Art and Expectations. *Energies*, **vol.** 13, no. 21, p. 5692, Oct. 2020, doi: 10.3390/en13215692.
9. MADDALENA, R., J. J. ROBERTS, and A. HAMILTON. Can Portland cement be replaced by low-carbon alternative materials? A study on the thermal properties and carbon emissions of innovative cements. *Journal of Cleaner Production*, **vol.** 186, pp. 933–942, Jun. 2018, doi: 10.1016/j.jclepro.2018.02.138.
10. I. E. A. - International Energy Agency. Technology Roadmap - Low-Carbon Transition in the Cement Industry [Interaktyvus]. Prieiga per: [www.wbcsdcement.org](http://www.wbcsdcement.org).
11. DAMBRAUSKAS, T., K. BALTAKYS, J. ŠKAMAT, and A. KUDŽMA. Hydration peculiarities of high basicity calcium silicate hydrate samples. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **vol.** 131, no. 1, pp. 491–499, Jan. 2018, doi: 10.1007/s10973-017-6320-6.
12. SIAUCIUNAS, R., A. BANKAUSKAITE, K. BALTAKYS, and M. STANKEVICIUTE. The impact of Na2O on the synthesis of  $\alpha$ -C2SH with different mineral composition and the stability of intermediate and final products. *Ceramics International*, **vol.** 45, no. 2, pp. 2846–2851, Feb. 2019, doi: 10.1016/j.ceramint.2018.07.291.
13. BALTAKYS, K. and R. SIAUCIUNAS. The influence of  $\gamma$ -Al2O3 and Na2O on the formation of calcium silicate hydrates in the CaO–quartz–H2O system. *Materials Science-Poland*, **vol.** 25, 2007. [Interaktyvus]. Prieiga per: [http://www.materialsscience.pwr.wroc.pl/bi/vol25no1/articles/ms\\_2006\\_033.pdf](http://www.materialsscience.pwr.wroc.pl/bi/vol25no1/articles/ms_2006_033.pdf).
14. LATAWIEC, R., P. WOYCIECHOWSKI, and K. J. KOWALSKI. Sustainable concrete performance—CO2-emission. *Environments - MDPI*, **vol.** 5, no. 2, pp. 1–14, Feb. 2018, doi: 10.3390/environments5020027.



15. VAN OSS, H. G. Background Facts and Issues Concerning Cement and Cement Data Open-File Report. 2005.
16. ŞANAL, İrem. Significance of concrete production in terms of carbondioxide emissions: social and environmental impacts. *Journal of Polytechnic*, **vol.** 21, no. 2, pp. 369–378, 2018, doi: 10.2339/politeknik.389590.
17. Global cement production, 2010-2019 – Charts – Data & Statistics – IEA [Interaktyvus]. Prieiga per: <https://www.iea.org/data-and-statistics/charts/global-cement-production-2010-2019>.
18. NAQI, A. and J. G. JANG. Recent progress in green cement technology utilizing low-carbon emission fuels and raw materials: A review. *Sustainability (Switzerland)*, **vol.** 11, no. 2., Jan. 21, 2019, doi: 10.3390/su11020537.
19. ALI, M. B., R. SAIDUR, and M. S. HOSSAIN. A review on emission analysis in cement industries. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **vol.** 15, no. 5, pp. 2252–2261, Jun. 2011, doi: 10.1016/j.rser.2011.02.014.
20. JASKULSKI, R., D. JÓŹWIAK-NIEDŹWIEDZKA, and Y. YAKYMECHKO. Calcined clay as supplementary cementitious material. *Materials*, **vol.** 13, no. 21. MDPI AG, pp. 1–36, Nov. 01, 2020, doi: 10.3390/ma13214734.
21. TURNER, L. K. and F. G. COLLINS. Carbon dioxide equivalent (CO<sub>2</sub>-e) emissions: A comparison between geopolymers and OPC cement concrete. *Construction and Building Materials*, **vol.** 43, pp. 125–130, Jun. 2013, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2013.01.023.
