



G I E D R I U S S M A L A K Y S

**T O B E R M O R I T O I R
K S O N O T L I T O S I N T E Z Ė S
I Š G A M T I N I Ų
Ž A L I A V Ų Y P A T Y B Ė S ,
J Ų S A V Y B Ė S I R
P A N A U D O J I M A S**

D A K T A R O D I S E R T A C I J O S
S A N T R A U K A

T E C H N O L O G I J O S
M O K S L A I , C H E M I J O S
I N Ž I N E R I J A (T 0 0 5)

K a u n a s
2 0 2 1

KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS

GIEDRIUS SMALAKYS

**TOBERMORITO IR KSONOTLITO SINTEZĖS IŠ GAMTINIŲ
ŽALIAVŲ YPATYBĖS, JŲ SAVYBĖS IR PANAUDOJIMAS**

Daktaro disertacijos santrauka
Technologijos mokslai, Chemijos inžinerija (T 005)

2021, Kaunas

Disertacija rengta 2016–2020 metais Kauno technologijos universiteto Cheminės technologijos fakultete, Silikatų technologijos katedroje.

Mokslinis vadovas:

Prof. dr. Raimundas Šiaučiūnas (Kauno technologijos universitetas, Technologijos mokslai, Chemijos inžinerija, T 005).

Redagavo: Justina Karalevičiūtė-Treigienė (lietuvių kalba)

Chemijos inžinerijos mokslo krypties disertacijos gynimo taryba:

Prof. dr. Kęstutis BALTAKYS (Kauno technologijos universitetas, technologijos mokslai, chemijos inžinerija, T 005) – **pirmininkas**;

Doc. dr. Anatolijus EISINAS (Kauno technologijos universitetas, technologijos mokslai, chemijos inžinerija, T 005);

Prof. habil. dr. Aivaras KAREIVA (Vilniaus universitetas, gamtos mokslai, chemija, P 003);

Dr.-Ing. Liudvikas URBONAS (Miuncheno technikos universitetas, Vokietija, technologijos mokslai, medžiagų inžinerija, T 008);

Prof. dr. Eugenijus VALATKA (Kauno technologijos universitetas, technologijos mokslai, chemijos inžinerija, T 005).

Disertacija bus ginama viešame Chemijos inžinerijos mokslo krypties disertacijos gynimo tarybos posėdyje 2021 m. birželio 4 d. 12 val. Kauno technologijos universiteto disertacijų gynimo salėje.

Adresas: K. Donelaičio g. 73-403, 44249 Kaunas, Lietuva.

Tel. (370) 37 300 042; faks. (370) 37 324 144; el. paštas doktorantura@ktu.lt.

Disertacijos santrauka išsiųsta 2021 m. gegužės 4 d.

Su disertacija galima susipažinti interneto svetainėje <http://ktu.edu> ir Kauno technologijos universiteto bibliotekoje (K. Donelaičio g. 20, 44239 Kaunas).

KAUNAS UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

GIEDRIUS SMALAKYS

**PECULIARITIES OF TOBERMORITE AND XONOTLITE
SYNTHESIS FROM NATURAL ROCKS, THEIR PROPERTIES
AND APPLICATION**

Summary of Doctoral Dissertation
Technological Sciences, Chemical Engineering (T 005)

2021, Kaunas

This doctoral dissertation was prepared at Kaunas University of Technology, Faculty of Chemical Technology, Department of Silicate Technology, during the period of 2016–2020.

Scientific Supervisor:

Prof. dr. Raimundas Šiaučiūnas (Kaunas University of Technology, Technological Sciences, Chemical Engineering, T 005).

Editor: Armandas Rumšas (Publishing House “Technologija”)

Dissertation Defence Board of Chemical Engineering Science Field:

Prof. Dr. Kęstutis BALTAKYS (Kaunas University of Technology, Chemical Engineering, T 005) – **chairman**;

Doc. Dr. Anatolijus EISINAS (Kaunas University of Technology, Chemical Engineering, T 005);

Prof. Habil. Dr. Aivaras KAREIVA (Vilnius University, Natural Sciences, Chemistry, P 003);

Dr.-Ing. Liudvikas URBONAS (Technical University of Munich, Germany, Technological Sciences, Materials Engineering, T 008);

Prof. Dr. Eugenijus VALATKA (Kaunas University of Technology, Chemical Engineering, T 005).

The official defence of the dissertation will be held at 12 p.m. on 4 June 2021 at the public meeting of Dissertation Defence Board of Chemical Engineering Science Field in Dissertation Defence Hall at Kaunas University of Technology.

Address: K. Donelaičio St. 73-403, LT-44249 Kaunas, Lithuania.

Tel. no. (+370) 37 300 042; fax. (+370) 37 324 144; e-mail doktorantura@ktu.lt.

Summary of doctoral dissertation was sent on 4th of May, 2021.

The doctoral dissertation is available on the internet <http://ktu.edu> and at the library of Kaunas University of Technology (K. Donelaičio St. 20, 44239 Kaunas, Lithuania).

1. ĮVADAS

Pagrindinė priemonė energijos nuostoliams mažinti – izoliacinės medžiagos. Organinės medžiagos (poliuretanai, polistirenai) pasižymi puikiomis techninėmis savybėmis, bet yra termiškai neatsparios. Kai temperatūra siekia virš 500 °C, tenka naudoti silikatinės ir keraminės medžiagas. Stiklo pluoštas šiais laikais yra plačiausiai naudojama izoliacija. Tačiau jame esantys stiklo milteliai gali kenkti akims, plaučiams ir net odai. Akmens vata yra puiki alternatyva, nedegi, tačiau ją tenka padengti brangiais priedais, kad būtų galima naudoti aukštesnėje nei 600 °C temperatūroje. Celiuliozė yra viena ekologiškiausių ir ugniai atspariausių izoliacijos atmainų. Vis dėlto ji gali sukelti alerginius susirgimus. Nauja medžiaga aerogelis yra viena efektyviausių pramoninių izoliacijų pasaulyje. Jis 50–80 % plonesnis nei kitos šiluminės medžiagos, atsparus iki 1100 °C, bet yra brangus ir kol kas naudojamas tik specialiesiems tikslams.

