



**Kauno technologijos universitetas**

Cheminės technologijos fakultetas

**Vienbazių kalcio hidrosilikatų sintezė ir karščiui atsparios  
medžiagos iš jų**

Baigiamasis magistro projektas

---

**Justas Skirbutas**

Projekto autorius

**Prof. dr. Raimundas Šiaučiūnas**

Vadovas

---

**Kaunas, 2021**



**Kauno technologijos universitetas**

Cheminės technologijos fakultetas

# **Vienbazių kalcio hidrosilikatų sintezė ir karščiui atsparios medžiagos iš jų**

Baigiamasis magistro projektas

Chemijos inžinerija (6211EX020)

---

**Justas Skirbutas**

Projekto autorius

**Prof. dr. Raimundas Šiaučiūnas**

Vadovas

**Doc. dr. Edita Prichockienė**

Recenzentė

---

**Kaunas, 2021**



**Kauno technologijos universitetas**

Cheminės technologijos fakultetas

Justas Skirbutas

## **Vienbazių kalcio hidrosilikatų sintezė ir karščiui atsparios medžiagos iš jų**

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.

Justas Skirbutas

*Patvirtinta elektroniniu būdu*



## Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

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

Suderinta:  
Silikatų katedros vedėjas  
prof. dr. Raimundas Šiaučiūnas

2020 m. spalio mėn. 15 d.

## Baigiamojo magistro projekto užduotis

Projekto tema	Vienbazių kalcio hidrosilikatų sintezė ir karščiui atsparios medžiagos iš jų	
Darbo tikslas ir uždaviniai	<p>Darbo tikslas – karščiui atsparių medžiagų gavimo būdas, susidedantis iš tikslinių kalcio hidrosilikatų hidroterminės sintezės ir papildomo terminio suformuotų gaminių apdorojimo.</p> <p>Darbo uždaviniai:</p> <ol style="list-style-type: none"><li>1. Nustatyti pradinių žaliavų mišinio sudėties (molinis santykis <math>\text{CaO/SiO}_2 = 0,83 - 1</math>) ir hidroterminės sintezės sąlygų įtaką 1,13 nm tobermorito bei ksonotlito kristalizacijos procesams.</li><li>2. Ištirti formavimo bei antrojo terminio apdorojimo parametrų įtaką kalcio hidrosilikatinių bandinių fizikinėms–mechaninėms savybėms ir mineralinei sudėčiai.</li><li>3. Parengti tikslinių kalcio hidrosilikatų sintezės ir iš jų suformuotų dirbinių gamybos technologines rekomendacijas.</li></ol>	
Reikalavimai ir sąlygos	Turi būti visos privalomos baigiamojo projekto sudėtinės dalys kaip nurodyta dekanų 2021 m. vasario 24 d. potvarkiu Nr. V25-02-03 patvirtintuose „Pirmosios pakopos Cheminė technologija ir inžinerija ir antrosios pakopos Chemijos inžinerija studijų programų baigiamųjų projektų rengimo ir gynimo metodiniuose reikalavimuose“.	
Vadovas	Prof. dr. Raimundas Šiaučiūnas (vadovo pareigos, vardas, pavardė, parašas)	2020 10 10 (data)
Užduotį gavau:	<u>Justas Skirbutas</u> (studento vardas, pavardė)	<u>2020 10 10</u> (parašas, data)

Skirbutas, Justas. Vienbazių kalcio hidrosilikatų sintezė ir karščiui atsparios medžiagos iš jų. Magistro baigiamasis projektas / Vadovas Prof. dr. Raimundas Šiaučiūnas; Kauno technologijos universitetas, Cheminės technologijos fakultetas.

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

Reikšminiai žodžiai: trepelis, kalcio oksidas, plokštės, autoklavas, džiovinimas, porėtumas, kinetika, vakuumas, vienbaziai

Kaunas, 2021. 73 p.

### Santrauka

Šio darbo tikslas: hidroterminio apdorojimo metu iš trepelio ir kalcio oksido susintetinti karščiui atsparius tikslinius vienbazius kalcio hidrosilikatus, suformuoti plokštes bei ištirti jų fizikinius ir mechaninius parametrus.

Atliktos sintezės maišomos ir nemišomos suspensijos autoklave, kai kalcio oksido ir silicio dioksido moliniai santykiai lygūs 0,83 ir 1. Sintezės vykdytos vandens garų aplinkoje 200-220 °C temperatūroje esant vandens ir kietųjų dalelių santykiui 10, kai izoterminio išlaikymo trukmė 4-72 valandos. Instrumentinės analizės metodais nustatyta, kad pagrindinis sintezės produktas – tobermoritas, kurio kiekis produkte didėja ilgėjant izoterminio išlaikymo trukmei. Nustatyti optimalūs sintezės parametrai ją vykdant nemišomos suspensijos autoklave: molinis kalcio oksido ir silicio dioksido molinis santykis 0,83, temperatūra – 200 °C, izoterminio išlaikymo trukmė – 16 valandų.

Iš gautų sintezės produktų, liejimo būdu veikiant -0,25 atm vakuumui, suformuoti 60x20x20 mm bandiniai, kurie džiovinami 40-400 °C temperatūroje 24 valandas. Tiriant džiovinimo kinetiką pasirinktos identiškos temperatūros bei džiovinama 90 minučių, rezultatus fiksuojant kiekvieną minutę. Gauti rezultatai parodė, kad bandiniai 180 °C temperatūroje pilnai išdžiūva po 80 minučių.

Ištirtos išdžiovintų bandinių fizikinės ir mechaninės savybės. Nustatytas bandinių tūris juos išmatavus slankmačiu ir piknometru, o atlikti skaičiavimai pagal gautus rezultatus parodė, kad bandinių tankis svyruoja nuo 290 kg/m<sup>3</sup> iki 410 kg/m<sup>3</sup>. Pagal gautus duomenis apskaičiuota, kad bandiniai porėti, o porėtumas siekia net 88%. Išmatuoti bandinių stipriai gniuždant presu parodė, kad stipriausi bandiniai yra juos džiovinant 300-400 °C temperatūroje (1,3-1,46 MPa) bei bandinius antrą kartą apdorojant hidrotermiškai (1,45-2,0 MPa).

Taigi, iš trepelio ir kalcio oksido mišinio galima gaminti karščiui atsparius vienbazius dirbinius, kurie formuojami liejimo būdu veikiant vakuumui, tik tektų pasirinkti tokius technologinius parametrus, kad džiovinimo temperatūra ir trukmė būtų ekonomiškai, o galutiniame sintezės produkte liktų didžiausia įmanoma dalis darbo metu gauto junginio - tobermorito.

Skirbutas, Justas. Synthesis of Monobasic Calcium Silicate Hydrates and Heat – Resistant Materials from Them. Master's Final Degree Project / supervisor prof. dr. Raimundas Šiaučiūnas; Faculty of Chemical Technology, Kaunas University of Technology.

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

Keywords: trepel, calcium oxide, samples, autoclave, drying, porosity, kinetics, vacuum, monobasic  
Kaunas, 2021. 73 p.

### **Summary**

The aim of this work: during hydrothermal treatment from trepel and calcium oxide to synthesize heat-resistant monobasic calcium hydrosilicates, form plates and investigate their physical and mechanical parameters.

The syntheses were performed in an stirred and non-stirred suspension autoclave, when molar ratio of calcium oxide and silica was 0,83 and 1. The syntheses were performed in a water vapor environment at 200-220 °C temperature with a water and solids ratio of 10, also isothermal holding time of 4-72 hours. Methods of instrumental analysis revealed that the main product of the synthesis is tobermorite, which amount in the product increases by increasing isothermal holding time. The optimal synthesis parameters were determined by autoclaving in non-stirred suspension: molar ratio of calcium oxide and silica is 0,83, temperature – 200 °C, duration of isothermal holding – 16 hours.

From the obtained synthesis products, 60x20x20 mm samples were formed by casting under a vacuum of 0.25 and were dried at 40-400 °C temperature for 24 hours. Investigating the drying kinetics, identical temperatures were selected and dried for 90 minutes, recording the results every minute. The results showed that samples completely dried after 80 minutes at 180 °C temperature.

The physical and mechanical properties of the samples were investigated. The volume of the samples was determined by measuring them with a caliper and pycnometer, calculations performed according to the obtained results showed that the density of samples ranged from 290 kg/m<sup>3</sup> to 410 kg/m<sup>3</sup>. Based on data was estimated that the samples are porous and the porosity reaches 88%. The compression strength of samples showed that the strongest ones were dried at 300-400 °C (1.3-1.46 MPa) and the ones which were treated hydrothermally second time (1.45-2.0 MPa).

Thus, a mixture of trepel and calcium oxide can be used to produce heat-resistant monobasic samples, which are formed by molding under vacuum, just the technological parameters have to be chosen that the drying temperature and duration would be economical and the final synthesis product retains as much of tobermorite as possible.

## Turinys

<b>Lentelių sąrašas .....</b>	<b>8</b>
<b>Paveikslų sąrašas .....</b>	<b>10</b>
<b>Santrumpų ir terminų sąrašas .....</b>	<b>14</b>
<b>Įvadas.....</b>	<b>15</b>
<b>1. Literatūros apžvalga .....</b>	<b>16</b>
1.1. Kalcio hidrosilikatai ir jų klasifikacija .....	16
1.2. Tobermoritas. Klasifikacija, struktūra, savybės .....	17
1.3. Priedų įtaka tobermoritų susidarymui, savybėms ir jų panaudojimas .....	19
1.3.1. Tobermorito susidarymas CaO-SiO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O sistemoje .....	19
1.3.2. Tobermorito susidarymas naudojant skirtingas gamtines bei technogenines žaliavas.....	20
1.3.3. Priedų įtaka tobermorito sintezei ir savybėms.....	22
1.3.4. Tobermorito panaudojimas.....	23
1.4. Karščiui atsparios kalcio hidrosilikatinės medžiagos.....	25
<b>2. Tyrimų rezultatai ir jų apibendrinimas .....</b>	<b>26</b>
2.1. Naudotos medžiagos.....	26
2.2. Tyrimų metodika .....	28
2.3. Hidroterminės sintezės produktų susidarymas CaO/SiO <sub>2</sub> = 0,83 sudėties mišiniuose.....	33
2.4. Hidroterminės sintezės produktų susidarymas CaO/SiO <sub>2</sub> = 1,0 sudėties mišiniuose.....	44
2.5. Bandinių formavimas liejimo būdu iš hidroterminės sintezės metu gautų junginių, ją vykdant 200 °C temperatūroje, kai C/S santykis lygus 0,83 .....	51
<b>3. Rekomendacijos.....</b>	<b>62</b>
3.1. Vienbazių, karščiui atsparių, kalcio hidrosilikatų plokščių gamybos rekomendacijos .....	62
<b>4. Darbuotojų sauga ir sveikata .....</b>	<b>64</b>
<b>Išvados .....</b>	<b>67</b>
<b>Literatūros sąrašas .....</b>	<b>68</b>
<b>Mokslinių ir kitų publikacijų bei darbų sąrašas .....</b>	<b>73</b>

## Lentelių sąrašas

<b>2.1 lentelė.</b> Trepelio oksidinė sudėtis, % .....	28
<b>2.2 lentelė.</b> Sintezės produktuose susidariusio 11,3 nm tobermorito smailės (d – 3,080 nm) ploto priklausomybė nuo izoterminio išlaikymo trukmės, suspensijos nemašant 200 °C temperatūroje, kai CaO/SiO <sub>2</sub> molinis santykis lygus 0,83 .....	34
<b>2.3 lentelė.</b> Sintezės metu nereagavusio kvarco pagrindinės smailės (d – 3,343 nm) ploto priklausomybė ir patikimumo intervalo ribos kintant izoterminio išlaikymo trukmei, suspensijos nemašant 200 °C temperatūroje, kai CaO/SiO <sub>2</sub> molinis santykis lygus 0,83.....	34
<b>2.4 lentelė.</b> Sintezės produktų, po izoterminio išlaikymo trukmė 16 valandų suspensijos nemašant 200 °C temperatūroje, kai molinis santykis CaO/SiO <sub>2</sub> = 0,83, būdingų absorbcijos juostų charakteristikos.....	35
<b>2.5 lentelė.</b> Sintezės produkto, kai molinis santykis CaO/SiO <sub>2</sub> = 0,83, po terminio apdorojimo 200 °C temperatūroje suspensijos autoklave nemašant, vienalaikės terminės analizės rezultatai, kintant izoterminio išlaikymo trukmei. ....	38
<b>2.6 lentelė.</b> Sintezės produkto tobermorito (d – 11,39) ir reagavusio kvarco (d – 3,343) smailių plotų priklausomybės ir patikimumo intervalo ribos, kintant izoterminio išlaikymo trukmei, esant 200 °C temperatūrai, kai CaO/SiO <sub>2</sub> molinis santykis lygus 1.....	45
<b>2.7 lentelė.</b> Sintezės produkto, kai molinis santykis CaO/SiO <sub>2</sub> = 1, vienalaikės terminės analizės rezultatai, kintant izoterminio išlaikymo trukmei.....	47
<b>2.8 lentelė.</b> Bandinių suformuotų liejimo metu (iš sintezės produktų, gautų iš mišinių, kurių molinis santykis CaO/SiO <sub>2</sub> = 0,83, po 16 valandų izoterminio apdorojimo 200 °C temperatūroje suspensijos nemašant) masės nuostoliai džiovavimo metu.....	52
<b>2.9 lentelė.</b> Bandinių suformuotų liejimo metu (iš sintezės produktų, gautų iš mišinių, kurių molinis santykis CaO/SiO <sub>2</sub> = 0,83, po 16 valandų izoterminio apdorojimo 200 °C temperatūroje nemašomos suspensijos autoklave) masės nuostoliai džiovavimo metu .....	53
<b>2.10 lentelė.</b> Bandinių suformuotų liejimo metu (iš sintezės produktų, gautų iš mišinių, kurių molinis santykis CaO/SiO <sub>2</sub> = 0,83, po 24 valandų izoterminio apdorojimo 200 °C temperatūroje nemašomos suspensijos autoklave) masės nuostoliai džiovavimo metu .....	55
<b>2.11 lentelė.</b> Bandinių suformuotų liejimo metu, gautų iš mišinio, kurių molinis santykis CaO/SiO <sub>2</sub> = 0,83 po apdorojimo 200 °C temperatūroje 16 valandų suspensijos nemašant, džiovintų 24 valandas džiovykloje, tikrieji ir realieji parametrai .....	55
<b>2.12 lentelė.</b> Bandinių suformuotų liejimo metu, gautų iš mišinio, kurių molinis santykis CaO/SiO <sub>2</sub> = 0,83 po apdorojimo 200 °C temperatūroje 24 valandas suspensijos nemašant, džiovintų 24 valandas džiovykloje, tikrieji ir realieji parametrai .....	56



<b>2.13 lentelė.</b> Bandinių suformuotų liejimo metu, gautų iš mišinio, kurių molinis santykis $\text{CaO/SiO}_2 = 0,83$ po apdorojimo $200\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje 2 kartus 16 valandų suspensijos nemaišant, džiovintų 24 valandas džiovykloje, tikrieji ir realieji parametrai.....	56
<b>2.14 lentelė.</b> Bandinių suformuotų liejimo metu, gautų iš mišinių, kurių molinis santykis $\text{CaO/SiO}_2 = 0,83$ , po terminio apdorojimo $200\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje nemaišomos suspensijos autoklave, izoterminio išlaikymo trukmė 16 – 24 valandos, stipriai gniuždant. ....	61
<b>4.1 lentelė.</b> Naudotų medžiagų informacija pagal REACH ir CLP reglamentus .....	65
<b>4.2 lentelė.</b> Naudotų medžiagų informacija pagal REACH ir CLP reglamentus. ....	65

## Paveikslų sąrašas

<b>2.1 pav.</b> Kalkių rentgeno difrakcinės spinduliuotės analizės kreivė (prieš degimą). Žymenys : P – portlanditas, C – kalcio karbonatas, O – kalcio oksidas.....	26
<b>2.2 pav.</b> 1 valandą 950 °C temperatūroje degtų kalkių rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės kreivė. Žymenys : O – kalcio oksidas.....	26
<b>2.3 pav.</b> Išdegtų pramonines kalkių granulimetrinė sudėtis. 1 – absoliutus dalelių kiekis, 2 – santykinis dalelių kiekis .....	27
<b>2.4 pav.</b> Trepelio rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės kreivė. Žymenys : R – tridimitas, Q – kvarcas, C – kalcio karbonatas. ....	27
<b>2.5 pav.</b> Trepelio granulimetrinė sudėtis. 1 – absoliutus dalelių kiekis, 2 – santykinis dalelių kiekis	28
<b>2.6 pav.</b> Paruošto homogenizuoto mišinio, kurio CaO/SiO <sub>2</sub> molinis santykis lygus 0,83, rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės kreivė. Žymenys : T – tridimitas, Q – kvarcas, C – kalcitas, K – kalcio oksidas .....	29
<b>2.7 pav.</b> Paruošto homogenizuoto, kurio CaO/SiO <sub>2</sub> molinis santykis lygus 1, rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės kreivė. Žymenys : R – tridimitas, Q – kvarcas, C – kalcitas, K – kalcio oksidas .....	29
<b>2.8 pav.</b> Bandinių formavimo įranga bei proceso eiga .....	31
<b>2.9 pav.</b> Sintezės produktų, gautų iš mišinių, kurių molinis santykis CaO/SiO <sub>2</sub> = 0,83, po apdorojimo 200 °C temperatūroje suspensijos nemaišant, RSDA kreivės, kai izoterminio išlaikymo trukmė: 1 – 4 val., 2 – 8 val., 3 – 16 val., 4 – 24 val., 5 – 48 val., 6 – 72 val. Žymenys : T – tobermoritas, Q – kvarcas, C – kalcio karbonatas. ....	33
<b>2.10 pav.</b> Sintezės produktų, gautų iš mišinių, kurių molinis santykis CaO/SiO <sub>2</sub> = 0,83, suspensijos nemaišant 200 °C temperatūroje, FT-IR spektrinės analizės kreivės, kai izoterminio išlaikymo trukmė: 1 – 4 val., 2 – 8 val., 3 – 16 val., 4 – 24 val., 5 – 48 val., 6 – 72 val.....	35
<b>2.11 pav.</b> Sintezės produktų, gautų iš mišinių, kurių molinis santykis CaO/SiO <sub>2</sub> = 0,83, suspensijos nemaišant 200 °C temperatūroje, dilatimetrinė analizės kreivės, kai izoterminio išlaikymo trukmė : 1 – 4 val., 2 – 24 val., 3 – 72 val. ....	36
<b>2.12 pav.</b> Sintezės produktų, kai molinis santykis CaO/SiO <sub>2</sub> = 0,83, po terminio apdorojimo 200 °C temperatūroje suspensijos autoklave nemaišant, VTA kreivės, kai a – izotermiškai išlaikant 4 valandas, b – 8 valandas. Čia : 1 – DSK, 2 – TG .....	37
<b>2.13 pav.</b> Sintezės produktų, kai molinis santykis CaO/SiO <sub>2</sub> = 0,83, po terminio apdorojimo 200 °C temperatūroje suspensijos autoklave nemaišant, VTA kreivės, kai a – izotermiškai išlaikant 24 valandas, b – 72 valandas. Čia : 1 – DSK, 2 – TG .....	37

<b>2.14 pav.</b> Sintezės produktų, gautų iš mišinių, kurių molinis santykis $\text{CaO/SiO}_2 = 0,83$ , po apdorojimo 200 °C temperatūroje suspensiją autoklave maišant, RSDA kreivės, kai izoterminio išlaikymo trukmė: 1 – 4 val., 2 – 8 val., 3 – 16 val., 4 – 24 val., 5 – 48 val., 6 – 72 val. Žymenys : T – tobermoritas, Q – kvarcas, C – kalcio karbonatas, * - RSDA kiekybinės analizės būdu nustatyti nenukirptų smailių plotai. ....	39
<b>2.15 pav.</b> Rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės kreivės sintetintų tablečių, kurių $\text{CaO/SiO}_2 = 0,83$ , po apdorojimo 200 °C temperatūroje, izotermiškai išlaikius : 1 – 4 val., 2 – 16 val., 3 – 48 val., 4 – 72 val. Čia : T – tobermoritas, C – kalcitas, Q – kvarcas, * - RSDA kiekybinės analizės būdu nustatyti nenukirptų smailių plotai. ....	40
<b>2.16 pav.</b> Sintezės produktų, gautų iš mišinių, kurių molinis santykis $\text{CaO/SiO}_2 = 0,83$ , po apdorojimo 220 °C temperatūroje suspensijos nemašant, RSDA kreivės, kai izotermiškai išlaikoma : 1 – 4 valandas, 2 – 24 valandas, 3 – 72 valandas. Žymenys : T – tobermoritas, Q – kvarcas, C – kalcitas, X – ksonotlitas, * - RSDA kiekybinės analizės būdu nustatyti nenukirptų smailių plotai..	41
<b>2.17 pav.</b> Sintezės produktų, kai molinis santykis $\text{CaO/SiO}_2 = 0,83$ , po terminio apdorojimo 220 °C temperatūroje suspensijos nemašant, VTA kreivės, kai a – izotermiškai išlaikant 4 valandas, b – 24 valandas, c – 72 valandas. Čia : 1 – DSK, 2 – TG .....	42
<b>2.18 pav.</b> Sintezės produktų, gautų iš mišinių, kurių molinis santykis $\text{CaO/SiO}_2 = 0,83$ , po terminio apdorojimo 220 °C temperatūroje suspensijos nemašant, dilatometrinė analizė, kai izoterminio išlaikymo trukmė : 1 – 4 val., 2 – 24 val., 3 – 72 val. ....	43
<b>2.19 pav.</b> Sintezės produktų, gautų iš mišinių, kurių molinis santykis $\text{CaO/SiO}_2 = 1$ , po apdorojimo 200 °C temperatūroje suspensijos nemašant, RSDA kreivės, kai izotermiškai išlaikoma : 1 – 4 valandas, 2 – 8 valandas, 3 – 16 valandų, 4 – 24 valandas, 5 – 48 valandas, 6 – 72 valandas. Žymenys : T – tobermoritas, Q – kvarcas, C – kalcitas, S - skautitas. ....	44
<b>2.20 pav.</b> Sintezės produktų, gautų iš mišinių, kurių molinis santykis $\text{CaO/SiO}_2 = 1$ , po terminio apdorojimo 200 °C temperatūroje suspensijos nemašant, dilatometrinė analizė, kai izoterminio išlaikymo trukmė : 1 – 4 val., 2 – 24 val., 3 – 72 val. ....	45
<b>2.21 pav.</b> Sintezės produktų, kai molinis santykis $\text{CaO/SiO}_2 = 1$ , VTA kreivės, kai a – izotermiškai išlaikant 4 valandas, b – 8 valandas. Čia : 1 – DSK, 2 – TG.....	46
<b>2.22 pav.</b> Sintezės produktų, kai molinis santykis $\text{CaO/SiO}_2 = 1$ , VTA kreivės, kai a – izotermiškai išlaikant 24 valandas, b – 72 valandas. Čia : 1 – DSK, 2 – TG.....	46
<b>2.23 pav.</b> Sintezės produktų, gautų iš mišinių, kurių molinis santykis $\text{CaO/SiO}_2 = 1$ , po apdorojimo 220 °C temperatūroje suspensijos nemašant, RSDA kreivės, kai izotermiškai išlaikoma : 1 – 4 valandas, 2 – 24 valandas, 3 – 72 valandas. Žymenys : T – tobermoritas, Q – kvarcas, C – kalcitas, X – ksonotlitas, S – skautitas, * - RSDA kiekybinės analizės būdu nustatyti nenukirptų smailių plotai. ....	47

- 2.24 pav.** Sintezės produktų, gautų iš mišinių, kurių molinis santykis  $\text{CaO/SiO}_2 = 1$ , po terminio apdorojimo 220 °C temperatūroje suspensijos nemaišant, dilatometrinė analizė, kai izoterminio išlaikymo trukmė : 1 – 4 val., 2 – 24 val., 3 – 72 val. .... 48
- 2.25 pav.** Sintezės produktų, kai molinis santykis  $\text{CaO/SiO}_2 = 1$ , po terminio apdorojimo 220 °C temperatūroje nemaišomos suspensijos autoklave, VTA kreivės, kai a – izotermiškai išlaikant 4 valandas, b – 24 valandas, c – 72 valandas. Čia : 1 – DSK, 2 – TG ..... 49
- 2.26 pav.** Rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės kreivės susintetintų tablečių, kurių  $\text{CaO/SiO}_2 = 1$ , izotermiškai išlaikius 4, 16, 48, 72 valandas. Čia : T – tobermoritas, C – kalцитas, Q – kvarcas, S – skautitas, \* - RSDA kiekybinės analizės būdu nustatyti nenukirptų smailių plotai..... 50
- 2.27 pav.** Bandinių suformuotų liejimo metu, gautų iš mišinio, kurių molinis santykis  $\text{CaO/SiO}_2 = 0,83$  po apdorojimo 200 °C temperatūroje suspensijos nemaišant, RSDA kreivės, kai izotermiškai išlaikoma 16 valandų ir džiovinama 24 valandas. Čia : 1 – neformuotas, 2 – džiovintas 40 °C, 3 – džiovintas 60 °C, 4 – džiovintas 80 °C, 5 – džiovintas 100 °C, 6 – džiovintas 180 °C. Žymenys : T – tobermoritas, Q – kvarcas, C – kalцитas. .... 51
- 2.28 pav.** Bandinių suformuotų liejimo metu, gautų iš mišinio, kurių molinis santykis  $\text{CaO/SiO}_2 = 0,83$  po apdorojimo 200 °C temperatūroje nemaišomos suspensijos autoklave, masės nuostolių priklausomybė nuo džiovinimo temperatūros ir trukmės, kai izotermiškai išlaikoma 16 valandų. ... 52
- 2.29 pav.** Bandinių suformuotų liejimo metu, gautų iš mišinių, kurių molinis santykis  $\text{CaO/SiO}_2 = 0,83$ , po terminio apdorojimo 200 °C temperatūroje suspensijos nemaišant, izoterminio išlaikymo trukmė 16 valandų, dilatometrinė analizė, kai 24 valandas džiovinta: 1 – 40 °C temp., 2 – 60 °C temp., 3 – 80 °C temp., 4 – 100 °C temp..... 53
- 2.30 pav.** Bandinių suformuotų liejimo metu, gautų iš mišinio, kurių molinis santykis  $\text{CaO/SiO}_2 = 0,83$  po apdorojimo 200 °C temperatūroje nemaišomos suspensijos autoklave, masės nuostolių priklausomybė nuo džiovinimo temperatūros ir trukmės, kai izotermiškai išlaikoma 16 valandas.. 54
- 2.31 pav.** Bandinių suformuotų liejimo metu, gautų iš mišinio, kurių molinis santykis  $\text{CaO/SiO}_2 = 0,83$  po apdorojimo 200 °C temperatūroje nemaišomos suspensijos autoklave, masės nuostolių priklausomybė nuo džiovinimo temperatūros ir trukmės, kai izotermiškai išlaikoma 24 valandas.. 54
- 2.32 pav.** Bandinių suformuotų liejimo metu, gautų iš mišinio, kurių molinis santykis  $\text{CaO/SiO}_2 = 0,83$  po apdorojimo 200 °C temperatūroje suspensijos nemaišant, RSDA kreivės, kai izotermiškai išlaikoma 24 valandas ir džiovinama 24 valandas. Čia : 1 – džiovintas 60 °C, 2 – džiovintas 80 °C, 3 – džiovintas 100 °C, 4 – džiovintas 160 °C. Žymenys : T – tobermoritas, Q – kvarcas, C – kalцитas. .... 57
- 2.33 pav.** Bandinių suformuotų liejimo metu, gautų iš mišinių, kurių molinis santykis  $\text{CaO/SiO}_2 = 0,83$ , po terminio apdorojimo 200 °C temperatūroje suspensijos nemaišant, izoterminio išlaikymo

trukmė 24 valandos, dilatometrinė analizė, kai 24 valandas džiovinta: 1 – 60 °C, 2 – 80 °C, 3 – 100 °C, 4 – 100 °C temperatūrose. .... 57

**2.34 pav.** Bandinių suformuotų liejimo metu, gautų iš mišinio, kurių molinis santykis  $\text{CaO/SiO}_2 = 0,83$  po apdorojimo 200 °C temperatūroje nemaišomos suspensijos autoklave, RSDA kreivės, kai izotermiškai išlaikoma 16 valandų ir džiovinama 24 valandas. Čia : 1 – džiovintas 200 °C, 2 – džiovintas 300 °C, 3 – džiovintas 400 °C. Žymenys : T – tobermoritas, N – riversideitas, Q – kvarcas, C – kalцитas. .... 58

**2.35 pav.** Bandinių suformuotų liejimo metu, gautų iš mišinių, kurių molinis santykis  $\text{CaO/SiO}_2 = 0,83$ , po terminio apdorojimo 200 °C temperatūroje suspensijos nemaišant, izoterminio išlaikymo trukmė 16 valandų, dilatometrinė analizė, kai 24 valandas džiovinta: 1 – 200 °C, 2 – 300 °C, 3 – 400 °C temperatūrose. .... 59

**2.36 pav.** Bandinių suformuotų liejimo metu, gautų iš mišinio, kurių molinis santykis  $\text{CaO/SiO}_2 = 0,83$  po apdorojimo 2 kartus 200 °C temperatūroje suspensijos nemaišant, RSDA kreivės, kai izotermiškai išlaikoma 24 valandas ir džiovinama 24 valandas. Čia : 1 – nedžiovintas prieš šutinimą, 2 – džiovintas prieš šutinimą. Žymenys : T – tobermoritas, Q – kvarcas, C – kalцитas..... 59

**2.37 pav.** Bandinių suformuotų liejimo metu, gautų iš mišinių, kurių molinis santykis  $\text{CaO/SiO}_2 = 0,83$ , po terminio apdorojimo 2 kartus 200 °C temperatūroje nemaišomos suspensijos autoklave, izoterminio išlaikymo trukmė 16 valandų, dilatometrinė analizė, džiovinant 24 valandas: 1 – nedžiovinto prieš sintezę, 2 – džiovinta prieš sintezę..... 60

**3.1 pav.** Vienbazių, atsparių karščiui, kalcio hidrosilikatų plokščių periodinio veikimo gamybos principinė schema. 1 – bunkeriai; 2 – talpykos; 3 – svoriniai dozatoriai; 4 – turinis dozatorius; 5 – maišytuvas; 6 – siurbiai; 7 – autoklavas; 8 – formavimo kamera su filtru bei vandens nutraukimu; 9 – būgninis vakuumfiltras; 10 – pakartotinio apdorojimo autoklavas; 11 – kondensatoriai; 12 – sklendė; 13 – džiovykla; 14 – sandėliavimas ir eksportavimas..... 62

## Santrumpų ir terminų sąrašas

### Santrumpos:

C/S arba  $\text{CaO/SiO}_2$  – kalcio oksido ir silicio dioksido molinis santykis;

DSK – diferencinė skenuojamoji kalorimetrija;

FT-IR – Fourier transformacijos – infraraudonųjų spindulių spektroskopija;

RSDA – rentgeno spinduliuotės difrakcinė analizė;

RSFA – rentgeno spinduliuotės fluorescencinė analizė;

TGA – termogravimetrinė analizė;

V/K – vandens ir kietųjų dalelių masių santykis;

VTA – vienalaikė terminė analizė.

## Įvadas

Šiuo metu Lietuvoje kalcio hidrosilikatų plokščių gamyba nėra vykdoma. Dažniausiai šios plokštės yra eksportuojamos iš Lenkijos bei kitų kaimyninių šalių. Priklausomai nuo gamyklos geografinės padėties kalcio hidrosilikatų plokščių gamybai naudojamos įvairios kristalinio  $\text{SiO}_2$  komponento turinčios žaliavos. Kurios yra papildomai malamos iki reikiamo dalelių dydžio, tačiau to nepakanka nes minėtos kristalinės žaliavos lėtai reaguoja ir KHS susidarymas ilgai trunkantis procesas. Vienas iš pagrindinių kalcio hidrosilikatų sintezės būdų yra hidroterminis pradinių mišinių ( $\text{CaO}$  ir  $\text{SiO}_2$ ) apdorojimas sočiųjų vandens garų aplinkoje. Susidarančių junginių pastovumas sintezės metu bei galimybė juos keisti nulemia platų gautų junginių panaudojimą įvairiose pramonės srityse. Šiuo metu itin didelį susidomėjimą įvairių kalcio hidrosilikatų sintezė (naudojant reagentines žaliavas, dažniausiai chemiškai grynas (<96%)), kurių panaudojimas labai platus nuo absorbentų iki  $\text{CO}_2$  aplinkoje kietėjančių cementų. Tačiau pasigendama duomenų apie gamtinių žaliavų panaudojimą jų susidarymo mechanizmams, cheminėms ir fizinėms savybėms hidroterminėmis sintezės sąlygomis. Šio tyrimo objektas: gamtinių žaliavų - amorfinės struktūros  $\text{SiO}_2$  komponento (trepelio) ir pramoninių kalkių mišinio panaudojimas reikiamos KHS sudėties hidroterminiai sintezei iš kurių (filtravimo bei džiovavimo būdu) bus suformuotos reikiamų savybių kalcio hidrosilikatų plokštės. Gamtinio trepelio panaudojimas leis sumažinti hidroterminio apdorojimo temperatūrą bei trukmę, nes amorfinės struktūros  $\text{SiO}_2$  komponentas yra žymiai reakcingesnis (kurio kiekis yra apie 80 procentai bei apie 10 procentų  $\text{CaO}$ , t.y. antro KHS reikalingo komponento), taip pat šioje žaliavoje esantis nedidelis kiekis (~2 procentai) stabilizuoja reikiamos KHS atmainos stabilumą: tai yra toks kiekio pakanka, kad sintezės pradžioje susidarantis tobermoritas persikristalizuotu į ksonotlitą, tuo tarpu norint stabilizuoti tobermoritą papildomai kaip priedą tereikia į mišinį įterpti tik 2 procentus aliuminio. Taigi eksperimentiškai nustatytas optimalias sintezės sąlygas, kurių metu gaunama didžiausi kiekiai tikslinio produkto (tobermorito arba ksonotlito) bus suformuotos ir iširtos formavimo bei džiovavimo sąlygų įtaka KHS plokščių savybėms. Kitas svarbus aspektas yra hidroterminės sintezės metu gaunamos produkcijos maža savikaina bei esantys rinkoje pramoninei hidroterminės sintezės reaktoriai: tokiu pačiu metodu pramoniniais mastais yra gaminamos tiek silikatinės plytos, tiek dujų silikatiniai ir AAB blokeliai. Kitas svarbus veiksnys, parinkus reikiamas sąlygas naudojant amorfinį silicio dioksido atmainą, bei nustatytas optimalius proceso parametrus KHS plokščių gamybai, ateityje būtų galima panaudoti technogenines atliekas (daliniai keičiant  $\text{SiO}_2$  žaliavą). Didžioji technogeninių silicio dioksido pagrindą sudarančių atliekų yra amorfinės struktūros, t. y. įvairūs silikageliai: gamybos metu, dujų valymo ir kt. procesų metu susidaranti atliekos. Kurių kiekis kiekvienais metais didėja, tačiau tolimesnio jų panaudojimo šiuo metu nėra, todėl jos kaupiamos. Apibendrinus pateiktus faktus buvo suformuluotas šio mokslinio tiriamojo darbo tikslas – kalcio hidrosilikatų plokščių gavimo būdas, susidedantis iš tikslinių KHS hidroterminės sintezės ir papildomo terminio suformuotų plokščių apdorojimo.