22. SCRIVENER, K. L. and R. J. KIRKPATRICK. Innovation in use and research on cementitious material. *Cement and Concrete Research*, **vol.** 38, no. 2, pp. 128–136, Feb. 2008, doi: 10.1016/j.cemconres.2007.09.025.
23. SANJUÁN, M. Á., C. ANDRADE, P. MORA, and A. ZARAGOZA. Carbon dioxide uptake by mortars and concretes made with Portuguese cements. *Applied Sciences (Switzerland)*, **vol.** 10, no. 2, Jan. 2020, doi: 10.3390/app10020646.
24. KUBÁTOVÁ, D., A. ZEZULOVÁ, A. RYBOVÁ, and M. BOHÁČ. Formation of belite-based binder from waste materials. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **vol.** 142, no. 5, pp. 1625–1633, Dec. 2020, doi: 10.1007/s10973-020-10252-6.
25. Tracking Industry 2020 – Analysis – IEA [Interaktyvus]. Prieiga per: <https://www.iea.org/reports/tracking-industry-2020> [žiūrėta 2020-07-19].
26. Cement – Analysis - IEA. [Interaktyvus]. Prieiga per: <https://www.iea.org/reports/cement> [žiūrėta 2021-03-06].
27. TERMKHAJORKIT, P., V. MORIN, J. CASABONNE, G. WALENTA, and E. GARTNER. Hydration of a Belite-Calcium Sulfoaluminate-Ferrite cement: Aether™. [Interaktyvus]. Prieiga per: [https://www.academia.edu/18448505/Hydration\\_of\\_a\\_Belite-CalciumSulfoaluminate-Ferrite\\_cement\\_AetherTM](https://www.academia.edu/18448505/Hydration_of_a_Belite-CalciumSulfoaluminate-Ferrite_cement_AetherTM). [žiūrėta 2019-05-11].
28. Alternative Cement | Project Drawdown. [Interaktyvus]. Prieiga per internetą: [https://drawdown.org/solutions/alternative-cement/technical-summary#\\_ednref1](https://drawdown.org/solutions/alternative-cement/technical-summary#_ednref1). [žiūrėta 2021-03-10].
29. PALOU, M., M. BOHÁČ, E. KUZIELOVÁ, R. NOVOTNÝ, M. ŽEMLIČKA, and J. DRAGOMIROVÁ. Use of calorimetry and thermal analysis to assess the heat of supplementary cementitious materials during the hydration of composite cementitious binders. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **vol.** 142, no. 1, pp. 97–117, Oct. 2020, doi: 10.1007/s10973-020-09341-3.

30. KUBILIŪTĖ, Raimonda. *Pucolaninio priedo iš molio ir AlF<sub>3</sub> gamybos atliekos sintezė bei įtaka portlandcemenčio savybėms: Doktoro Disertacija*. Kaunas: Kauno Technologijos Universitetas. Prieiga per ELABa – Nacionalinę Lietuvos Akademinę Elektroninę Biblioteką, 2014.
31. IMBABI, M. S., C. CARRIGAN, and S. MCKENNA. Trends and developments in green cement and concrete technology. *International Journal of Sustainable Built Environment*, **vol.** 1, no. 2. Elsevier B.V., pp. 194–216, Dec. 01, 2012, doi: 10.1016/j.ijbsbe.2013.05.001.
32. SINGH, N. B. and B. MIDDENDORF. Geopolymers as an alternative to Portland cement: An overview. *Construction and Building Materials*, **vol.** 237, Mar. 2020, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2019.117455.
33. GHORBANI, S., I. TAJI, M. TAVAKKOLIZADEH, A. DAVODI, and J. de BRITO. Improving corrosion resistance of steel rebars in concrete with marble and granite waste dust as partial cement replacement. *Construction and Building Materials*, vol. 185, pp. 110–119, 2018, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2018.07.066.
34. BOCULLO, Vytautas. *Geopolimerinio betono iš pramonės atliekų struktūros ir savybių tyrimas: Doktoro Disertacija*. Kaunas: Kauno Technologijos Universitetas. Prieiga per ELABa – Nacionalinę Lietuvos Akademinę Elektroninę Biblioteką, 2019.