Viena iš efektyvių energiją taupančių gaminių rūšių, kurių darbo temperatūra siekia 1050 °C, yra kalcio silikatinės izoliacinės medžiagos. Jų tankio diapazonas yra 50–2100 kg/m³, jos gaminamos iš kalkių, SiO₂ žaliavų ir pluoštų. Pradiniame mišinyje CaO ir SiO₂ molinis santykis dažniausiai būna 0,8–1,0. Svarbiausios eksploatacinės savybės: mažas tankis ir šilumos laidumas; aukšti mechaninio stiprio rodikliai; geras atsparumas karščiui; mažas susitraukimas iki 1050 °C temperatūros; ilgaamžiškumas ir atsparumas cheminei korozijai. Kalcio silikatų terminį stabilumą riboja pagrindinių jo mineralų: ksonotlito, tobermorito ir kitų, persikristalinimas į volastonitą 800–900 °C temperatūroje, taip pat priemaišos, sumažinančios lydymosi temperatūrą. Norint pagerinti terminį stabilumą, būtina sumažinti amorfinių ir pusiau kristalinių fazių, kurios lemia dideles susitraukimo vertes, kiekį. Dar vienas ksonotlito privalumas yra volastonitui labai artima kristalų gardelės struktūra, tad terminio virsmo metu jis beveik nesitraukia.

Ksonotlitas iš visų kalcio hidrosilikatų turi mažiausiai kristalinio vandens, yra atspariausias karščiui ir termiškai stabiliausias (skilimo temperatūra 1050–1100 °C). Jis ir kiti šios grupės junginiai dėl terminio stabilumo, biologinio aktyvumo ir ekologiškumo plačiai naudojami gaminant izoliacines plokštes, ugniai atsparias medžiagas, lubų ir sienų lentas, mikroporines medžiagas, architektūrines ir lengvasias plokštes bei kt. Kalcio silikatinų gaminių, naudojamų pastatų šilumos izoliacijai, savybes reglamentuoja EN 16977:2020.

Ksonotlitas ir 1,13 nm tobermoritas pramoniniu būdu gaminami kaip pagrindinė šilumą izoliuojančių medžiagų sudedamoji dalis, nes yra stabilūs aukštoje temperatūroje. Jie hidroterminėmis sąlygomis gaunami iš SiO₂ ir Ca(OH)₂ suspensijos. Ksonotlito ir 1,13 nm tobermorito kristalų susidarymo procesas yra sudėtingas ir labai priklauso nuo žaliavų reaktyvumo, nes susidaro įvairūs tarpiniai reakcijos produktai. Kalcio hidrosilikatų sintezei taip pat didelę

įtaką turi hidroterminio apdorojimo sąlygos. Taigi, žaliavų savybės ir autoklavinis režimas yra pagrindiniai parametrai, kuriuos reikia kontroliuoti arba keisti. Atsižvelgiant į tai, kad vienos iš įvairių ribinių sąlygų pakeitimas gali nenusėjamai paveikti visą junginių susidarymo procesą, naudojant gamtines žaliavas, kiekvienu atveju būtina atlikti sistemingus specifinių parametru tyrimus.

Darbo tikslas – iš gamtinių žaliavų susintetinti kontroliuojamos struktūros ir savybių 1,13 nm tobermoritą ir ksonotlitą, palyginti procesų eigą su reakcijų seka reagentų sistemose ir ištirti galimybę gautus produktus panaudoti karščiui atsparių termoizoliacinių medžiagų gamybai.

Darbo uždaviniai:

1. Nustatyti gamtinių žaliavų (kinties, karbonatinės opokos, granito pjovimo atsių) cheminę ir mineralinę sudėtį, grynumą, dispersiškumą ir paruošti jas tikslių junginių sintezei.
2. Ištirti ir palyginti su CaO bei SiO₂ reagentų mišiniais gamtinių žaliavų prigimties, mišinių sudėties ir hidroterminės sintezės parametru įtaką kontroliuojamos struktūros ir savybių 1,13 nm tobermorito bei ksonotlito susidarymui, nustatyti šių junginių struktūrą, kristalitų dydį, dispersiškumą, terminį stabilumą ir tarpinių junginių susidarymo eigą.
3. Palyginti medžiagų su skirtingomis SiO₂ atmainomis (kvarco; kristobalito, tridimito, kvarco ir amorfinės dedamosios; amorfinio SiO₂) tinkamumą atlikti greitą ir ekonomišką ksonotlito sintezę bei nustatyti tarpinių junginių susidarymo ir stabilumo intervalus.
4. Nustatyti svarbiausias ksonotlito mikrostruktūros charakteristikas: savitąjį paviršiaus plotą, porų skersmenį ir tūrį, vyraujančių porų modelį bei įvertinti, ar jos atitinka šilumą izoliuojančioms medžiagoms keliamus reikalavimus.
5. Įvertinti karbonatinės opokos tinkamumą ksonotlitiniams termoizoliaciniams karščiui atspariems (iki 1000 °C) dirbiniais gaminti.

Disertacijos ginamieji teiginiai:

1. 1,13 nm tobermorito ir ksonotlito hidroterminės sintezės procesams, tarpinių junginių susidarymui ir jų stabilumui daug didesnę įtaką daro ne žaliavose esanti SiO₂ atmaina, bet Al³⁺ ir šarminių metalų jonų turinčių priemaišų pobūdis ir kiekis jose.
2. Sintezės produktuose didėjant ksonotlito kiekiui ir kristališkumui, iš jų pagamintų bandinių susitraukimas persikristalinant į volastonitą mažėja.

Mokslinis darbo naujumas:

1. Įrodyta, kad mišiniuose su aliuminio priedu stechiometrinės sudėties 1,13 nm tobermoritas po ilgos sintezės trukmės (72 val.) ar aukštoje temperatūroje (200–220 °C) gali ne tik perkristalizuoti į termodinamiškai stabilų junginį, ksonotlitą, kaip manyta anksčiau, bet ir suskilti, kartu su minėtu mineralu susidarant žemesnio baziškumo kalcio hidrosilikatui – girolitui;
2. Nedideli kalio ir natrio junginių kiekiai žaliavose (iki 1 %, perskaičiavus į K_2O+Na_2O), iki 1000 °C temperatūros ksonotlitiniuose karščiui atspariuose dirbiniuose neskatina skystafazio sukepimo procesų ir nepadidina jų susitraukimo.