## 1. Literatūros apžvalga

### 1.1. Kalcio hidrosilikatai ir jų klasifikacija

Kalcio hidrosilikatai (KHS) yra vieni pagrindinių rišamųjų junginių, susidarančių kietėjant cemento akmeniui, garinant silikatinės plytas ar dujų silikatą ir nulemiančių jų eksploatacines savybes. Šie junginiai dažniausiai yra sintetinami hidroterminėmis sąlygomis  $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$  sistemoje, KHS – tai silicio rūgšties druska, jų bendra formulė išreiškiama komponentų tarpusavio santykiu:  $x\text{CaO}\cdot y\text{SiO}_2\cdot z\text{H}_2\text{O}$  (čia  $x,y,z$  – molių skaičius) [1]. Kalcio hidrosilikatų junginių grupė susideda iš daugiau kaip 40 skirtingų pusiau amorfinių ir kristalinių, natūralių mineralų ir/arba sintetinių junginių [2], [3]. Dėl savo struktūros ypatybių KHS gali būti pritaikyti termoizoliacinių [4], adsorbentų [5], katalizatorių, rišamųjų medžiagų, užpildų gamyboje. Daugelis šios grupės junginių randami ir gamtoje, įvairių vulkaninių uolienu sudėtyje, kuriuos taip pat sėkmingai galima susintetinti ir laboratorijoje hidrotermiškai apdorojant  $\text{CaO}$  ir  $\text{SiO}_2$  turinčias žaliavas [6], [7]. Tuo tarpu kita dalis junginių susidaro tik laboratorinėmis sąlygomis. Sintetinių KHS susidarymą sąlygoja: reakcijų trukmė, temperatūra, mišinio sudėtis (ji nusakoma baziškumu, t. y. moliniu  $\text{CaO}$  ir  $\text{SiO}_2$  santykiu, kuris žymimas C/S), žaliavų dydis ir prigimtis, naudojami priedai, vandens/kietųjų dalelių medžiagų santykis suspensijoje, maišymo intensyvumas ir kiti veiksniai [8]. Dėl savo struktūros ypatumų, tokių kaip pusiau amorfinė struktūra ir dėl galimybės įterpti papildomus jonus, kurie sudaro papildomus ryšius KHS struktūroje bei vis naujai susintetinamų KHS junginių, šios grupės klasifikacija pastoviai papildoma. KHS klasifikacijos pagrindą sudaro H. F. W. Taylor pasiūlytas skirstymas [9], kurį papildė W. Kraus ir G. Nolze 1996 metais [10], o po to – I. G. Richardson 2008 metais [8]. KHS klasifikaciją sudaro volastonito, tobermorito, dženito, girolito,  $\gamma\text{-C}_2\text{SiO}_4$  ir kitų hidroterminės sąlygomis susidarančių KHS grupės.

Volastonito grupei priklauso: volastonitas, ksonotlitas, nekoitas, okenitas, fogašitas, pektolitas, hilebranitas. Praktikoje daugiausiai naudojamas ir ištirtas junginys šioje grupėje – ksonotlitas. Jis suteikia autoklaviniams dirbiniams stiprumą ir yra naudojamas kaip termoizoliacinė medžiaga arba kaip pluoštinis priedas statybinėms medžiagoms [1]. Dėl labai mažo susitraukimo bei geros šilumos izoliacijos jis naudojamas šilumą izoliuojančių plokščių gamyboje [11]. Ksonotlitas lengvai susintetinamas hidroterminėmis sąlygomis, esant  $200\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūrai, apdorojant amorfinio  $\text{SiO}_2$  ir  $\text{Ca(OH)}_2$  mišinį, kai jų santykis atitinką molinį santykį C/S lygų 1, ją vykdant 8 valandas [12]. G. R. Qian ir kiti [13] ištyrė, kad į ksonotlito struktūrą  $240\text{--}300\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūroje, gali įsiterpti didelis kiekis MgO priedo. Kitas svarbus mineralas – volastonitas, kuris yra mažiausio baziškumo kalcio silikatas, šioje grupėje. Cheminė formulė –  $\text{CaSiO}_3$  ( $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ). Jis gaunamas hidroterminės sintezės metu gautą ksonotlitą išdžiovinus ir vėliau išdegant 1 valandą  $800\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūroje [14].

Tobermorito grupei priklauso 1,4 nm tobermoritas, 1,13 nm tobermoritas, kilnotobermoritas, 0,93 nm tobermoritas, oelitas ir C-S-H (I) [8]. 1,13 nm tobermoritas yra pagrindinis KHS, susidarantis kietinant akytojo betono gaminius [15]. Šis junginys dėl savo struktūros gali būti naudojamas sunkiųjų metalų sorbcijai [16]. Tobermoritas lengvai susintetinamas hidroterminėmis sąlygomis esant moliniam C/S santykiui kintant nuo 0,82 iki 0,87  $180\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūroje sintezę vykdant 9 valandas [17]. Kitas svarbus KHS – C-S-H (I), kuris, susidaro cemento hidratacijos metu. C-S-H (I) struktūra yra labai artima tobermoritui, tačiau mažiau kristalinė, todėl daugelis mokslininkų ją vadina netobula tobermorito struktūra [18].

Dženito grupei priklauso: dženitas, metadženitas, C-S-H (II). Dženitas yra retas mineralas, kuris randamas gamtoje, susidaro kietėjant cemento akmeniui [3], [19]. Hidroterminėmis sąlygomis



susintetinamas 80 °C temperatūroje iš tikslių medžiagų, kai C/S santykio intervalas 1,2 – 1,5 [20]. Dženitas yra stabilus žemesnėje negu 150 °C temperatūroje, pasiekus ją junginys persikristalizuoja į ksonotlitą ir avfilitą, o aukštesnėje negu 160 °C į fošagitą [2]. C-S-H (II) dar vadinamas C-S-H geliu, susidarantis C<sub>3</sub>S hidratacijos metu cemento akmenyje, o struktūra panaši į dženito [21].

Girolito grupei priklauso: girolitas, truskotitas, reiritas, Z-fazė, fedoritas, K-fazė. Šiais junginiais domimasi vis dažniau, nes ištirta, kad jie gali būti naudojami kaip adsorbentai [22]. Dėl šių savybių jie gali būti naudojami įvairių rekombinantinių preparatų gamyboje, nes atlikti tyrimai parodė, kad šios grupės junginiai geba pašalinti lipopolisacharidus iš vandeninių tirpalų [23].

γ-Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> grupę sudaro: γ-C<sub>2</sub>S hidratas, kilchoanitas, C<sub>8</sub>S<sub>5</sub>, kalcio chondrotitas. Šie kalcio hidrosilikatai susidaro apdorojant juos hidrotermiškai [24–26]. T. Dambrausko atlikti tyrimai parodė kilchoanito susidarymą, kurio C/S molinis santykis 1,5, nemaišomos suspensijos autoklave hidroterminėmis sąlygomis, izotermiškai išlaikant 24 valandas esant 200 °C temperatūrai [26]. Jos metu gauti tarpiniai junginiai α-C<sub>2</sub>SH ir C-S-H vykdant sintezę 48 valandas persikristalizavo į kilchoanitą ir C<sub>8</sub>S<sub>5</sub> [25].

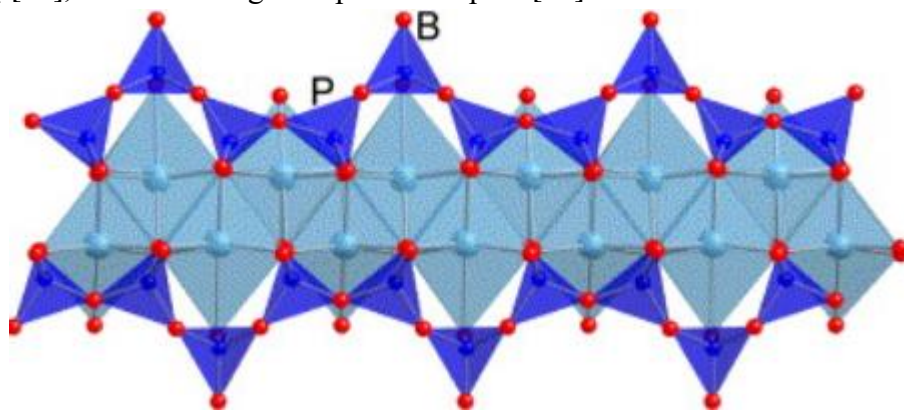
Kiti KHS: 0,315 nm-fazė, suolunitas, rozengagnitas, kilaitas, afvilitas, α-C<sub>2</sub>S hidratas, delaitas, fazė Y, C<sub>3</sub>S hidratas, kupidinas, džafaitas, poldervartitas, tileitas. Šioje grupėje labiausiai tyrinėtas - α-C<sub>2</sub>S [27], [28]. Jis susintetinamas hidroterminėmis sąlygomis iš kvarco ir degtos klinties, kai C/S santykis lygus 2, apdorojamas 200 °C temperatūroje su NaOH priedu izotermiškai išlaikant 4 valandas. Šio eksperimento autoriai taip pat nustatė, kad po 12 valandų α-C<sub>2</sub>S hidratas visiškai suskyla ir susiformuoja portlanditas ir C-S-H [28].

## 1.2. Tobermoritas. Klasifikacija, struktūra, savybės

Gamtinis KHS tobermoritas, kurį aptiko Heddle (1880 m.) buvo pavadintas vietovės pavadinimu, kuriame jis buvo pirma karta patiktas: „Tobermory (island of Mull in the Hebrides Archipelago)“ šis karjeras yra Dun-vegan Skye saloje. Vėliau jis rastas keliose kitose vietose - pagrindinių uolienu ertmėse arba kalkinio akmens ir dolerito arba granodioritų sąlytyje [29]. Iki šiol yra išskirtos keturios pagrindinės tobermorito fazės pagal jų bazinį atstumą – 1,4 nm tobermoritas, kuris vadinamas plombieritas (Ca<sub>5</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>16</sub>(OH)<sub>2</sub>·7H<sub>2</sub>O) labiausiai hidratuotas, 1,0 nm tobermoritas Ca<sub>5</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>17</sub>·5H<sub>2</sub>O, 1,13 nm tobermoritas (Ca<sub>5</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>16</sub>(OH)<sub>2</sub>·5H<sub>2</sub>O) [30]. Mažiausiai hidratuotas tobermoritas, kurio tarpplokštuminis atstumas 0,93 nm - Ca<sub>5</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>16</sub>(OH)<sub>2</sub> [31].

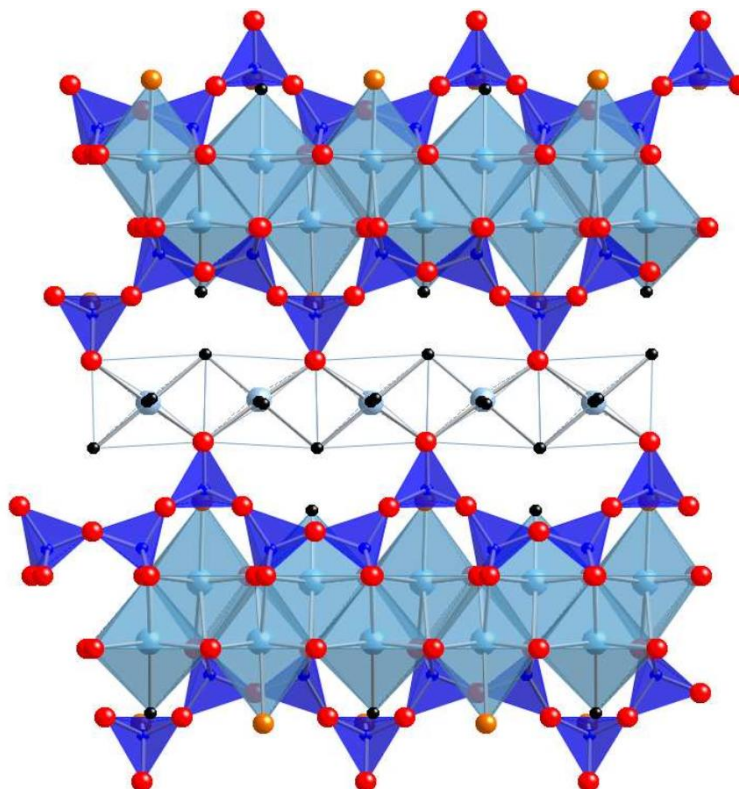
Tobermorito grupės junginiai susidaro cemento hidratacijos metu, todėl nagrinėjant portlandcemenčio hidratacijos mechanizmą buvo sukurti ir pradėti naudoti kalcio hidrosilikatų kristalinės struktūros modeliai. Megaw ir Kelsey 1956 metais susistemino ir pateikė pagrindinius KHS struktūrinius ypatumus, tačiau pasiūlytas modelis buvo ganėtinai abstraktus [32]. Šis modelis buvo papildytas daugelio mokslininkų, kurie išskiria du pagrindinius tobermorito modelius: pirmasis silikato anijonai yra monomeriniai dariniai, antrasis – monomerai sudaro linijines silikato grandines. Šie modeliai vadinami „Dreierkette-based“. Šių modelių prigimtis susijusi su tobermorito susidarymu, kuri vyksta per tarpinius junginius, tokius kaip C-S-H (I) ir C-S-H (II). Anijoninė teorija teigia, kad hidrosilikatus sudaro junginiai – C-S-H (I) ir C-S-H (II), o šie junginiai sudaro monomerinį silikato anijoną [SiO<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> [33]. Hidratuojantis CaO susidaro Ca(OH)<sub>2</sub>, kuriame 2 (OH) jonai triguboje Ca<sub>3</sub>(OH)<sub>6</sub> formulėje yra pakeisti [SiO<sub>4</sub>], tuomet gaunama formulė, kuri užrašoma taip: Ca<sub>3</sub>[SiO<sub>4</sub>](OH)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O. Su prielaida, kad šis monomeras yra vienintelis hidratuotas modelio sistemoje, bet ši teorija iki galo nepaaiškina KHS struktūros [34].

Pirmasis „Dreierkette-based“ modelį aptarė Bernal ir kt. analizuojant KHS susidarančias struktūras hidratuojantis  $C_3S$ . Kurie teigė, kad KHS fazė formuojasi panašiai kaip KHS produktai suspencijuose susidarant C-S-H (I) ir C-S-H (II). C-S-H (I) pasižymi sluoksnine struktūra, kurioje sluoksniai ištempti viena kryptimi, tai sąlygoja pluoštines savybes ir tobermorito panašumus. Silikatų linijinės grandinės forma, kurioje tetraedriniai silikatai yra koordinuoti į  $Ca^{2+}$  jonus, susijungusius pasikartojimo būdu sudarius tris struktūrinius tetraedrus. Du iš trijų tetraedrų dalinasi O–O ryšiais su centriniu Ca–O sluoksnio dalimi, šie yra susiję ir yra vadinami „poriniais“ tetraedrais. Trečiasis tetraedras, kuris dalijasi deguonies atomu su Ca daugiasienės piramidės viršūnėje, jungiantis du porinius tetraedrus. Taylor ir Howison pasiūlė, jog tobermoritas susidaro esant C/S santykiui  $>0,83$ , nes keletas „tiltinių“ tetraedrų yra pakeisti  $Ca^{2+}$  jonais, ši prielaida leidžia paaiškinti kodėl tobermoritas susidaro esant aukštesniam Ca/Si santykiui negu 0,83 bei patvirtinant „Dreierkette-based“ modelį [35], scheminė diagrama pateikta 1 pav. [36]:



**1 pav.** Schematinė diagrama parodanti Dreierkette grandines esančias tobermorite. B – tiltiniai tetraedrai, P – tetraedras dalinasi O-O jungtimi su centriniu Ca-O

Pasiūlytas nanostruktūrinis modelis, kurioje kalcio hidrosilikatų struktūra aiškinama remiantis aukštu C/S santykiu, pagal natūraliai besiformuojančių 1,4 nm tobermorito ir dženito struktūrinių elementų, 14 nanometriniame mastelyje. Silicio grandinės, kurios yra dženite, pagal teoriją yra begalinės jungtys, manoma, kad tobermoritą sudaro tokios pat begalinės jungtys. Reiškia abu junginiai sudaro „dreierkette-based“ formą žr. 2 pav. [37]. Tačiau tuo tarpu, tobermoritas pagrindinį sluoksnį sudaro centrinė Ca–O dalis, kuri apsupta paralelinių silicio grandinių. Dženito struktūros kompozicijos centrinio sluoksnio dalyje, dalis deguonies atomų priklauso – OH grupei. Ca/Si santykis rodo apie jungiamuosius tetraedrus, kurie sudaro begalines grandines 1,4 nm tobermorite ir dženite. Tai atitinka dimerinę struktūrą, kas yra pasekmė sujungus sluoksnius tiltinių tetraedrų į nuoseklią kompoziciją. Taylor išsiaiškino, jog kiekvienas jungiantis tetraedras turi tik vieną H atomą ir kai tetraedras yra dingęs, atsiradusią tuštumą gardelėje užima H atomas [38].



2 pav. 1,4 nm tobermorito kristalo struktūra. Žymenys : šviesiai mėlyna daugiasienė – Ca, tamsiai mėlynas tetraedras – Si, raudoni taškai – O, juodi taškai – H<sub>2</sub>O, oranžiniai taškai – OH grupė.

### 1.3. Priedų įtaka tobermoritų susidarymui, savybėms ir jų panaudojimas

#### 1.3.1. Tobermorito susidarymas CaO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O sistemoje

Tobermoritas – kalcio hidrosilikatas, kuris aptinkamas gamtoje arba jis kaip ir kiti hidrosilikatai gali būti sintetinamas hidroterminės reakcijos būdu CaO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O sistemoje. Daugelis įvairių faktorių sintezėje turi įtakos susidarančių tobermoritų dalelių dydžiui ir struktūrai. Silicio šaltinis tobermorito sintezėje yra labai svarbus parametras, nes nuo jo priklauso reakingumas, todėl ši sintezė buvo išsamiai ištirta [39]. Tradiciškai tobermoritas sintetinamas iš kalkių ir kvarco. Reakcija yra tiesioginė ir lengvai vykdoma, kuri dažnai vyksta per tarpinių junginių susidarymą. Tačiau, kai naudojamos netradicinės pradinės medžiagos, tokios kaip koloidinis silicio dioksidas arba amorfinis silicio dioksidas, kartais yra labai sunku sintetinti gryną tobermoritą. Taigi svarbu suprasti kristališkumo, dalelių dydžio bei pradinių komponentų poveikį reakcijos kinetikai [40].

Procese labai didelę įtaką turi temperatūra, kurios didinimas turi įtaką ne tik kalcio hidrosilikatų susidarymui, tarpinių produktų susidarymui jų stabilumai bei ir KHS kristalizacijos sekai. Naudojant klasikines žaliavas: kvarcinis smėlis bei kalkės, pagrindinis dėmesys skiriamas kvarco delelių dydžiui, kuris turi būti kuo mažesnis. Kristalinės struktūros kvarcas turi mažesnę cheminį potencialą, nes jo kristalinė gardelė yra stabili, o kovalentinės jungtys stiprios. Dėl šios priežasties kvarcinis smėlis būna smulkiai malamas, taip apdorotas kvarcas šiek tiek amorfizuojasi, jo gardelėje atsiranda defektai, kurie gali prisijungti kalcio jonus. Paruošto mišinio aktyvumas labai priklauso nuo kvarco sumalimo laipsnio. Kuo labiau sumaltas kvarcas, tuo geriau jis reaguos su kalkėmis sudarydamas didesnę kiekį kalcio hidrosilikatų [41],[42].

Sistemoje su kvarcu Mitsuda ir kt. ištyrė pradinių medžiagų poveikį hidroterminiškai sintetinant tobermoritą. Kuris pateikė tobermorito susidarymo eigą ir mechanizmą. Šioje sistemoje iš pradžių

susidaro pusiau amorfinis KHS - C-S-H, kurio C/S santykį yra didesnis nei tobermorito dėl lėtai reaguojančio kvarco. Ilginant izoterminio išlaikymo trukmę, C/S santykis palaipsniui mažėja iki tobermoritui būdingo santykio - 0,8. Šio proceso metu, didėja C-S-H struktūros tvarkumas ir formuojasi tobermoritui būdinga struktūra. Tobermoritas nėra stabili fazė esant 180 °C prisotintam garui, taigi jis lėtai virsta ksonotlitu. Pavyzdžiui, kai kaip pradinė medžiaga naudojamas amorfinis silicio dioksidas, pavyzdžiui koloidinis silicio dioksidas, jis greitai reaguoja ir beveik iš karto sudaro C/S santykį 0,8 C-S-H sistemoje. Tai C-S-H ši sistema yra stabilesnė ir tik labai lėtai virsta tobermoritu [43]. Tobermorito susidarymas eiga bei tarpinių junginių tipas bei patvarumas šioje sistemoje priklauso nuo daugelio veiksnių, tokių kaip pradinis žaliavų molinis santykis, sintezės sąlygos, žaliavų dalelių dydis jų prigimtis ir t.t.

S. Suzuki ir E. Sinn bandė susintetinti tobermoritą žemoje, artimai kambario, temperatūroje [44]. Tačiau buvo nustatyta, kad šis sintezės metodas yra tinkamas tik moksliniams tikslams, bet ne gamyboje. Temperatūros pakėlimas turi labai didelę įtaką reakcijos kinetikai, sintezės trukmė sumažėja nuo šimtų dienų iki kelių valandų. Mokslininkai atlikdami sintezes susikoncentravo į 90-230 °C temperatūrą [45], nepaisant to, kad tobermorito sintezė yra sudėtinga, aukštesnėje temperatūroje tobermoritas praranda stabilumą. Priklausomai nuo naudojamose žaliavose esančių priemaišų, tobermoritas praranda stabilumą 200 °C temperatūroje ir pradeda persikristalizuoti į ksonotlitą [46].

Tačiau, tam tikromis sąlygomis tobermoritas gali būti susintetintas 200 °C ir aukštesnėje temperatūroje [47]. Eksperimentai buvo atlikti 48 valandas, 200-260 °C temperatūrų intervale, kai molinis C/S santykis kito nuo 0,85. Pasak autorių esant 200 °C temperatūrai, tobermoritas išlieka stabilus ir aukštesnėje temperatūroje (220 °C) pradeda persikristalizuoti į ksonotlitą. Esant moliniam C/S santykiui 0,85 tobermoritas identifikuotas net ir 240 °C temperatūroje. Sintetinant tobermoritą hidrotermiškai dažniausiai pasirenkama 180 °C temperatūra, nes šiomis sąlygomis susidaręs tobermorito yra ilgai stabilus, sintezės metu žalaivos reaguoja ganėtinai greitai ir pasiekiamas pakankamas tobermorito kristališkumo laipsnis [48]. Šiuo išvardintus teiginius patvirtino Lucie Galvankova atlikti eksperimentai, kuris tyrė 1-10 dienų izoterminio išlaikymo įtaką 180 °C temperatūroje tobermorito susidarymui. Pasak autoriaus tikslinis sintezės produktas, kuris susidaro sintezės pradžioje ilginant izoterminio išlaikymo trukmę yra linkęs persikristalizuoti į ksonotlitą, tobermorito kiekis produkte mažėja proporcingai ilgėjant išlaikymo trukmei [39].

### **1.3.2. Tobermorito susidarymas naudojant skirtingas gamtines bei technogenines žaliavas**

Skirtingų gamtinių žaliavų panaudojimas tobermorito sintezei yra aktualus uždavinys, kuris leistų atpiginti ir /arba panaudoti mažiau išsamųjų medžiagų chemijoje naudojamas žaliavas. Kitas ne ką mažiau svarbus uždavinys panaudoti minėto junginio sintezei technogenines atliekas, kurių kiekis kievienuis metais didėja. Dėl minėtų prižasčių šių žaliavų įtaka KHS susidarymui tyrė daugelis mokslininkų.

K. Baltakys ir kt. ištyrė technogeninės atliekos Hi-Sil panaudojimą KHS kristalizacijos procesui CaO/Ca(OH)<sub>2</sub>-Hi-Sil-H<sub>2</sub>O sistemoje. Atliko mišinių, kurio molinis C/S santykis lygus 1, hidrotermines sintezes sočiųjų garų aplinkoje 90-175 °C izotermiškai išlaikant 2-72 valandas. Eksperimentas parodė, kad temperatūros didinimas labai įtakoja C-S-H (I) stabilumą, morfologiją ir kristališkumo laipsnį. Nustatė, kad C-S-H (I) stabilus 90-130 °C temperatūroje, morfologija pasikeičia iš dažnai gaunamo pluoštinio į grudėtą, kuris sudaro tinklinę struktūrą. Tarpinius ir

galutinius produktus galima pakeisti į mišinį dedant produktus kalcio turinčių komponentų ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CaO}$ ). Mišinyje su  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  tarpinis produktas gaunamas C-S-H (I), o galutinis – ksonotlitas. Mišiniuose su  $\text{CaO}$  tarpiniai gaunami produktai – Z-fazė ir C-S-H (I), o pagrindinis produktas – girolitas [49].

Vėliau K. Baltakys ir kt. ištyrė C-S-H (I) stabilumą, kristalinę morfologiją  $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-TSD-H}_2\text{O}$  sistemoje ir tarpinių junginių susidarymą. Bandymai atlikti 2 skirtingų  $\text{CaO}$  ir  $\text{SiO}_2$  šaltinių, kai pradinių medžiagų molinis C/S santykis lygus 1. Hidroterminės sintezės vykdytos 90-175 °C temperatūroje sočiųjų garų aplinkoje izotermiškai išlaikant 2, 8, 24, 72 valandas. Nustatyta, kad termiškai sutankintas silicio dioksidas turi neigiamą įtaką kalcio hidrosilikatų susidarymui.  $\text{Ca}^{2+}$  jonų turintys komponentai  $\text{CaO}$  ir  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  pakeičia tarpinių ir galutinių sintezės produktų struktūrą. Mišinyje su  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  tiek tarpinis tiek galutinis produktas gaunamas kitokį kristališkumo laipsnį turintis C-S-H (I). Tuo tarpu mišinyje su  $\text{CaO}$  sintezės metu gaunamas ksonotlitas. Autorius taip pat pabrėžia, kad temperatūros didėjimas turi didelę įtaką C-S-H (I) stabilumui, morfologijai ir gaunamam kristališkumo laipsniui [50].

A. Majdinasab ir kt. susintetino tobermoritą naudojant stiklo šukių atliekas. Sintezės atliktos hidroterminėmis sąlygomis, kai molinis C/S santykis lygus 0,83, 180 °C temperatūroje, naudojant aktyvatorių – NaOH 0,5 M koncentracijos, bei sintezę atliekant 2-72 valandas. Gauta optimali sintezės trukmė – 5 valandos. Po 2 valandų sintezės atlikta rentgeno difrakcinė analizė rodė portlandito ir kalcito priemaišų buvimą sintezės produkte. Po 5 valandų susidarė grynas tobermoritas, o vykdant reakciją 10 valandų susiformuoja pektolito-tobermorito mišinys. Taip pat atliko sintezę didindami aktyvatoriaus koncentraciją 0,5M-4,0M, bet norimo rezultato negavo, nes didinant koncentraciją formavosi pektolitas [51].

Kiti autoriai, nustatė  $\text{CaO}$  reaktyvumo įtaką kalcio hidrosilikatų susidarymui atlikdami sintezes su 99,96% ir 96 % aktyvumą turinčiais kalcio oksidais. Sintezės vykdyta nemaišomos suspensijos autoklave, hidrotermiškai apdorojant mišinius, kurių molinis C/S santykis 0,83 ir 1, 175 °C temperatūroje, izotermiškai išlaikant 8 - 72 valandas. Esant moliniam C/S santykiui 0,83 su aktyvesniu kalcio oksidu, gautas sintezės produktų mišinys – C-S-H (I) ir tobermoritas. Ilgėjant sintezės trukmei intensyvėja tobermorito smailių intensyvumas. Tuo tarpu atlikus sintezes su mažiau aktyviu  $\text{CaO}$  po 72 valandų gautas produktų mišinys: C-S-H (I), tobermoritas ir girolitas. Su moliniu C/S santykiu 1, kai naudotas aktyvesnis  $\text{CaO}$ , po 72 valandų gaunamas sintezės produktas - C-S-H (I), tobermorito ir ksonotlito mišinys. Naudojant mažiau aktyvesnį  $\text{CaO}$ , po 8 valandų identifikuojamas tik C-S-H (I), po 24 valandų nedidelis C-S-H (I) kiekis persikristalizuoja į tobermoritą, o po 72 valandų matomas didelis kiekis tobermorito, kuris gautas C-S-H (I) persikristalizavimo metu, taip pat matomi ir susidariusio girolito pėdsakai [52].

G. Smalakys ir kt. hidrotermiškai sintetino tobermoritą iš gamtinių žaliavų – klinties bei karbonatinės opokos ir palyginu su rezultatai gautais iš reagentinių žaliavų, kurių sudėtys buvo tokios pačios. Su gamtinėmis žaliavomis, pasirinko molinį C/S santykį lygų 0,83, hidroterminę sintezę vykdė 180 °C temperatūroje, kurios trukmės intervalas 2-72 valandų. Rentgeno spinduliuotės difrakcinė analizė parodė, kad jau po 2 valandų pradėjo formotis tobermoritas, o jo smailių intensyvumas didėjo iki pat 72 valandų. Jokie kiti produktai sintezės metu nesusidarė. Hidrotermiškai sintetindamas grynus reagentus be  $\text{Al}_2\text{O}_3$  priedo, po 4 valandų aptiko  $\text{C}_2\text{SH}$  ir Z-fazės junginių, kurie po 24 valandų vis dar buvo aptinkami sintezės produktų sudėtyje. Po 72 valandų produkte vyravo tobermoritas ir aptikti neįžymūs girolito pėdsakai. Pridėjus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  hidroterminę sintezę vykdant 4-24 valandas bandinyje

vyravo tik tobermoritas. Po 72 valandų tobermorito kiekis produkte buvo didžiausias, bet buvo pastebimi žymūs girolito pedsakai. Apibendrinamas teigė, kad karbonatinė opoka yra puiki žaliava norint susintetinti tobermoritą [53].

### 1.3.3. Priedų įtaka tobermorito sintezei ir sąvybėms

Į tobermorito kristalų struktūrą gali įsiterpti daugelio cheminių elementų jonai. Kiekvieno priedo efektyvumas gali kisti priklausomai nuo naudojamų žaliavų savybių, jų judrio ir koncentracijos, pradinio molinio santykio, technologinio proceso režimo ir kitų veiksnių. Plačiausiai tyrinėti yra aliuminio, natrio, kalio bei sulfatų priedų įtaką tobermorito susidarymui. Šie jonai yra dažniausiai sutinkami gamtinių žaliavų sudėtyje, kurių kiekis juose yra skirtingas. Taip pat minėti jonai dažniausiai yra įsiterpia į gamtinių KHS struktūras, ne išimtis ir tobermoritas. Plačiausiai ir dažniausiai į gamtinio tobermorito struktūrą yra įsiterpęs aliuminis. Yra paskelbta daugelis darbų, kuriuose nagrinėjamas gamtinės struktūros bei jų susidarymo mechanizmai. Todėl minėto jonų įtaka domina ir sintetinio tobermorito susidarymui.

Atlikti tyrimai rodo, kad aliuminio jonai  $Al^{3+}$  gali įsiterpti į kalcio hidrosilikatų struktūrą, pakeisti silicio arba kalcio atomus. Mitsuda, Taylor tyrė šį poveikį tobermorito kristalinei gardelei. Jie būtent tai ir pabrėžia, kad Al poveikis tobermoritui - stabilizuojantis. Modifikuojant tobermoritą Al jonais, jo struktūra pakeičiama ir įgauna anomalią būseną – gebėjimą tarpplokstuminiams atstumams nesusitraukti iki 1,0 nm ar mažiau. Susidaro Si-O-Si( $Al^{3+}$ ) tilteliai, kurie sustiprina tobermorito struktūrą ir ji geba nekisti iki 300°C [54].  $Al^{3+}$  įsiterpimas į tobermoritą, vietoje  $Si^{4+}$  lydi neigiamas krūvis, kurį turėtų neutralizuoti teigiami jonai. Kalousek pasiūlė elektrinio neutralumo reguliavimo mechanizmus. Pirmas -  $Al^{3+}$  ir  $H^+$  keitimas į  $Si^{4+}$ , antras -  $2Al^{3+}$  į ( $Si^{4+}$  ir  $Ca^{2+}$ ), trečias -  $4Al^{3+}$  į  $3Si^{4+}$  [20].  $Al^{3+}$  priedas pagreitina tobermorito kristalų augimą, sumažėja savitasis paviršius ir sulėtina normalaus tobermorito perėjimą į mišrų [55].

Kitas svarbus priedas, kuris plačiai tytinėtas yra natrio oksidas. Nustatyta, kad minėtas priedas paskatina kalcio hidrosilikatų susidarymą bei keičia tarpinių junginių susidarymo seka sintezės metu. Taip pat ištirta, kad natrio junginiai gali būti panaudojami kaip aktyvatoriai su hidraulines savybes turinčiais junginiais. E. A. Blakemanas nustatė, kad esant pastoviam CaO ir SiO<sub>2</sub> moliniam santykiui lygiam 0,83 ir kintančiam NaOH bei SiO<sub>2</sub> moliniam santykiui nuo 0,05 iki 0,63, gali susidaryti tobermorito, ksonotlito ir C-S-H (I) junginiai, hidrotermiškai apdorojant oksidų mišinius [56]. Dalyvaujant Na<sup>+</sup> jonams, sumažėja polimerizacijos laipsnis anijonitų kondensacija. Esant Na<sup>+</sup> jonams skystoje fazėje, yra didelis pH, sumažėjus Ca(OH)<sub>2</sub> tirpumui skystoje fazėje, sumažėja ir kalcio jonų koncentracija tirpale, o tai paskatina susidaryti mažabaziams kalcio hidrosilikatams, kurių C/S yra mažesnis už 1,5 [57].

KOH priedas stabilizuoja tobermorito kristalinę gardelę ir paspartina kristalų augimą vykstant hidroterminiam apdorojimui. Jis taip pat pagreitina struktūros persitvarkymą dėl padidėjusio silikatinų grandinių polimerizacijos laipsnio [58]. Šis priedas skatina kristalų augimą į pailgas plokšteles ir turi įtakos tobermorito pluoštinėms savybėms.

S. A Krzheminskij [59] ištyrė K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ir Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> priedų įtaką. Nustatė, jog šie sulfatai hidroterminėmis sąlygomis paspartina CaO ir SiO<sub>2</sub> tarpusavio sąveiką sintezės metu. Įrodė, kad aptarti priedai paskatina C-S-H (I) persikristalizavimą į tobermoritą bei ksonotlitą. Naudodamas 1–5 % gipso priedą, nustatė, kad 175 °C temperatūroje, esant pradinio mišinio molinio santykio intervalui C/S = 0,5–1,0, CaSO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O paskatina CaO reakciją su gautu C-S-H (I), o gauti sintezių produktai yra 1,13 nm tobermoritas ir ksonotlitas. K. Baltakys nagrinėjo gipso priedo įtaka kalcio hidrosilikatų susidarymui. Atliko hidrotermines sintezes, kurių molinis C/S santykis lygus 0,83 bei 1, nemišomos suspensijos

autoklave, 200 °C temperatūroje, kurių trukmė 4-72 valandų. Kadangi gipsas yra hidratuotas kalcio sulfatas, jame yra sulfato, pagrindinis tyrimo tikslas buvo sužinoti gipse esančių sulfatų įtaką kalcio hidrosilikatų susidarymui. Buvo nustatyta, kad sulfato jonai pagerina tobermorito sintezę, kai molinis C/S santykis lygus 0,83, vykdant ją 200 °C temperatūroje. Tačiau, didesnis gipso priedo kiekis skatina ne tik tobermorito susidarymą, bet ir CaSO<sub>4</sub> bei ksonotlito. Vykdant sintezę tokiomis pat sąlygomis, kai molinis C/S santykis lygus 1, mažas sulfato jonų kiekis prailgina tarpinių junginių patvarumą, todėl gaunamas tobermoritas ir patvaresnis C-S-H (I), kuris nepersikristalizuoja į tobermoritą [60].