35. MARTUSEVIČIUS, M., R. KAMINSKAS ir J. A. MITUZAS. *Rišamųjų medžiagų cheminė technologija: Vadovėlis* [interaktyvus]. (1-a laida. ed.). Kaunas: Technologija, 2012. ISBN: 9786090200797. Prieiga per: [https://www.ebooks.ktu.lt/eb/884/risamuju\\_medziagu\\_chemine\\_tehnologija/](https://www.ebooks.ktu.lt/eb/884/risamuju_medziagu_chemine_tehnologija/). Rišamųjų medžiagų cheminė technologija | KTU e-knygos internetu. Elektroninės knygos.” [https://www.ebooks.ktu.lt/eb/884/risamuju\\_medziagu\\_chemine\\_tehnologija/](https://www.ebooks.ktu.lt/eb/884/risamuju_medziagu_chemine_tehnologija/).
36. CHAKCHOUK, A., L. TRIFI, B. SAMET, and S. BOUAZIZ. Formulation of blended cement: Effect of process variables on clay pozzolanic activity. *Construction and Building Materials*, **vol.** 23, no. 3, pp. 1365–1373, Mar. 2009, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2008.07.015.
37. BURROUGHS, J. F., J. SHANNON, T. S. RUSHING, K. Yi, Q. B. GUTIERREZ, and D. W. HARRELSON. Potential of finely ground limestone powder to benefit ultra-high performance concrete mixtures. *Construction and Building Materials*, **vol.** 141, pp. 335–342, 2017, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2017.02.073.
38. BENTZ, D. P. *et al.* Multi-scale investigation of the performance of limestone in concrete. 2015, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2014.10.042.
39. LIU, J., S. SONG, Y. SUN, and L. WANG. Influence of ultrafine limestone powder on the performance of high volume mineral admixture reactive powder concrete *Advanced Materials Research*, 2011, **vol.** 152–153, pp. 1583–1586, doi: 10.4028/www.scientific.net/AMR.152-153.1583.
40. YE, G., X. LIU, G. DE SCHUTTER, A. M. POPPE, and L. TAERWE. Influence of limestone powder used as filler in SCC on hydration and microstructure of cement pastes. *Cement and Concrete Composites*, **vol.** 29, no. 2, pp. 94–102, Feb. 2007, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2006.09.003.
41. GURNEY, L., D. BENTZ, T. SATO, and W. WEISS. Reducing set retardation in high-volume fly ash mixtures with the use of limestone. *Transportation Research Record*, no. 2290, pp. 139–146, 2012, doi: 10.3141/2290-18.

42. LIU, S., Z. GAO, and M. RAO. Study on the ultra high performance concrete containing limestone powder. *Advanced Materials Research*, 2011, **vol.** 250–253, pp. 686–689, doi: 10.4028/www.scientific.net/AMR.250-253.686.
43. ERGÜN, A. Effects of the usage of diatomite and waste marble powder as partial replacement of cement on the mechanical properties of concrete. *Construction and Building Materials*, **vol.** 25, no. 2, pp. 806–812, Feb. 2011, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2010.07.002.
44. ALIABDO, A. A., A. E. M. ABD ELMOATY, and E. M. AUDA. Re-use of waste marble dust in the production of cement and concrete. *Construction and Building Materials*, **vol.** 50, pp. 28–41, 2014, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2013.09.005.
45. ARIVUMANGAI, A. and T. FELIXKALA. Strength and Durability Properties of Granite Powder Concrete. *Journal of Civil Engineering Research*, **vol.** 2014, no. 2A, pp. 1–6, 2014, doi: 10.5923/c.jce.201401.01.
46. SINGH, S., S. KHAN, R. KHANDELWAL, A. CHUGH, and R. NAGAR. Performance of sustainable concrete containing granite cutting waste. *Journal of Cleaner Production*, **vol.** 119, pp. 86–98, Apr. 2016, doi: 10.1016/j.jclepro.2016.02.008.
47. Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC). Carbon Dioxide Capture and Storage. 2005. ISBN-13 978-0-521-86643-9.