Praktinė vertė:

1. Nustatyta gamtinių žaliavų (kalkakmenio, karbonatinės opokos, granito pjovimo atsijų) cheminės ir mineralinės sudėties, pradinio mišinio sudėties ir hidroterminio apdorojimo sąlygų įtaka 1,13 nm tobermorito bei ksonotlito sintezės procesams ir tarpinių junginių susidarymui. Pasiūlytos optimalios šių parametrų vertės, leidžiančios gerokai sutrumpinti tikslių junginių gavimo trukmę;
2. Nustatyta, kad 775 °C temperatūroje išdegta karbonatinė opoka puikiai tinka 1,13 nm tobermorito ir ksonotlito sintezei. Didelį opokos reaktyvumą hidroterminėmis sąlygomis lemia jo cheminė sudėtis, ypač 2,53 % Al_2O_3 ir 0,83 % K_2O . Al^{3+} jonai stimuliuoja amorfinio SiO_2 ir CaO reakcijas, todėl 1,13 nm tobermorito susidarymas jau hidroterminio apdorojimo pradžioje vyksta greitai. K^+ jonai pagreitina SiO_2 kristalinių atmainų (kvarco, tridimito ir kristobalito) tirpimą, ardydami dalelių paviršių ir taip padidindami SiO_4^{4-} jonų koncentraciją.
3. Įrodyta, kad Stoniškių-Žemaitkiemio telkinio opoka yra tinkama žaliava karščiui atspariems (iki 1000 °C temperatūros), mažo tankio (iki 200 kg/m^3) termoizoliaciniams dirbiniams, kurių sudėtyje dominuoja ksonotlitas, gaminti.

Darbo aprobavimas ir publikavimas

Disertacinio darbo tema paskelbtos 3 mokslinės publikacijos su citavimo indeksu, įtrauktų į *Clarivate Analytics Web of Science* duomenų bazę.

Darbo apimtis

Disertaciją sudaro įvadas, literatūrinių duomenų analizė, eksperimentinė dalis, tyrimų rezultatai ir jų aptarimas, išvados, 183 literatūros šaltinių sąrašas, mokslinių publikacijų sąrašas, priedų sąrašas. Pagrindinė medžiaga išdėstyta 128 puslapiuose, įskaitant 8 lenteles ir 87 paveikslų.

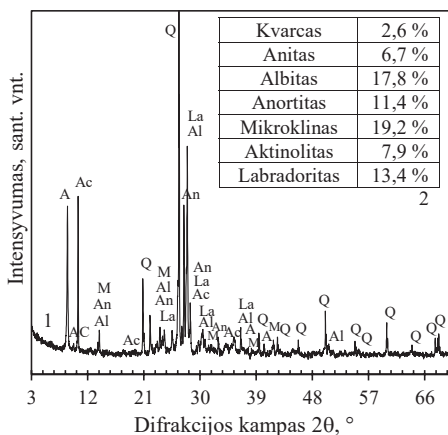
Autoriaus ir bendraautorių mokslinis indėlis

Autorius susintetino visus darbe minėtus tikslius junginius, ištyrė ir aprašė jų savybes, pritaikė karščiui atsparių termoizoliacinių medžiagų gamybai bei apibendrino gautus rezultatus. Prof. R. Šiaučiūnas konsultavo eksperimento eigos, straipsnių ir disertacijos rankraščio rengimo klausimais.

2. MEDŽIAGOS IR ANALIZĖS METODAI

Darbe naudotos medžiagos:

Granito pjovimo atsijos iš UAB „Granitas“ (Kaunas), 24 val. džiovintos 100 ± 1 °C temperatūroje, sumaltos iki savitojo paviršiaus ploto $S_{pav} \approx 905$ m²/kg ir persijotos per sieta, kurio akučių skersmuo 80 μm. Jų oksidinė sudėtis: SiO₂ – 58,41 %; CaO – 3,95 %; Al₂O₃ – 15,41 %; K₂O – 3,86 %; Na₂O – 3,45 %; MgO – 2,87 %; Fe₂O₃ – 7,17 %; kiti – 0,67 %; kaitmenys – 4,31 %.

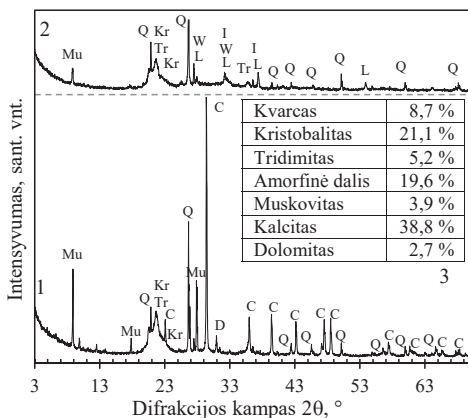


1 pav. Granito pjovimo atsijų RSDA kreivė (1) ir Rietveldo kiekybinės analizės duomenys (masės %) (2). Žymenys: A – anitas, Ac – aktinolitas, An – anortitas, Al – albitas, La – labradoritas, M – mikroklinas, Q – kvarcas

Rentgeno spinduliūtės difrakcine analize nustatyta, kad pagrindiniai granito mineralai yra: kvarcas (atstumas tarp plokštumų $d = 0,426; 0,335; 0,228; 0,182$ nm), anitas $KFe_3AlSi_3O_{10}(OH)_2$ ($d = 1,01; 0,337; 0,266; 0,218; 0,118$ nm), albitas ($d = 0,639; 0,403; 0,378; 0,368; 0,351; 0,319$ nm); anortitas $CaAl_2Si_2O_8$ ($d = 0,643; 0,404; 0,388; 0,376; 0,364$ nm); mikroklinas $(K_{0,95}Na_{0,05})AlSi_3O_8$ ($d = 0,422; 0,383; 0,336; 0,329$ nm), aktinolitas ($d = 0,906; 0,845; 0,489; 0,313; 0,244$ nm) ir labradoritas $K_{0,01}Na_{0,05}Ca_{1,9}Mg_{3,4}Mn_{0,1}Fe_{1,5}Al_{0,2}Si_{7,9}O_{22,1}(OH)_{1,9}$ ($d = 0,644; 0,404; 0,374; 0,363; 0,336; 0,322; 0,318; 0,242$ nm) (2.1 pav.).

Karbonatinė opoka iš Stoniškių-Žemaitkiemio telkinio (Šilutės raj.), 24 val. džiovinta 100 ± 1 °C temperatūroje, sumalta iki savitojo paviršiaus ploto $S_{pav} \approx 1080$ m²/kg. Jos oksidinė sudėtis: SiO₂ – 54,60 %; CaO – 22,10 %; Al₂O₃ – 2,53 %; K₂O – 0,83 %; Na₂O – 0,09 %; MgO – 0,55 %; Fe₂O₃ – 1,66 %; SO₃ – 0,58 %; kiti – 0,74 %; kaitmenys – 16,41 %.

Rentgeno spinduliūtės difrakcine analize (2 pav., 1 kr.) nustatyta, kad gamtinėje opokoje yra trys kristalinės SiO₂ atmainos: kvarcas, tridimitas ($d = 0,431; 0,410; 0,381$ nm) ir kristobalitas ($d = 0,408; 0,249$ nm). Be to, Rietveldo kiekybinė analizė parodė, kad joje yra 19,6 % amorfinio SiO₂.