Pastarųjų metu pat pat analizuojama fluoro jonų įtaka, norint įvertinti technogeninio silikagelio panaudojimą tobermorito sintezei. A Iljina ir kt. išbandė netradicinį metodą - kalcio hidrosilikatų sintezę panaudojant silikagelį ir fluoro jonų įterpimą į kalcio hidrosilikatų produktus hidroterminės sintezės metu. Esant moliniam C/S santykiui, kuris lygus 0,83, vykdyta hidroterminė sintezė 200 °C, izotermiškai išlaikant 4-72 valandas. Nustatyta, kad fluoro jonai buvo surišti į kalcio fluoridą, nes jonų koncentracija nebuvo didesnė negu sintezės tirpale 10 ppm. Taip pat nustatyta, kad hidroterminių reakcijų mechanizmas ir junginių, susidarančių iš kalcio oksido ir silikagelio atlieku skiriasi nuo gryną mišinių, nes dalis kalcio oksido sureaguoja su F<sup>-</sup> ir Al<sup>3+</sup> jonais ir susiformuoja kalcio fluoridas ir hidrogranatai atitinkamai [61].

#### 1.3.4. Tobermorito panaudojimas

Tobermoritas yra vienas iš svarbiausių pramonėje naudojamų kalcio silikato hidratų. Jis yra vienas iš sudedamųjų dalių autoklavuotame akytojame betone, kuris plačiai naudojamas kaip statybinė medžiaga [62]. Tobermorito gelis ir pusiau kristaliniai tobermoritai susidaro kietėjant cementiniam akmeniui natūraliu būdu ir nulemia ilgaamžiškumą, stiprumą ir kitas eksploatacines savybes. Be to, šie kalcio hidrosilikatai gali būti naudojami kaip užpildai, pigmentams, gumoms, plastikams, popieriaus ir kitoms pramonės šakoms [63],[64]. Tobermorito sorbcinės savybės pradedamos taikyti įvairiose srityse. Vieta iš tokių sričių sunkiųjų metalų adsorbcija iš vandeninių terpių. Taip plačiai tirta jo panaudojimo galimybė baltymų sorbcija. Tobermorito paviršiuje prisijungdamas fosfato jonams atpalaiduoja kalcio ir silikato jonus. Šios medžiagos tirpinamos žmogaus kūno skysčiuose sudarydami buferinį tirpalą su neorganinių jonų koncentracija, panašią į žmogaus kraujo plazmą. Mokslininkai ištyrė jog tobermoritas adsorbuoja baltymus naudojant fosfatinį buferį [65].

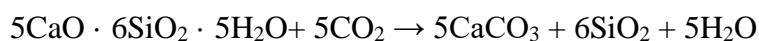
Kaili Lin ir kt. tyrė pluoštinio ir disperguojamo tobermorito, kuris buvo sintetinamas hidroterminės mikroemulsijos metodu, suformuotas 80-120 nanometrų diametro ir iki 10 nanometrų ilgio. Šių nanopluoštų bioaktyvumas buvo įvertintas tiriant hidroksiapatito (HAp) susidarymą ant paviršiaus po mirkymo imituotame kūno skystyje. Tobermorito nanopluoštai buvo visiškai padengti kaulinio hidroksikarbonato apatito (HCA) sluoksniais. Po mirkymo nanopluoštai išlaikė savo stabilumą. Palaikius 14 dienų imituotame kūno skystyje, nanopluoštai ištirpo apie 24,5%. Rezultatai parodė, kad tobermorito nanopluoštai pasižymi tam tikromis pageidaujamomis savybėmis, įskaitant biologinį aktyvumą, skaidomumą ir stabilumą morfologijoje bei yra potencialus kandidatas kuriant naujus bioaktyvius ir skaidomus kompozitus biomedicinos reikmėms [66].

Nichola J. Coleman atliko tyrimus, kuriuose į tobermorito gardeles įterpiami antimikrobiniai, bioaktyvių kompozitų Ag<sup>+</sup> ir Zn<sup>2+</sup> jonai. Nustatyta, kad gryno tobermorito bioaktyvumas buvo patvirtintas per 48 valandas nuo sąlyčio su imituojamu kūno skysčiu ant tobermorito paviršiaus sudarančio į kaulus panašios medžiagos – hidroksikarbonato apatito. Ag<sup>+</sup> jonų įterpimas į tobermorito gardeles patolino hidroksikarbonato apatito susidarymą 72 valandomis. Tuo tarpu Zn<sup>2+</sup> jonų įterpimas



buvo neigiamas hidroksikarbonato apatito susidarymui – po 14 dienų ant paviršiaus jis nesusidarė. Tačiau nustatė, kad  $\text{Ag}^+$  ir  $\text{Zn}^{2+}$  jonus į tobermorito gardelę jis pasižymi ryškiu antimikrobinu poveikiu prieš *S. aureus* ir *P. aeruginosa* patogenus [67].

Kita svarbi panaudojimo sritis, hidrauliškai neaktyvių rišamųjų medžiagų gamyba, kuri šiuo metu plačiai tyrinėjama. Šiuo atveju tobermoritą galima panaudoti dvejopai. Pirminis panaudojimas: tobermoritas gali būti naudojamas kaip prekursorius volostonito gamybai, kuris vėliau yra karbonizuojamas, esant reikiamai  $\text{CO}_2$  koncentracijai bei drėgmės kiekiui. Šio proceso metu iš kalcio silikato susidaro  $\text{SiO}_2$  bei kalcito mišinio bandinys kuris pasižymi stipruminėmis savybėmis. Antrinis panaudojimas, tai tobermorito tiesioginis karbonizavimas, kuriuo metu tobermoritas reaguodamas su vandeniu bei  $\text{CO}_2$  perskristalizuoja į  $\text{SiO}_2$  bei kalcio karbonato mišinį. Tokiu būdu yra sunaudojamas/utilizuojamas papildomas anglies dvideginio kiekis, o gautas bandinys pasižymi stipruminėmis savybėmis. Tobermoritų paviršius kaip ir kitų kalcio hidrosilikatų nuolat sąveikauja su aplinkoje esančiu  $\text{CO}_2$ . Priklausomai nuo aplinkos sąlygų tokių kaip temperatūra, drėgnis ir tobermorito grupės mineralų sudėties, poringumo vyksta karbonizacija, kurios dėka kalcio hidrosilikatai sudaro naujus junginius [68]. Keičiant karbonizacijos sąlygas ( $\text{CO}_2$  koncentracija, santykinį drėgnį, molinį santykį C/S) gaunami įvairūs kalcio karbonato junginiai. Nuo proceso parametrų ir nuo hidrosilikate esančių komponentų priklauso karbonizacijos laipsnis [69]. Tobermorito karbonizacijos procesas:



Tobermoritas veikiamas  $\text{CO}_2$  skyla į vateritą ir  $\text{SiO}_2$  gelį ir praranda vandenį. Tyrinėjant karbonizacijos procesą nustatyta, kad proceso pradžioje susidaro vateritas. Ištirta, kad ilginant sąveiką su  $\text{CO}_2$  trukme, nuosekliai didėja vaterito ir kalcito kiekiai, o tobermorito mažėja. Ištyrus produktus RSDA metodu, teigiama, kad galutinis švaraus tobermorito karbonizacijos produktas yra kalcitas, tyrimo duomenys rodo, jog po 24 h sąveikos su  $\text{CO}_2$  kalcito yra maždaug 4 kartus daugiau, nei vaterito. Toliau vykstant karbonizacijos procesui vis daugiau vaterito pereina stabilią modifikaciją – kalcitą. Aukštesnėje temperatūroje karbonizacija vyksta sparčiau. Mažesnio santykinio drėgnio (50%) aplinkoje, šis procesas vyksta greičiau, tačiau tyrėjai nustatė, jog ilginant karbonizacijos trukmę, CaO sureagavimo laipsniai 50 % ar 100% santykinio drėgnio aplinkoje yra artimi [70].

Kita labai svarbi tobermorito panaudojimo sritis – silikatinių gaminių gamyba, kurie naudojami šilumos izoliacijai. Šiuo atveju hidroterminės pramoninės sintezė būdu gaunami arba gryno tobermorito arba tobermorito ir ksonotlito mišiniai iš kurių pagaminti gaminiai tokie kaip izoliacinės plokštės, blokeliai bei plytos. Minėti gaminiai pasižymi geromis šilumą izoliuojančiomis savybėmis, mažu tankiu bei geromu terminiu stabilumu. Vieni iš tokių tyrimų buvo atlikti Mingxu Chen su bendraautoriais, kurie tyrė tobermorito susidarymą kalcio silikatų plokštėse ir parametrų įtaką kietinant autoklave. Jų tyrimo tikslas buvo ištirti  $\text{CaO/SiO}_2$  ir kitų veiksnių poveikį tobermorito paruošimui ir susidarymui kalcio silikatų plokštėse. Rezultatai parodė, kad plokštėse optimalus cemento kiekis yra 72%, kurio metu molinis C/S santykis kalcio silikatų plokštėse siekia 1,22. Didėjant moliniui C/S santykiui tobermoritas galutiniame produkte nesusidaro. Formuojant bandinius liejimo slėgis įtakos hidratacijos produktams neturi, tik pagerina bandinių struktūrą. Dėl hidratacijos gamybos formavimas, autoklavinio kietinimo trukmė bei temperatūra turi įtakos bandinių savybėms, pasak autorių optimalios sąlygos yra šios: 4-8 valandos ir 190-195 °C. Nustatyta, kad šiomis sąlygomis kalcio silikatų plokštėse galima gauti nemažą kiekį tobermoritą, kuris pagerina šių plokščių



savybes. Atlikti stiprumo bandymai naudojant skirtingus paruošimo parametrus parodė, jog jų darbe atliktos sintezės sąlygos gali būti pritaikomos kalcio silikatų plokščių gamyboje [71].

#### **1.4. Karščiui atsparios kalcio hidrosilikatinės medžiagos**

Statybos pramonės energijos sąnaudos gaminant produktus užima daugiau negu 10% visos sunaudojamos pasaulio energijos, o kartu gaminant šiuos produktus išmetamas didelis kiekis šiltnamio efektą sukeliančių CO<sub>2</sub> dujų. Aukštos kokybės termoizoliacinių medžiagų naudojimas yra veiksmingas būdas siekiant sumažinti energijos sunaudojimą. Mažinant didelius energijos suvartojimo kiekius taip pat mažėja ir išmetamų CO<sub>2</sub> dujų kiekiai bei gamybos kaina. Šiuo metu kaip termoizoliacinės medžiagos statybose plačiai naudojamos polimerinės plokštės (polistireno ir poliuretano), kurios pasižymi puikiomis termoizoliacinėmis savybėmis, tačiau yra labai degi ir aukštesnėje temperatūroje gali lengvai sukelti gaisrą. Neorganinės termoizoliacinės medžiagos tokios kaip – aktyieji kalcio silikatai, putų betonai, mineralinė vata ir kt. turi aukštą naudojimo temperatūrą, todėl gali būti puiki alternatyva pakeičiant polimerines plokštes [72], [73]. Šios medžiagos turi didesnę šilumos laidumą bei tankį [74], bet suformuojant nano-aktytas neorganines termoizoliacines medžiagas gali būti sumažintas šilumos laidumas [75].

Aukštos temperatūros termoizoliacinės medžiagos gautos iš kalcio hidrosilikatų yra plačiai tiriamos daugumos mokslininkų [76], [77]. Tyrinėti junginiai pasižymi puikiomis savybėmis – lengvumas, atsparumas ugniai, ekologiškumas, todėl jie gali būti naudojami šilumai nepralaidžių bei ugniai atsparių medžiagų gamyboje. Termoizoliacinės medžiagos iš C-S-H skirstomos į dvi grupes: mažo tankio ir didelio tankio. Izoliaciniai produktai, kurių tankis yra mažesnis nei 300 kg/m<sup>3</sup>, laikomi lengvais, todėl tokie produktai dažniausiai tinkami trumpų vamzdžių arba blokų padengimui pramoninėse krosnyse. Mažas tankis įtakoja galutinio izoliacinio produkto stiprumą ir atsparumą deformacijai, todėl šie produktai turėtų būti naudojami kur šis poveikis yra mažas. Sunkūs termoizoliaciniai produktai iš kalcio hidrosilikatų yra tie, kurių tankis didesnis kaip 300 kg/m<sup>3</sup> ir dažniausiai svyruoja nuo 560 kg/m<sup>3</sup> iki 1000 kg/m<sup>3</sup>. Šios medžiagos išsiskyrė savo izoliacinėmis savybėmis, turinčios pakankamą stiprumą bei ilgaamžiškumą. Plokštės iš šių medžiagų gali būti naudojamos kaip ugniai atsparios sienos metalurgijos pramonėje ar stiklo lydymo krosnyje.

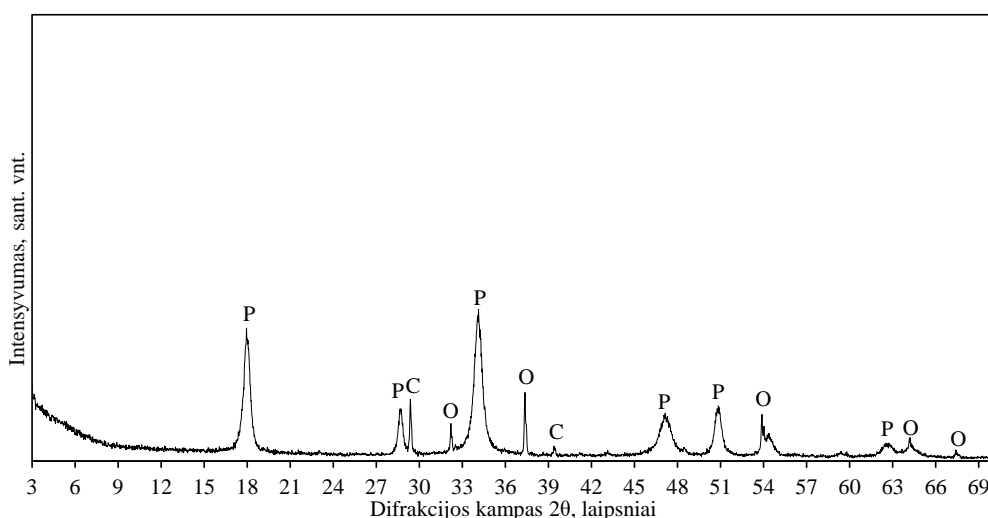
Kalcio silikatų izoliacinių savybių klasifikacija yra paremta junginiais, kurių struktūroje susiformuoja izoliacinė grandinė. Kiekvienas kalcio hidrosilikatas turi skirtingas savybes ir sintezės sąlygas, bet svarbiausiu parametru išlieka terminis stabilumas ir karščio atsparumas [78]. Mažu temperatūriniu atsparumu, lyginant su kitais kalcio hidrosilikatais, pasižymi tobermorito termoizoliaciniai produktai. Karščiui atsparus junginys ksonotlitas pasižymi puikiomis izoliacinėmis savybėmis, mažu šilumos laidumu, pakankamo stiprumo, plačiu temperatūros intervalu ir yra aplinkai nekenksmingas, todėl buvo pripažintas tyrėjų ir pradėtas naudoti statybos industrijoje [79].

Apibendrinant literatūros apžvalgos duomenis, galime teigti, jog iš technogeninių žaliavų, tokių kaip trepelis, galima būtų susintetinti karščiui atsparius vienbazius junginius. Amorfinio SiO<sub>2</sub> turinčio trepelio žaliava turėtų pagreitinti reakcijų trukmę, sumažinti gamybos išlaidas bei teikiamai įtakoti suformuotų bandinių savybes iš gautų sintezės produktų. Pakeičiant tradicinius aukšto baziškumo kalcio silikatus į mažo baziškumo kalcio hidrosilikatus, gamybos metu sumažėtų energijos sąnaudos bei šiltnamio efektą sukeliančių dujų išmetimo kiekis į aplinką.

## 2. Tyrimų rezultatai ir jų apibendrinimas

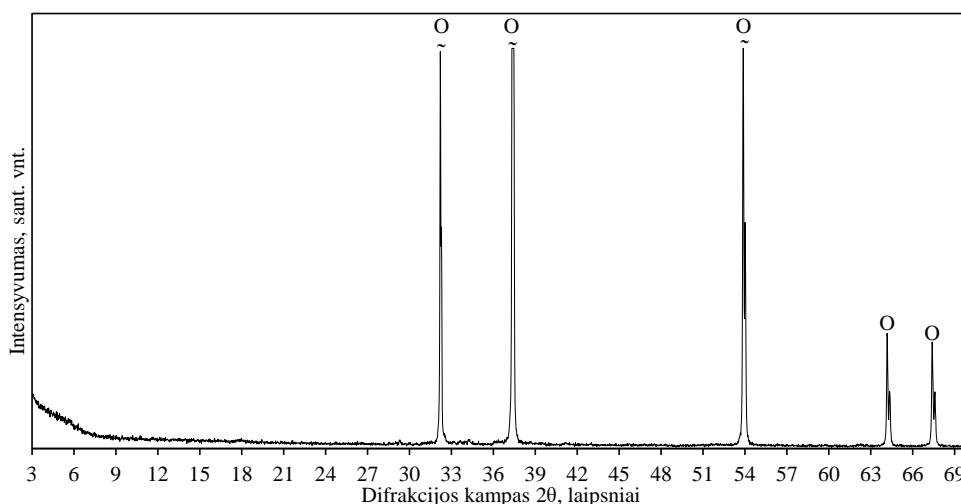
### 2.1. Naudotos medžiagos

**CaO.** Sintzei atlikti buvo naudotas kalcio oksidas, kuris gautas papildomai išdegus 1 valandą 950 °C temperatūroje pramonines kalkes („Lhoist Bukowa Sp.“, Lenkija). Papildomas degimas buvo atliktas, nes nedegtų kalkių RSDA kreivėje buvo identifikuoti ne tik kalcio oksidui ( $d = 0,2777; 0,2405; 0,1701$  nm, PDF Nr. 00-043-1001) būdingi difrakciniai maksimumai, bet ir kalcio hidroksidui bei kalcio karbonatui (2.1 pav.). Tikėtina šie virsmai įvyko dėl kalkių sąveikos su aplinkos oru.



**2.1 pav.** Kalkių rentgeno difrakcinės spinduliuotės analizės kreivė (prieš degimą). Žymenys : P – portlanditas, C – kalcio karbonatas, O – kalcio oksidas

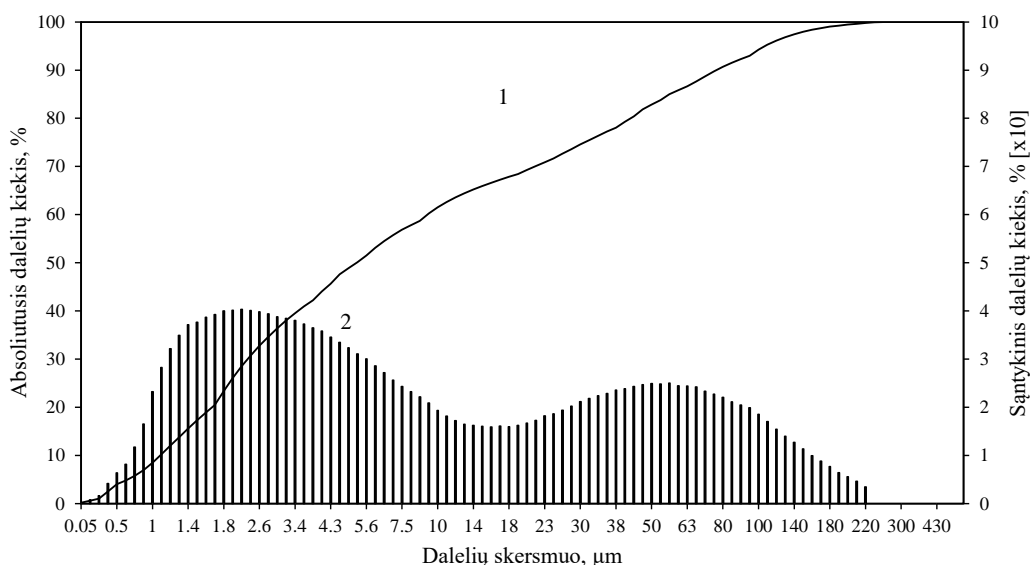
Po degimo gautas CaO aktyvumas nustatytas kalcimetru, kuri buvo lygi 99,12%, taip pat gauti RSDA rezultatai patvirtino, kad portlanditas, kalcio karbonatas pilnai suskilo bei produkte vyrauja kalcio oksidas (2.2 pav.).



**2.2 pav.** 1 valandą 950 °C temperatūroje degtų kalkių rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės kreivė. Žymenys : O – kalcio oksidas

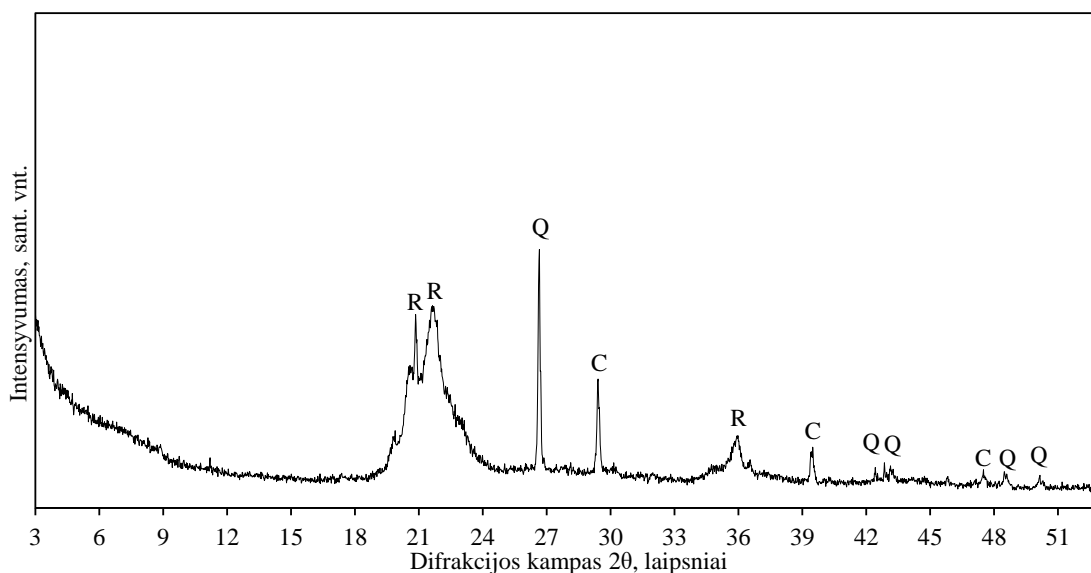
Norint padidinti savitąjį paviršiaus plotą, po degimo kalkės buvo maltos 30 s, 900 apsisukimų per minutę greičiu planetariniame-vibraciniame diskiniame malūne. Gauta malinio granulimetrinė

sudėtis pateikta 2.3 paveiksle. Iš grafinės priklausomybės matome, kad daugiau nei 70 procentų dalelių dydis yra mažesnis nei 20  $\mu\text{m}$ . Pagal gautus duomenis taip pat apskaičiuotas savitasis paviršiaus plotas, kuris yra lygus 380,8  $\text{m}^2/\text{kg}$ .



**2.3 pav.** Išdegtų pramonines kalkių granulimetrinė sudėtis. 1 – absoliutus dalelių kiekis, 2 – santykinis dalelių kiekis

**Trepelis** (Baltarusija), ši žaliava buvo naudota kaip silicio dioksidas ( $\text{SiO}_2$ ) komponentas, tačiau tai gamtinė iškastinė kintančios sudėties žaliava, todėl pirmiausiai buvo nustatyta jos sudėtis RSDA bei RSFA analizės metodais. RSDA analizė parodė, kad trepelio sudėtyje vyrauja trys kristalinės fazės, iš kurių dvi  $\text{SiO}_2$  atmainos: tridimitas ir kvarcas, bei viena kalcio komponento turinti fazė – kalcio karbonatas (2.4 pav.).



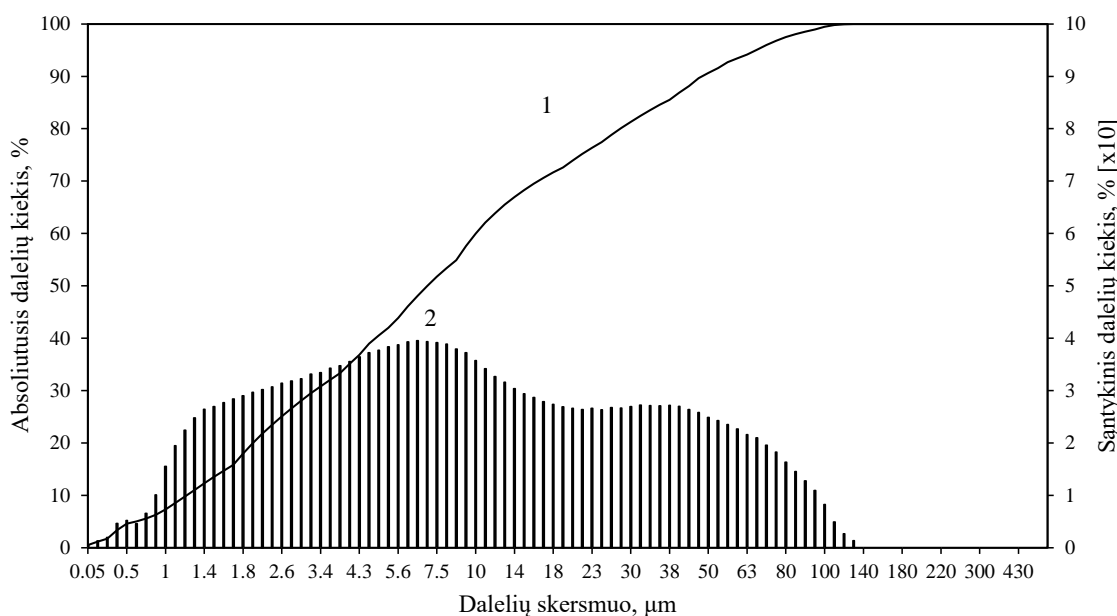
**2.4 pav.** Trepelio rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės kreivė. Žymenys : R – tridimitas, Q – kvarcas, C – kalcio karbonatas.

Pagal gautus RSFA analizės duomenis, buvo apskaičiuota trepelio oksidinė sudėtis masės procentais, kuri pateikta 2.1 lentelėje. Nustatyta, kad vyraujanti dalis yra SiO<sub>2</sub>, kurio kiekis siekia 77,03 %, antrasis bei trečiasis komponentai pagal kiekį yra kalcio bei aliuminio oksidai, kurių yra atitinkamai yra 9,39 % bei 3,80 %. Tuo tarpu kitų nustatytų oksidų kiekiai yra nedideli bei neviršija 2 %.

**2.1 lentelė.** Trepelio oksidinė sudėtis, %

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

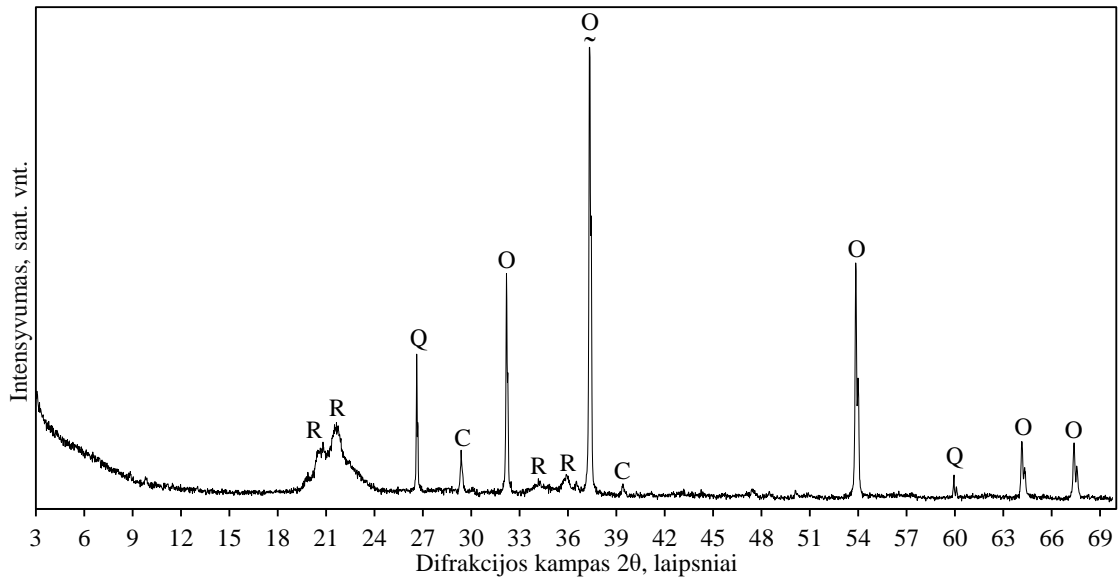
Taip pat buvo atlikta dalelių granuliometrinė sudėties analizė. Iš 2.5 paveikslo matome, kad bandinyje ~ 70 procentų dalelių, kurių skersmuo nuo 0,05 iki 23 μm ir didžiausias dalelių skersmuo yra 138 μm, tačiau jų procentinė dalis labai maža. Iš gautų duomenų apskaičiuotas savitasis paviršiaus plotas, kuris lygus 509,1 m<sup>2</sup>/kg.



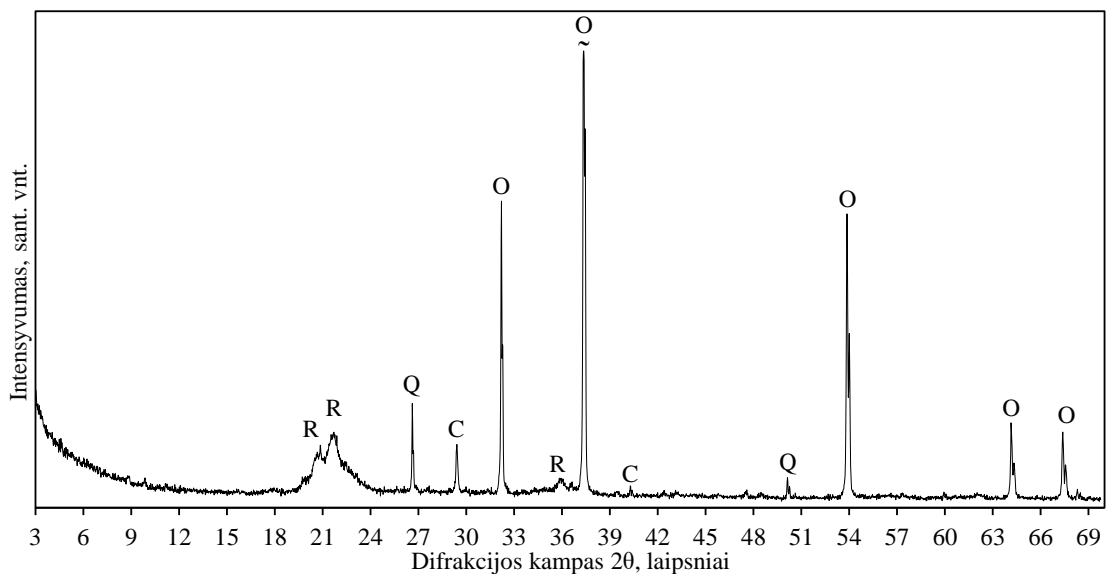
**2.5 pav.** Trepelio granuliometrinė sudėtis. 1 – absoliutus dalelių kiekis, 2 – santykinis dalelių kiekis

## 2.2. Tyrimų metodika

**Pradinių mišinių paruošimas ir hidroterminės sintezės sąlygos:** pradiniai mišiniai, kurių molinis santykis CaO/SiO<sub>2</sub> = 0,83 ir CaO/SiO<sub>2</sub> = 1 buvo paruošti taip: apskaičiuoti reikiami kiekiai komponentų, pasverti svarstyklėmis ir supilti į sandarų metalinį indą bei kartu įdėti 5 porcelianiniai rutuliukai. Mišinys homogenizuotas „Turbula Type T2F“ įrenginiu 60 minučių esant 30 aps/min greičiui. Norint įvertinti, ar mišiniu ruošimo metu nepakito pradinių žaliavų kristalinių fazių sudėtis, t. y. ar neįvyko mechanocheminė reakcija, gauti mišiniai apibūdinti RSDA analize. Gauti rezultatai patvirtino, kad maišymo metu, pradinių žaliavų sudėtis nepakinta, nes mišinyje vyrauja tridimito kvarco, kalcito bei kalcio oksido mišinys, kurių difrakcinių maksimumų intensyvumas, proporcingas pradiniai komponentų moliniam santykiui (2.6 – 2.7 pav.).



**2.6 pav.** Paruošto homogenizuoto mišinio, kurio  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  molinis santykis lygus 0,83, rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės kreivė. Žymenys : T – tridimitas, Q – kvarcas, C – kalcitas, K – kalcio oksidas



**2.7 pav.** Paruošto homogenizuoto, kurio  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  molinis santykis lygus 1, rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės kreivė. Žymenys : R – tridimitas, Q – kvarcas, C – kalcitas, K – kalcio oksidas

Junginiai sintetinti hidroterminės sintezės metu trimis skirtingais būdais: suspensiją maišant autoklave, suspensijos nemašant autoklave ir rankiniu būdu suformuojant presuotas tabletes, kurios talpinamos į autoklavą.

**Sintezė suspensijos nemašant.** Homogenizuotas pradinis mišinys užpiltas distiliuotu vandeniu, kad suspensijoje vandens ir kietųjų dalelių santykis būtų lygus 10, supilami į PTFE 25 ml indelius ir intensyviai išmaišomi 2 minutes. Šie indeliai sudedami į autoklavą *Parr instruments* (Vokietija), nustatoma 200 – 220 °C sočiųjų vandens garų temperatūra ir izotermiškai išlaikoma – 4, 8, 16, 24, 48, 72 valandas. Norima temperatūra pasiekama per 2 valandas. Po sintezės bandiniai nufiltruojami

Biuchnerio piltuvu, kieta medžiaga patalpinama džiovykloje, kurioje 24 valandas džiovinama 100 °C temperatūroje.

**Sintezė suspensiją maišant.** Pasvertas homogenizuotas pradinis mišinys užpiltas distiliuotu vandeniu, kad suspensijoje vandens ir kietųjų dalelių santykis būtų lygus 10. Visas sumaišytas turinys supilamas į autoklavą ir įjungiamas maišyklė maišymui. Nustatoma 200 °C sočiųjų vandens garų temperatūra ir izotermiškai išlaikoma – 4, 8, 16, 24, 48, 72 valandas, o maišyklė sukasi 150 aps./min greičiu. Po sintezės bandiniai nufiltruojami Biuchnerio piltuvu, kieta medžiaga patalpinama džiovykloje, kurioje 24 valandas džiovinama 100 °C temperatūroje.

**Presuotų tablečių sintezė.** Homogenizuotas pradinis mišinys sumaišomas su minimaliu kiekiu vandens. Gerai išmaišomas plastikiniame indelyje, kad neliktų nuo vandens sušokusių grūdelių. Suformuotos tabletės (40 mm skersmens ir 10 mm storio) rankiniu būdu naudojant metalinę formą, o vėliau presuotos presu 1 kN/s greičiu kol pasiekiamas 12,5 kN jėga ir išlaikoma 20 sekundžių. Tabletės sudėtos į autoklavą ant PTFE indelių, kurių pozicija aukščiau pripildyto vandens lygio. Pasibaigus sintezei ištrauktos tabletės, kurios buvo perpjautos pusiau, sutrupintos ir prasijotos pro 80 μm sietą.