48. Anglies dvideginio surinkimas, transportavimas ir saugojimas geologinėse struktūrose, atsižvelgiant į Direktyvos projekto nuostatas, 2008.
49. Atsakymai į klausimus apie Direktyvos dėl anglies dioksido geologinio saugojimo pasiūlymą. Prieiga per: [https://ec.europa.eu/commission/presscorner/detail/lt/MEMO\\_08\\_36](https://ec.europa.eu/commission/presscorner/detail/lt/MEMO_08_36). [žiūrėta 2021-04-11].
50. BARKER, D. J., S. A. TURNER, P. A. NAPIER-MOORE, M. CLARK, and J. E. DAVISON. CO2 Capture in the Cement Industry. *Energy Procedia*, Feb. 2009, **vol.** 1, no. 1, pp. 87–94, doi: 10.1016/j.egypro.2009.01.014.
51. SCRIVENER, K. L., V. M. JOHN, and E. M. GARTNER. Eco-efficient cements: Potential economically viable solutions for a low-CO2 cement-based materials industry. *Cement and Concrete Research*, **vol.** 114, pp. 2–26, Dec. 2018, doi: 10.1016/j.cemconres.2018.03.015.
52. NAQI, A. and J. G. JANG. Recent progress in green cement technology utilizing low-carbon emission fuels and raw materials: A review. *Sustainability (Switzerland)*, **vol.** 11, no. 2. 2019, doi: 10.3390/su11020537.
53. SHI C., B. QU, and J. L. PROVIS. Recent progress in low-carbon binders. *Cement and Concrete Research*, **vol.** 122. Elsevier Ltd, pp. 227–250, Aug. 01, 2019, doi: 10.1016/j.cemconres.2019.05.009.
54. Novacem's 'carbon negative cement' | The American Ceramic Society.[Interaktyvus]. Prieiga per: <https://ceramics.org/ceramic-tech-today/novacems-carbon-negative-cement> [žiūrėta 2021-04-19].
55. STEMMERMANN, P., G. BEUCHLE, K. GARBEV, and U. SCHWEIKE. Celitement®-A new sustainable hydraulic binder based on calcium hydrosilicates.
56. Low Carbon Cement, Part One: Solidia Cement Chemistry and Synthesis | World Cement. [Interaktyvus]. Prieiga per: [https://www.worldcement.com/the-americas/09012014/co2\\_reducing\\_cement\\_part\\_one\\_solidia\\_cement\\_chemistry\\_and\\_synthesis\\_571/](https://www.worldcement.com/the-americas/09012014/co2_reducing_cement_part_one_solidia_cement_chemistry_and_synthesis_571/) [žiūrėta 2021-03-19].

57. Low Carbon Cement, Part Two: Carbon Dioxide Curing | World Cement. [Interaktyvus]. Prieiga per: [https://www.worldcement.com/the-americas/09012014/co2\\_reducing\\_cement\\_part\\_two\\_carbon\\_dioxide\\_curing\\_572/](https://www.worldcement.com/the-americas/09012014/co2_reducing_cement_part_two_carbon_dioxide_curing_572/) [žiūrėta 2021-03-19].
58. SAHU, S., N. DECRISTOFARO, and C. T. 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.
59. KRAUS, W. and G. NOLZE. POWDER CELL – a program for the representation and manipulation of crystal structures and calculation of the resulting X-ray powder patterns. *Journal of Applied Crystallography*, **vol.** 29, no. 3, pp. 301–303, 1996, doi: 10.1107/s0021889895014920.
60. RICHARDSON, I. G. The calcium silicate hydrates. *Cement and Concrete Research*, **vol.** 38, no. 2, pp. 137–158, Feb. 2008, doi: 10.1016/J.CEMCONRES.2007.11.005.
61. MÉDUCIN, F., B. BRESSON, N. LEQUEUX, M. DE NOIRFONTAINE, and H. ZANNI. Calcium silicate hydrates investigated by solid-state high resolution  $^1\text{H}$  and  $^{29}\text{Si}$  nuclear magnetic resonance. *Cement and Concrete Research*, **vol.** 37, no. 5, pp. 631–638, May 2007, doi: 10.1016/J.CEMCONRES.2007.01.011.