2 pav. Gamtinės (1) ir 775 °C temperatūroje degtos opokos (2) RSDA kreivės bei Rietveldo kiekybinės analizės duomenys (masės %) (3). Žymenys: Q – kvarcas, Kr – kristobalitas, Tr – tridimitas, C – kalcitas; D – dolomitas, Mu – muskovitas, W – volastonitas, L – larnitas, I – kalcio oksidas

Kiti identifikuoti mineralai: kalcitas CaCO_3 ($d = 0,303; 0,228; 0,192$ nm), dolomitas $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ($d = 0,286; 0,218; 0,177$ nm) ir muskovitas $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{F},\text{OH})_2$ ($d = 0,319; 0,257$ nm). Opoka buvo išdegtą 1 val. 775 °C temperatūroje. Nustatyta, kad beveik visas kalcitas suskilo, dalis gauto CaO ($d = 0,277; 0,240; 0,170$ nm) sureagavo su SiO_2 ir susidarė volastonitas ($d = 0,323; 0,277; 0,231$ nm) bei larnitas ($d = 0,324; 0,287; 0,279; 0,744; 0,261$ nm) (2 pav., 2 kr.). Po degimo, granulės buvo sumaltos iki $S_{\text{pav}} \approx 970$ m²/kg.

Klintis iš AB „Naujasis kalcitas“ (Akmenės r.), 24 val. džiovinta 100 ± 1 °C temperatūroje. Jos oksidinė sudėtis: SiO_2 – 4,38 %; CaO – 50,88 %; Al_2O_3 – 0,22 %; K_2O – 0,23 %; MgO – 1,67 %; Fe_2O_3 – 0,70 %; SO_3 – 0,53 %; kaitmenys – 41,39 %. Klintis išdegtą 1 val. 900 °C temperatūroje ir sumalta iki savitojo paviršiaus ploto $S_{\text{pav.}} \approx 650$ m²/kg; $\text{CaO}_{\text{laisvas}} = 85,2$ %.

Kalkės (EN 459-1:2010; $\text{CaO}_{\text{laisvas}} = 92$ %) iš „Lhoist Bukowa Sp.“ (Lenkija), rutuliniame malūne sumaltos iki $S_{\text{pav.}} = 650$ m²/kg.

CaO gautas reagentą kalcio hidroksidą („Stanchem“, Lenkija) 2 val. išdegus 1000 °C temperatūroje ir sumalus iki 616 m²/kg; $\text{CaO}_{\text{laisvas}} = 98$ %.

$\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ („Reaktiv“, Rusija), džiovintas 24 val. 100 ± 1 °C temperatūroje, sumaltas iki savitojo paviršiaus ploto $S_{\text{pav.}} \approx 1000$ m²/kg ir persijotas per sieta, kurio akučių skersmuo 80 mm. Kaitmenys – 18,32 %.

Al_2O_3 gautas išdegus reagentą aliuminio hidroksidą („Sigma–Aldrich“, Vokietija) 2 val. 475 °C temperatūroje.

Hidroterminė sintezė vykdyta autoklave „Parr Instruments 4765“ (Vokietija). Sausi mišiniai buvo užpilti distiliuotu vandeniu, kad suspensijos vandens ir kietųjų medžiagų santykis V/K būtų lygus 10 (jei nenurodyta kitaip). Suspensijos nemaišant sintezė vykdyta 25 ml talpos PTFE induose, sočiųjų vandens garų temperatūra – 180, 200 ir 220 °C, o izoterminio išlaikymo trukmė – 4, 8, 12, 24 ir 72 val. Suspensiją maišant (intensyvumas 50–300 aps./min) sintezė vykdyta 600 ml talpos autoklave, sočiųjų vandens garų temperatūra –

180, 200 ir 220 °C, o izoterminio išlaikymo trukmė – 4, 8, 12, 16, 24 ir 72 val. kad suspensijos vandens ir kietųjų medžiagų santykis V/K būtų lygus 20. Produktai buvo perplauti acetonu, siekiant sumažinti karbonizaciją, 100 ± 1 °C temperatūroje džiovinti 24 val ir persijoti per sietą, kurio akučių skersmuo 80 mm.

Rentgeno spinduliuotės difrakcinė analizė (RSDA) atlikta difraktometru „Bruker D8 Advance“ (Vokietija). Naudota: spinduliuotė – CuK_{α} , filtras – Ni 0.02 mm, anodinė įtampa $U_a = 40$ kV, srovės stiprumas $I = 40$ mA. Difrakcinės kreivės užrašytos $2\theta = 2 \div 60^\circ$ intervale, skenavimo greitis 6° min^{-1} naudojant dvigubą $2\theta/\theta$ skenavimą. „Rietveld“ analizei atlikti į bandinius pridėta 10 % ZnO priedo ir jie susmulkinti iki $<32 \mu\text{m}$. Naudota programinė įranga „Topas“. Kristalitų dydžiui ir difrakcinių smailių intensyvumui nustatyti naudota programinė įranga „Diffra.Eva“.

Rentgeno spinduliuotės fluorescencinė analizė atlikta spektrometru „S8 Tiger WD“ („Bruker AXS“, Vokietija). Naudota: Rh vamzdelis, U_a iki 60 kV, programinė įranga „Spectra Plus Quant Express“.

Vienalaikės terminės analizės VTA (DSK, TG) tyrimai atlikti „Linseis PT1000“ (Vokietija) terminiu analizatoriumi. Parametrai: temperatūros kėlimo greitis – 15 °C/min, temperatūros intervalas – $30\text{--}1000$ °C, etalonas – tuščias Pt/Rh tiglis, atmosfera krosnyje – oras. Matavimų tikslumas $\pm 3^\circ\text{C}$.

Skenuojamoji elektroninė mikroskopija (SEM) atlikta „JEOL-JSM-6301F“ prietaisu. Analizės parametrai: aukšto vakuumo režimas, didinimas (Mag) – 9000 ar 22 000 kartų, greitinanti įtampa (ETH) – 20 kV, detektorius – SE.

Bandinių savitojo paviršiaus plotas buvo nustatytas lazeriniu granulimetru „Cilas 1090 LD“. Dispersinė fazė – suslėgtas oras (2500 mbar), kietųjų dalelių pasiskirstymas oro sraute – $12\text{--}15$ %, matavimo trukmė – 15 s.

Bandinių mikrostruktūra buvo tiriama Brunaurio, Emmeto ir Tellerio (BET) metodu prietaisu „Kelvin 1042 Sorptometer“ („Costech Instruments“), naudojant azoto adsorbcijos izotermę 77 K temperatūros aplinkoje.