### **Medžiagų granulimetrinės sudėties ir savitojo paviršiaus nustatymas**

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

### **Rentgeno spinduliuotės difrakcinė analizė**

RSDA atlikta difraktometru *BRUKER AXS D8 ADVANCE* (Vokietija). Naudota: spinduliuotė – CuK<sub>α</sub>, filtras – Ni, detektoriaus judėjimo žingsnis 0,02 °, intensyvumo matavimo trukmė žingsnyje – 0,5 s, antodinė įtampa U<sub>a</sub> = 40 kV, srovės stipris I = 40 mA. Rentgeno difrakcinės analizės matavimų tikslumas  $2\theta = 0,01^\circ$ .

### **Rentgeno spinduliuotės fluorescencinė analizė**

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

### **Vienalaikė terminė analizė**

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

### **Diferencinė skenuojamoji kalorimetrija**

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

### **FT-IR spektrinė analizė**

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

### Dilatometrinė analizė

Bandinių matmenų kitimas kaitinant – dilatometrinė analizė buvo atlikta horizontaliu „Linseis L75H1600 Platinum“ dilatometru. Bandinių laikiklis ir stūmoklis pagamintas iš Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Analizė atlikta naudojant miltelinio tipo bandinių laikiklį, temperatūros intervalas: nuo kambario iki 1100 °C, temperatūros kėlimo greitis 10 °C/min.

**Drėgmės pašalinimo kinetika bandinių džiovinant.** Siekiant ištirti drėgmės pašalinimo procesą, bandiniai termiškai apdoroti *AND MS-70 Moisture Analyzer* („Metler Toledo“, JAV) elektroninėse svarstyklėse su kaitinamuoju elementu.

### Bandinių formavimas

Surinktos 3-jų lizdų metalinės formos, kuriose vieno bandinio matmenys yra 60x20x20mm. Hidroterminės sintezės metu, kai vandens ir kietųjų dalelių santykis lygus 5 (V/K sumažintas dvigubai, kad vienos sintezės metu gauto produkto užtektų bandinių formai užpildyti), produktas praskiestas distiliuotu vandeniu, kol pasiekiamas vandens ir kietųjų dalelių santykis 7. Siekiant gauti vienalytę suspensiją, gautas turinys buvo homogenizuojamas „Turbula Type T2F“ įrenginiu metaliniame indelyje, į kurį papildomai buvo įdėti metaliniai malimo kūnai. Gauta tiršta konsistencija buvo pilama į metalines formas, kurios padengtos filtriniu popieriu ir sujungtos su vakuumo įrenginiu. Bandiniai iš viršaus spaudžiami metaline plokšte. Formavimui naudojamos įrangos bei bandinių nuotraukos pateiktos 2.8 paveiksle.



2.8 pav. Bandinių formavimo įranga bei proceso eiga

### Stiprio gniuždant ir lenkiant nustatymas

Bandinių stipris gniuždant nustatytas „Compression and Bending Testing Machine Type MEGA“ presu.

### Matematinis domenų apdorojimas

Sintezės produktuose susidariusio 1,13 nm tobermorito (d – 1,139 nm) ir nereagavusio kvarco (d – 0,334) pagrindinių smailių pločio pokyčiui įvertinti buvo atliktas matavimo rezultatų matematinis apdorojimas. Norint nustatyti patikimumo intervalą matavimai kartoti 5 kartus, o duomenys apdoroti

matematiškai. Duomenų patikimumo intervalo nustatymui apskaičiuota visų matavimų vidutinė smailės ploto reikšmė  $X_{vid}$  :

$$X_{vid} = \frac{x_1+x_2+\dots+x_n}{n} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \quad (2.1)$$

Pagal lygtį apskaičiuota vidutinė kvadratinė atsikartojimo dispersija  $s_a^2$  :

$$s_a^2 = \frac{(x_1-x_{vid})^2+\dots+(x_n-x_{vid})^2}{n-1} = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i-x_{vid})^2}{n-1} \quad (2.2)$$

Turint vidutinę smailės ploto reikšmę ir vidutinę kvadratinę atsikartojimo dispersiją apskaičiuota Kochreno kriterijaus reikšmė  $G_{ap}$ :

$$G_{ap} = \frac{x_k-x_{vid}}{\sqrt{s_a^2}} \quad (2.3)$$

Pagal smailių ploto matavimų skaičių buvo parinkta Kochreno reikšmė, kuri nagrinėjamu atveju yra didesnę už apskaičiuotą. Todėl matavimuose didelių klaidų nėra, ir turint atranką  $X_n$  galime apskaičiuoti atsitiktinę paklaidą  $\omega_a$  :

$$\omega_a = \frac{\sqrt{s_a^2}}{x_{vid}} \cdot 100, \% \quad (2.4)$$

Apskaičiuotas smailės ploto nustatymo tikslumas  $\varepsilon_a$  :

$$\varepsilon_a = \frac{\sqrt{s_a^2}}{n} \cdot t_\beta \quad (2.5)$$

Pagal pasirinktą  $\beta$  reikšmę apskaičiuotos patikimumo intervalo žemutinė ir viršutinė ribos:

$$x_z = x_{vid} - \varepsilon_\alpha \quad (2.6)$$

$$x_v = x_{vid} + \varepsilon_\alpha \quad (2.7)$$

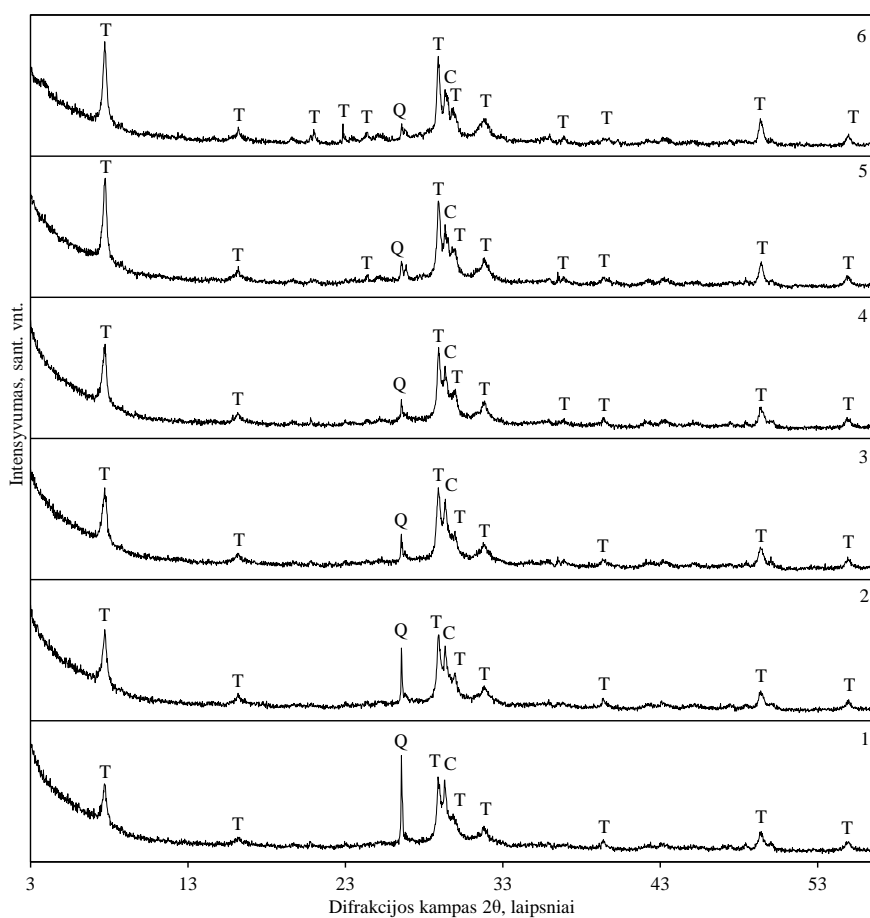
Apskaičiavus patikimumo intervalo žemutinę ir viršutinę ribas, suradome tikrąją smailės ploto vertę  $M$ , kuri yra nustatytame intervale ir ją galima užrašyti taip :

$$x_{vid} - \varepsilon_\alpha \leq M \leq x_{vid} + \varepsilon_\alpha \quad (2.8)$$



### 2.3. Hidroterminės sintezės produktų susidarymas $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 0,83$ sudėties mišiniuose

Ištirta, kad po 4 val. izoterminio išlaikymo, suspensijos nemišant, autoklave  $200\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūroje susidaro tikslinis sintezės produktas kalcio hidrosilikatas – 1,13 nm tobermoritas, kuriam būdingi atstumai tarp plokštumų  $d$  yra 1,139; 0,541; 0,418 nm (PDF Nr. 04-011-0271) (2.9 pav., 1 kr.). Reikia paminėti, kad šiomis sintezės sąlygomis taip pat lieka nesureagavusio kvarco ( $d = 0,334$ ; 0,245; 0,181 nm, PDF Nr. 00-046-1045) bei susidaro kalcio karbonatas ( $d = 0,303$ ; 0,228; 0,191 nm PDF Nr. 01-080-3277), kuris identifikuotas sintezės produkte. Tuo tarpu kita pradiniam mišinyje esanti silicio dioksido atmaina – tridimitas ( $d = 0,432$ ; 0,410; 0,382, PDF Nr. 04-008-8461) pilnai sureaguoja.



**2.9 pav.** Sinezės produktų, gautų iš mišinių, kurių molinis santykis  $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 0,83$ , po apdoravimo  $200\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūroje suspensijos nemišant, RSDA kreivės, kai izoterminio išlaikymo trukmė: 1 – 4 val., 2 – 8 val., 3 – 16 val., 4 – 24 val., 5 – 48 val., 6 – 72 val. Žymenys : T – tobermoritas, Q – kvarcas, C – kalcio karbonatas.

Norint įvertinti 1,13 nm tobermorito kiekio kitimo tendenciją ilginant izoterminio išlaikymo trukmę, buvo apskaičiuotas pagrindinės 11,3 nm tobermorito smailės ( $d = 1,139$  nm) ploto pokytis. Kiekvienas matavimas atliktas 5 kartus ir apskaičiuotos smailės plotų vidutinės reikšmės bei patikimumo intervalo žemutinė ir viršutinė ribos, kurios pateiktos 2.2 lentelėje. Apskaičiuota, kad minėtos smailės plotas yra lygus 7,7680 santykinųjų vienetų (2.3 lentelė). Taip pat norint įvertinti pradinio nesureagavusio komponento kvarco bei jo sureagavimo greitį izoterminio išlaikymo metu, buvo apskaičiuotas pagrindinės kvarco smailės ploto ( $d = 0,334$  nm) pokyčio vidutinės vertės bei

patikimumo intervalo žemutinė ir viršutinė ribos (2.3 lentelė). Per pirmąsias 4 sintezės valandas kvarco pagrindinės smailės plotas sumažėjo nuo 7,146 iki 4,096 sant. vnt. (2.3 lentelė). Atlikti kiekybiniai RSDA skaičiavimai parodė, kad po šios izoterminio išlaikymo trukmės nesureagavusio kvarco kiekis, palyginus su jo kiekiu pradiniam mišinyje, yra ~ 58 %, t. y. sureagavo 42 procentai pradiniam mišinyje buvusio kvarco (2.3 lentelė.).

**2.2 lentelė.** Sintezės produktuose susidariusio 11,3 nm tobermorito smailės ( $d = 3,080$  nm) ploto priklausomybė nuo izoterminio išlaikymo trukmės, suspensijos nemaišant 200 °C temperatūroje, kai CaO/SiO<sub>2</sub> molinis santykis lygus 0,83

Izoterminio išlaikymo trukmė, val.	Matavimo Nr.					Smailės ploto vidutinė reikšmė sant. vnt. ir patikimumo intervalo žemutinė ( $\chi_z$ ) bei viršutinė ( $\chi_v$ ) ribos
	1	2	3	4	5	
	Smailės plotas, sant. vnt.					
4	7,7703	7,7411	7,7808	7,7602	7,7921	7,7689±0,0090
8	8,9551	8,9483	8,9688	8,9491	8,9574	8,9557±0,0044
16	10,4514	10,4723	10,4848	10,4433	10,4881	10,4679±0,0093
24	11,1142	11,1821	11,1516	11,1645	11,1288	11,1482±0,0147
48	13,6175	13,6541	13,6471	13,6343	13,6494	13,6405±0,0082
72	13,8914	13,8815	13,8789	13,8898	13,8646	13,8812±0,0059

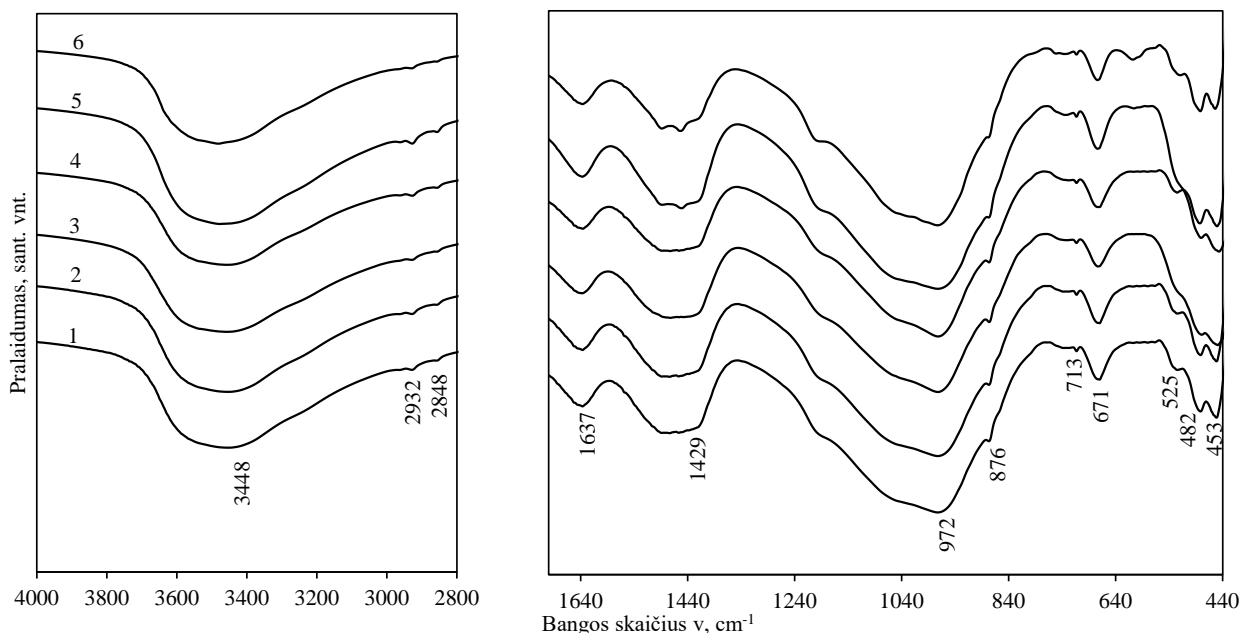
Nustatyta, kad po 8–48 val. hidroterminio apdoravimo gautų produktų RSDA kreivėse vyksta tolydus tobermorito smailių intensyvumo didėjimas bei atvirkščiai proporcingas kvarcui būdingų difrakcinių maksimumų mažėjimas (2.3 pav., 2–5 kr.). Tikėtina, kad tai susiję su tolimesniu reakcijos vyksmu, kurio metu reaguoja pradinis junginys kvarcas bei susidaro 1,13 nm tobermoritas. Šiuos rezultatus pavirtino ir 1,13 nm tobermorito smailės ( $d = 0,308$  nm) ploto, kuris didėja nuo 8,9557 iki 13,6405 santykinių vienetų, skaičiavimai (2.2 lentelė). Šiame trukmės intervale kvarco pagrindinės smailės plotas sumažėja nuo 2,5604 iki 1,7358 sant. vnt. (2.3 lentelė). Išreiškus procentais (skaičiuojant nuo kvarco kreivės ploto prieš sintezę), nesureagavusio kvarco kiekis sumažėjo nuo 35,86 % iki 28,29 %.

Ištirta, kad didžiausio intensyvumo 1,13 nm tobermorito difrakcinės smailės stebimos sintezės produkte, kuris gautas po 72 valandų izoterminio išlaikymo (2.9 pav., 6 kr.). Šiomis sąlygomis lieka mažiausias kvarco kiekis (~20 % nuo jo kiekio pradiniam mišinyje) (2.2 lentelė).

**2.3 lentelė.** Sintezės metu nereagavusio kvarco pagrindinės smailės ( $d = 3,343$  nm) ploto priklausomybė ir patikimumo intervalo ribos kintant izoterminio išlaikymo trukmei, suspensijos nemaišant 200 °C temperatūroje, kai CaO/SiO<sub>2</sub> molinis santykis lygus 0,83.

Izoterminis išlaikymo trukmė	Matavimo Nr.					Smailės ploto vidutinė reikšmė sant. vnt. ir patikimumo intervalo žemutinė ( $\chi_z$ ) bei viršutinė ( $\chi_v$ ) ribos	Nesureagavusio kvarco kiekis, (masės procentais)
	1	2	3	4	5		
	Smailės plotas, sant. vnt.						
0 val. (prieš sintezę)	7,1451	7,1564	7,1783	7,1131	7,1387	7,1463±0,0071	100
4 val.	4,1225	4,0756	4,0651	4,1169	4,1022	4,0964±0,0091	57,32
8 val.	2,5683	2,5763	2,5345	2,5299	2,5931	2,5604±0,0080	35,86
16 val.	2,0445	2,0598	2,0864	2,0321	2,0486	2,0543±0,0059	28,74
24 val.	1,8228	1,8481	1,8043	1,8557	1,8074	1,8276±0,0068	25,6
48 val.	1,7286	1,7492	1,7341	1,7011	1,7664	1,7358±0,0070	28,29
72 val.	1,4361	1,4677	1,4042	1,4162	1,4254	1,4299±0,0051	20,01

Gauti FT-IR spektrinės analizės rezultatai parodė, kad kintant izoterminio išlaikymo trukmei stebimi tik nežymūs absorbcijos juostų intensyvumo pakitimai. Sintezės miltelių FT-IR spektro kreivėje valentinių OH grupių simetrinių virpesių srityje matoma plati sugėrimo juosta 3200-3700  $\text{cm}^{-1}$  (3.2 pav.; 3.3 lentelė), kurie būdinti  $\text{H}_2\text{O}$  ir  $\text{OH}^-$  grupėms. Tai rodo, kad molekulinis vanduo sudaro vandenilio tiltelių jungtis, o jų buvimą patvirtina juosta 1637  $\text{cm}^{-1}$ , esanti  $\text{H}_2\text{O}$  virpesių srityje.



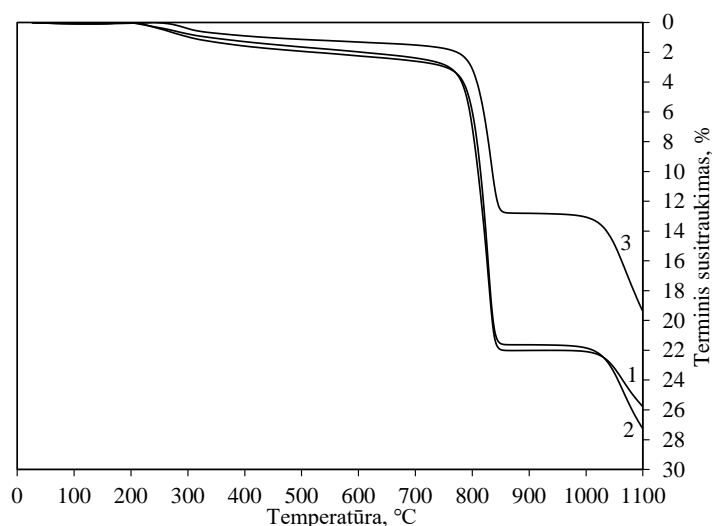
**2.10 pav.** Sintezės produktų, gautų iš mišinių, kurių molinis santykis  $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 0,83$ , suspensijos nemaišant 200 °C temperatūroje, FT-IR spektrinės analizės kreivės, kai izoterminio išlaikymo trukmė: 1 – 4 val., 2 – 8 val., 3 – 16 val., 4 – 24 val., 5 – 48 val., 6 – 72 val.

Nustatytas intensyvus  $\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{O}^{2-}_3)$  virpesys 1429  $\text{cm}^{-1}$  dažnių srityje.  $\delta(\text{O}-\text{Si}-\text{O})$  virpesių srityje stebima vidutinio intensyvumo sugerties juosta, kurios maksimumas yra 453  $\text{cm}^{-1}$  dažnių srityje.  $\nu_{\text{s}}(\text{Si}-\text{O}-\text{Si})$  virpesių srityje taip pat yra stebimas suintensyvėjimas 671  $\text{cm}^{-1}$  vidutinio intensyvumo sugerties juostoje.  $\nu(\text{O}-\text{SiO}-)$  virpesys 972  $\text{cm}^{-1}$  dažnių srityje labai intensyvus lyginant su ankstesniais virpesiais.

**2.4 lentelė.** Sintezės produktų, po izoterminio išlaikymo trukmė 16 valandų suspensijos nemaišant 200 °C temperatūroje, kai molinis santykis  $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 0,83$ , būdingų absorbcijos juostų charakteristikos

Virpesiai	Bangos skaičius $\nu$ , $\text{cm}^{-1}$							
	C-S-H(I)		Tobermoritas		CaCO <sub>3</sub>		Kvarcas	
	Identifi kuotas	Iš literatūros šaltinio	Identifik uotas	Iš literatūros šaltinio	Identifiku otas	Iš literatūros šaltinio	Identifikuot as	Iš literatūros šaltinio
$\delta(\text{O}-\text{Si}-\text{O})$ ir $\delta(\text{Si}-\text{O}-\text{Si})$	-	-	482; 524	448; 480	-	-	452	450
$\nu(\text{OH}-)$	-	-	-	-	-	-	-	-
$\nu_{\text{s}}(\text{Si}-\text{O}-\text{Si})$	-	666	-	642; 725	-	-	-	650
$\delta(\text{C}-\text{O}^{2-}_3)$	-	-	-	-	875	874	-	-
$\nu(\text{O}-\text{SiO}-)$	971	974	-	897; 984	-	-	-	-
$\nu_{\text{as}}(\text{Si}-\text{O}-\text{Si})$	-	-	-	1038	-	-	-	-
$\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{O}^{2-}_3)$	-	-	-	1431	1429	1435	-	-
$\delta(\text{H}_2\text{O})$	-	-	1636	1633	-	-	-	-
$\nu(\text{OH}^-);$ $\nu(\text{H}_2\text{O})$	-	-	3448	3260; 3454	-	-	-	-

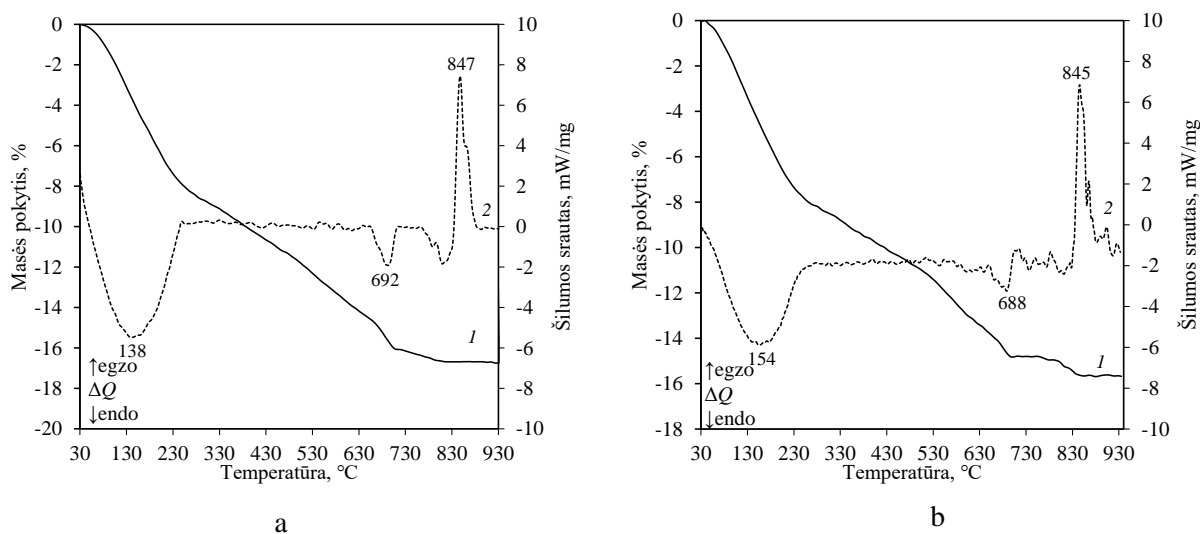
Siekiant nustatyti susintetintų bandinių terminį susitraukimą 25–1100 °C temperatūros intervale, kai CaO/SiO<sub>2</sub> santykis lygus 0,83, buvo atlikta bandinių dilatometrinė analizė. Iš 2.11 paveiksle esančių grafinių priklausomybių matome, kad mažiausias terminis susitraukimas eksperimento temperatūros intervale yra būdingas bandiniui kuris gautas po 72 val. izoterminio išlaikymo (2.11 pav., 3 kr.). Bandinių, gautų po 4 val. bei 24 val. sintezės, susitraukimas drėgmės pašalinimo intervale (iki 200 °C temperatūros) yra minimalus ir nedidesnis nei 0,1 %, kuris vėliau tolygiai kinta didėjant temperatūrai iki 750 °C iki ~ 3,1% (2.11 pav., 1-2 kr.). Tuo tarpu po 72 val. gauto bandinio terminis susitraukimas pradeda tolygiai didėti nuo 250 °C temperatūros ir pasiekus 750 °C temperatūrą, jo terminis susitraukimas yra 1,7% (2.11 pav., 3 kr.). Kreivėse stebimas labai staigus pokytis 780–850 °C temperatūros intervale, kuris susijęs su galutiniu kalcio hidrosilikatų, tobermorito ir C-S-H(I), kristalų gardelės suirimu. Pirmoji kreivė rodo bandinio terminį susitraukimą – 22%, antroji – 21%, o trečioji – 13% (2.11 pav.). Nuo 850 °C iki 1030 °C intervale visų tirtų bandinių susitraukimas lygus nuliui. Pasiekus 1030 °C temperatūrą vėl fiksuojamas staigus bandinio susitraukimas. Galutinis eksperimento susitraukimo rezultatas : 1 bandinio – 25,8%, 2 bandinio – 27,2%, 3 bandinio – 19,3%.



**2.11 pav.** Sintezės produktų, gautų iš mišinių, kurių molinis santykis CaO/SiO<sub>2</sub> = 0,83, suspensijos nemaišant 200 °C temperatūroje, dilatometrinė analizės kreivės, kai izoterminio išlaikymo trukmė : 1 – 4 val., 2 – 24 val., 3 – 72 val.

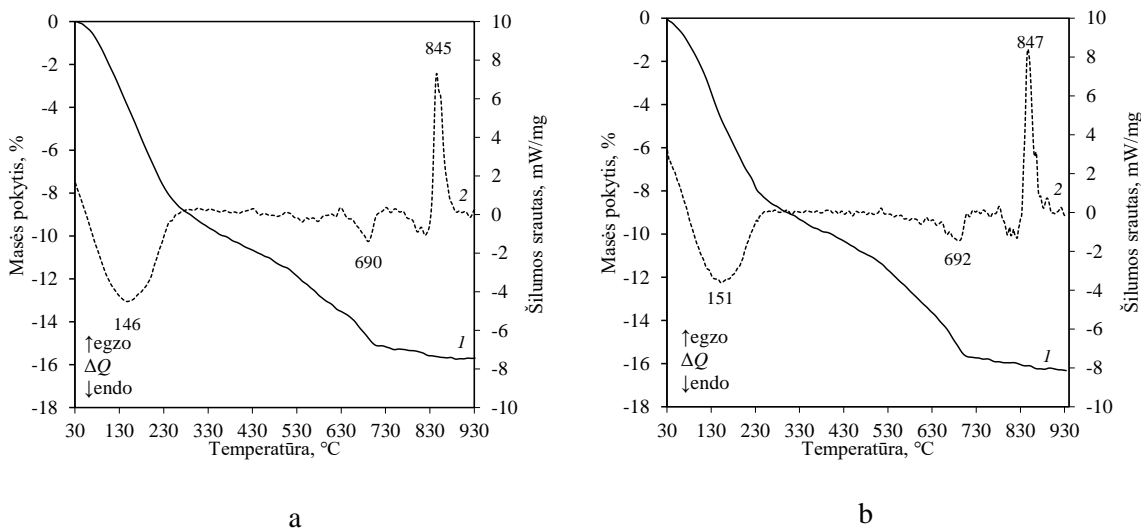
Atlikta bandinių, izotermiškai išlaikytų 4, 8, 24, 72 valandas, vienalaikė terminė analizė (2.12 ir 2.13 pav. Gauti šiluminiai efektai patvirtino rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės rezultatus. DSK kreivėse stebimas endoterminis efektas, kuris priskiriamas higroskopinės drėgmės ir vandens pašalinimui iš amorfinės ar pusiau kristalinės kalcio hidrosilikatų struktūros. Jo intervalo temperatūros maksimumai – 138 °C po 4 valandų ir 153 °C po 8 valandų. Kreivėse taip pat matomas kalcio karbonato skilimas 650 – 710 °C temperatūros intervale, kurio metu sunaudojama šiluma pakinta nežymiai – nuo 38 iki 32 J/g. Efektų metu nustatyti temperatūros maksimumai – 692 °C ir 689 °C. Toliau keliant temperatūrą matomas egzoterminis efektas prie 830 – 890 °C, kuriame vyksta kalcio hidrosilikatų perėjimas į volastonitą. Jų metu išskiriama šiluma ir maksimali temperatūra efekto metu praktiškai nepakinta – a : 111 J/g, 847 °C; b : 110 J/g, 845 °C (2.4 lentelė). Reikia paminėti, kad minėtas virsmas yra būdingas daugeliui pusiau amorfinių kalcio hidrosilikatų, tačiau tik ne kristaliniam 1,13 nm tobermoritui. Šis virsmas patvirtina, kad be tikslinio produkto, tobermorito, bandinyje taip pat susidaro ir kitokios struktūros KHS. Tikėtina, kad tai C-S-H(I), kuris dažniausiai

susidaro tokiose sistemoje [80]. Jo struktūra yra pusiau amorfinė, todėl RSDA kreivėse matomos tik trys ( $d = 0,303$ ;  $0,182$  ir  $0,167$  nm) labai mažo intensyvumo, plačios, bukos formos smailės. Be to, jos persidengia su kristalinių kalcio hidrosilikatų ir kalcito smailėmis, todėl RSDA metodu šį junginį identifikuoti yra labai sunku, o daugeliu atveju – ir neįmanoma.



**2.12 pav.** Sintezės produktų, kai molinis santykis  $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 0,83$ , po terminio apdorojimo  $200^\circ\text{C}$  temperatūroje suspensijos autoklave nemašant, VTA kreivės, kai a – izotermiškai išlaikant 4 valandas, b – 8 valandas. Čia : 1 – DSK, 2 – TG

Pagal VTA grafikų kreives esančias 2.13 pav. pastebėta jog kitokių terminių efektų, lyginant su 2.12 pav. esančiomis kreivėmis, nėra. Gauti rezultatai atitinka rentgeno spinduliuotės difrakcijos analizės rezultatus, nes izotermiškai išlaikant net ilgesnį laiką nauji produktai nesusidaro.



**2.13 pav.** Sintezės produktų, kai molinis santykis  $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 0,83$ , po terminio apdorojimo  $200^\circ\text{C}$  temperatūroje suspensijos autoklave nemašant, VTA kreivės, kai a – izotermiškai išlaikant 24 valandas, b – 72 valandas. Čia : 1 – DSK, 2 – TG

Parametrai, kurie gauti vienalaikės terminės analizės metu (2.12 pav. ir 2.13 pav.), surašyti į 2.4 lentelę. Joje išskiriami parametrai – šiluma (J/g), terminių efektų temperatūros maksimumas ( $^\circ\text{C}$ ) ir

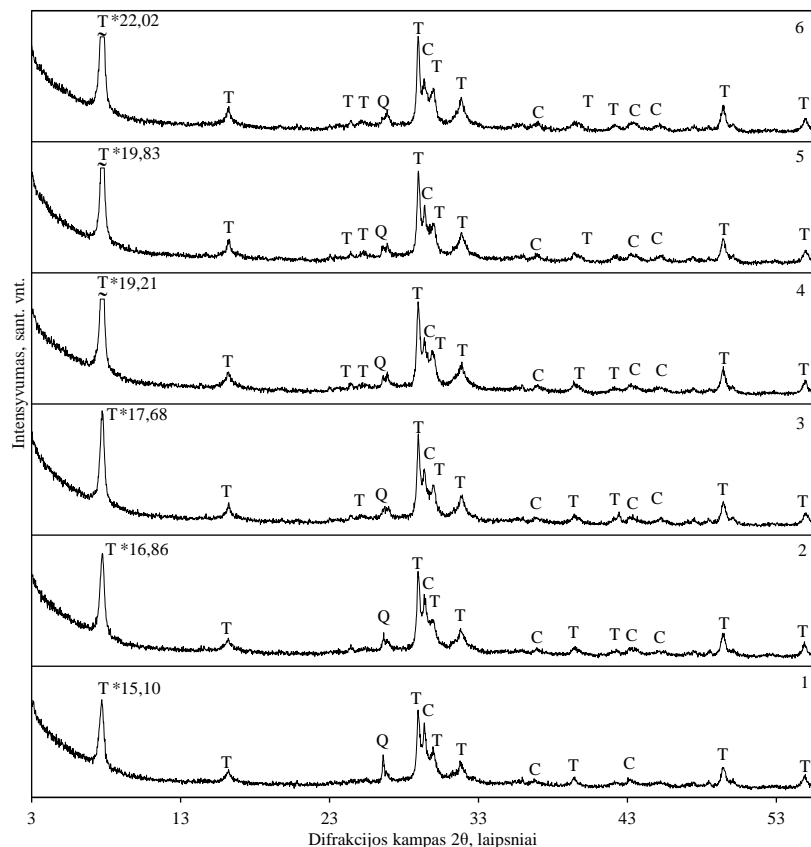
masės nuostoliai (%). Remiantis 2.4 lentelėje pateiktais duomenimis matoma, kad produktų dehidratacijos procesui sunaudojama šiluma ilgėjant izoterminio išlaikymo trukmei 4 – 72 val. sumažėja nuo 410 iki 330 J/g. Tuo tarpu kalcio karbonato skilimui šilumos sunaudojimas – didėja. Po 4 valandų sintezės sueikvojama šiluma – 38 J/g, o po 72 val. – 103 J/g. Kadangi vykdyta sintezė yra hidroterminė, susidarantys pagrindiniai junginiai – hidrosilikatai. Pasiekus 830 °C vienbaziai kalcio hidrosilikatai galutinai praranda prisijungtą vandenį ir OH<sup>-</sup> grupes. Šio proceso metu pradeda formotis naujas bevandenis junginys – volastonitas. Šio terminio efekto metu sunaudojama šiluma nežymiai padidėja nuo 111 J/g iki 116 J/g, ilgėjant hidroterminės sintezės trukmei nuo 4 val iki 72 val.

**2.5 lentelė.** Sintezės produkto, kai molinis santykis CaO/SiO<sub>2</sub> = 0,83, po terminio apdorojimo 200 °C temperatūroje suspensijos autoklave nemaišant, vienalaiškės terminės analizės rezultatai, kintant izoterminio išlaikymo trukmei.