62. BALTAKYS, K., T. DAMBRAUSKAS, and A. EISINAS. The Synthesis of  $\alpha$ -C2S Hydrate Substituted with  $\text{Al}^{3+}$  Ions in Mixture with  $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1.75$ . *Solid State Phenomena*, **vol.** 244, pp. 26–33, Oct. 2015, doi: 10.4028/www.scientific.net/SSP.244.26.
63. DAMBRAUSKAS, T., K. BALTAKYS, and A. EISINAS. Formation and thermal stability of calcium silicate hydrate substituted with  $\text{Al}^{3+}$  ions in the mixtures with  $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1.5$ . *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **vol.** 131, no. 1, pp. 501–512, Jan. 2018, doi: 10.1007/s10973-017-6321-5.
64. DAMBRAUSKAS, T. and K. BALTAKYS. Compounds Formation At  $175\text{ }^\circ\text{C}$  Temperature In Calcium Hydroxide And Silica Dioxide Suspension. *Chemical Technology*, **vol.** 64, no. 2, pp. 45–50, Feb. 2014, doi: 10.5755/j01.ct.64.2.6100.
65. DAMBRAUSKAS, T. Synthesis and functional properties of  $\alpha$ -C2SH, kilchoanite and hydroxyledegrewite: daktaro disertacija, Kauno technologijos universitetas. Prieiga per eLABa – nacionalinę Lietuvos akademinę elektroninę biblioteką, Kaunas, 2019.
66. BALTAKYS, K., T. DAMBRAUSKAS, R. SIAUCIUNAS, and A. EISINAS, “Formation Of  $\alpha$ -C2s Hydrate In The Mixtures With  $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1.75$  By Hydrothermal Treatment At  $200\text{ }^\circ\text{C}$ . 2014. [Interaktyvus]. Prieiga per: <http://solacolu.chim.upb.ro/p109-115web.pdf>.
67. BALTAKYS, K., R. SIAUCIUNAS, R. GENDVILAS, A. EISINAS, T. DAMBRAUSKAS, and S. KITRYS. Physically and chemically bound  $\text{H}_2\text{O}$  in the  $\alpha$ -C2S hydrate structure. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **vol.** 118, no. 2, pp. 807–816, Nov. 2014, doi: 10.1007/s10973-014-4030-x.
68. BALTAKYS, K., T. DAMBRAUSKAS, A. EISINAS, and R. SIAUCIUNAS.  $\alpha$ -C2SH synthesis in the mixtures with  $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1.5$  and application as a precursor for binder material. *Scientia Iranica*, **vol.** 23, no. 6, pp. 2800–2810, Oct. 2016, doi: 10.24200/sci.2016.3990.
69. LINK, T., F. BELLMANN, H. M. LUDWIG, and M. BEN HAHA. Reactivity and phase composition of  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  binders made by annealing of alpha-dicalcium silicate hydrate. *Cement and Concrete Research*, **vol.** 67, pp. 131–137, 2015, doi: 10.1016/j.cemconres.2014.08.009.
70. GARBEV, K., B. GASHAROVA, G. BEUCHLE, S. KREISZ, and P. STEMMERMANN. First Observation of  $\alpha$ - $\text{Ca}_2[\text{SiO}_3(\text{OH})](\text{OH})$ - $\text{Ca}_6[\text{Si}_2\text{O}_7][\text{SiO}_4](\text{OH})_2$  Phase Transformation upon

- Thermal Treatment in Air. *Journal of the American Ceramic Society*, **vol.** 91, no. 1, pp. 263–271, Dec. 2007, doi: 10.1111/j.1551-2916.2007.02115.x.
71. RÓZYCKA, A., Ł. KOTWICA, and J. MAŁOLEPSZY. Synthesis of single phase gyrolite in the CaO-quartz-Na<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub>O system. *Materials Letters*, **vol.** 120, pp. 166–169, 2014, doi: 10.1016/j.matlet.2014.01.003.