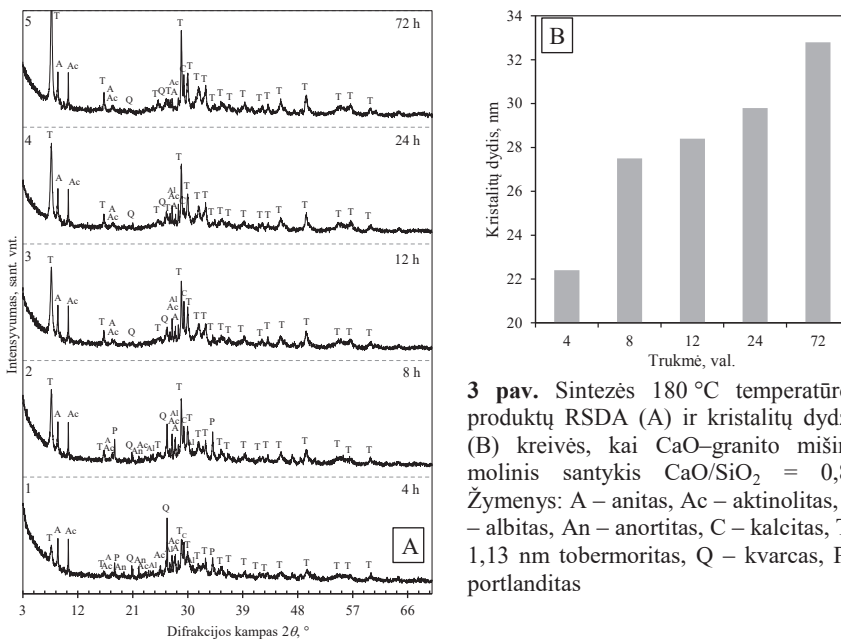
Bandinių stipris gniuždant buvo nustatytas presu „ELE International 250 kN Automatic Cement Compression Machine EL39-1501/01“.

Laisvo CaO kiekis buvo nustatytas pagal standartą ASTM C114–11b.

3. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

3.1. 1,13 nm tobermorito hidroterminė sintezė iš granito pjovimo atsijų

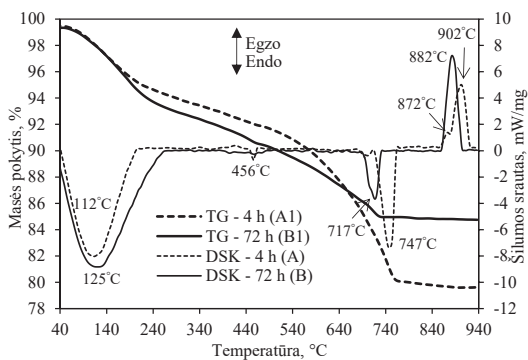
CaO ir granito pjovimo atsijų mišiniai, kurių sudėtis nusakoma moliniu santykiu $\text{CaO/SiO}_2 = 0,83$, buvo apdoroti 180 °C temperatūros sočiųjų vandens garų aplinkoje. Sintezės produktų RSDA kreivės pateiktos 3 pav. Nustatyta, kad juose susidaro kristalinis junginys, 1,13 nm tobermoritas ($d = 1,133; 0,548; 0,308; 0,298; 0,282; 0,184$ nm), kuris iš kalcio hidrosilikatų grupės mineralų turi bene didžiausią praktinę reikšmę. Po 4 val. hidroterminės sintezės produktuose identifikuoti tik šio junginio pėdsakai (3 pav., 1 kr.). Produktuose taip pat randa nesureagavusių granito mineralų: anito, aktinolito, anortito ir albito. Tai rodo, kad jie nedalyvauja kalcio hidrosilikatų susidarymo reakcijose, išskyrus laboratoriją. Sintezės pradžioje taip pat lieka šiek tiek kvarco ir Ca(OH)_2 .



3 pav. Sintezės 180 °C temperatūroje produktų RSDA (A) ir kristalitų dydžio (B) kreivės, kai CaO–granito mišinio molinis santykis $\text{CaO/SiO}_2 = 0,83$. Žymenys: A – anitas, Ac – aktinolitas, Al – albitas, An – anortitas, C – kalcitas, T – 1,13 nm tobermoritas, Q – kvarcas, P – portlanditas

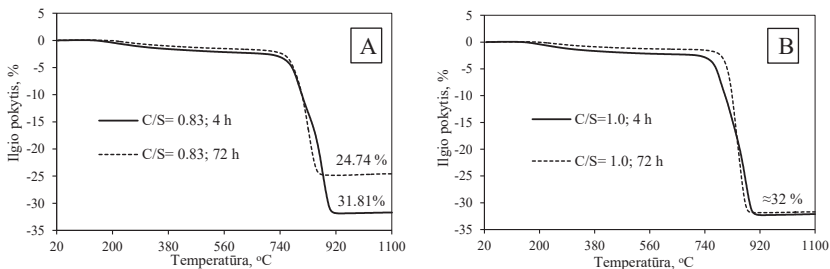
Prailginus sintezės trukmę iki 8 val., nustatyta kad 1,13 nm tobermorito smalių intensyvumas gerokai išaugo, tačiau aptinkami ne tik anksčiau minėti inertiški granito mineralai, bet ir vis dar nesureagavę portlanditas bei kvarcas (3 pav., A, 2 kr.). Toliau ilginant hidroterminės sintezės trukmę, tobermorito smalių intensyvumas ir kristalitų dydis palaipsniui didejo, o kvarco – nuolat mažėjo (3 pav., A, 3-5 kr.).

DSK kreivėse (4 pav.) matomas platus endoterminis efektas 40–240 °C temperatūroje, kuris nusako 1,13 nm tobermorito ir C-S-H(I) dehidraciją. Antroji endoterminė smailė 717 ir 747 °C temperatūroje apibūdina produktuose esančio kalcito skilimą. TG analizės duomenys rodo, kad ilginant sintezės trukmę, dekarbonizacijos masės nuostoliai gerokai sumažėja: po 4 val. sintezės jie sudaro 3,65 %, o po 72 val. sumažėja beveik 3 kartus, iki 1,25 % (4 pav., kreivės A1 ir B1). Manome, kad tai susiję su mažėjančiu pusiau kristalinių kalcio hidrosilikatų (jie labai lengvai karbonizuojasi) ir susidariusio 1,13 nm tobermorito kristalitų dydžio augimu. Be to DSK kreivėje nebėra egzoterminio efekto 902 °C temperatūroje, kuris būdingas C-S-H(II) persikristalizuojant į volastonitą ir larnitą.