Sintezės izoterminio išlaikymo trukmė, val.	4	8	24	72	4	8	24	72	
Terminis efektas (temp. intervalas, tipas)	DSK parametrai:				Masės nuostoliai TGA kreivės, %				
Produktų dehidratacija (40 – 240 °C, endo)	Šiluma, J/g	410	293	344	330	7,95	8,23	8,87	6,18
	Maksimali t. °C	138	153	146	144				
CaCO <sub>3</sub> skilimas (650 – 710 °C, endo)	Šiluma, J/g	38	32	48	103	1,48	0,99	1,64	2,23
	Maksimali t. °C	692	689	691	687				
Volastonito susidarymas (830 – 890 °C, egzo)	Šiluma, J/g	111	110	109	116	0,003	0,23	0,16	0,04
	Maksimali t. °C	847	846	845	853				

Apibendrinant gautus rezultatus, galime teigti, kad kalkių–trepelio mišinyje, kurio sudėtis atitinka molinį santykį CaO/SiO<sub>2</sub> = 0,83, suspensijų nemaišant 200 °C temperatūroje, tobermoritas susidaro jau per pirmąsias 4 hidroterminės sintezės valandas. Ilginant izoterminio išlaikymo trukmę, jo smailių intensyvumas nuosekliai ir pastoviai didėja, tačiau net ir pratęsus sintezę iki 72 val., tobermoritas produkte nėra vyraujantis junginys – kartu su juo susidaro didelis pusiau amorfinio C-S-H(I) tipo kalcio hidrosilikato kiekis.

Daugelis hidroterminių reakcijų, suspensijas maišant, paspartėja, todėl nuspręsta ištirti maišymo įtaką (intensyvumas – 150 aps./min) tobermorito susidarymo procesui. Kitos sąlygos nekeistos: mišinio molinis santykis CaO/SiO<sub>2</sub> = 0,83, temperatūra – 200 °C, trukmė – 4, 8, 16, 24, 48, 72 val.

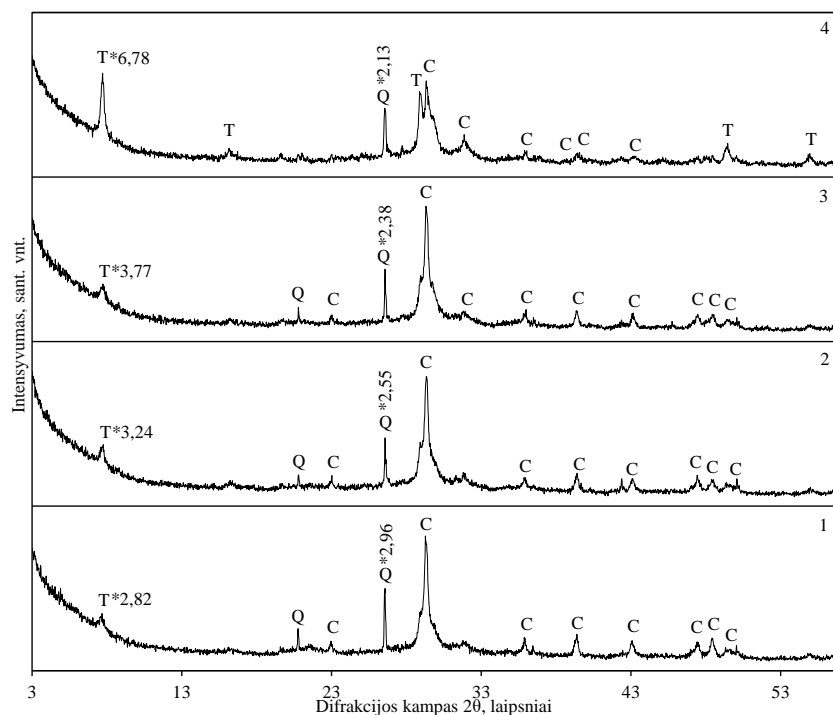


**2.14 pav.** Sintezės produktų, gautų iš mišinių, kurių molinis santykis  $\text{CaO/SiO}_2 = 0,83$ , po apdorojimo 200 °C temperatūroje suspensiją autoklave maišant, RSDA kreivės, kai izoterminio išlaikymo trukmė: 1 – 4 val., 2 – 8 val., 3 – 16 val., 4 – 24 val., 5 – 48 val., 6 – 72 val. Žymenys : T – tobermoritas, Q – kvarcas, C – kalcio karbonatas, \* - RSDA kiekybinės analizės būdu nustatyti nenukirptų smailių plotai.

Atlikus sintezę, kai mišinys izotermiškai išlaikytas 4 valandas, pastebėta, kad reakcijos metu taip pat susidaro tikslinis junginys – 1,13 nm tobermoritas. Taip pat stebimas dalinis produktų karbonizavimasis, kuris įvyksta bandinių džiovinimo metu. Ilginant izoterminio išlaikymo trukmę tobermorito smailės intensyvumas bei plotas: pastarasis pakinta nuo 15,10 iki 22,02 sant. vnt., kas leidžia teigti, kad vykstant reakcijai, tobermorito kristališkumas didėja. Tuo tarpu kalcio karbonato kiekis kinta labai nežymiai. Galutinio produkto, gauto hidroterminės sintezės metu suspensiją maišant, mineralinė sudėtis beveik identiška, kaip ir jos nemaišant, bet konsistencija skyrėsi – ji buvo skystesnė, o jį išdžiovintas produktas – puresnis bei minkštesnis. Taigi, galima teigti, kad tiriamos suspensijos maišymas 1,13 nm tobermorito susidarymo eigai didesnės teigiamos įtakos neturėjo.

Darbo tikslas yra sukurti kalcio hidrosilikatų plokščių gavimo būdą. Formuojant gaminius iš suspensijų, vandens perteklių reikia pašalinti, dėl ko padidėja produkcijos savikaina. Dėl šios priežasties yra racionalu ištirti tikslinių junginių susidarymo eigą tankiuose bandiniuose, kai pradinės žaliavos sumaišomos su minimaliu vandens kiekiu. Ištirta kalcio hidrosilikatų susidarymo kinetika presuotose tabletėse. RSDA rezultatai parodė, kad minėtoje sistemoje pradinio komponento kvarco sureagavimo greitis žymiai mažesnis, nes po 72 val., pagrindinės kvarco smailės plotas sumažėja tik iki 2,13 sant. vnt. (2.15 pav.), kai suspensijoje analogiškos vertės gautos maždaug po 12 val. sintezės (2.3 lentelė). Tikėtina, kad dėl sumažėjusio pradinio mišinio judrumo kvarcas ženkliai reaguoja tik sintezės pradžioje. Taip pat stebimas labai nežymus 1,13 nm tobermorito pagrindinės smailės ploto

padidėjimas, kai izoterminio išlaikymo trukmė kito nuo 4 iki 72 val. – nuo 2,82 iki 6,78 sant. vnt. (2.15 pav.). Be to, maksimali minėta vertė – 6,78 sant. vnt. (gauta po 72 val.) yra mažesnė nei bandinio, kuris gautas po 4 valandų sinteze vykdant suspensijos nemaišant. Taip pat visais tirtais atvejais stebimi intensyvūs difrakciniai maksimumai, kurie būdingi kalcitui.

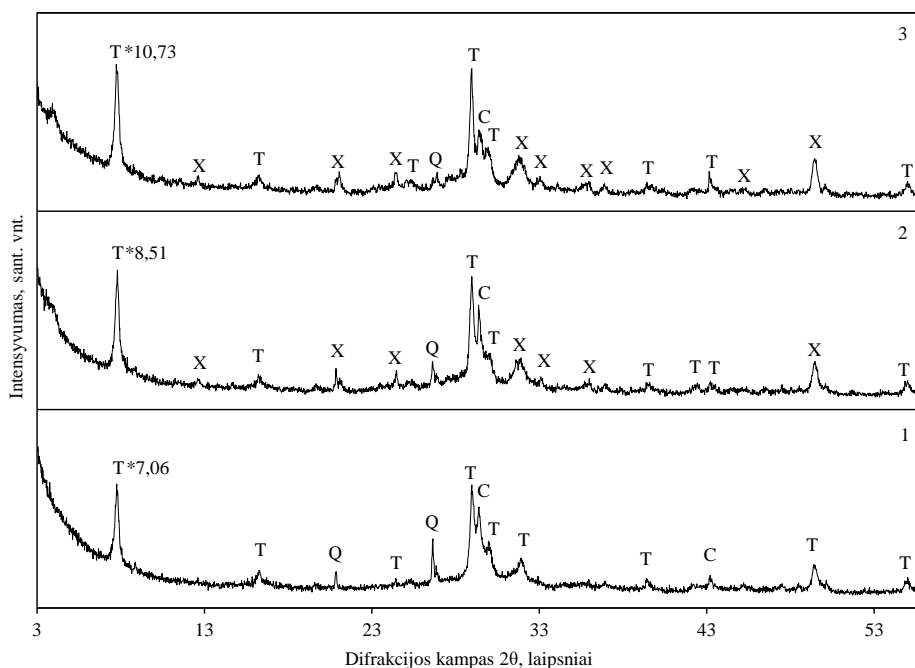


**2.15 pav.** Rentgeno spindulių difrakcinės analizės kreivės sintetintų tablečių, kurių  $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 0,83$ , po apdorojimo  $200\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūroje, izotermiškai išlaikius : 1 – 4 val., 2 – 16 val., 3 – 48 val., 4 - 72 val. Čia : T – tobermoritas, C – kalcitas, Q – kvarcas, \* - RSDA kiekybinės analizės būdu nustatyti nenukirptų smailių plotai.

Taigi, apibendrinant galima pasakyti, kad iš 1,13 nm susidarymo procesas tankiuose bandiniuose yra labai lėtas, todėl šį junginį reikia sintetinti suspensijoje ir po to gaminius formuoti vakuumpresavimo būdu, t.y. suderinant vandens nusiurbimo ir presavimo procesus.

Kadangi  $200\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūroje, nežiūrint pasirinkto sintezės būdo, visuomet susidarė 1,13 nm tobermorito ir C-S-H(I) mišiniai, buvo nuspręsta padidinti hidroterminio apdorojimo temperatūrą. Buvo atlikta mišinio, kurio molinis  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  santykis lygus 0,83, hidroterminė sintezė suspensijos nemaišant  $220\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūroje, izotermiškai išlaikant 4 – 72 valandas, kai vandens ir kietųjų dalelių santykis lygus 10. Vykdamas sintezę 4 valandas, matomas tobermorito susidarymas kaip ir  $200\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūroje, jokie nauji junginiai neaptikti.

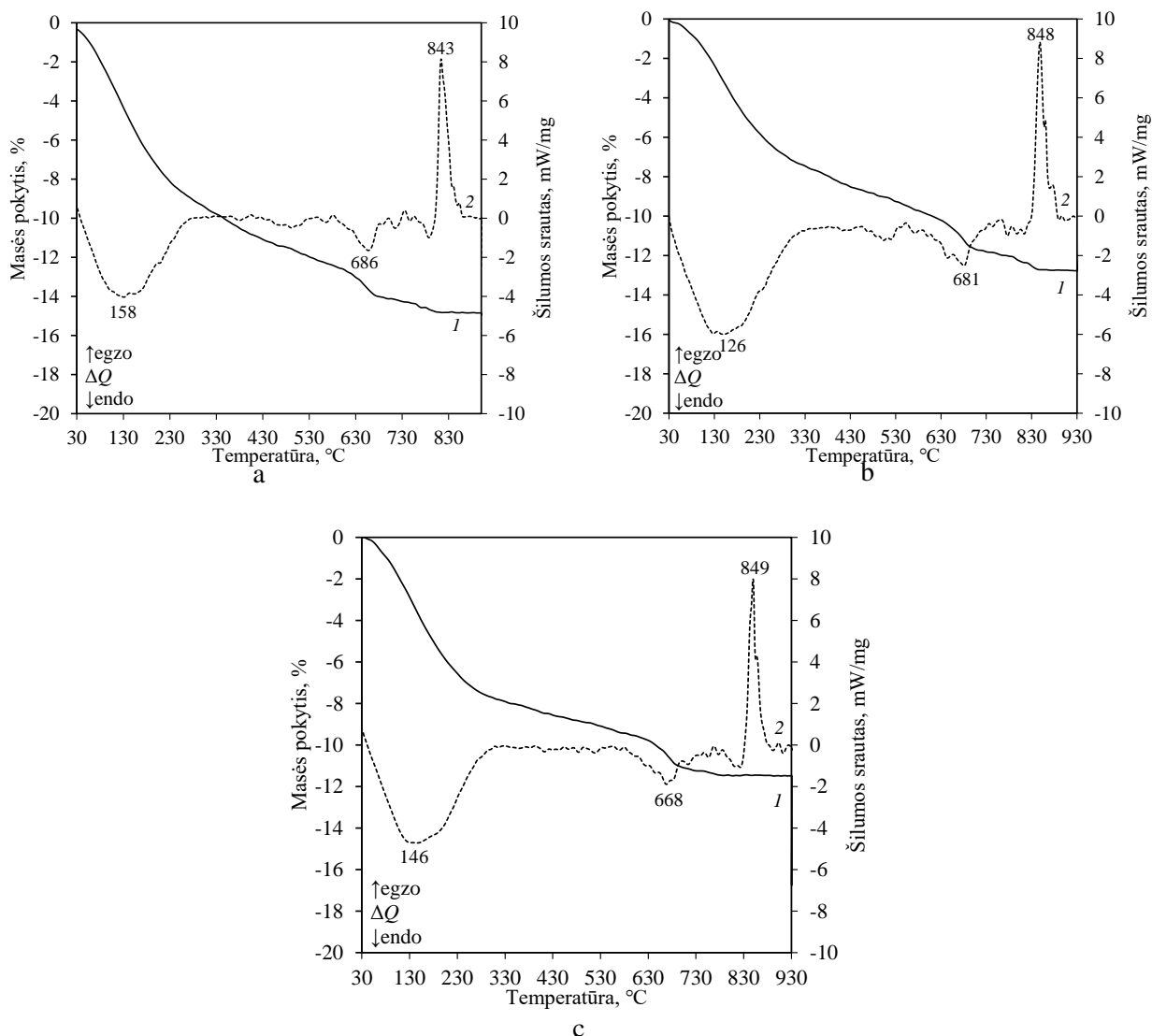




**2.16 pav.** Sintezės produktų, gautų iš mišinių, kurių molinis santykis  $\text{CaO/SiO}_2 = 0,83$ , po apdorojimo 220 °C temperatūroje suspensijos nemaišant, RSDA kreivės, kai izotermiškai išlaikoma : 1 – 4 valandas, 2 – 24 valandas, 3 – 72 valandas. Žymenys : T – tobermoritas, Q – kvarcas, C – kalcitas, X – ksonotlitas, \* - RSDA kiekybinės analizės būdu nustatyti nenukuriami smailių plotai.

Tačiau izoterminio išlaikymo trukmę pratęsus iki 24 val., rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės metodu identifikuotas naujas junginys – ksonotlitas, kurio tarpplokštuminiai atstumai d yra: 6,980; 3,630; 2,822 nm (PDF Nr. 00-023-0125). Vykdamas sintezę 72 valandas, ksonotlito smailių intensyvumas dar šiek tiek padidėjo. Pastebėtas kalcito smailės intensyvumo mažėjimas ilginant hidroterminio apdorojimo trukmę. Tai gali būti susiję su tuo, kad produkte susidaro mažiau pusiau amorfinių kalcio hidrosilikatų, nes jie karbonizuojasi gerokai greičiau, nei kristaliniai [81]. Taigi, padidinus izoterminio išlaikymo temperatūrą nuo 200 iki 220 °C matomas ženklus pokytis – naujo junginio ksonotlito susidarymas. Atsižvelgiant į darbo tikslą, tai yra teigiamas reiškinys, nes iš 1,13 nm tobermorito pagamintų karščiui atsparių dirbinių maksimali panaudojimo temperatūra yra 700 °C, o iš ksonotlito – 1000 – 1100 °C [82]. Tiesa, reikia paminėti, kad šio junginio smailių intensyvumas RSDA kreivėse tiek po 24 val., tiek ir po 72 val. hidroterminės sintezės yra nedidelis. Manome, kad pagrindinės priežastys yra dvi: 1) pradinio mišinio sudėtis atitinka 1,13 nm tobermorito ( $\text{CaO/SiO}_2 = 0,83$ ), o ne ksonotlito ( $\text{CaO/SiO}_2 = 1,0$ ) stecheometriją; 2) trepelyje yra 3,80 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , o aliuminio junginiai gerokai sulėtina ksonotlito susidarymo procesus [83].

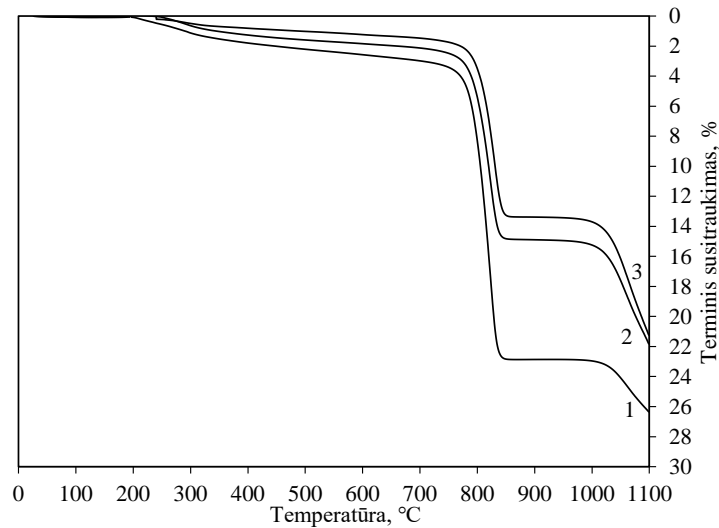
Atlikta bandinių, kurie izotermiškai išlaikyti 4, 24, 72 valandas 220 °C temperatūroje, vienalaikė terminė analizė. Šiuose produktuose taip pat vyksta higroskopinės drėgmės ir vandens pašalinimas iš amorfines ar pusiau kristalinės kalcio hidrosilikatų struktūros, nes DSK kreivėse užfiksuoti efekto intervalo temperatūros maksimumai – 158 °C po 4 valandų, 126 °C po 24 valandų ir 146 °C po 72 valandų. Kreivėse taip pat matomas kalcio karbonato skilimas 650 – 710 °C temperatūros intervale, kurio metu sunaudojama šiluma pakinta nuo 56 iki 72 J/g. Efektų metu nustatyti temperatūros maksimumai – 686 °C, 681 °C, 668 °C. Toliau keliant temperatūrą, 830 – 890 °C intervale matomas egzoterminis efektas, kuriame vyksta kalcio hidrosilikatų perėjimas į volastonitą. Jų maksimali temperatūra praktiškai nekinta (843 – 849 °C), tačiau proceso metu išskiriama šiluma skiriasi – a : 128 J/g; b : 135 J/g; c : 110 J/g.



**2.17 pav.** Sintezės produktų, kai molinis santykis  $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 0,83$ , po terminio apdorojimo 220 °C temperatūroje suspensijos nemišant, VTA kreivės, kai a – izotermiškai išlaikant 4 valandas, b – 24 valandas, c – 72 valandas. Čia : 1 – DSK, 2 – TG

Dilatometrinės analizės duomenys (2.18 pav.) patvirtina ir papildo anksčiau gautus rezultatus. Pusiau amorfiniams C-S-H tipo kalcio hidrosilikatams 800 – 900 °C temperatūroje persikristalizuojant į volastonitą, bandinių tūris sumažėja gerokai labiau, nei kristalinių [84]. Nustatyta, kad ilginant sintezės 220 °C temperatūroje trukmę nuo 4 iki 24 ir 72 val., bandinių tiesinis susitraukimas atitinkamai sumažėja nuo 22,8 % iki 14,8 % ir 13,2 %. Reikia paminėti, kad 200 °C temperatūroje po analogiškų izoterminio išlaikymo trukmių šios vertės buvo 25,8 %; 27,2 %; ir 19,3 % (2.11 pav.). Šie duomenys netiesiogiai patvirtina, kad didinant hidroterminės sintezės temperatūrą ir trukmę, susidaro vis didesnis kristalinių kalcio hidrosilikatų (1,13 nm tobermorito ir ksonotlito) kiekis. Papildomai galima paminėti, kad 4 val. sintetinto bandinio terminis susitraukimas prasideda pasiekus 220 °C temperatūrą, o 24 ir 72 val. – 260 °C.

Pasiekus 1030 °C temperatūrą, vėl fiksuojamas intensyvus bandinių susitraukimas. Šis procesas gali būti susijęs su volastonito perėjimu į pseudovolastonitą, ką mes pastebėjome savo ankstesniame darbe, bakalaure, kurį atlikau pats.

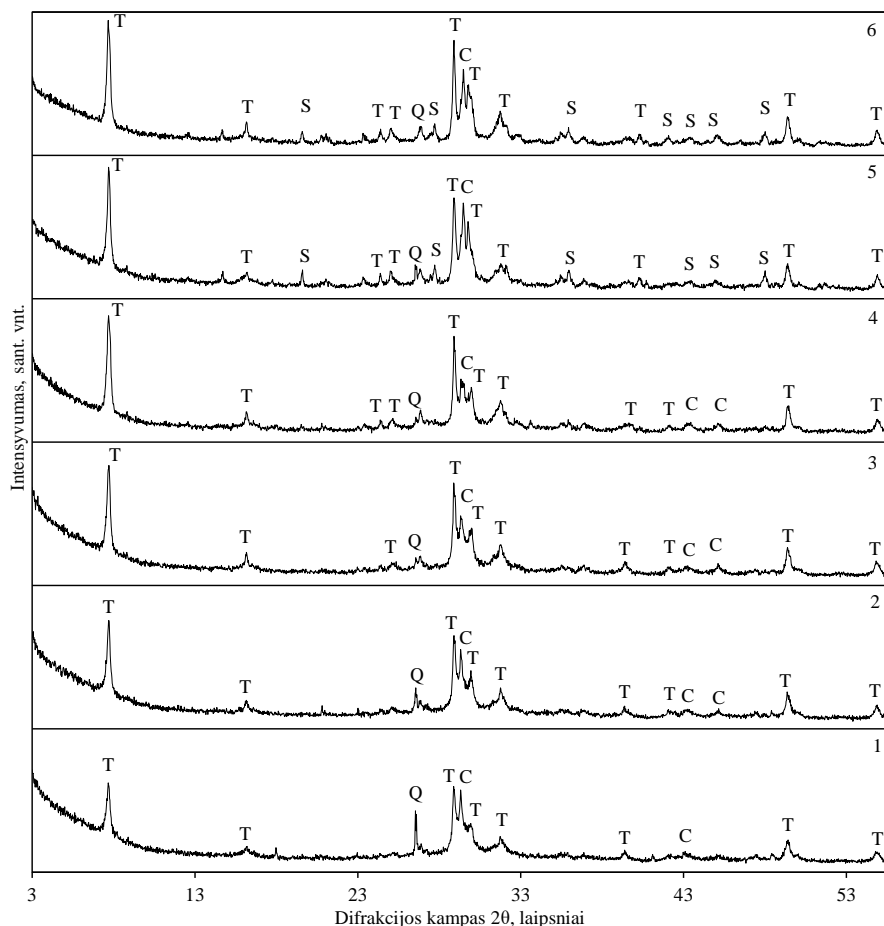


**2.18 pav.** Sintezės produktų, gautų iš mišinių, kurių molinis santykis  $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 0,83$ , po terminio apdorojimo 220 °C temperatūroje suspensijos nemaišant, dilatometrinė analizė, kai izoterminio išlaikymo trukmė : 1 – 4 val., 2 – 24 val., 3 – 72 val.

Apibendrinant šioje darbo dalyje gautus rezultatus, galime teigti, kad trepelis yra tinkama žaliava kalcio hidrosilikatų sintezei. Tačiau iš jo gauti grynus kristalinius junginius yra sunku, nes joje kartu su kristalinėmis  $\text{SiO}_2$  atmainomis, kvarcu bei tridimitu (2.4 pav.), yra ir amorfinės struktūros nuosėdinė organogeninės kilmės silicitinė dalis, kuri susideda iš labai smulkaus (0,01–0,02 mm) amorfinio silicio dioksido, rečiau chalcedono sferolitų ir mažo kiekio organinių liekanų (titnagdumblių kiautelių). Didelis šių  $\text{SiO}_2$  atmainų reaktyvumas nulemia greitą tarpinių pusiau amorfinių junginių susidarymą, kurie, ilginant izoterminio apdorojimo temperatūrą ir trukmę, sunkiai persikristalيزuoja į termodinamiškai tomis sąlygomis stabilius kalcio hidrosilikatus – 1,13 nm tobermoritą ir ksonotlitą. Procesą papildomai apsunkina ir trepelyje esančios priemaišos, ypač aliuminio junginiai, kurie stabdo ksonotlito susidarymą.

## 2.4. Hidroterminės sintezės produktų susidarymas $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1,0$ sudėties mišiniuose

Norint įvertinti pradinio mišinio sudėties įtaką junginių susidarymo sekai, buvo atlikta kito mišinio hidroterminė sintezė suspensijos nemaišant, kurio  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  molinis santykis lygus 1, kai vandens ir kietųjų dalelių santykis lygus 10,  $200^\circ\text{C}$  sočiųjų vandens garų aplinkoje, ją vykdant 4, 8, 16, 24, 48, 72 valandas (2.19 pav.).



**2.19 pav.** Sintezės produktų, gautų iš mišinių, kurių molinis santykis  $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1$ , po apdorojimo  $200^\circ\text{C}$  temperatūroje suspensijos nemaišant, RSDA kreivės, kai izotermiškai išlaikoma: 1 – 4 valandas, 2 – 8 valandas, 3 – 16 valandų, 4 – 24 valandas, 5 – 48 valandas, 6 – 72 valandas. Žymenys: T – tobermoritas, Q – kvarcas, C – kalcitas, S – skautitas.

Rentgeno spinduliuotės difrakcinė analizė parodė, kad sintezę vykdant 4 valandas pradeda formuotis pageidaujamas junginys – 1,13 nm tobermoritas. Gautieji rezultatai panašūs į rezultatus gautus vykdant hidroterminę sintezę molinio  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  santykio – 0,83. Izoterminio išlaikymo trukmės intervale 4 – 24 val. nepastebėta jokių struktūrinių pokyčių, tik smailių intensyvumo pokyčiai. Matoma, kad didėjant izoterminio išlaikymo trukmei tobermorito smailės intensyvėja, o kvarco kiekis mišinyje – mažėja. Po 48 valandų sintezės identifikuotas naujas junginys – skautitas, kuris tikėtina susidaro bandinio džiovavimo metu, dėl KHS sąveikos su aplinkoje esančiu  $\text{CO}_2$ . Taip pat jis aptinkamas ir vykdžius hidroterminę sintezę 72 valandas.

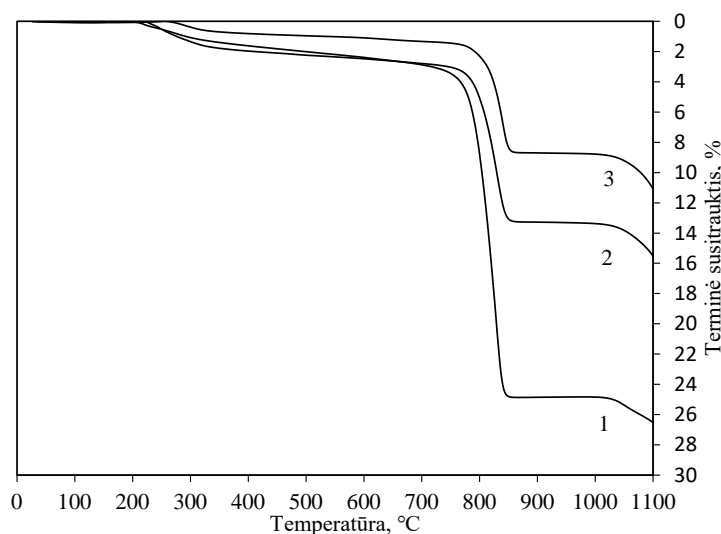
Hidroterminės sintezės metu gauto tobermorito pagrindinės smailės ir reagavusio kvarco smailių ploto skaičiavimai atlikti su bandiniais, kai  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  molinis santykis lygus 1, fiksuojamas jų pokytis didėjant izoterminio išlaikymo trukmei. Atlikus matavimus ir gavus sintezės metu gauto tobermorito

ir reagavusio kvarco pagrindinių smailių plotų vidutinės reikšmės, pagal lygtis apskaičiuotos patikimumo intervalų žemutinės ir viršutinės reikšmės.

**2.6 lentelė.** Sintezės produkto tobermorito ( $d = 11,39$ ) ir reagavusio kvarco ( $d = 3,343$ ) smailių plotų priklausomybės ir patikimumo intervalo ribos, kintant izoterminio išlaikymo trukmei, esant  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  temperatūrai, kai  $\text{CaO/SiO}_2$  molinis santykis lygus 1.

Izoterminis išlaikymas, val.	Tobermorito smailės ploto vidutinė reikšmė sant. vnt. ir patikimumo intervalo žemutinė ( $\chi_z$ ) bei viršutinė ( $\chi_v$ ) ribos	Kvarco smailės ploto vidutinė reikšmė sant. vnt. ir patikimumo intervalo žemutinė ( $\chi_z$ ) bei viršutinė ( $\chi_v$ ) ribos	Nsureagavusio kvarco kiekis (masės procentais)
0 (Prieš sintezę)	-	$6,3846 \pm 0,0085$	100
4	$9,8602 \pm 0,0064$	$4,1328 \pm 0,0092$	64,74
8	$11,1264 \pm 0,0081$	$2,8202 \pm 0,0066$	44,18
16	$12,4252 \pm 0,0073$	$2,4245 \pm 0,0071$	37,97
24	$13,5312 \pm 0,0118$	$2,2356 \pm 0,0067$	35,02
48	$13,7472 \pm 0,0132$	$2,0341 \pm 0,0094$	31,86
72	$14,2437 \pm 0,0116$	$1,5684 \pm 0,0011$	24,57

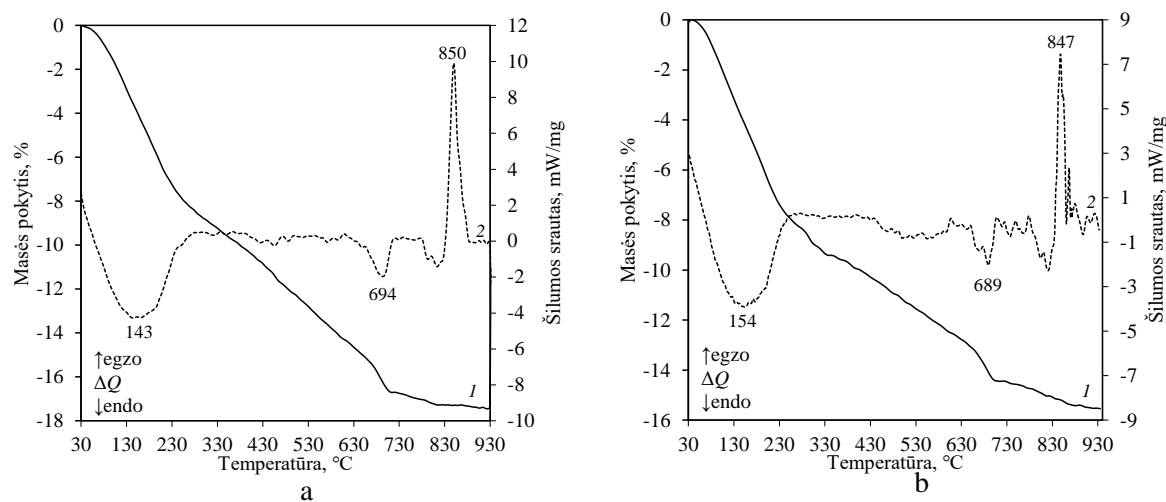
Siekiant nustatyti susintetintų bandinių terminį susitraukimą  $24 - 1100\text{ }^{\circ}\text{C}$  temperatūros intervale, kai  $\text{CaO/SiO}_2$  santykis lygus 1, buvo atlikta bandinių dilatometrinė analizė. Iš 2.20 pav. esančių grafiku matome, kad mažiausias terminis susitraukimas eksperimento temperatūros intervale yra 3 kreivės, kuri yra izotermiškai išlaikant 72 valandas,  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  temperatūroje nemaišomos suspensijos autoklave.



**2.20 pav.** Sintezės produktų, gautų iš mišinių, kurių molinis santykis  $\text{CaO/SiO}_2 = 1$ , po terminio apdorojimo  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  temperatūroje suspensijos nemaišant, dilatometrinė analizė, kai izoterminio išlaikymo trukmė : 1 – 4 val., 2 – 24 val., 3 – 72 val.

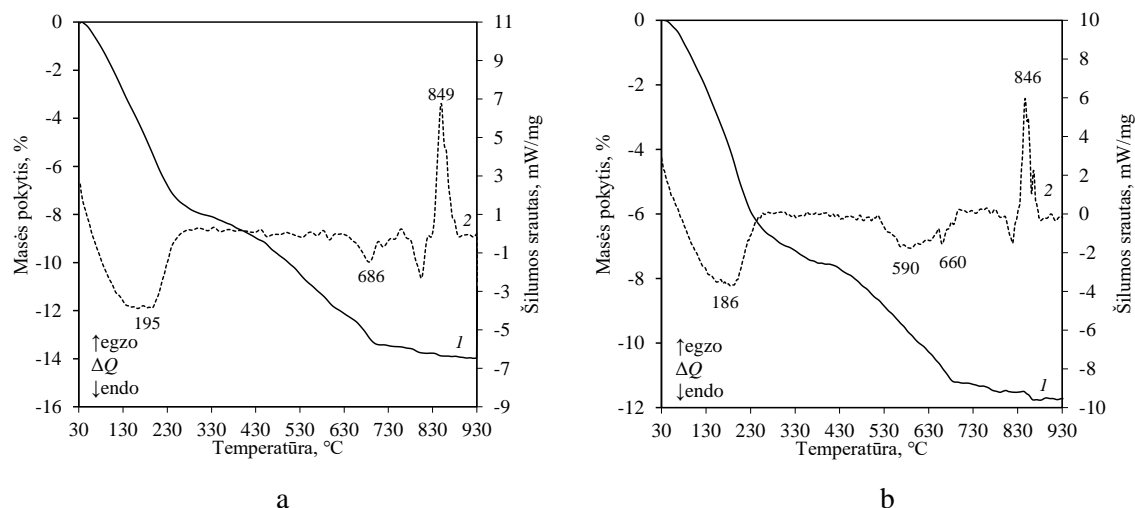
1 ir 2 kreivių terminis susitraukimas pastebimas pasiekus  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  temperatūrą bei nežymiai kinta iki  $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ , fiksuojamas bandinių terminis susitraukimas – 3%. 3 kreivės terminis susitraukimas pradeda kisti  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$  temperatūroje ir pasiekus  $750\text{ }^{\circ}\text{C}$  temperatūrą bandinio terminis susitraukimas yra 1,5%. Kreivėse stebimas labai staigus bandinių terminis susitraukimas  $780-850\text{ }^{\circ}\text{C}$  temperatūros intervale. Pirmoji kreivė rodo bandinio terminis susitraukimas – 25%, antroji – 13%, o trečioji – 8%. Nuo  $850\text{ }^{\circ}\text{C}$  iki  $1030\text{ }^{\circ}\text{C}$  terminis susitraukimas visų kreivių yra lygus nuliui. Pasiekus  $1030\text{ }^{\circ}\text{C}$  temperatūrą vėl fiksuojama staigus bandinio susitraukimas. Galutinis eksperimento bandinių terminis susitraukimas : 1 bandinio - 26,5%, 2 bandinio – 15,5%, 3 bandinio – 11,1%. Atlikta sintezės

produktų, izotermiškai išlaikytų 4, 8, 24, 72 valandas, vienalaikė terminė analizė (2.21 ir 22.2 pav.). Matomi analogiški terminiai efektai kaip ir esant 0,83 moliniam CaO/SiO<sub>2</sub> santykiui.



**2.21 pav.** Sintezės produktų, kai molinis santykis CaO/SiO<sub>2</sub> = 1, VTA kreivės, kai a – izotermiškai išlaikant 4 valandas, b – 8 valandas. Čia : 1 – DSK, 2 – TG

Pagal VTA grafikų kreives esančias 2.22 pav. galime teigti, kad terminiai efektai yra kaip 2.21 pav. Pagrindinis išsiskiriantis efektas 2.22 b pav. šiek tiek vientisas efektas prasidedantis 530 °C temperatūroje. Kadangi 72 val. vykstant reakcijai susidaro skautitas, kuris labai giminingas kalcio karbonatui, galima suprasti, kad padidėjęs endoterminis efektas susijęs su skautito skilimu. Visi kiti vykstantys terminiai efektai analogiški 2.21 pav. esantiems efektams.