  72. BALTAKYS, K., R. SIAUCIUNAS. Formation of gyrolite in the CaO – quartz – Na<sub>2</sub>O – H<sub>2</sub>O system. *Materials science-Poland*, **vol.** 25, no. 4, pp. 1089–1100, 2007.
  73. GENDVILAS, R. *α-C<sub>2</sub>SH Sintezė, Savybės Ir Naudojimas Hidraulinei Rišamajai Medžiagai Gauti: Daktaro Disertacija*. Kauno Technologijos Universitetas. Prieiga per ELABa – Nacionalinė Lietuvos Akademinė Elektroninė Biblioteka, 2015.
  74. BALTAKYS, K., R. SIAUCIUNAS. Gyrolite formation in CaO-SiO<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O-γ- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub>O system under hydrothermal conditions. [Interaktyvus]. Prieiga per: [https://www.researchgate.net/publication/288764816\\_Gyrolite\\_formation\\_in\\_CaO-SiO<sub>2</sub>nH<sub>2</sub>O-g-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub>O\\_system\\_under\\_hydrothermal\\_conditions](https://www.researchgate.net/publication/288764816_Gyrolite_formation_in_CaO-SiO2nH2O-g-Al2O3-Na2O-H2O_system_under_hydrothermal_conditions).
  75. BALTAKYS, K., A. EISINAS, J. DONELIENE, T. DAMBRAUSKAS, and G. SARAPAJEVAITE. The impact of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> amount on the synthesis of CASH samples and their influence on the early stage hydration of calcium aluminate cement. *Ceramics International*, **vol.** 45, no. 2, pp. 2881–2886, Feb. 2019, doi: 10.1016/j.ceramint.2018.07.286.
  76. WANG, Z., S. MA, S. ZHENG, and X. WANG. Incorporation of Al and Na in Hydrothermally Synthesized Tobermorite. *Journal of the American Ceramic Society*, **vol.** 100, no. 2, pp. 792–799, Feb. 2017, doi: 10.1111/jace.14599.
  77. MAJDINASAB, A. and Q. YUAN. Synthesis of Al-substituted 11Å tobermorite using waste glass cullet: A study on the microstructure. *Materials Chemistry and Physics*, vol. 250, Aug. 2020, doi: 10.1016/j.matchemphys.2020.123069.
  78. BANKAUSKAITE, A., A. EISINAS, K. BALTAKYS, and S. ZADAVICIUTE. A study on the intercalation of heavy metal ions in a wastewater by synthetic layered inorganic adsorbents. *Desalination and Water Treatment*, **vol.** 56, no. 6, pp. 1576–1586, Nov. 2015, doi: 10.1080/19443994.2014.951074.
  79. NIUNIAVAITE, D., K. BALTAKYS, T. DAMBRAUSKAS, and A. EISINAS. Cu<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup> and Cr<sup>3+</sup> adsorption by synthetic dibasic calcium silicate hydrates and their thermal stability in a 25–1000 °C temperature range. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **vol.** 138, no. 3, pp. 2241–2249, Nov. 2019, doi: 10.1007/s10973-019-08795-4.
  80. NIUNIAVAITE, D., K. BALTAKYS, and T. DAMBRAUSKAS. The adsorption kinetic parameters of Co<sup>2+</sup> ions by α-C<sub>2</sub>SH. *Buildings*, **vol.** 8, no. 1, 2018, doi: 10.3390/BUILDINGS8010010.
  81. ŠIAUČIŪNAS, R., K. BALTAKYS ir A. BALTUŠINSKAS. *Silikatinių medžiagų instrumentinė analizė: Vadovėlis* [interaktyvus]. (1-a laida. ed.). Kaunas: Vitae Litera [i. e. Technologija], 2012. ISBN: 9786090204429. Prieiga per: <https://www.ebooks.ktu.lt/eb/355/silikatiniu-medziagu-instrumentine-analize/>.
  82. ŠIAUČIŪNAS, R. ir K. BALTAKYS. *Kalcio hidrosilikatai: filosilikatų grupės junginių sintezė, savybės ir naudojimas: mokslo monografija* [interaktyvus]. Kaunas: Technologija, 2011. ISBN: 9789955259411.