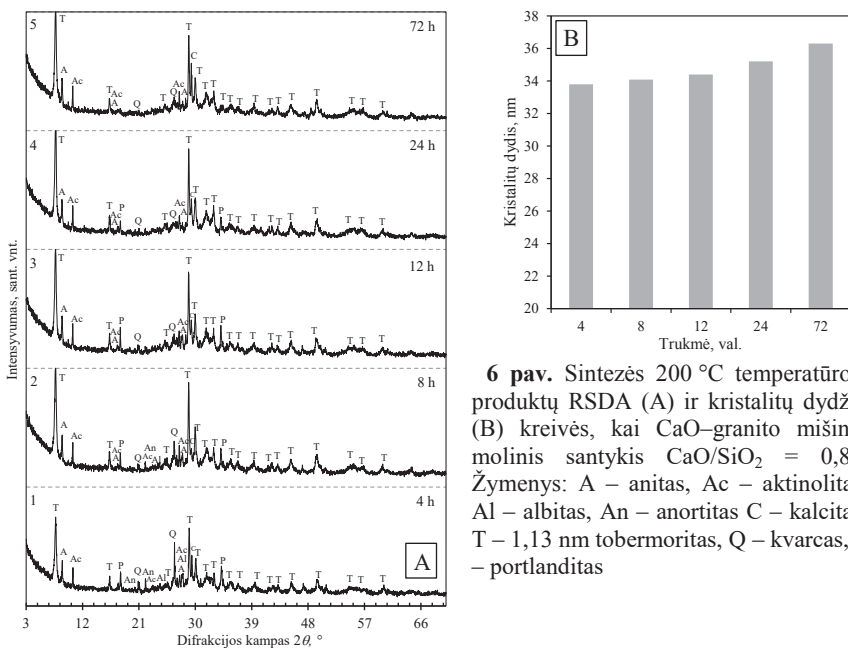
4 pav. 180 °C temperatūroje per 4 val. (A) ir 72 val. (B) susintetintų produktų DSK (A, B) ir TG (A1, B1) kreivės, kai CaO–granito mišinio molinis santykis $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 0,83$

Terminės analizės rezultatai papildė RSDA duomenis, parodydami, kad sintezės produktuose susidaro ir pusiau amorfiniai, aiškiai išreikštos kristalų struktūros neturintys C-S-H (I) ir C-S-H (II) tipo kalcio hidrosilikatai (4 pav., A ir B kreivės, egzoterminiai efektai 872–902 °C temperatūroje). Šie junginiai susidaro sintezės pradžioje, reakcijos terpėje sunaudoja dalį Ca^{2+} jonų, todėl joje CaO/SiO_2 molinis santykis gali nebeatitikti 1,13 nm tobermorito stochiometrijos. Dėl šios priežasties buvo paruoštas mišinys, kurio molinis santykis $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1,0$. Deja, jį 4–72 val. apdorojant 180 °C temperatūros sočiųjų vandens garų aplinkoje, visais atvejais 1,13 nm tobermorito smailių intensyvumas buvo gerokai mažesnis, nei naudojant mišinius su $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 0,83$. Taip pat reikia paminėti, kad tobermoritas išlieka stabilus ir nepersikristalizuoja į ksonotlitą, kurio molinis santykis $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1,0$.



5 pav. 180 °C temperatūroje per 4 ir 72 val. susintetintų produktų dilatometrinės kreivės, kai CaO–granito mišinio molinis santykis $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 0,83$ (A) arba 1,0 (B)

Dilatometrinės analizės duomenys (5 pav.) patvirtina ir papildo anksčiau padarytas prielaidas. Pusiau amorfiniams C-S-H tipo kalcio hidrosilikatams 800-900 °C temperatūroje persikristalizuojant į volastonitą, bandinių tūris sumažėja gerokai labiau, nei kristalinių [1]. Nustatyta, kad ilginant sintezės trukmę nuo 4 iki 72 val., bandinio ($\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 0,83$) tiesinis susitraukimas sumažėja nuo 31,81 iki 24,74 % (5 pav., A). Bandinių su $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1,0$ susitraukimas, nepriklausomai nuo sintezės trukmės, išliko ~32 %. Tai patvirtina, kad didžiausias 1,13 nm tobermorito kiekis susidaro po 72 val. hidroterminės sintezės mišiniuose, kurių sudėtis nusakoma moliniu santykiu $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 0,83$.



6 pav. Sintezės 200 °C temperatūroje produktų RSDA (A) ir kristalinių dydžio (B) kreivės, kai CaO–granito mišinio molinis santykis $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 0,83$. Žymenys: A – anitas, Ac – aktinolitas, Al – albitas, An – anortitas C – kalcitas, T – 1,13 nm tobermoritas, Q – kvarcas, P – portlanditas

Daugelis hidroterminių reakcijų, didinant sočiųjų vandens garų slėgį,

paspartėja. Kadangi 1,13 nm tobermoritas susidarymas 180 °C temperatūroje susidaro gana lėtai, nuspręsta iširti jo sintezės kinetiką 200 °C temperatūroje. Apdorojant mišinį, kurio sudėtis atitinka molinį santykį $\text{CaO/SiO}_2 = 0,83$, per izoterminio išlaikymo 4 val. susidaro nedidelis 1,13 nm tobermorito kiekis (6 pav., 1 kr.), nors jo smailių intensyvumas RSDA kreivėje yra ~60 % didesnis, nei 180 °C temperatūroje susintetinto produkto. 4–8 val. sintezės trukmės bandiniuose yra ir šiek tiek portlandito. Be to, matomos intensyvios kvarco ir kitų granito mineralų smailės, jie dar tik pradeda reaguoti. Situacija pasikeičia praėjus sintezės trukmę iki 8 val.: 200 °C temperatūroje gauto tobermorito smailių intensyvumas yra gerokai didesnis, nei gauto 180 °C (1 pav., 2 kr.), jis tampa dominuojančiu junginiu ir smailių intensyvumas prilįgsta produktui, susintetintam 180 °C temperatūroje per 72 val. Toliau ilginant izoterminio išlaikymo trukmę, 1,13 nm tobermorito smailių intensyvumas auga jau palengva. Taigi galima sakyti, kad produkte tobermoritas pradeda vyrėti po 8 val. sintezės, t.y. 9 kartus greičiau, nei esant 180 °C (72 val.).