**2.22 pav.** Sintezės produktų, kai molinis santykis CaO/SiO<sub>2</sub> = 1, VTA kreivės, kai a – izotermiškai išlaikant 24 valandas, b – 72 valandas. Čia : 1 – DSK, 2 – TG

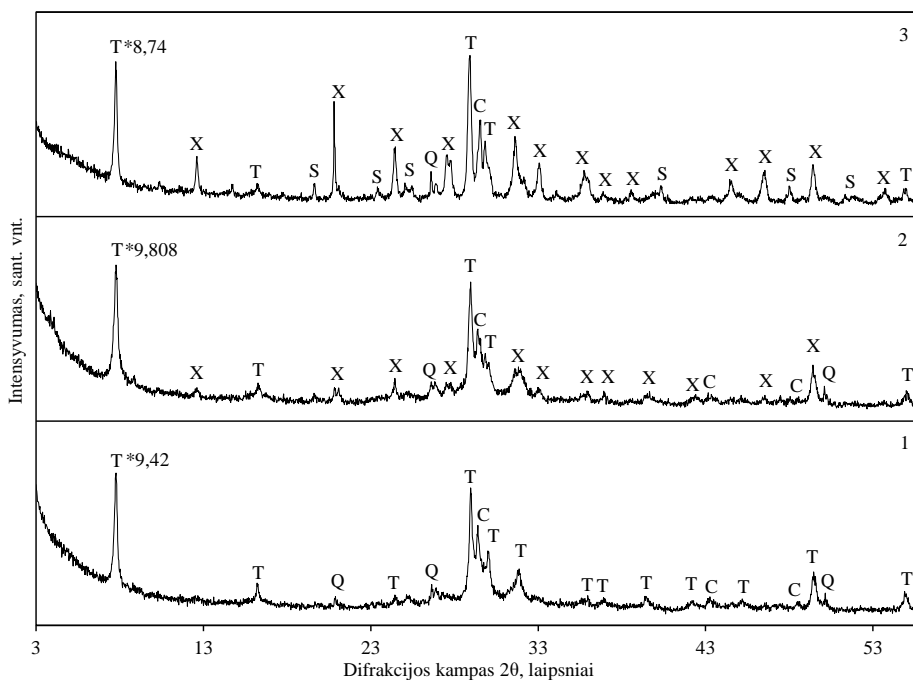
Parametrai, kurie gauti vienalaikės terminės analizės metu (2.21 pav. ir 2.22 pav.), surašyti į 2.7 lentelę. Remiantis 2.7 lentelėje esančiais DSK parametrais matome, kad kaip ir esant 0,83 moliniam CaO/SiO<sub>2</sub> santykiui produktų dehidratacijos procesui sunaudojama šiluma ilgėjant izoterminio išlaikymo trukmei – mažėja. Atvirkščiai negu su 0,83 moliniu santykiu kalcio karbonato skilimui šilumos sunaudojimas iki 24 valandų sintezės vykdymo mažėja, bet smarkiai padidėja 72 valandų sintezės trukmės kalcio karbonato skilimo šilumos sueikvojimas. Šį reiškinį paaiškina rentgeno

spinduliuotės difrakcinės analizės metu identifikuotas – skautitas. Pasiekus 830 °C kalcio hidrosilikatai (tikėtina C-S-H (I), nes tobermoritui šis efektas nebūdingas) galutinai praranda prisijungtą vandenį ir OH<sup>-</sup> grupes. Šio proceso metu pradeda formuotis naujas mažabazis bevandenis junginys – volastonitas. Šio terminio efekto metu sunaudojama šiluma ilgėjant izoterminio išlaikymo trukmei sumažėja nuo 140 iki 80 J/g.

**2.7 lentelė.** Sintezės produkto, kai molinis santykis CaO/SiO<sub>2</sub> = 1, vienalaikės terminės analizės rezultatai, kintant izoterminio išlaikymo trukmei.

Sintezės izoterminio išlaikymo trukmė, val.	4	8	24	72	4	8	24	72	
Terminis efektas (temp. intervalas, tipas)	DSK parametrai:				Masės nuostoliai TGA kreivės, %				
Produktų dehidratacija (40 – 240 °C, endo)	Šiluma, J/g	375	343	342	306	8,55	8,19	7,72	6,56
	Pikas, °C	143	148	147	154				
CaCO <sub>3</sub> skilimas (650 – 710 °C, endo)	Šiluma, J/g	62	39	34	133	2,38	1,34	1,32	2,52
	Pikas, °C	694	690	686	660				
Volastonito susidarymas (830 – 890 °C, egzoz)	Šiluma, J/g	140	106	115	80	0,05	0,31	0,16	0,24
	Pikas, °C	850	848	849	847				

Siekiant palyginti mišinių, kurio molinis CaO/SiO<sub>2</sub> santykis lygus 0,83 ir 1, atlikta hidroterminė sintezė mišinio, kurio molinis santykis lygus 1, analogiškai izotermiškai išlaikant 4 – 72 valandas, naudojant nemaišomos suspensijos autoklavą, 220 °C temperatūroje vandens garų aplinkoje, kai vandens ir kietųjų dalelių santykis lygus 10.

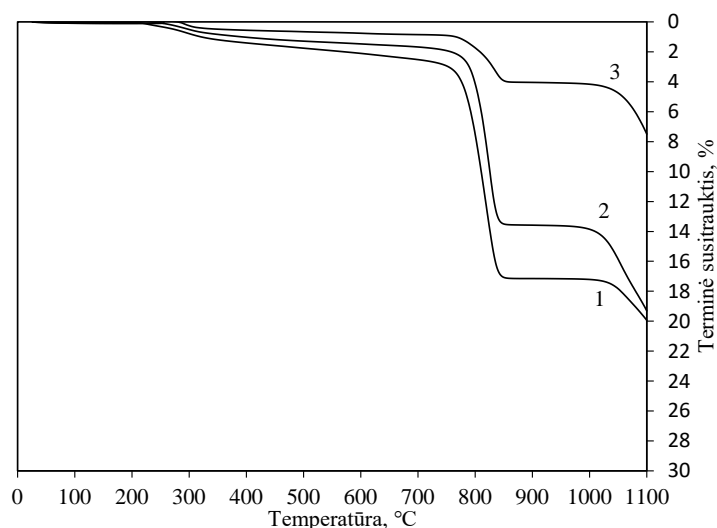


**2.23 pav.** Sintezės produktų, gautų iš mišinių, kurių molinis santykis CaO/SiO<sub>2</sub> = 1, po apdorojimo 220 °C temperatūroje suspensijos nemaišant, RSDA kreivės, kai izotermiškai išlaikoma : 1 – 4 valandas, 2 – 24 valandas, 3 – 72 valandas. Žymenys : T – tobermoritas, Q – kvarcas, C – kalcitas, X – ksonotlitas, S – skautitas, \* - RSDA kiekybinės analizės būdu nustatyti nenukurtyti smaيليų plotai.

Vykiant sintezę 4 valandas matomas analogiškas 1,13 nm tobermorito susidarymas, bet pastebima daugiau kalcio karbonato palyginus neintensyvių smaيليų, bet jokie nauji junginiai formuotis nepradeda. Vykdytius sintezę 24 valandas, rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės būdu identifikuotas ksonotlitas kaip ir su moliniu santykiu 0,83. Matoma, kad ksonotlito smaيليų intensyvumas nedidelis, tačiau atsiranda daug neintensyvių ksonotlito pėdsakų. Sintezę vykiant ir

izotermiškai išlaikant 72 valandas metu ksonotlito smailių intensyvumas lyginant su 24 valandomis smarkiai padidėjo ir produkte pradeda vyrėti tobermorito bei ksonotlito mišinys. Tuo tarpu sintezės pradžioje identifikuojamas kalcio karbonatas, kuris ilgėjant sintezės trukmei pereina į skautitą (2.25 pav.).

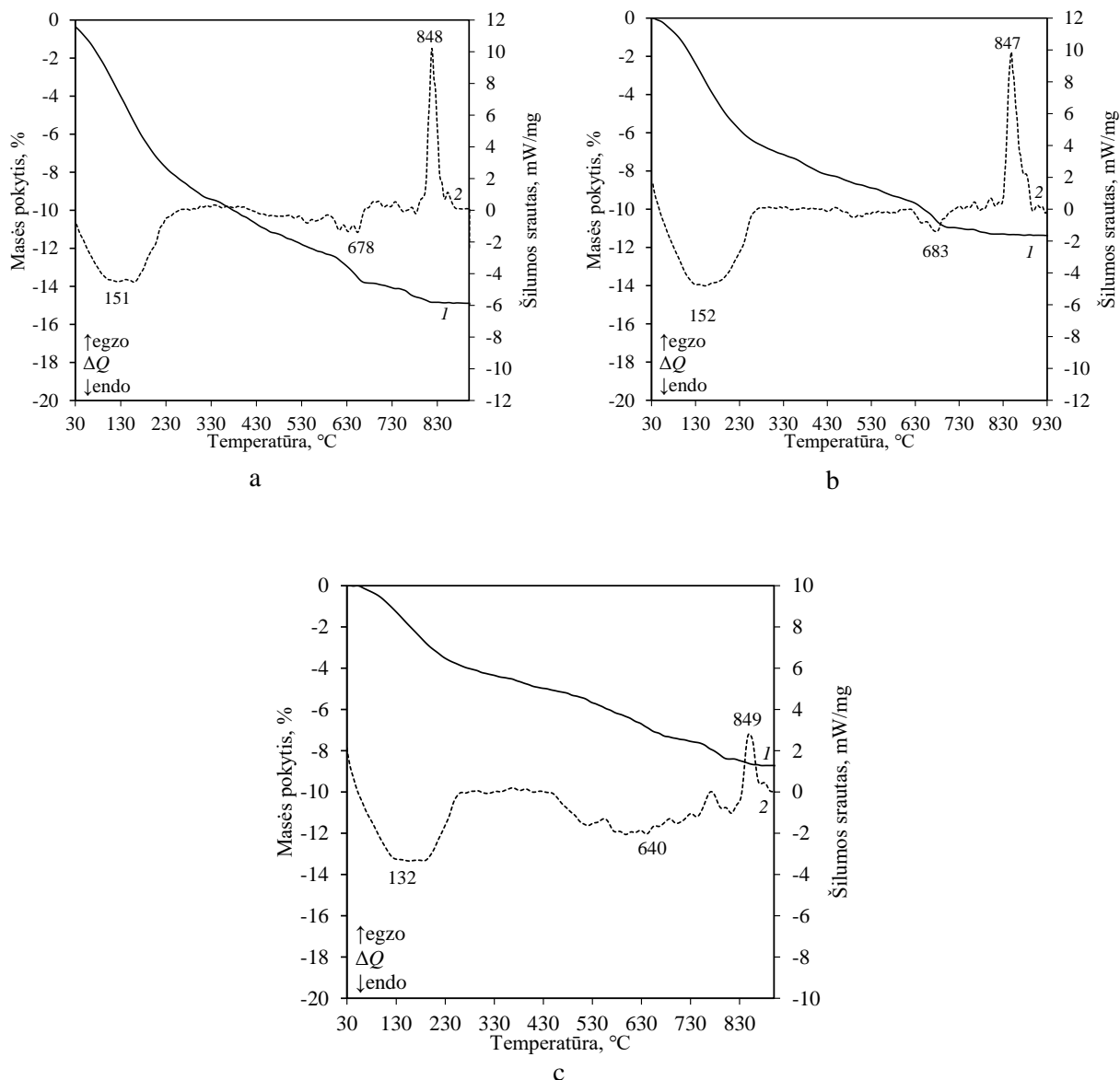
Atlikta sintezės bandinio, kai  $\text{CaO/SiO}_2$  santykis lygus 1, sintezę atliekant 220 °C temperatūroje, dilatimetrinė analizė. Iš 2.26 pav. esančių grafikų matome, kad didesnis pokytis lyginant su 2.22 pav. tik 3 kreivės – izotermiškai išlaikant 72 valandas. Terminio susitraukimo pradžia pastebima 240 °C temperatūroje ir tolygiai kinta iki 750 °C temperatūros. Pasiekus ją 1 ir 2 kreivės terminis susitraukimas sparčiai pradeda didėti, 3 kreivės pokytis – sąlyginai nedidelis ir vyksta iki 850 °C. Pirmoji kreivė rodo bandinio terminį susitraukimą – 17 %, antroji – 13,5 %, o trečioji – 3,9 %. Nuo 850 °C iki 1030 °C pokytis nepastebimas. Pasiekus 1030 °C temperatūrą fiksuojamas staigus bandinio susitraukimas. Galutinis eksperimento susitraukimo rezultatas : 1 bandinio – 19,9 %, 2 bandinio – 19,3 %, 3 bandinio – 7,5 %.



**2.24 pav.** Sintezės produktų, gautų iš mišinių, kurių molinis santykis  $\text{CaO/SiO}_2 = 1$ , po terminio apdorojimo 220 °C temperatūroje suspensijos nemaišant, dilatimetrinė analizė, kai izoterminio išlaikymo trukmė : 1 – 4 val., 2 – 24 val., 3 – 72 val.

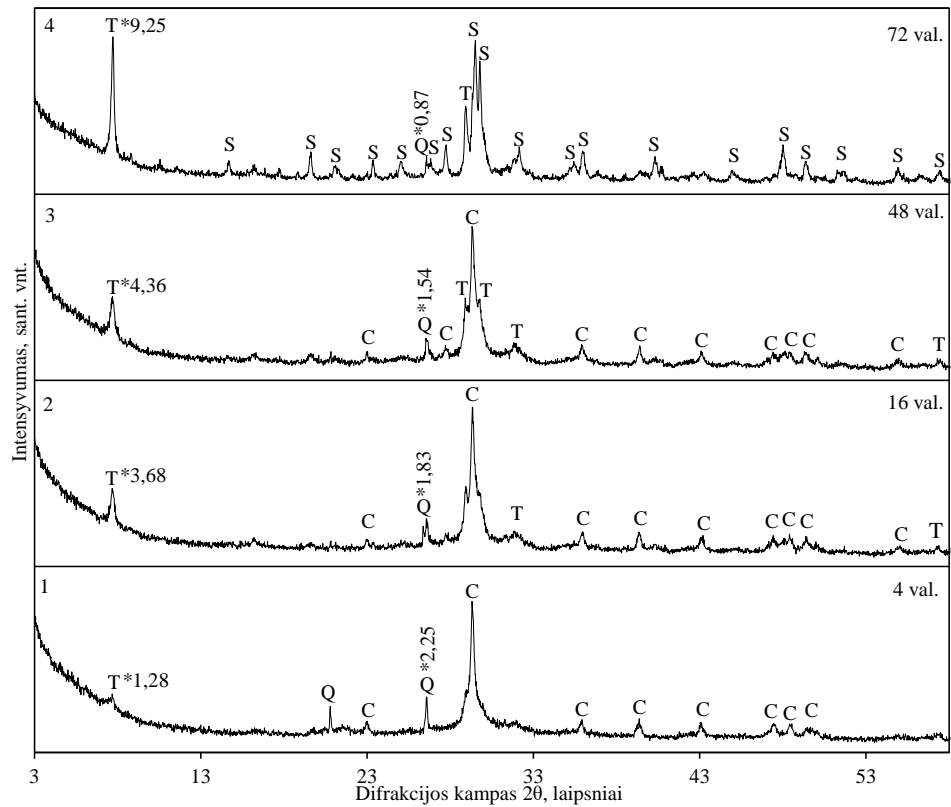
Atlikta šių bandinių vienalaikė terminė analizė, kai izotermiškai išlaikoma 4, 24, 72 valandas 220 °C temperatūroje. DSK kreivėse stebimas produktų dehidratacijos endoterminis efektas. Užfiksuoti efekto intervalo temperatūros maksimumai – 151 °C po 4 valandų, 152 °C po 24 valandų ir 132 °C po 72 valandų. Kreivėse a ir b matomas kalcio karbonato skilimas 650 - 710 °C temperatūros intervale, kurio metu sunaudojama šiluma pakinta nuo 40 iki 46 J/g (2.25 pav.).





**2.25 pav.** Sintezės produktų, kai molinis santykis  $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1$ , po terminio apdorojimo 220 °C temperatūroje nemaišomos suspensijos autoklave, VTA kreivės, kai a – izotermiškai išlaikant 4 valandas, b – 24 valandas, c – 72 valandas. Čia : 1 – DSK, 2 – TG

Kreivėje c matomas didelis efektas 450 – 790 °C temperatūros intervale, užfiksuojama sunaudojama šiluma – 265 J/g. Efektų metu nustatyti temperatūros maksimumai – 683 °C, 678 °C, 640 °C. Toliau keliant temperatūrą matomas egzoterminis efektas 830 – 890 °C, kuriame vyksta kalcio hidrosilikatų perėjimas į volastonitą. Šiuo metu a ir b išskiriama šiluma stipriai skiriasi nuo c, bet maksimali temperatūra efekto metu praktiškai nepakinta – a : 157 J/g, 847 °C; b : 172 J/g, 848 °C; c : 46 J/g, 849 °C (2.25 pav.).

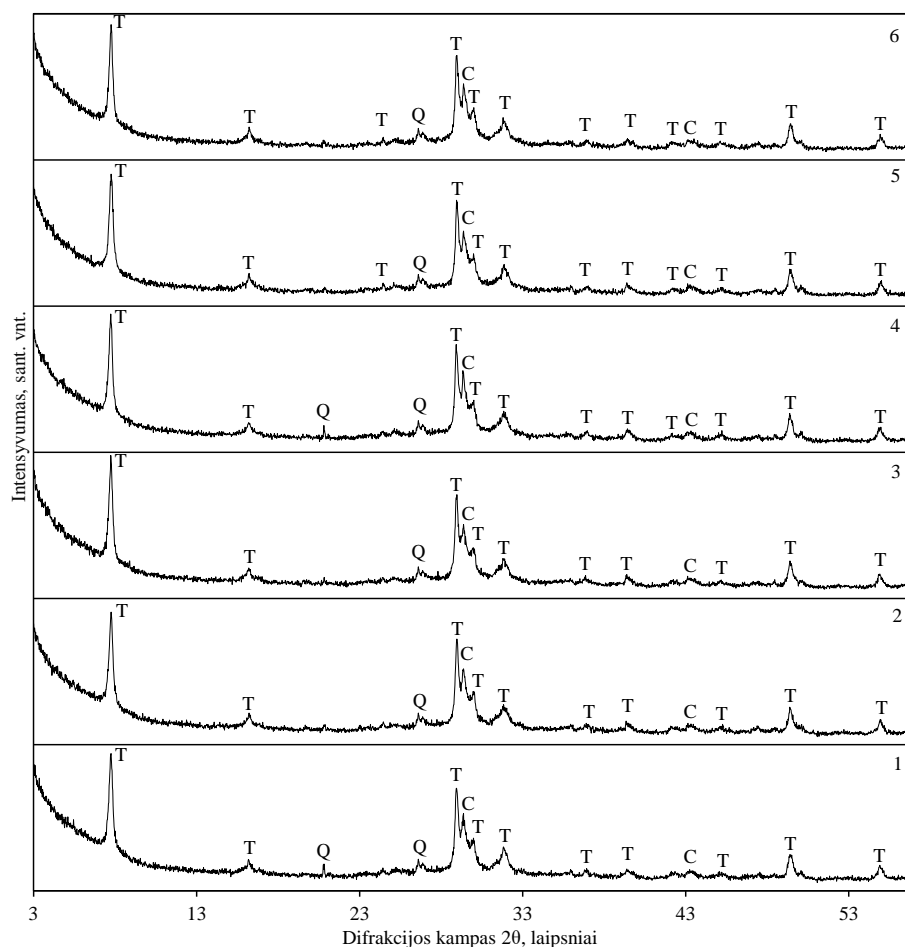


**2.26 pav.** Rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės kreivės susintetintų tablečių, kurių  $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1$ , izotermiškai išlaikius 4, 16, 48, 72 valandas. Čia : T – tobermoritas, C – kalcitas, Q – kvarcas, S – skautitas, \* - RSDA kiekybinės analizės būdu nustatyti nenukirptų smailių plotai.

Analogiškai suformuotos pradinio mišinio tabletės moliniu  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  santykiu 1, kurias izotermiškai išlaikytos 200 °C temperatūroje. Atlikus rentgeno spinduliuotės difrakcinę analizę nepastebėta jokių esminių pokyčių. Sintezę vykdant 72 valandas, susidaro junginys – skautitas (2.26 pav.).

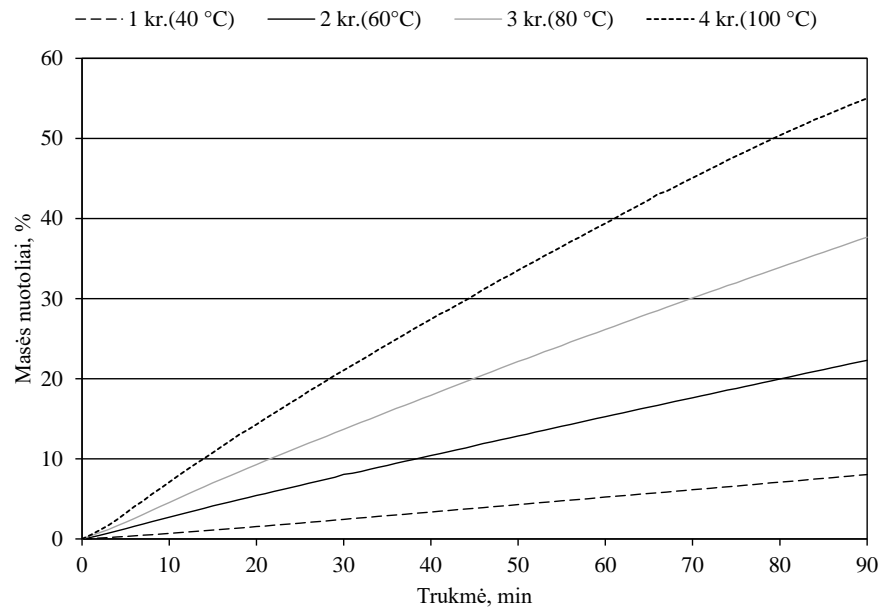
## 2.5. Bandinių formavimas liejimo būdu iš hidroterminės sintezės metu gautų junginių, ją vykdant 200 °C temperatūroje, kai C/S santykis lygus 0,83

Pasirinktos optimalios hidroterminės, suspensijos nemaišant, sintezės sąlygos – C/S santykis 0,83, izotermiškai išlaikant 16 valandų 200 °C temperatūroje. Norint tinkamai formuoti bandinius nustatytas reikiamas vakuumo dydis. Formavimo metu gautas maksimalus vakuumas -0,3 atm, nes aukštesniame vakuume bandiniai pradėjo trūkinėti, todėl eksperimentai liejant bandinius vykdyti esant -0,25 atm vakuumui norint kokybiško suformavimo. Kartu su vakuumavimu, bandiniai buvo presuojami 1,6 MPa jėga. Atlikta suformuotų ir skirtingose temperatūrose išdžiovintų bandinių rentgeno spinduliuotės difrakcinė analizė.



**2.27 pav.** Bandinių suformuotų liejimo metu, gautų iš mišinio, kurių molinis santykis  $\text{CaO/SiO}_2 = 0,83$  po apdorojimo 200 °C temperatūroje suspensijos nemaišant, RSDA kreivės, kai izotermiškai išlaikoma 16 valandų ir džiovinama 24 valandas. Čia : 1 – neformuotas, 2 – džiovintas 40 °C, 3 – džiovintas 60 °C, 4 – džiovintas 80 °C, 5 – džiovintas 100 °C, 6 – džiovintas 180 °C. Žymenys : T – tobermoritas, Q – kvarcas, C – kalcitas.

Iš 2.27 paveiksle pateiktų rezultatų matome, kad džiovinant bandinius 40 – 180 °C temperatūros intervale įtakos naujų junginių susidarymui nėra. Visuose kreivėse dominuoja tobermoritas, kurio pagrindinės smailės intensyvumas nežymiai kinta. Taip pat pastebimi nesureagavusio kvarco likučiai. Atlikta drėgmės pašalinimo kinetika džiovinant liejimo metu suformuotą bandinį elektroninėse svarstyklėse su kaitinamuoju elementu. Padalintas bandinys į 4 dalis, džiovinta 90 minučių 40 – 100 °C temperatūros intervale, masės pokytis fiksuojamas kiekvieną eksperimento minutę.



**2.28 pav.** Bandinių suformuotų liejimo metu, gautų iš mišinio, kurių molinis santykis  $\text{CaO/SiO}_2 = 0,83$  po apdorojimo 200 °C temperatūroje nemaišomos suspensijos autoklave, masės nuostolių priklausomybė nuo džiovavimo temperatūros ir trukmės, kai izotermiškai išlaikoma 16 valandų.

Iš grafinių priklausomybių esančio 2.28 paveiksle matome tiesiogine temperatūros įtaka masės (drėgmės netekimo) nuostoliams. Atliekant bandymą 40 °C temperatūroje stebimas lėčiausias drėgmės pašalinimas, kuris po 90 minučių eksperimento siekia vos 8,04%. Pakėlus temperatūrą iki 60 °C bandinys po 90 minučių praranda 22,31% drėgmės. Pasirinkus 80 °C temperatūrą eksperimentui atlikti pastebimi dar geresni rezultatai – po 90 minučių pašalinama 37,66% drėgmės. Efektyviausias procesas pastebimas eksperimentą vykdant 100 °C temperatūroje. Po 90 minučių bandinio masės nuostoliai siekia 54,99% ir netenka didžiausią dalį drėgmės. Eksperimento metu bandinio masės (drėgmės netekimo) pokyčiai pateikti 3.7 lentelėje.

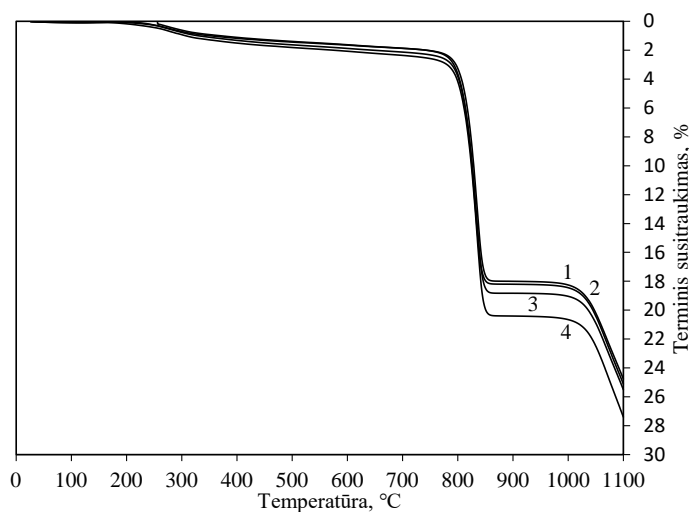
**2.8 lentelė.** Bandinių suformuotų liejimo metu (iš sintezės produktų, gautų iš mišinių, kurių molinis santykis  $\text{CaO/SiO}_2 = 0,83$ , po 16 valandų izoterminio apdorojimo 200 °C temperatūroje suspensijos nemaišant) masės nuostoliai džiovavimo metu

Temperatūra, °C	Masės nuostoliai po skirtingos trukmės, %				Pradinė bandinio masė, g
	Po 30 min.	Po 60 min.	Po 90 min.	Po 24 valandų	
40	2,46	5,23	8,04	72,47	5,52
60	8,07	15,28	22,31	72,61	6,17
80	13,68	26,15	37,66	73,07	7,61
100	21,05	39,39	54,99	73,41	7,93

Iš 2.8 lentelės matome, kad didėjant temperatūrai masės nuostoliai per laiko vienetą didėja. Tie patys bandiniai po 90 minučių eksperimento įdėti į džiovyklės su atitinkamomis temperatūromis ir palikti džiovinimui likusią trukmę. Po 24 valandų pasverti bandiniai. Bandinys buvęs 40 °C temperatūros džiovyklėje neteko 72,47% drėgmės, 60 °C temperatūros džiovyklėje buvęs bandinys neteko 72,61%, 80 °C temperatūroje – 73,07%, o 100 °C temperatūroje – 73,41%. Taigi šie eksperimentai parodo,

kad temperatūrą turi teigiamos įtakos drėgmės pašalinimui tik džiovavimo pradžioje, tuo tarpu po 24 val. šio proceso skirtinguose temperatūrose džiovintų bandinių masės pokytis yra beveik toks pat (skirtumas siekia tik 1 procentą).

Norint patikrinti išdžiovintų bandinių terminį susitraukimą atlikta dilatimetrinė analizė.



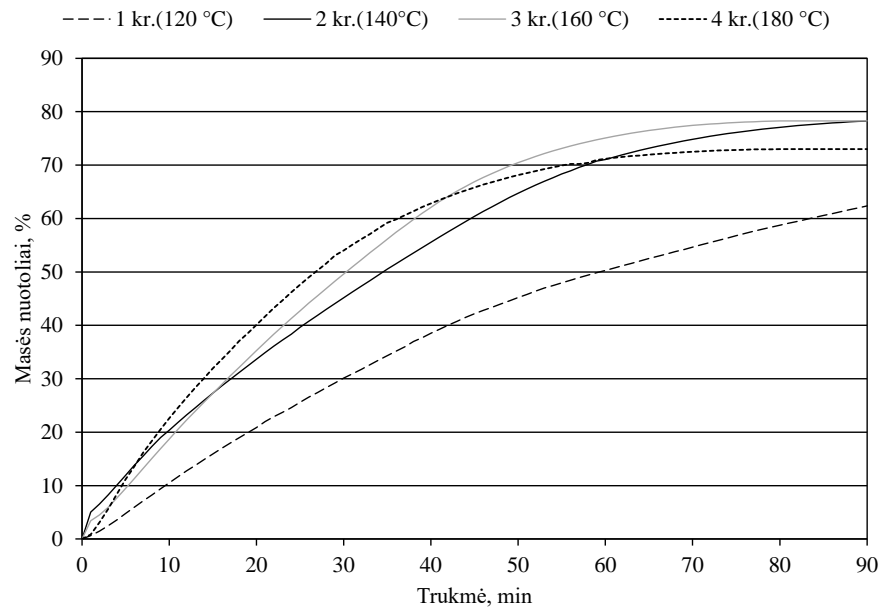
**2.29 pav.** Bandinių suformuotų liejimo metu, gautų iš mišinių, kurių molinis santykis  $\text{CaO/SiO}_2 = 0,83$ , po terminio apdorojimo 200 °C temperatūroje suspensijos nemaišant, izoterminio išlaikymo trukmė 16 valandų, dilatimetrinė analizė, kai 24 valandas džiovinta: 1 – 40 °C temp., 2 – 60 °C temp., 3 – 80 °C temp., 4 – 100 °C temp.

Iš grafiko esančio 2.29 pav. matome, kad suformuotų liejimo metu bandinių ir jų džiovinimas terminio susitraukimo nesumažino lyginant su 2.11 pav. esančia izotermiškai išlaikant 24 valandas kreives. 1 kreivės terminis susitraukimas – 24,7%, 2 kreivės – 25,5%, 3 kreivės – 25,1%, 4 kreivės – 27,4%.

Atliktas analogiškas masės nuostolių džiovavimo metu eksperimentas 120 – 180 °C temperatūros intervale. Iš grafiko esančio 2.30 pav. matome temperatūros įtaka masės (drėgmės netekimo) nuotoliams. Atliekant bandymą 120 °C temperatūroje pastebima prasčiausia drėgmės pašalinimo dalis, kuri po 90 minučių eksperimento siekia 62,34%. Pakėlus temperatūrą iki 140 °C bandinys po 90 minučių praranda 78,24% drėgmės. Pasirinkus 160 °C temperatūrą eksperimentui atlikti stebimas spartesnis drėgmės pašalinimas, bet galutinis rezultatas panašus į 140 °C temperatūroje vykdytą eksperimentą – po 90 minučių pašalinama 78,26% drėgmės.

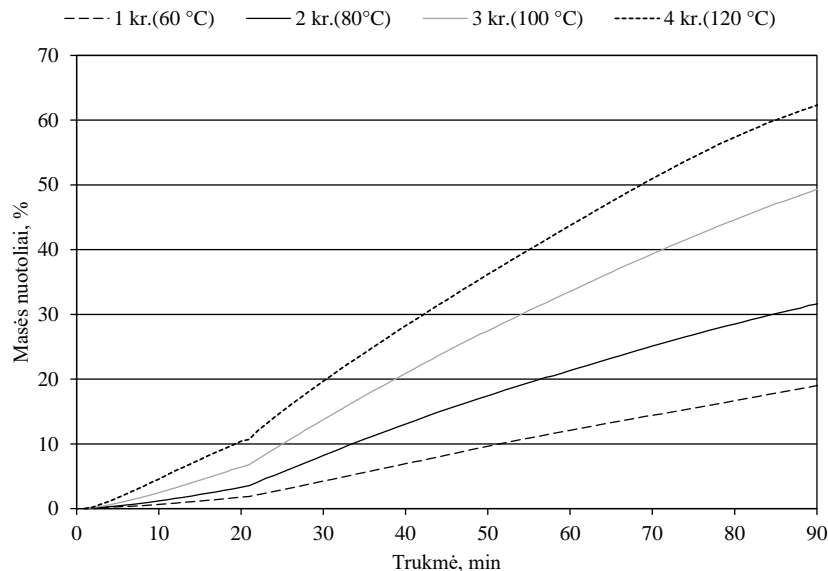
**2.9 lentelė.** Bandinių suformuotų liejimo metu (iš sintezės produktų, gautų iš mišinių, kurių molinis santykis  $\text{CaO/SiO}_2 = 0,83$ , po 16 valandų izoterminio apdorojimo 200 °C temperatūroje nemaišomos suspensijos autoklave) masės nuostoliai džiovavimo metu

Temperatūra, °C	Masė nuotoliai po skirtingos trukmė, %				Pradinė bandinio masė, g
	Po 30 min.	Po 60 min.	Po 90 min.	Po 24 valandų	
120	30,13	50,29	62,34	73,83	7,03
140	45,17	71,06	78,24	78,26	6,73
160	49,61	75,07	78,27	78,27	6,54
180	54,01	71,18	73,01	73,01	7,18



**2.30 pav.** Bandinių suformuotų liejimo metu, gautų iš mišinio, kurių molinis santykis  $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 0,83$  po apdorojimo 200 °C temperatūroje nemišomos suspensijos autoklave, masės nuostolių priklausomybė nuo džiovinimo temperatūros ir trukmės, kai izotermiškai išlaikoma 16 valandas.

Efektyviausias procesas turėtų vykti eksperimentą vykdant 180 °C temperatūroje. Matomas greičiausias masės netekimas, bet po 90 minučių bandinio masės nuostoliai siekia 73,01%. Netikslų rezultatą gali įtakoti tai, kad eksperimentas 180 °C temperatūroje atliktas anksčiau suformuotų bandinių metu ir liejant jį vakuumuojant nutrauktas didesnis kiekis vandens.



**2.31 pav.** Bandinių suformuotų liejimo metu, gautų iš mišinio, kurių molinis santykis  $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 0,83$  po apdorojimo 200 °C temperatūroje nemišomos suspensijos autoklave, masės nuostolių priklausomybė nuo džiovinimo temperatūros ir trukmės, kai izotermiškai išlaikoma 24 valandas.