  83. BALANDIS, A. ir kt. *Silikatų chemija: Mokomoji knyga* [interaktyvus]. (1-a laida. ed.). Kaunas: Technologija, 2011. ISBN: 9786090200162. Prieiga per: <https://vb.ktu.edu/primoe->

xplore/fulldisplay?docid=KTU01000112768&context=L&vid=KTU&search\_scope=KTU&tab=default\_tab&lang=lt\_LT.

84. GARBEV, K., B. GASHAROVA, G. BEUCHLE, S. KREISZ, and P. STEMMERMANN. First observation of  $\alpha$ -Ca<sub>2</sub>[SiO<sub>3</sub>(OH)](OH)-Ca<sub>6</sub>[Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>][SiO<sub>4</sub>](OH)<sub>2</sub> phase transformation upon thermal treatment in air. *Journal of the American Ceramic Society*, **vol.** 91, no. 1, pp. 263–271, Jan. 2008, doi: 10.1111/j.1551-2916.2007.02115.x.
85. ZHANG, Y.-Q., A. V. RADHA, and A. NAVROTSKY. Thermochemistry of two calcium silicate carbonate minerals: scawtite, Ca<sub>7</sub>(Si<sub>6</sub>O<sub>18</sub>)(CO<sub>3</sub>)·2H<sub>2</sub>O, and spurrite, Ca<sub>5</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **vol.** 115, pp. 92–99, Aug. 2013, doi: 10.1016/J.GCA.2013.03.031.
86. ARMBRUSTER, T. *et al.* Trabzonite, Ca<sub>4</sub>[Si<sub>3</sub>O<sub>9</sub>(OH)]OH: crystal structure, revised formula, new occurrence and relation to killalaite. *Mineralogical Magazine*, **vol.** 76, no. 3, pp. 455–472, Jun. 2012, doi: 10.1180/minmag.2012.076.3.02.
87. ARMBRUSTER, T. *et al.* Chlorine content and crystal chemistry of dellaite from the Birkin gabbro massif, Eastern Siberia, Russia. *Mineralogical Magazine*, **vol.** 75, no. 2, pp. 379–394, Apr. 2011, doi: 10.1180/minmag.2011.075.2.379.
88. SIAUCIUNAS, R. A. BANKAUSKAITE, K. BALTAKYS, and M. STANKEVICIUTE. The impact of Na<sub>2</sub>O on the synthesis of  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH with different mineral composition and the stability of intermediate and final products. *Ceramics International*, **vol.** 45, no. 2, pp. 2846–2851, 2019, doi: 10.1016/j.ceramint.2018.07.291.
89. BALTAKYS, K., A. EISINAS, and T. DAMBRAUSKAS. The influence of aluminum additive on the  $\alpha$ -C<sub>2</sub>S hydrate formation process. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **vol.** 121, no. 1, pp. 75–84, Jul. 2015, doi: 10.1007/s10973-015-4591-3.
90. RIOS, C., C. WILLIAMS, and M. FULLEN. Hydrothermal synthesis of hydrogarnet and tobermorite at 175 °C from kaolinite and metakaolinite in the CaO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O system: A comparative study. *Applied Clay Science*, **vol.** 43, no. 2, pp. 228–237, Feb. 2009, doi: 10.1016/j.clay.2008.09.014.
91. ISHIDA, H., S. YAMAZAKI, K. SASAKI, Y. OKADA, and T. MITSUDA.  $\alpha$ -Dicalcium Silicate Hydrate: Preparation, Decomposed Phase, and Its Hydration. *Journal of the American Ceramic Society*, **vol.** 76, no. 7, pp. 1707–1712, Jul. 1993, doi: 10.1111/j.1151-2916.1993.tb06638.x.
92. SHAHSAVARI, R., L. CHEN, and L. TAO. Edge dislocations in dicalcium silicates: Experimental observations and atomistic analysis. *Cement and Concrete Research*, **vol.** 90, pp. 80–88, Dec. 2016, doi: 10.1016/J.CEMCONRES.2016.09.012.