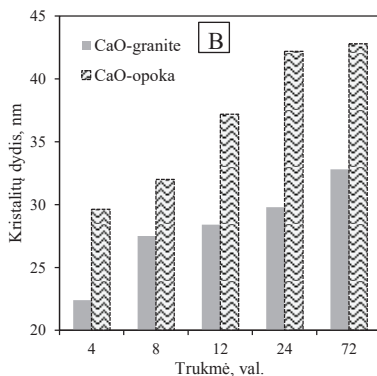
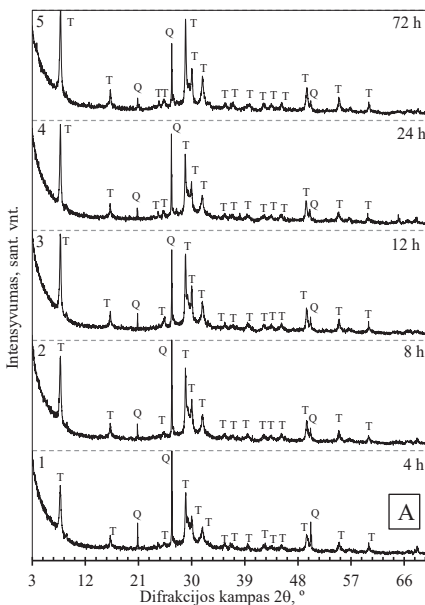
Apibendrinant gautus rezultatus, galima teigti kad granito pjovimo atsijos yra tinkama žaliava 1,13 nm tobermorito sintezei. Tačiau įprastoje šio junginio susidarymo temperatūroje, 180 °C, procesas yra gana lėtas ir komplikotas. Optimali hidroterminio apdorojimo temperatūra – 200 °C. Šį teiginį patvirtina ir tai, kad joje 1,13 nm tobermorito kristalilai jau po 4 val. hidroterminės sintezės yra didesni (33,4 nm), nei po 72 val. 180 °C temperatūroje (32,8 nm). Taip pat reikia pabrėžti, kad granito pjovimo atsijose esančios priemaišos lemia, jog susidaręs 1,13 nm tobermoritas yra stabilus ir nepersikristalيزuoja į ksonotlitą net naudojant mišinius, kurių molinis santykis $\text{CaO/SiO}_2 = 1,0$.

3.2. 1,13 nm tobermorito susidarymas kalkių–degto opokos mišiniuose

Degta opoka sumaišyta su kalkėmis, moliniu santykiu $\text{CaO/SiO}_2 = 0,83$. Hidroterminė sintezė vykdyta 180 °C temperatūroje, nemaišomose suspensijose. RSDA kreivėse susidariusio 1,13 nm tobermorito smailės yra intensyvios – jau po 4 val. izoterminio išlaikymo susidarė daug didesni šio junginio kiekiai, nei mišiniuose su granito atsijomis (7 pav., A, 1 kr.).

Nedidelis endoterminis efektas DSK kreivėje 389 °C temperatūroje parodo, kad po 4 val. sintezės susidaro nedidelis hidrogranatų kiekis. Produkte lieka šiek tiek kvarco, bet kitos opokoje esančios SiO_2 atmainos (kristobalitas, tridimitas) ir muskovitas sureaguoja.

Taigi, mišiniuose su opoka 1,13 nm tobermoritas susidaro gerokai greičiau, nei su granito pjovimo atsijomis (7 pav., B). Ypač sparčiai procesas vyksta tarp 8 ir 12 sintezės valandos – pagrindinės smailės ($d = 0,113$ nm) intensyvumas padidėja ~40 %. Toliau ši vertė palaipsniui, bet nuosekliai kyla ir po 24 val. sintezės pasiekia 1099 imp/s, o po 72 val. – 1180 sps (7 pav., B, 1 kr.) ir yra ~25 % didesnė nei per tą pačią trukmę iš CaO–granito atsijų mišinio gautame bandinyje.



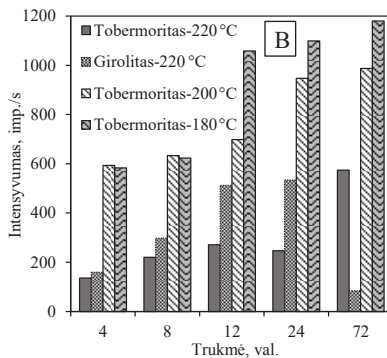
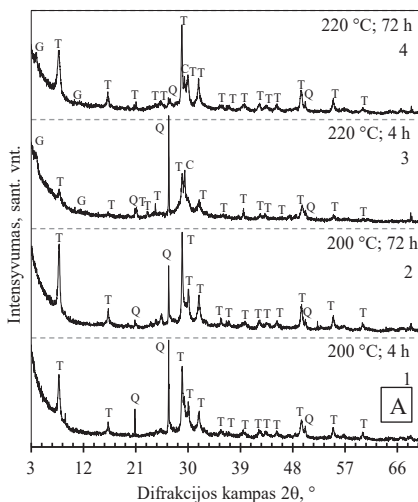
7 pav. Sintezės 180 °C temperatūroje produktų RSDA (A) ir kristalitų dydžio (B) kreivės, kai CaO–opokos mišinio molinis santykis $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 0,83$. Žymenys: T – 1,13 nm tobermoritas, Q – kvarcas

Ilginant izoterminio išlaikymo trukmę iki 72 val. (7 pav., A, 2-5 kreivės), didelių pokyčių neįvyksta: nors ir palengva, tačiau nuosekliai didėja 1,13 nm tobermorito smalių intensyvumas bei stebimas kvarco smalių mažėjimas. Taigi, jau po 4–8 val. sintezės, produktuose vyrauja 1,13 nm tobermoritas. Vis dėlto lieka neaišku, ar 180 °C temperatūra yra optimali, nes CaO–granito pjovimo atsijų mišiniuose sintezės temperatūrą padidinus nuo 180 iki 200 °C, šio junginio susidarymas gerokai paspartėjo, ypač esant trumpai izoterminio išlaikymo trukmei. Degtos opokos sudėtyje yra ne tik kristalinio, bet ir amorfinio SiO_2 (19,6 %), todėl procesai gali vykti kitaip. Be to, literatūroje yra duomenų, kad temperatūros didinimas pagreitina kitų kalcio hidrosilikatų, o ne 1,13 nm tobermorito susidarymą, ypač kai pradinių žaliavų mišiniuose yra amorfinio $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [2]. Visa tai reikia detaliai ištirti.