Atliktas bandinių formavimas liejimo metu iš sintezės produktų, kai molinis santykis  $\text{CaO/SiO}_2 = 0,83$ , po terminio apdorojimo  $200\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūroje nemaišomos suspensijos autoklave, izoterminio išlaikymo trukmė 24 valandas. Masės nuostolių džiovinimo eksperimentas atliktas  $60 - 120\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūros intervale. Iš grafiko esančio 2.31 pav. matome temperatūros įtaka masės (drėgmės netekimo) nuotoliams. Atliekant bandymą  $60\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūroje pastebimas mažiausias drėgmės pasišalinimas, kuris po 90 minučių eksperimento yra 21,4%. Pakėlus temperatūrą iki  $80\text{ }^\circ\text{C}$  bandinys po 90 minučių praranda 34,23% drėgmės. Pasirinkus  $100\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūrą eksperimentui atlikti pastebimas masės nuostolis po 90 minučių – 54,08%. Efektyviausias procesas matomas eksperimentą vykdant  $120\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūroje. Po 90 minučių bandinio masės nuostoliai siekia 66,28% ir netenka didžiausią dalį drėgmės. Eksperimento metu gauti rezultatai pateikti 2.10 lentelėje.

**2.10 lentelė.** Bandinių suformuotų liejimo metu (iš sintezės produktų, gautų iš mišinių, kurių molinis santykis  $\text{CaO/SiO}_2 = 0,83$ , po 24 valandų izoterminio apdorojimo  $200\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūroje nemaišomos suspensijos autoklave) masės nuostoliai džiovinimo metu

Temperatūra, $^\circ\text{C}$	Masės nuostoliai po skirtingos trukmės, %				Pradinė bandinio masė, g
	Po 30 min.	Po 60 min.	Po 90 min.	Po 24 valandų	
60	7,20	14,63	21,40	73,08	6,21
80	13,52	25,47	34,23	73,67	6,00
100	21,55	39,87	54,08	74,05	7,13
120	29,02	51,64	66,28	74,82	8,62

Iš 2.10 lentelės matome, kad didėjant temperatūrai masės nuostoliai per laiko vienetą didėja. Tie patys bandiniai po 90 minučių eksperimento įdėti į džiovyklę su atitinkamomis temperatūromis ir palikti džiovinimui likusią trukmę. Po 24 valandų pasverti bandiniai. Bandinys buvęs  $60\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūros džiovyklėje neteko 73,08% drėgmės,  $60\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūros džiovyklėje buvęs bandinys neteko 73,67%,  $80\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūroje – 74,05%, o  $100\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūroje – 74,82%.

**2.11 lentelė.** Bandinių suformuotų liejimo metu, gautų iš mišinio, kurių molinis santykis  $\text{CaO/SiO}_2 = 0,83$  po apdorojimo  $200\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūroje 16 valandų suspensijos nemaišant, džiovintų 24 valandas džiovykloje, tikrieji ir realieji parametrai

Temperatūra, $^\circ\text{C}$	Masė, g	Tūris, $\text{cm}^3$		Tankis, $\text{kg/m}^3$		Porėtumas, %
		Be porų	Su porom	Be porų	Su porom	
40	7,76488	3,02	19,52	2563,5	397,6	84,48
60	7,84191	3,02	19,46	2595,8	402,8	84,48
80	5,57706	2,13	19,26	2615,4	289,5	88,92
140	7,8545	3,24	19,04	2418,8	412,4	82,94
	7,6602	3,16	19,59	2424	390,8	83,87
180	7,1989	3,05	19,64	2358,8	366,4	84,46
	7,5835	3,18	18,88	2384,2	401,5	83,15
200	7,2893	2,89	19,50	2515,3	373,8	85,13
	7,1581	2,79	18,97	2557	377,2	85,24
300	5,8332	2,22	16,81	2622,1	346,9	86,76
	5,8342	2,24	17,13	2604	340,4	86,92
400	5,7059	2,26	16,78	2523,7	339,9	86,53

Suformuoti bandiniai džiovinti džiovyklėje 40 – 200 °C temperatūroje 24 valandas. Po džiovinimo pasverti bandiniai, kurie liko labai lengvi. Dėl šios priežasties atlikti matavimai su dujų piknometru, kurių metu nustatytas tikrasis bandinio tūris ir tankis. Gavus rezultatus paaiškėjo, kad bandiniuose susiformavo didelis kiekis porų. Atlikti matavimai slankmačiu, paskaičiuoti realūs tūriai ir paskaičiuoti realūs tankiai.

**2.12 lentelė.** Bandinių suformuotų liejimo metu, gautų iš mišinio, kurių molinis santykis  $\text{CaO/SiO}_2 = 0,83$  po apdorojimo 200 °C temperatūroje 24 valandas suspensijos nemaišant, džiovinutų 24 valandas džiovykloje, tikrieji ir realieji parametrai

Temperatūra, °C	Masė, g	Tūris, cm <sup>3</sup>		Tankis, kg/m <sup>3</sup>		Porėtumas, %
		Be porų	Su porom	Be porų	Su porom	
60	7,4846	2,82	19,36	2654,3	386,4	85,43
80	7,4979	2,81	19,23	2665,5	389,7	85,37
100	7,2951	2,68	19,36	2714,4	376,6	86,12
160	6,0591	2,20	17,24	2749,2	351,3	87,22

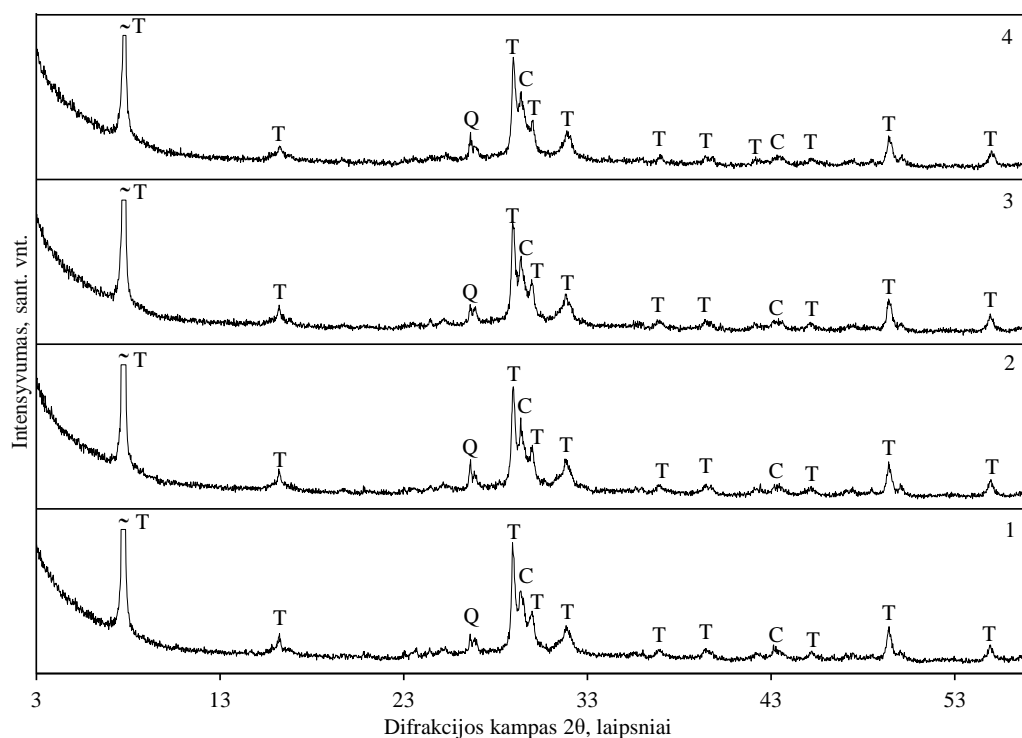
Palyginus šiuos du metodus apskaičiuotas bandinių porėtumas. Rezultatai matomi 2.11 – 2.13 lentelėse. Atlikus pirmuosius bandymus pastebimi nežymūs parametru pokyčiai, kuriuos įtakoja bandinių suformavimo kokybė, džiovinimas. Pagal gautus rezultatus paskaičiuotas bandiniuose įsiterpusio oro tarpų kiekis procentais (porėtumas). Lentelėje matoma, kad porėtumas bandiniuose – didelis ir svyruoja nuo 82,94 iki 88,92 %.

**2.13 lentelė.** Bandinių suformuotų liejimo metu, gautų iš mišinio, kurių molinis santykis  $\text{CaO/SiO}_2 = 0,83$  po apdorojimo 200 °C temperatūroje 2 kartus 16 valandų suspensijos nemaišant, džiovinutų 24 valandas džiovykloje, tikrieji ir realieji parametrai

Temperatūra, °C	Dž. Prieš sintezę	Masė, g	Tūris, cm <sup>3</sup>		Tankis, kg/m <sup>3</sup>		Porėtumas, %
			Be porų	Su porom	Be porų	Su porom	
100	-	7,8233	3,31	23,82	2359,2	328,3	86,08
100	-	7,951	3,34	24,46	2373,9	324,9	86,31
100	+	7,0168	2,93	19,51	2387,1	359,6	84,93
100	+	6,0955	2,53	17,07	2407,1	356,8	85,17

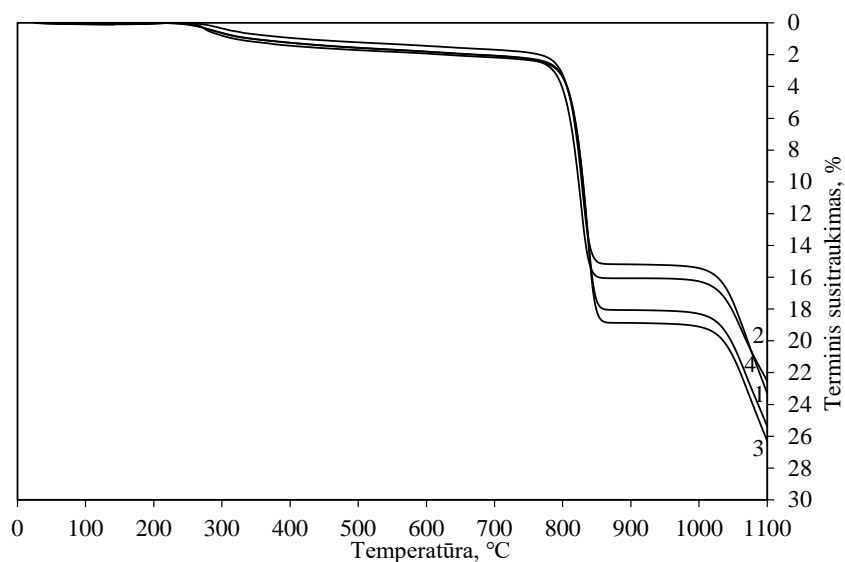
Atlikus bandymus ir skaičiavimus, bandiniuose nustatytas didesnis nei 80 % porėtumas. Tikrasis tūris (be porų) gautas dujų piknometru. Šio eksperimento metu poros užpildomos helio dujomis ir gaunamas tūris ir tankis be įsiterpusio oro tarpų bandinyje. Norint patikrinti ar džiovinimo metu susidarė nauji junginiai, atlikta bandinių rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizė. Iš grafiko matome, kad pokyčių džiovinant 60 – 160 °C temperatūros intervale nėra. Kitaip sakant šis temperatūros intervalas neturi įtakos junginiams (2.32 pav.).





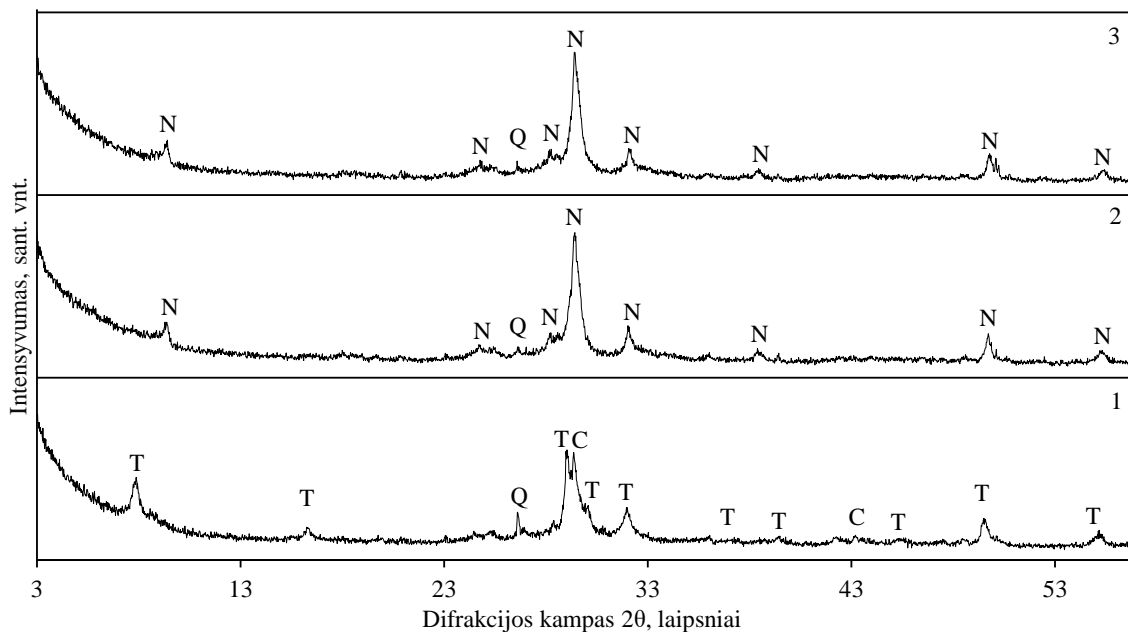
**2.32 pav.** Bandinių suformuotų liejimo metu, gautų iš mišinio, kurių molinis santykis  $\text{CaO/SiO}_2 = 0,83$  po apdorojimo  $200\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūroje suspensijos nemaišant, RSDA kreivės, kai izotermiškai išlaikoma 24 valandas ir džiovinama 24 valandas. Čia : 1 – džiovintas  $60\text{ }^\circ\text{C}$ , 2 – džiovintas  $80\text{ }^\circ\text{C}$ , 3 – džiovintas  $100\text{ }^\circ\text{C}$ , 4 – džiovintas  $160\text{ }^\circ\text{C}$ . Žymenys : T – tobermoritas, Q – kvarcas, C – kalcitas.

Atlikta šio temperatūros intervalo bandinių dilatometrinė analizė.



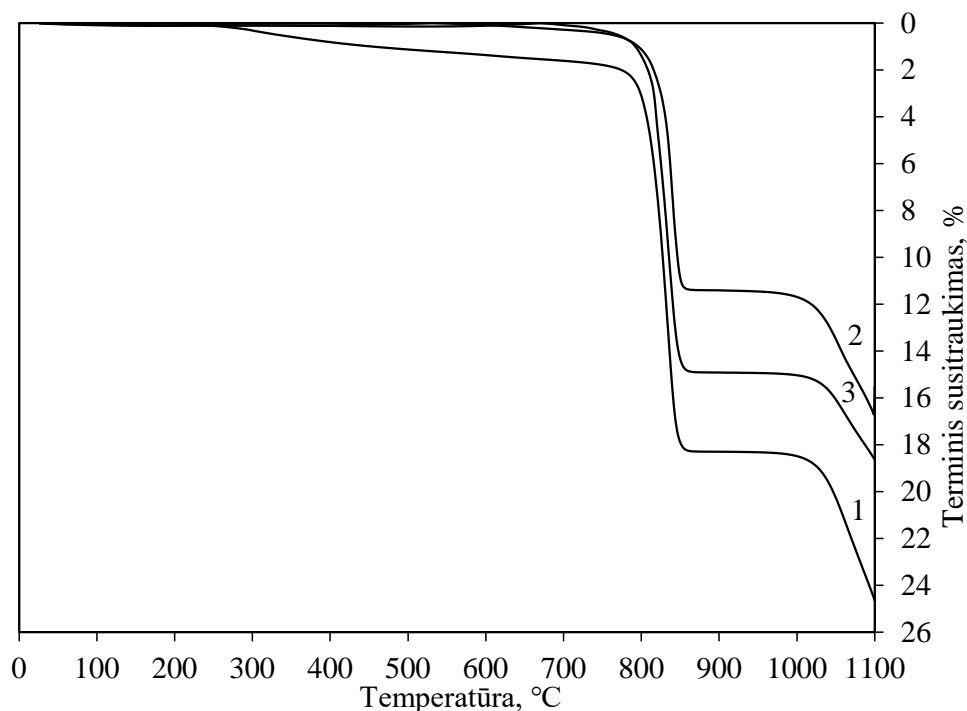
**2.33 pav.** Bandinių suformuotų liejimo metu, gautų iš mišinių, kurių molinis santykis  $\text{CaO/SiO}_2 = 0,83$ , po terminio apdorojimo  $200\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūroje suspensijos nemaišant, izoterminio išlaikymo trukmė 24 valandos, dilatometrinė analizė, kai 24 valandas džiovinta: 1 –  $60\text{ }^\circ\text{C}$ , 2 –  $80\text{ }^\circ\text{C}$ , 3 –  $100\text{ }^\circ\text{C}$ , 4 –  $100\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūrose.

Terminio susitraukimo pradžia pastebima 240 °C temperatūroje ir tolygiai kinta iki 750 °C temperatūros. Pasiekus ją visų kreivių terminis susitraukimas sparčiai pradeda didėti ir vyksta iki 850 °C. Pirmoji kreivė rodo bandinio terminį susitraukimą – 17,5%, antroji – 15,9%, trečioji – 18,2%, o ketvirtoji – 15%. Nuo 850 °C iki 1030 °C pokytis nepastebimas. Pasiekus 1030 °C temperatūrą fiksuojamas staigus bandinio susitraukimas. Galutinis eksperimento susitraukimo rezultatas : 1 bandinio – 25,3%, 2 bandinio – 22,5%, 3 bandinio – 26,3%, 4 bandinio – 23,3% (2.33 pav.). Pabandyta bandinius džiovinti aukštesniame 200 – 400 °C temperatūros intervale naudojant krosnį. Kadangi aukštesnėje temperatūroje kalcio hidrosilikatai pradeda netekti vandens, 1,13 nm tobermoritas turėtų netekti dalies vandens. Norint pažiūrėti aukštesnės temperatūros įtaką bandinių junginiams atlikta rentgeno spinduliuotės difrakcinė analizė (2.34 pav.).



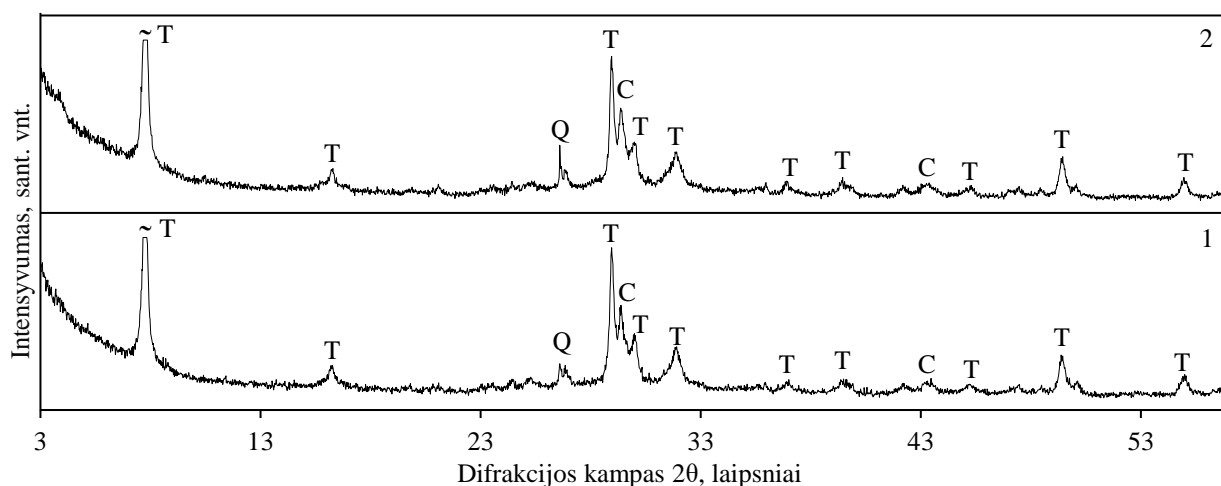
**2.34 pav.** Bandinių suformuotų liejimo metu, gautų iš mišinio, kurių molinis santykis  $\text{CaO/SiO}_2 = 0,83$  po apdorojimo 200 °C temperatūroje nemašomos suspensijos autoklave, RSDA kreivės, kai izotermiškai išlaikoma 16 valandų ir džiovinama 24 valandas. Čia : 1 – džiovintas 200 °C, 2 – džiovintas 300 °C, 3 – džiovintas 400 °C. Žymenys : T – tobermoritas, N – riversideitas, Q – kvarcas, C – kalcitas.

Kaip ir tikėtasi 200 °C temperatūroje 1,13 nm tobermoritas pradeda netekti vandens, smailių intensyvumas mažėja. Džiovinant 300 °C temperatūroje susiformuoja naujas junginys – riversideitas, kuris yra 0,93 nm tobermoritas, t. y. mažiau vandens savo struktūroje turintis tobermoritas. 400 °C temperatūroje nauji junginiai nebesusidaro ir vyrauja riversideitas. Norint patikrinti šio junginio terminį susitraukimą atlikta dilatometrinė analizė (3.24 pav.).



**2.35 pav.** Bandinių suformuotų liejimo metu, gautų iš mišinių, kurių molinis santykis  $\text{CaO/SiO}_2 = 0,83$ , po terminio apdorojimo  $200\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūroje suspensijos nemiašant, izoterminio išlaikymo trukmė 16 valandų, dilatimetrinė analizė, kai 24 valandas džiovinta: 1 –  $200\text{ }^\circ\text{C}$ , 2 –  $300\text{ }^\circ\text{C}$ , 3 –  $400\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūrose.

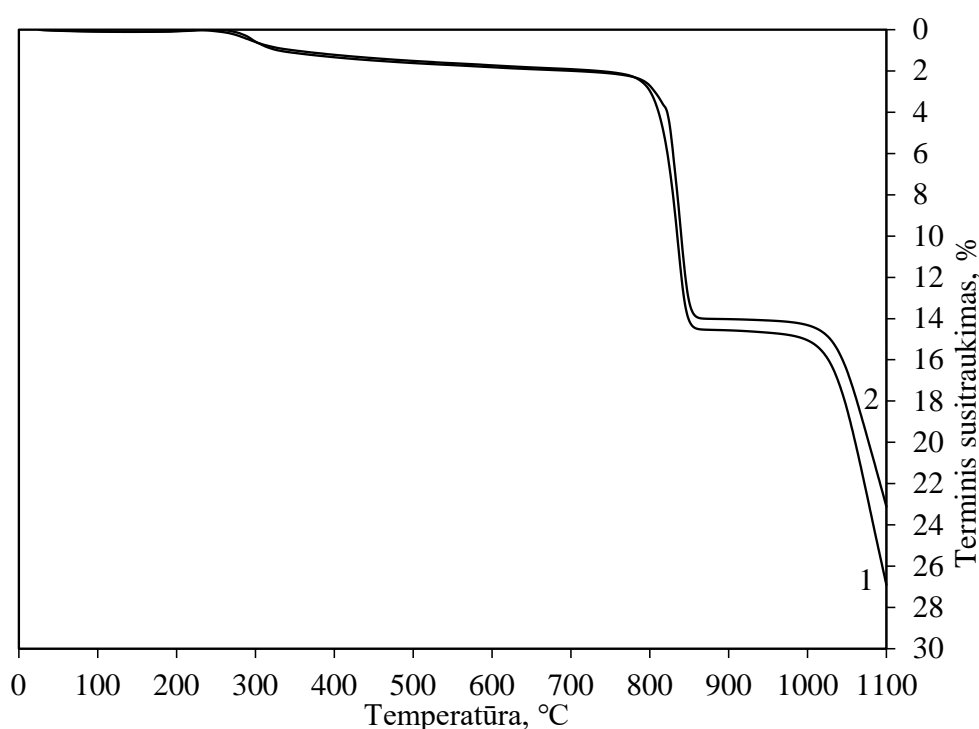
Iš grafiko matome, kad  $300 - 400\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūroje džiovintus bandinį – terminis susitraukimas mažesnis. Šių temperatūrų kreivės praktiškai nekinta iki  $750\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūros. Visi trys grafikai rodo, kad  $750 - 850\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūroje bandiniai staiga susitraukia : 1 – 17,9 %, 2 – 10,9 %, 3 – 14,4%. Iki  $1030\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūros praktiškai susitraukimas nekinta, bet pasiekus šią temperatūrą bandiniai galutinai susitraukia iki : 1 – 24,6 %, 2 – 15,5%, 3 – 18,6 % (2.35 pav.).



**2.36 pav.** Bandinių suformuotų liejimo metu, gautų iš mišinio, kurių molinis santykis  $\text{CaO/SiO}_2 = 0,83$  po apdorojimo 2 kartus  $200\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūroje suspensijos nemiašant, RSDA kreivės, kai izotermiškai išlaikoma 24 valandas ir džiovinama 24 valandas. Čia : 1 – nedžiovinamas prieš šutinimą, 2 – džiovintas prieš šutinimą. Žymenys : T – tobermoritas, Q – kvarcas, C – kalcitas.

Vienas iš plokščių gamybos metodų – sintezės metu gauto produkto šūtinimas tokiomis pat sąlygomis. Pabandyta antrą kartą į nemaišomos suspensijos autoklavą įdėti suformuotus bandinius, kurių vienas prieš tai džiovintas 24 valandas, o kitas suformuotas liejimo būdu vakuumu nutraukus didžiąją dalį vandens. Išdžiovinti bandiniai apibūdinti rentgeno spinduliuotės difrakcinei analizei (2.36 pav.).

Nauji junginiai nesusidaro, bet dėl ilgesnės sintezės susidaro didesnis kiekis 1,13 nm tobermorito, nes suintensyvėja pagrindinė 1,13 nm tobermorito smailė. Atlikta dilatimetrinė analizė. Terminio susitraukimo pradžia pastebima 240 °C temperatūroje ir tolygiai kinta iki 750 °C temperatūros. Pasiėkus ją visų kreivių terminis susitraukimas sparčiai pradeda didėti ir vyksta iki 850 °C. Pirmoji kreivė rodo bandinio terminį susitraukimą – 14,1%, antroji – 13,2%. Nuo 850 °C iki 1030 °C pokytis nepastebimas. Pasiėkus 1030 °C temperatūrą fiksuojamas staigus bandinio susitraukimas: 1 bandinio – 26,9%, 2 bandinio – 23,1% (2.37 pav.).



**2.37 pav.** Bandinių suformuotų liejimo metu, gautų iš mišinių, kurių molinis santykis  $\text{CaO/SiO}_2 = 0,83$ , po terminio apdorojimo 2 kartus 200 °C temperatūroje nemaišomos suspensijos autoklave, izoterminio išlaikymo trukmė 16 valandų, dilatimetrinė analizė, džiovinant 24 valandas: 1 – nedžiovinto prieš sintezę, 2 – džiovinta prieš sintezę.

Apibendrinant galime teigti, kad džiovinimo kinetika 40 – 180 °C temperatūros intervale labai didelės įtakos neturi nei naujų junginių susidarymui, nei terminiam susitraukimui. Keliant temperatūrą kalcio hidrosilikatai prarandą dalį vandens ir pradeda formuotis nauji, mažiau vandens turintys junginiai.

**2.14 lentelė.** Bandinių suformuotų liejimo metu, gautų iš mišinių, kurių molinis santykis  $\text{CaO/SiO}_2 = 0,83$ , po terminio apdorojimo 200 °C temperatūroje nemaišomos suspensijos autoklave, izoterminio išlaikymo trukmė 16 – 24 valandos, stipriai gniuždant.

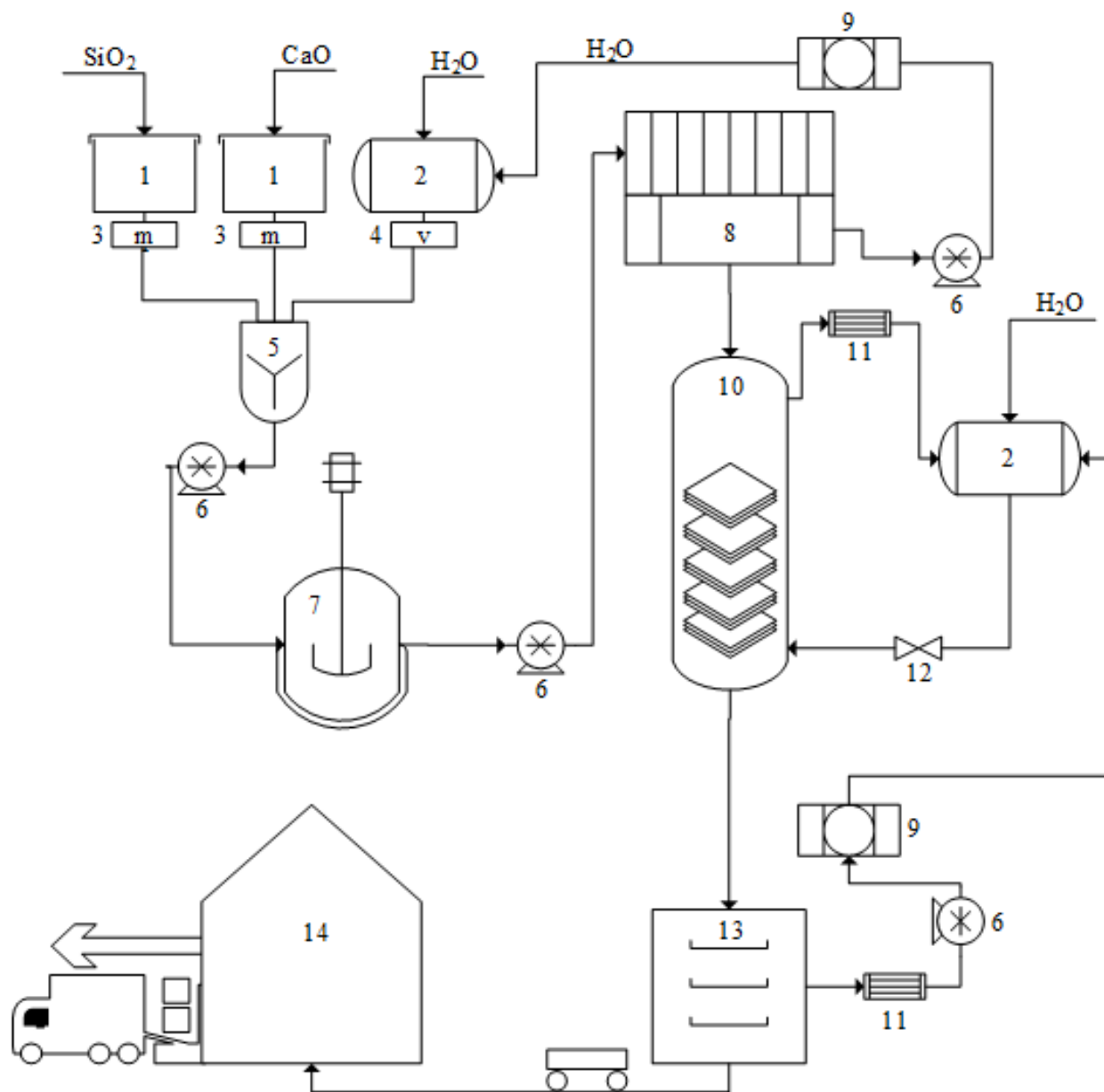
Temperatūra, °C	Sintezės trukmė, h	Bandinių stipris gniuždant, MPa		
		Bandymo nr.		
		1	2	3
40	16	0,88	0,87	0,87
60	16	0,97	0,96	0,92
	24	1,09	1,04	1,06
80	24	0,84	0,78	0,79
100	24	0,95	0,89	0,91
140	16	0,81	0,85	0,79
160	24	0,67	0,71	0,68
180	16	0,69	0,77	0,75
200	16	0,59	0,66	0,66
300	16	1,31	1,25	1,27
400	16	1,4	1,46	1,36
Antrą kartą hidrotermiškai apdoroti suformuoti bandiniai				
Džiovininti prieš apdorojimą		2,0	1,92	1,94
Nedžiovininti prieš apdorojimą		1,47	1,47	1,45

Atlikus visus norimus eksperimentus išbandytas mechaninis bandinių stiprumas juos gniuždant. Rezultatai pateikti 2.14 lentelėje, iš kurių matome, kad visų suformuotų bandinių stipris gniuždant yra didesnis nei 0,5 MPa. Bandinių džiovinimo temperatūros didėjimas iki 300 °C neturi tiesioginės įtakos bandinių stipriui, tačiau esant aukštesnei nei 300°C temperatūrai (intervale: 300 – 400 °C) bandinių stipris didėja ir po džiovinimo maksimalioje temperatūroje (400°C) yra net ~ 1,4 MPa (2.14 lentelė). Stipriausi bandiniai gauti antrą kartą hidrotermiškai apdorojus prieš tai išdžiovinus jų 24 valandas 100 °C, kurių stipris gniuždant yra ~2,0 MPa. Suformuoti bandiniai, kurie nebuvo džiovininti prieš pakartotinį hidroterminį apdorojimą, pasižymėjo silpnesnėmis stiprio gniuždant savybėmis ir siekė tik 1,47 MPa.

### 3. Rekomendacijos

#### 3.1. Vienbazių, karščiui atsparių, kalcio hidrosilikatų plokščių gamybos rekomendacijos

Pagal šiame darbe atliktus eksperimentus pasirinkti sintezės parametrai atsižvelgiant į žaliavų kieki, energijos sąnaudas: CaO ir amorfinio SiO<sub>2</sub> mišinys, kurio molinis CaO/SiO<sub>2</sub> santykis lygus 0,83, izoterminio išlaikymo trukmė – 16 val, nemaišomoje suspensijoje, kai V/K = 10, o sočiųjų vandens garų temperatūra – 200 °C. Po sintezės formuoti bandiniai antrą kartą apdorojami autoklave analogiškomis sąlygoms.



**3.1 pav.** Vienbazių, atsparių karščiui, kalcio hidrosilikatų plokščių periodinio veikimo gamybos principinė schema. 1 – bunkeriai; 2 – talpykos; 3 – svoriniai dozatoriai; 4 – turinis dozatorius; 5 – maišytuvas; 6 – siurbiai; 7 – autoklavas; 8 – formavimo kamera su filtru bei vandens nutraukimu; 9 – būgninis vakuumfiltras; 10 – pakartotinio apdorojimo autoklavas; 11 – kondensatoriai; 12 – sklendė; 13 – džiovykla; 14 – sandėliavimas ir eksportavimas

Karščiui atsparių kalcio hidrosilikatų sintezės procesas susideda iš šių etapų: reikiamos suspensijos paruošimas, suspensijos supylimas į autoklavą, angų uždarymas, reikiamos temperatūros pakėlimas, izoterminis apdorojimas, angos atvėrimas, formavimas, plokščių perkėlimas, angų užvėrimas, reikiamos temperatūros pakėlimas, pakartotinis izoterminis apdorojimas, džiovinimas, iškrovimas. Visos šios stadijos sudaro darbo ciklą.

Rekomenduojama karščiui atsparių kalcio hidrosilikatų plokščių gamybos schema pateikta 4.1 paveiksle. Schemoje iš bunkerių (1) kalcio ir silicio komponentus turinčios žaliavos pasveriamos svoriniais dozatoriais (3) tiekiami į periodinio veikimo maišytuvą (5) ir kartu su iš rezervuaro (2) tūriniu dozatoriumi (4) pilamu reikiamu kiekiu vandens, kad būtų pasiektas reikiamas vandens ir kietųjų dalelių santykis, kuris lygus 10. Sumaišyta pradinių žaliavų suspensija siurbliu (6) tiekama į autoklavą (7). Jame žaliavos izotermiškai apdorojamos sočiųjų vandens garų aplinkoje nustatytą trukmę. Sintezės produkto suspensija siurbliu (6) tiekama į formavimo kamerą (8), kurioje liejama suspensija į formas, o perteklinis vanduo siurbliu (6) tiekiamas į filtrą (9) ir sugražinamas į rezervuarą (2). Suformuotos plokštės tiekiamos į pakartotinio apdorojimo autoklavą (10), į kurį paduodamas vanduo iš rezervuaro (2) ir pakeliama reikiama temperatūra. Po pakartotinio hidroterminio apdorojimo vandens garai atvėsinami kondensatoriuje (11) ir paduodami atgal į rezervuarą (2), o plokštės gabenamos į džiovyklą (13), kuriame džiovinamos 100 °C temperatūroje 4 valandas. Po džiovinimo plokštės gabenamos į sandėlį (14), kuriame supakuojamos, sandėliuojamos ir eksportuojamos.