93. TORAYA, H. and S. YAMAZAKI. Simulated annealing structure solution of a new phase of dicalcium silicate Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> and the mechanism of structural changes from  $\alpha$ -dicalcium silicate hydrate to  $\alpha$ (L)'-dicalcium silicate via the new phase. *Acta crystallographica. Section B, Structural science*, **vol.** 58, no. Pt 4, pp. 613–21, Aug. 2002, [Interaktyvus]. Prieiga per: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/12149550>.
94. KIM, Y. M. and S. H. HONG. Influence of minor ions on the stability and hydration rates of  $\beta$ -dicalcium silicate. *Journal of the American Ceramic Society*, **vol.** 87, no. 5, 2004, doi: 10.1111/j.1551-2916.2004.00900.x.
95. GARTNER, E. and H. HIRAO. A review of alternative approaches to the reduction of CO<sub>2</sub> emissions associated with the manufacture of the binder phase in concrete. *Cement and Concrete*

- Research*, vol. 78. Elsevier Ltd, pp. 126–142, Dec. 01, 2015, doi: 10.1016/j.cemconres.2015.04.012.
96. KACIMI, L., M. CYR, and P. CLASTRES. Synthesis of  $\alpha'$ -L-C2S cement from fly-ash using the hydrothermal method at low temperature and atmospheric pressure. *Journal of Hazardous Materials*, vol. 181, no. 1–3, pp. 593–601, Sep. 2010, doi: 10.1016/J.JHAZMAT.2010.05.054.
97. KURDOWSKI, W. and W. KURDOWSKI. Hydration of Clinker Phases. *Cement and Concrete Chemistry*, Springer Netherlands, 2014, pp. 129–203.
98. RAHHAL, V. O. CABRERA, R. TALERO, and A. DELGADO. Calorimetry of portland cement with silica fume and gypsum additions. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 87, no. 2, pp. 331–337, Jan. 2007, doi: 10.1007/s10973-005-7324-1.
99. Vibrating Cup Mill Operating instructions. [Interaktyvus]. Prieiga per: [www.fritsch.de](http://www.fritsch.de).
100. A1-103/V-265 Dėl Darbuotojų apsaugos nuo triukšmo keliamos rizikos nuostatų patvirtinimo. Prieiga per internetą: <https://e-seimas.lrs.lt/portal/legalAct/lt/TAD/TAIS.254877/asr>. [žiūrėta 2021-05-23].
101. A1-331 Dėl Darbuotojų aprūpinimo asmeninėmis apsaugos priemonėmis nuostatų patvirtinimo. Prieiga per internetą: <https://e-seimas.lrs.lt/portal/legalAct/lt/TAD/TAIS.309802> [žiūrėta 2021-05-23].
102. Autoclave Safety. Prieiga per internetą: <https://www.ehs.ufl.edu/programs/bio/autoclave/autoclave-safety/>. [žiūrėta 2021-05-23].
103. Ca(OH)<sub>2</sub> Saugos Duomenų Lapas pagal Reglamentą (EB) Nr. 1907/2006.
104. Kvarcinio smėlio Saugos duomenų lapas pagal Europos Komisijos Reglamento (ES) 2015/830 reikalavimus.
105. Al(OH)<sub>3</sub> Saugos Duomenų Lapas pagal Reglamentą (EB) Nr. 1907/2006.
106. KOH Saugos duomenų lapas pagal Reglamentą (EB) Nr. 1907/2006. [Interaktyvus]. Prieiga per: [www.tox.lt](http://www.tox.lt).
107. Portlandcemenčio Saugos Duomenų Lapas pagal REACH reglamentą (EB) Nr. 1907/2006. [Interaktyvus]. Prieiga per: [www.cementas.lt](http://www.cementas.lt).
108. Acetono Saugos duomenų lapas pagal Reglamentą (EB) Nr. 1907/2006 (REACH). [Interaktyvus]. Prieiga per: [www.tox.lt](http://www.tox.lt).
109. HCl Saugos duomenų lapas pagal Reglamentą (EB) Nr. 1907/2006 (REACH). [Interaktyvus]. Prieiga per: [www.tox.lt](http://www.tox.lt).