#### 4. Darbuotojų sauga ir sveikata

Atliekant tiriamąjį darbą buvo naudotos cheminės medžiagos ir įrenginiai, kurių netinkamas naudojimas gali neigiamai paveikti sveikatą. Pradedant darbą privaloma: įvertinti prietaisų eksploatacines savybes, įvertinti cheminių medžiagų riziką sveikatai ir įgyvendinti prevencines priemones.

Naudojant prietaisus reiktų remtis jų techniniais parametrais, naudoti juos pagal paskirtį bei atsižvelgti į ES, ISO standartus ir LR įstatymus. Pradinių medžiagų smulkinimui naudotas vibracinis diskinis malūnas „Pulserisette 9“, kuris pagal DIN EN ISO 3746:2005 standartą skleidžia 74 dB(A) triukšmą [80]. Šis dydis neviršija LR socialinės apsaugos ir darbo bei sveikatos apsaugos ministrų įstatyme „Dėl darbuotojų apsaugos nuo triukšmo keliamos rizikos nuostatai“ [81] nurodytos vertės, tačiau įstatyme nurodoma, kad keliamą profesinę riziką turi būti šalinama arba kiek įmanoma labiau sumažinama. Pasiūlymai: keisti darbo metodiką, naudoti triukšmo mažinimo priemones (skydai, garsą sugeriančios dangos, kitas pasirinktas priemones), asmeninių apsaugos priemonių naudojimas (garsą izoliuojantys kamščiai, šalmai, ausinės). Taip pat dirbant su šiuo įrenginiu privaloma naudoti akis ir kvėpavimo takus apsaugančias priemones (akiniai, skydeliai, filtrą turintys aparatai) [82].

Naudotas autoklavas, kuriame vykdytos hidroterminės sintezės. LR ūkio ministro įstatyme „Dėl slėginių indų naudojimo taisyklių DT 12-02 patvirtinimo“ [83] nurodoma, kad slėginiai indai turi būti nuolat prižiūrimi ir tikrinami ne rečiau kaip kartą per du metus. Pamačius, kad slėgis viršija normas, sugenda bent vienas įtaisas, ribojantis slėgį ar temperatūrą inde, nebeteikiamas slėginį indą vėsinant agentas, matomi įtrūkimai ar nesandarumas – būtina sustabdyti įrenginio veikimą. Pradedant naudoti įrenginį būtina: patikrinti sandarumą, ar parametrai atitinka gamintojo rekomendacijas [83]. Be to, veikiančio autoklavo indas labai karštas, todėl būtina palaukti kol indas atvės, esantį likusį slėgį išleisti per tam skirtą išleidimo kranėlį, o norint jį atidaryti aukštesnėje nei 40 °C temperatūroje – dėvėti karščiui atsparias pirštines, kurios apsaugotų nuo galimo nudegimo.

Medžiagų džiovinimui ir degimui naudotos laboratorinės krosnys. Pradedant darbą būtina įsitikinti, kad krosnis techniškai tvarkinga bei viduje nėra jokių kitų medžiagų likučių. Krosnyje galima apdoroti tik nepavojingas medžiagas, kurios nesukelia sprogimo galimybių. Darbo metu krosnis įkaisdavo iki 900 °C temperatūros, todėl šalia negali būti jokių degių ar sprogių medžiagų. Pastebėjus gedimą – nedelsiant įrenginį išjungti. Medžiagos iš krosnies išimamos dėvint karščiui atsparias pirštines bei naudojant ilgas metalines žnyples. Taip pat ištraukiant medžiagas aukštoje temperatūroje reikia mūvėti apsaugines liemenes, švarkus, akinius ar veido skydelius [82].

Naudojamų cheminių medžiagų apibūdinimui remtasi CLP ir REACH reglamentais bei cheminių medžiagų saugos duomenų lapais (SDL). CLP ( angl. *classification, labeling and packing*) – Europos Parlamento ir Tarybos reglamentas (EB) Nr. 1272/2008 dėl cheminių medžiagų mišinių klasifikavimo, ženklinimo ir pakavimo; REACH (angl. *registration, evaluation, authorisation and restriction of chemicals*) – Europos Parlamento ir Tarybos reglamentas (EB) Nr. 1907/2006 dėl cheminių medžiagų registracijos, įvertinimo, autorizacijos ir apribojimų; SDL – saugos duomenų lapai, priemonė užtikrinanti saugų darbą su cheminėmis medžiagomis. Remiantis minėtais dokumentais nustatyta, kad darbe naudotos įvairaus pavojingumo medžiagos. Pradinės silicio turinčios žaliavos priskiriamos mažiausiai pavojingoms medžiagoms, tačiau dirbant su jomis taip pat privaloma imtis atsargumo priemonių (žr. 4.1 lent.).







4.1 lentelė. Naudotų medžiagų informacija pagal REACH ir CLP reglamentus

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

Daug pavojingesne laikoma kalcio turinti medžiaga (kalcio oksidas), acetonas, chloro rūgštis, citrinos rūgštis, acto rūgštis (žr. 4.2 lent.).

4.2 lentelė. Naudotų medžiagų informacija pagal REACH ir CLP reglamentus.

Piktogramos	Pavojingumo fazės	Atsargumo fazės
<b>CaO, Nr. 215-138-9</b>		
GHS05 GHS07 	H315: Dirgina odą H318: Smarkiai pažeidžia akis H335: Gali dirginti kvėpavimo takus	P261: Stengtis neįkvėpti dulkių. P280: Mūvėti apsaugines pirštines/naudoti akių apsaugos priemones; P305+P351+P338: PATEKUS Į AKIS: atsargiai plauti vandeniu kelias minutes. Išimti kontaktinius lęšius, jeigu jie yra ir jeigu lengvai galima tai padaryti. Toliau plauti akis; P310: Nedelsiant skambinti į APSINUODIJIMŲ KONTROLĖS IR INFORMACIJOS BIURĄ/kreiptis į gydytoją.
<b>C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O, Nr. 200-662-2</b>		
GHS02 GHS07 	H225: Labai degūs skystis ir garai H319: Sukelia smarkų akių dirginimą H336: Gali sukelti mieguistumą arba galvos svaigimą	P210: laikyti atokiau nuo šilumos šaltinių, žiežirbų, atviros liepsnos, karštų paviršių; P305+P351+P338: patekus į akis atsargiai plauti vandeniu kelias minutes. Išimti kontaktinius lęšius, jeigu jie yra ir jeigu lengvai galima tai padaryti. Toliau plauti akis; P403+P233: laikyti gerai vėdinamoje vietoje. Talpyklą laikyti sandariai uždarytą
<b>HCl, Nr. 231-595-7</b>		
GHS05	H290: gali ėsdinti metalus	P234: laikyti tik originalioje pakuotėje; P390: absorbuoti išsiliejusią medžiagą, siekiant išvengti žalos

		
<b>C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>, Nr. 201-069-1</b>		
<p style="text-align: center;">GHS07</p> 	<p>H319: Sukelia smarkų akių dirginimą</p>	<p>P280: Mūvėti apsaugines pirštines/naudoti akių apsaugos priemones;  P305+P351+P338: PATEKUS Į AKIS: atsargiai plauti vandeniu kelias minutes. Išimti kontaktinius lęšius, jeigu jie yra ir jeigu lengvai galima tai padaryti. Toliau plauti akis</p>
<b>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>, Nr. 200-580-7</b>		
<p style="text-align: center;">GHS02 GHS05</p>  	<p>H226: Degūs skystis ir garai;  H314: Smarkiai nudegina odą ir pažeidžia akis</p>	<p>P210: Laikyti atokiau nuo šilumos šaltinių, karštų paviršių, žiežirbų, atviros liepsnos arba kitų degimo šaltinių;  P280: Mūvėti apsaugines pirštines/dėvėti apsauginius drabužius/naudoti akių (veido) apsaugos priemones;  P301+P330+P331: PRARIJUS: išskalauti burną. NESKATINTI vėmimo;  P303+P361+P353: PATEKUS ANT ODOS (arba plaukų): nedelsiant nuvilkti visus užterštus drabužius. Odą nuplauti vandeniu [arba čiurkšle];  P305+P351+P338: PATEKUS Į AKIS: atsargiai plauti vandeniu kelias minutes. Išimti kontaktinius lęšius, jeigu jie yra ir jeigu lengvai galima tai padaryti. Toliau plauti akis;  P310: Nedelsiant skambinti į APSINUODIJIMŲ KONTROLĖS IR INFORMACIJOS BIURĄ/kreiptis į gydytoją.</p>

## Išvados

1. Nustatyta, kad trepelis yra tinkama žaliava 1,13 nm tobermorito sintezei. Jo ir kalkių mišinyje, kurio sudėtis atitinka molinį santykį  $\text{CaO/SiO}_2 = 0,83$ , šis junginys susidaro jau per pirmąsias 4 hidroterminės sintezės 200 °C temperatūroje valandas. Ilginant izoterminio išlaikymo trukmę, jo smailių intensyvumas RSDA kreivėse nuosekliai ir pastoviai didėja, tačiau net ir pratęsus sintezę iki 72 val., 1,13 nm tobermoritas produkte nėra vienintelis junginys – kartu su juo susidaro didelis kiekis pusiau amorfinio C-S-H(I) tipo kalcio hidrosilikato.
2. Nustatyta, kad kalkių–trepelio mišinyje sintetinti ksonotlitą ekonomiškai yra netikslinga. Padidinus mišinio baziškumą iki šio junginio stecheometrinio santykio  $\text{CaO/SiO}_2 = 1,0$ , didesnis ksonotlito kiekis susidarė tik po 72 valandų izoterminio apdorojimo 220 °C temperatūroje. Manome, kad procesą apsunkina trepelyje esančios priemaišos, ypač aliuminio junginiai, kurie stabdo ksonotlito susidarymą.
3. Optimalūs sintezės parametrai karščiui atspariems prekursoriams gauti:  $\text{CaO/SiO}_2 = 0,83$ , hidroterminio apdorojimo temperatūra suspensijos nemaišant – 200 °C, trukmė – 16 valandų. Bandinių formavimo būdas – vakuuminis presavimas, kai vienu metu -0,25 atm vakuumu pašalinamas vandens perteklius ir tuo pačiu metu presuojama 1,6 MPa jėga.
4. Įvertinus drėgmės pašalinimo kinetiką ir gautų bandinių fizikines–mechanines savybes, siūlomi du bandinių antrojo terminio apdorojimo būdai: 1) pakartotinai kietinti 16 val. 200 °C temperatūros sočių vandens garų aplinkoje; 2) džiovinti ne žemesnėje kaip 300 °C temperatūros oro aplinkoje. Abiem būdais pagamintų bandinių stipris gniuždant buvo ~1,5 MPa, vidutinis tankis ~350 kg/m<sup>3</sup>, darbinė temperatūra – iki 700 °C, vyraujantis mineralas – 1,13 nm tobermoritas. Parengtos tikslinių kalcio hidrosilikatų sintezės ir iš jų suformuotų dirbinių gamybos technologinės rekomendacijos.

## Literatūros sąrašas

- [1] M. Martusevičius, R. Kaminskas, and J. A. Mituzas, *Rišamųjų medžiagų cheminė technologija*. KTU leidykla “Technologija,” 2012.
- [2] S.-Y. Hong and F. P. Glasser, “Phase relations in the CaO–SiO<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O system to 200 °C at saturated steam pressure,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 34, no. 9, pp. 1529–1534, 2004, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2003.08.009>.
- [3] J. Thomas, H. Jennings, and A. Allen, “Relationships between Composition and Density of Tobermorite, Jennite, and Nanoscale CaO–SiO<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O,” *J. Phys. Chem. C - J PHYS CHEM C*, vol. 114, pp. 7594–7601, May 2010, doi: 10.1021/jp910733x.
- [4] Y.-L. He and T. Xie, “Advances of thermal conductivity models of nanoscale silica aerogel insulation material,” *Appl. Therm. Eng.*, vol. 81, pp. 28–50, 2015, doi: <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2015.02.013>.
- [5] A. Eisinias, J. Donėlienė, K. Baltakys, and A. Urbutis, “Hydrothermal synthesis of calcium aluminium hydrate-based adsorbent for the removal of CO<sub>2</sub>,” *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 131, Apr. 2017, doi: 10.1007/s10973-017-6368-3.
- [6] T. Dambrauskas and K. Baltakys, “Part 1: A study on the properties of synthetic hydroxyledegrewite,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 101, Mar. 2018, doi: 10.1111/jace.15530.
- [7] C. A. Ríos, C. D. Williams, and M. A. Fullen, “Hydrothermal synthesis of hydrogarnet and tobermorite at 175 °C from kaolinite and metakaolinite in the CaO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O system: A comparative study,” *Appl. Clay Sci.*, vol. 43, no. 2, pp. 228–237, 2009, doi: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2008.09.014>.
- [8] I. G. Richardson, “The calcium silicate hydrates,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 38, no. 2, pp. 137–158, 2008, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2007.11.005>.
- [9] H. F. W. Taylor, *Cement chemistry*. Thomas Telford Publishing, 1997.
- [10] W. Kraus and G. Nolze, “POWDER CELL-A Program for the Representation and Manipulation of Crystal Structure and Calculation of the Resulting X-Ray Powder Pattern,” *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 29, p. 3, Jun. 1996, doi: 10.1107/S0021889895014920.
- [11] R. Frost, M. Mahendran, P. Keerthan, and Y. Xi, “Raman spectroscopic study of the mineral xonotlite Ca<sub>6</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>17</sub>(OH)<sub>2</sub>—A component of plaster boards,” *Mater. Res. Bull.*, vol. 47, pp. 3644–3649, Nov. 2012, doi: 10.1016/j.materresbull.2012.06.047.
- [12] M. Li and H. Liang, “Formation of micro-porous spherical particles of calcium silicate (xonotlite) in dynamic hydrothermal process,” *China Particuology*, vol. 2, no. 3, pp. 124–127, 2004, doi: [https://doi.org/10.1016/S1672-2515\(07\)60037-2](https://doi.org/10.1016/S1672-2515(07)60037-2).
- [13] G. Qian, G. Xu, H. Li, and A. Li, “Mg-Xonotlite and its coexisting phases,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 27, no. 3, pp. 315–320, 1997, doi: [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(97\)00018-5](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(97)00018-5).
- [14] H. Ismail, R. Shamsudin, and M. A. Abdul Hamid, “Effect of autoclaving and sintering on the formation of β-wollastonite,” *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 58, pp. 1077–1081, 2016, doi: <https://doi.org/10.1016/j.msec.2015.09.030>.
- [15] K. Matsui *et al.*, “In Situ Time-Resolved X-ray Diffraction of Tobermorite Formation in Autoclaved Aerated Concrete: Influence of Silica Source Reactivity and Al Addition,” *Cem. Concr. Res. - CEM CONCR RES*, vol. 41, pp. 510–519, May 2011, doi: 10.1016/j.cemconres.2011.01.022.
- [16] N. J. Coleman, “Interactions of Cd(II) with waste-derived 11Å tobermorites,” *Sep. Purif. Technol.*, vol. 48, no. 1, pp. 62–70, 2006, doi: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2005.07.021>.
- [17] S. Grangeon *et al.*, “On the nature of structural disorder in calcium silicate hydrates with a calcium/silicon ratio similar to tobermorite,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 52, pp. 31–37, Oct. 2013, doi: 10.1016/j.cemconres.2013.05.007.
- [18] B. Lothenbach and A. Nonat, “Calcium silicate hydrates: Solid and liquid phase composition,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 78, pp. 57–70, 2015, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.03.019>.
- [19] E. Bonaccorsi, S. Merlino, and H. F. W. Taylor, “The crystal structure of jennite,

- Ca<sub>9</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>18</sub>(OH)<sub>6</sub>·8H<sub>2</sub>O,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 34, no. 9, pp. 1481–1488, 2004, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2003.12.033>.
- [20] N. Hara and N. Inoue, “Formation of jennite from fumed silica,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 10, no. 5, pp. 677–682, 1980, doi: [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(80\)90031-9](https://doi.org/10.1016/0008-8846(80)90031-9).
- [21] I. F. Bosque, S. Martínez-Ramírez, and M. Blanco-Varela, “FTIR Study of the Effect of Temperature and Nanosilica on the Nanostructure of C–S–H gel Formed by Hydrating Tricalcium Silicate,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 52, pp. 314–323, Feb. 2014, doi: [10.1016/j.conbuildmat.2013.10.056](https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.10.056).
- [22] M. Winters, J. Richter, S. Sagar, A. Lee, and R. Lander, “Plasmid DNA Purification by Selective Calcium Silicate Adsorption of Closely Related Impurities,” *Biotechnol. Prog.*, vol. 19, pp. 440–447, Mar. 2003, doi: [10.1021/bp020043e](https://doi.org/10.1021/bp020043e).
- [23] Q. Wang, J. P. Zhang, T. R. Smith, W. E. Hurst, and T. Sulpizio, “An electrokinetic study on a synthetic adsorbent of crystalline calcium silicate hydrate and its mechanism of endotoxin removal,” *Colloids Surfaces B Biointerfaces*, vol. 44, no. 2, pp. 110–116, 2005, doi: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2005.06.005>.
- [24] T. Mitsuda, J. Asami, Y. Matsubara, and H. Toraya, “Hydrothermal formation of  $\gamma$ -dicalcium silicate from lime-silica mixtures using a rapid-heating method and its reaction to give kilchoanite or calciochondrodite,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 15, no. 4, pp. 613–621, 1985, doi: [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(85\)90060-2](https://doi.org/10.1016/0008-8846(85)90060-2).
- [25] T. Dambrauskas, K. Baltakys, A. Eisinas, and R. Siauciunas, “A study on the thermal stability of kilchoanite synthesized under hydrothermal conditions,” *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 127, Apr. 2016, doi: [10.1007/s10973-016-5424-8](https://doi.org/10.1007/s10973-016-5424-8).
- [26] K. Baltakys, T. Dambrauskas, A. Eisinas, and R. Siauciunas, “ $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH synthesis in the mixtures with CaO/SiO<sub>2</sub>=1.5 and application as a precursor for binder material,” *Sci. Iran.*, vol. 23, pp. 2800–2810, Oct. 2016, doi: [10.24200/sci.2016.3990](https://doi.org/10.24200/sci.2016.3990).
- [27] K. Garbev, B. Gasharova, and P. Stemmermann, “A Modular Concept of Crystal Structure Applied to the Thermal Transformation of  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 97, Mar. 2014, doi: [10.1111/jace.12921](https://doi.org/10.1111/jace.12921).
- [28] R. Siauciunas, M. Stankeviciute, R. Gendvilas, and K. Baltakys, “Heat release during the hydration of calcinated  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH and its mixture with killalaite,” *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 127, Mar. 2016, doi: [10.1007/s10973-016-5366-1](https://doi.org/10.1007/s10973-016-5366-1).
- [29] S. Merlino, E. Bonaccorsi, and T. Armbruster, “The real structure of tobermorite 11A: normal and anomalous forms, OD character and polytypic modifications,” *Eur. J. Mineral.*, 2001, doi: [10.1127/0935-1221/2001/0013-0577](https://doi.org/10.1127/0935-1221/2001/0013-0577).
- [30] S. Shaw, S. M. Clark, and C. M. B. Henderson, “Hydrothermal formation of the calcium silicate hydrates, tobermorite and xonotlite: an in situ system,” *Chem. Geol.*, 2000.
- [31] J. D. C. McConnell, “The hydrated calcium silicates riversideite, tobermorite, and plombierite,” *Mineral. Mag. J. Mineral. Soc.*, 1954, doi: [10.1180/minmag.1954.030.224.02](https://doi.org/10.1180/minmag.1954.030.224.02).
- [32] H. D. Megaw and C. H. Kelsey, “Crystal structure of tobermorite [18],” *Nature*. 1956, doi: [10.1038/177390a0](https://doi.org/10.1038/177390a0).
- [33] J. D. BERNAL, “The structures of cement hydration compounds,” 1952.
- [34] et al. Shpynova, L.G., “Microstructure of alite cement stone (hydrated tricalcium silicate),” *Sov. Phys. Crystallogr.*, vol. 6, pp. 747–751, 1967.
- [35] J. D. Bernal, J. W. Jeffery, and H. F. W. Taylor, “Crystallographic research on the hydration of Portland cement. A first report on investigations in progress,” *Mag. Concr. Res.*, 1952, doi: [10.1680/mac.1952.4.11.49](https://doi.org/10.1680/mac.1952.4.11.49).
- [36] I. G. Richardson, “Tobermorite/jennite- and tobermorite/calcium hydroxide-based models for the structure of C-S-H: Applicability to hardened pastes of tricalcium silicate,  $\beta$ -dicalcium silicate, Portland cement, and blends of Portland cement with blast-furnace slag, metakaol,” *Cem. Concr. Res.*, 2004, doi: [10.1016/j.cemconres.2004.05.034](https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.05.034).
- [37] J. Elsen, G. Mertens, and R. Snellings, “Portland cement and other calcareous hydraulic binders: History, production and mineralogy,” *Eur. Mineral. Union Notes Mineral.*, 2011, doi: [10.1017/S0022278X11000010](https://doi.org/10.1017/S0022278X11000010).

- 10.1180/EMU-notes.9.11.
- [38] H. F. W. TAYLOR, "Proposed Structure for Calcium Silicate Hydrate Gel," *J. Am. Ceram. Soc.*, 1986, doi: 10.1111/j.1151-2916.1986.tb07446.x.
- [39] L. Galvánková, J. Másilko, T. Solný, and E. Štěpánková, "Tobermorite Synthesis under Hydrothermal Conditions," 2016, doi: 10.1016/j.proeng.2016.07.394.
- [40] H. Sato and M. Grutzeck, "Effect of Starting Materials on the Synthesis of Tobermorite," *MRS Proc.*, 1991, doi: 10.1557/proc-245-235.
- [41] G. O. Assarsson, "Hydrothermal reactions between calcium hydroxide and amorphous silica; the reactions between 120 and 160°," *J. Phys. Chem.*, 1958, doi: 10.1021/j150560a019.
- [42] G. O. Assarsson, "Hydrothermal reactions between calcium hydroxide and amorphous silica; the reactions between 180 and 220°," *J. Phys. Chem.*, 1957, doi: 10.1021/j150550a020.
- [43] C. F. Chan and T. Mitsuda, "Formation of 11 Å tobermorite from mixtures of lime and colloidal silica with quartz," *Cem. Concr. Res.*, 1978, doi: 10.1016/0008-8846(78)90001-7.
- [44] S. Suzuki and E. Sinn, "1.4 nm tobermorite-like calcium silicate hydrate prepared at room temperature from Si(OH)<sub>4</sub> and CaCl<sub>2</sub> solutions," *J. Mater. Sci. Lett.*, vol. 12, no. 8, pp. 542–544, 1993, doi: 10.1007/BF00278317.
- [45] J. Ding *et al.*, "A novel process for synthesis of tobermorite fiber from high-alumina fly ash," *Cem. Concr. Compos.*, vol. 65, pp. 11–18, 2016, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2015.10.017>.
- [46] H. F. W. Taylor, "The transformation of tobermorite into xonotlite," *Mineral. Mag. J. Mineral. Soc.*, vol. 32, no. 245, pp. 110–116, 1959, doi: DOI: 10.1180/minmag.1959.32.245.03.
- [47] J. Zou, C. Guo, Y. Jiang, C. Wei, and F. Li, "Structure, morphology and mechanism research on synthesizing xonotlite fiber from acid-extracting residues of coal fly ash and carbide slag," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 172, pp. 121–128, 2016, doi: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2016.01.050>.
- [48] X. Guo, F. Meng, and H. Shi, "Microstructure and characterization of hydrothermal synthesis of Al-substituted tobermorite," *Constr. Build. Mater.*, vol. 133, pp. 253–260, 2017, doi: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.12.059>.
- [49] K. Baltakys and R. Jauberthie, "Formation and stability of CSH (I) of various degrees of crystallinity in the Ca(OH)<sub>2</sub>/CaO-Hi-Sil-H<sub>2</sub>O system," *Mater. Sci. Pol.*, vol. 27, Jan. 2009.
- [50] K. Baltakys, R. Jauberthie, and V. Kasperaviciute, "FORMATION AND STABILITY OF C-S-H(I) IN Ca(OH)<sub>2</sub>/CaO-THERMAL SILICA DENSIFIED-H<sub>2</sub>O SYSTEM," *Ceram. Silikaty*, vol. 53, pp. 81–87, Jan. 2009.
- [51] A. Majdinasab and Q. Yuan, "Synthesis of Al-substituted 11Å tobermorite using waste glass cullet: A study on the microstructure," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 250, p. 123069, 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123069>.
- [52] K. Baltakys and E. Prichockiene, "Influence of CaO reactivity on the formation of low-base calcium silicate hydrates," *Mater. Sci. Pol.*, vol. 28, Mar. 2010.
- [53] G. Smalakys and R. Siauciunas, "The synthesis of 1.13 nm tobermorite from carbonated opoka," *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 134, pp. 1–10, Jun. 2018, doi: 10.1007/s10973-018-7418-1.
- [54] T. Mitsuda and H. F. W. Taylor, "Influence of aluminium on the conversion of calcium silicate hydrate gels into 11 Å tobermorite at 90°C and 120°C," *Cem. Concr. Res.*, 1975, doi: 10.1016/0008-8846(75)90001-0.
- [55] G. L. KALOUSEK, "Crystal Chemistry of Hydrous Calcium Silicates: I, Substitution of Aluminum in Lattice of Tobermorite," *J. Am. Ceram. Soc.*, 1957, doi: 10.1111/j.1151-2916.1957.tb12579.x.
- [56] E. A. Blakeman, J. A. Gard, C. G. Ramsay, and H. F. W. Taylor, "Studies on the system sodium oxide-calcium oxide-silica-water," *J. Appl. Chem. Biotechnol.*, 1974, doi: 10.1002/jctb.5020240407.
- [57] R. ir kiti Siauciunas, "Elimination of Heavy Metals from Water by Modified Tobermorite."
- [58] et al. Asaga, K., "Effect of KOH and Al (OH)<sub>3</sub> on the morphology of tobermorite." Gypsum

- and Lime,” pp. 22–30, 1985.
- [59] “Krzheminskij S. A. Hydrothermal treatment of silicate materials. Stroyizdat. Moscow. Russia. 1974.”
- [60] K. Baltakys, “Influence of gypsum additive on the formation of calcium silicate hydrates in mixtures with C/S = 0.83 or 1.0,” *Mater. Sci. Pol.*, vol. 27, pp. 1091–1101, Jan. 2009.
- [61] K. Baltakys, A. Iljina, and A. Bankauskaite, “Thermal properties and application of silica gel waste contaminated with F<sup>-</sup> ions for C-S-H synthesis,” *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 121, Jul. 2015, doi: 10.1007/s10973-015-4663-4.
- [62] J. Kikuma *et al.*, “Effects of quartz particle size and water-to-solid ratio on hydrothermal synthesis of tobermorite studied by in-situ time-resolved X-ray diffraction,” *J. Solid State Chem.*, 2011, doi: 10.1016/j.jssc.2011.05.061.
- [63] and V. Ž. Kantautas A., K. Sasnauskas, “Kalcio hidrosilikatiniai užpildai gumos mišiniuose.”
- [64] S. M. Laukinaitis A., “Beautoklavinis aktytasis betonas ir kompoziciniai gaminiai,” 2006.
- [65] H. Maeda, K. Kato, and T. Kasuga, “Adsorption behavior of proteins on calcium silicate hydrate in Tris and phosphate buffer solutions,” *Mater. Lett.*, 2016, doi: 10.1016/j.matlet.2015.12.121.
- [66] K. Lin, J. Chang, and R. Cheng, “In vitro hydroxyapatite forming ability and dissolution of tobermorite nanofibers,” *Acta Biomater.*, vol. 3, no. 2, pp. 271–276, 2007, doi: <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2006.11.003>.
- [67] N. Coleman, “Aspects of the in vitro bioactivity and antimicrobial properties of Ag<sup>+</sup> and Zn<sup>2+</sup>-exchanged 11 Å tobermorites,” *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, vol. 20, pp. 1347–1355, Mar. 2009, doi: 10.1007/s10856-009-3698-0.
- [68] K. Haněa, O. Koronhályová, and P. Matiašovský, “The carbonation of autoclaved aerated concrete,” *Cem. Concr. Res.*, 1997, doi: 10.1016/s0008-8846(97)00024-0.
- [69] Yuping S. G., “CARBONATION OF AUTOCLAVED AERATED CONCRETE (AAC) AND ITS HYDRATION PRODUCTS,” *J. Chinese Ceram. Soc.*, p. 3, 1985.
- [70] and S. K. Rupšytė, E., R. Šiaučiūnas, “TOBERMORITO GRUPĖS MINERALŲ KARBONIZACIJOS PROCESO TYRIMAS.”
- [71] M. Chen, L. Lu, S. Wang, P. Zhao, W. Zhang, and S. Zhang, “Investigation on the formation of tobermorite in calcium silicate board and its influence factors under autoclaved curing,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 143, pp. 280–288, 2017, doi: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.03.143>.
- [72] E. P. Kearsley and P. J. Wainwright, “Porosity and permeability of foamed concrete,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 31, no. 5, pp. 805–812, 2001, doi: [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(01\)00490-2](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(01)00490-2).
- [73] M. Li, Y. F. Chen, S. Q. Xia, J. H. Li, and H. X. Liang, “Microstructure and processing of ultra-light calcium silicate thermal insulating material,” *Kuei Suan Jen Hsueh Pao/ J. Chinese Ceram. Soc.*, vol. 28, pp. 401–406, Oct. 2000.
- [74] O. Koronhalyova and P. Matiasovsky, “Thermal Conductivity of Fibre Reinforced Porous Calcium Silicate Hydrate-based Composites,” *J. Therm. Envel. Build. Sci.*, vol. 27, pp. 71–89, Jul. 2003, doi: 10.1177/1097196303027001005.
- [75] B. J. Zhang, K. J. Kim, and H. Yoon, “Enhanced heat transfer performance of alumina sponge-like nano-porous structures through surface wettability control in nucleate pool boiling,” *Int. J. Heat Mass Transf.*, vol. 55, no. 25, pp. 7487–7498, 2012, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2012.07.053>.
- [76] F. Liu, L. Zeng, J. Cao, and J. Li, “Preparation of ultra-light xonotlite thermal insulation material using carbide slag,” *J. Wuhan Univ. Technol. Sci. Ed.*, vol. 25, no. 2, pp. 295–297, 2010, doi: 10.1007/s11595-010-2295-x.
- [77] G. Wei, X. Zhang, and F. Yu, “Thermal Conductivity of Xonotlite Insulation Material,” *Int. J. Thermophys. - INT J THERMOPHYS*, vol. 28, pp. 1718–1729, Nov. 2007, doi: 10.1007/s10765-007-0214-y.

- [78] G. Wei, X. Zhang, and F. Yu, "Thermal conductivity measurements on xonotlite-type calcium silicate by the transient hot-strip method," *J. Univ. Sci. Technol. Beijing, Miner. Metall. Mater.*, vol. 15, no. 6, pp. 791–795, 2008, doi: [https://doi.org/10.1016/S1005-8850\(08\)60289-3](https://doi.org/10.1016/S1005-8850(08)60289-3).
- [79] Z. QJ and W. Wang, "Calcium silicate based high efficiency thermal insulation," *Br. Ceram. Trans.*, vol. 99, pp. 187–190, Apr. 2000, doi: 10.1179/096797800680929.
- [80] V. Černý, R. Drochytka, K. Kulíšek, and J. Hůšt'avová, "Influence of secondary raw materials on synthesis of tobermorite in lime–silicate composite," *ce/papers*, vol. 2, pp. 439–444, Sep. 2018, doi: 10.1002/cepa.842.
- [81] B. Lothenbach, F. Winnefeld, T. Proske, S. Steiner, and A. Borgschulte, *Effect of relative humidity on the carbonation rate of portlandite, calcium silicate hydrates and ettringite*. 2018.
- [82] L. Black, K. Garbev, and A. Stumm, "Structure, bonding and morphology of hydrothermally synthesised xonotlite," *Adv. Appl. Ceram.*, vol. 108, pp. 137–144, Apr. 2009, doi: 10.1179/174367608X353638.
- [83] G. Smalakys and R. Siauciunas, "Peculiarities of xonotlite synthesis from the raw materials with different SiO<sub>2</sub> activities," *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 142, May 2020, doi: 10.1007/s10973-020-09744-2.
- [84] L. Wang, F. Guo, Y. Lin, H. Yang, and S. W. Tang, "Comparison between the effects of phosphorous slag and fly ash on the C-S-H structure, long-term hydration heat and volume deformation of cement-based materials," *Constr. Build. Mater.*, vol. 250, p. 118807, 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.118807>.
- [85] Fritsch GmbH Manufacturers of Laboratory Instruments. Operating instructions Laboratory Disc Mill „Pulverisette 9“. Ausgabe 05/2004, Index 005.
- [86] *Lietuvos Respublikos įsakymas "Dėl darbuotojų apsaugos nuo triukšmo keliamos rizikos nuostatų patvirtinimo"*. 2005 m. balandžio 27 d. Nr. A1-103/V-265. (2005) [žiūrėta 2021-06-10]. Prieiga per internetą: <https://e-seimas.lrs.lt/portal/legalAct/lt/TAD/TAIS.254877/asr>
- [87] *Lietuvos Respublikos įsakymas "Dėl darbuotojų aprūpinimo asmeninėmis apsaugos priemonėmis nuostatų patvirtinimo"*. 2007 m. lapkričio 30 d. Nr. A1-331. (2007) [žiūrėta 2021-06-10]. Prieiga per internetą: <https://e-seimas.lrs.lt/portal/legalAct/lt/TAD/TAIS.309802>
- [88] *Lietuvos Respublikos įsakymas "Dėl slėginių indų naudojimo taisyklių DT 12-02 patvirtinimo"*. 2012 m. gruodžio 5 d. Nr. 403. (2012) [žiūrėta 2021-06-10]. Prieiga per internetą: <https://e-seimas.lrs.lt/portal/legalAct/lt/TAD/TAIS.196494?jfwid=8qkvwl9zs>



### Mokslinių ir kitų publikacijų bei darbų sąrašas

1. Šmigelskytė, Agnė; Takulinskas, Žilvinas; Skirbutas, Justas. Influence of raw meal composition on sintering and carbonation of calcium silicates // Chemistry and chemical technology: Lithuanian chemists conference, 2019 May 16, Lithuanian Academy of Sciences, Vilnius: conference book. Vilnius University, 2019. eISBN: 9786090701676. p. 119.
2. Dalyvavimas Lietuvos mokslo tarybos rengtoje konferencijoje: „Studentų mokslinė konferencija 2021“, 2021 05 11, pranešimas: „Kalcio hidrosilikatinių plokščių gamybos technologija“
3. Justas Skirbutas, Šiaučiūnas, Raimundas. VIENBAZIŲ KALCIO HIDROSILIKATŲ SINTEZĖ IR KARŠČIUI ATSPARIOS MEDŽIAGOS IŠ JŲ // Studentų mokslinės konferencijos „Chemija ir cheminė technologija 2021“ pranešimų medžiaga: respublikinė studentų mokslinė konferencija, 2021 05 14, Kauno technologijos universitetas, 2021. ISSN: 2538-7332. p. 128