180 ir 200 °C temperatūroje gautų produktų RSDA kreivės yra vizualiai panašios (7, A pav. ir 8, A pav.). Tačiau 1,13 nm tobermorito pagrindinės smailės ($d = 1,133$ nm) intensyvumas yra šiek tiek didesnis, kai sintezė vyko 180 °C temperatūroje (7, B pav.). 220 °C temperatūroje identifiкуotas ne tik 1,13 nm tobermoritas, bet ir kitas kalcio hidrosilikatas, girolitas ($d = 2,273; 1,126; 0,844; 0,420; 0,280$ nm), kurio baziškumas mažesnis, $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 0,66$. Tiesa, ilginant sintezės trukmę nuo 24 iki 72 val., girolito smalių intensyvumas mažėja, o 1,13 nm tobermorito – didėja, tačiau vis vien išlieka ~2 kartus mažesnis, nei sintezės produktų, gautų 180–200 °C temperatūroje.

Taigi, kalkių–degtos opokos mišiniuose optimali 1,13 nm tobermorito sintezės temperatūra yra 180 °C, jos didinti nėra prasmės. Temperatūros poveikis CaO–granito bei CaO–opokos mišiniams yra skirtingas, nes nežiūrint į artimą SiO₂ kiekio šiose uolienose (58,41 % granite ir 54,60 % opokoje), granito atsijose visas SiO₂ yra pakankamai inertiniuose mineraluose, kurių tirpumas aktyvesnis tik aukštoje temperatūroje. O opokoje didžioji SiO₂ dalis (45,90 %) yra kristobalite, tridimite ir amorfinės formoje, kurios už kvarcą yra chemiškai reakcingesnės.

Gauti rezultatai parodė, kad opoka yra perspektyvi žaliava 1,13 nm tobermorito sintezei. Tačiau literatūroje yra duomenų, kad kalcio hidrosilikatai greičiau susidaro naudojant reagentus, o ne natūralias uolienas [3]. Šių duomenų tiesiogiai palyginti su mūsų gautais rezultatais negalime, nes opokoje yra Al³⁺, K⁺, Na⁺ jonų turinčių priemaišų, skiriasi SiO₂ atmainų pobūdis ir kiekis. Norint galutinai patvirtinti opokos tinkamumą kalcio hidrosilikatų sintezei, reikia palyginti su reagentų mišiniais. Pasirinktos 3 sudėtys: 1) opoka–kalkės; 2) CaO–SiO₂·nH₂O; 3) CaO–SiO₂·nH₂O–Al₂O₃. Susidariusio 1,13 nm tobermorito pagrindinės smailės intensyvumo duomenys pateikti 1 lentelėje.



8 pav. Sintezės 200 ir 220 °C temperatūroje produktų RSDA (A) ir 1,13 nm tobermorito smailės $d = 1,133$ nm intensyvumo (B) kreivės, kai CaO–opokos mišinio molinis santykis CaO/SiO₂ = 0,83. Žymenys: T – 1,13 nm tobermoritas, G – girolitas, Q – kvarcas

Nustatyta, kad CaO–SiO₂·nH₂O mišiniuose po 4 val. sintezės susidarė tik 1,13 nm tobermorito pėdsakų ir jis sudaro mišinį su kitais kalcio hidrosilikatais, Z-faze ($d = 1,152; 0,840; 0,417; 0,371$ nm) bei α -C₂SH ($d = 0,533; 0,422; 0,392$ nm), kurių pagal mišinio molinę sudėtį neturėtų būti. Tokia naujadarų susidarymo seka skatina daryti prielaidą, kad sintezės pradžioje reakcijos terpėje susidaro skirtingo CaO/SiO₂ santykio zonos – apie Ca(OH)₂ grūdelius yra

didesnė Ca^{2+} , o apie SiO_2 grūdelius – Si^{4+} jonų koncentracija. Dėl šios priežasties kristalizuojasi nestechiometriniai pradiniai mišiniai: Z-fazė ($\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 0,55$) ir $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ ($\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 2,0$). Panašius rezultatus yra gavę ir kiti autoriai [4, 5].

1 lentelė. 1,13 nm tobermorito pagrindinės smailės ($d = 1,133$ nm) intensyvumo (imp./s) priklausomybė nuo hidroterminės sintezės 180°C temperatūroje trukmės

Hidroterminės sintezės trukmė, val.	4	8	12	24	72
Kalkių–opokos mišinys	604	633	1058	1099	1180
$\text{CaO-SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	51	55	63	331	1035
$\text{CaO-SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3$	344	619	803	1008	391

Opokos cheminėje sudėtyje yra 2,53 % Al_2O_3 . Šaltinių duomenimis [6, 7] Al^{3+} jonai gerokai suintensyvina CaO ir amorfinio SiO_2 sąveiką. Dėl šios priežasties buvo paruoštas mišinys moliniu santykiu $\text{CaO}/(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3) = 0,83$ ir $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3) = 0,025$. Šio mišinio sudėtis yra labai artima opokos cheminei sudėčiai. Jį kartu su CaO –opokos mišiniu apdorojus tų pačių parametru sočiųjų vandens garų aplinkoje, buvo nustatyta, kad aliuminis gerokai paspartina hidroterminės reakcijas ir 1,13 nm tobermoritas produktuose pradeda vyrėti jau po 4–8 val. sintezės. Taip pat reikia pažymėti, kad skirtingai nuo $\text{CaO-SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ mišinio, nesudarė nei Z-fazės, nei $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$.

Taigi, 775°C temperatūroje išdegtą opoką puikiai tinka 1,13 nm tobermorito sintezei. Kalkių–opokos mišinyje šis junginys susidaro gerokai greičiau, nei CaO ir $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ reagentų sistemoje. Be to, literatūroje yra pakankamai duomenų, kad Al junginių priedas žaliavų mišinyje yra pagrindinis būdas skatinti 1,13 nm tobermorito susidarymą. Gauti duomenys rodo, kad tokioje sistemoje šis junginys susidaro lėčiau ir egzistuoja trumpiau nei kalkių–opokos mišinyje (3.1 lentelė). Mūsų nuomone, didelį opokos reaktyvumą hidroterminėmis sąlygomis lemia jo cheminė sudėtis, ypač 2,53 % Al_2O_3 ir 0,83 % K_2O . Aliuminio ir kalio jonų turintys junginiai tolygiai pasiskirsto visoje žaliavoje. Al^{3+} jonai stimuliuoja amorfinio SiO_2 ir CaO reakcijas, todėl 1,13 nm tobermorito susidarymas ankstyvosiose hidroterminės sintezės stadijose vyksta greičiau. K^+ jonai pagreitina SiO_2 kristalinių atmainų (kvarco, tridimito ir kristobalito) tirpimą, ardydamas dalelių paviršių ir taip padidindami SiO_4^{4-} jonų koncentraciją.

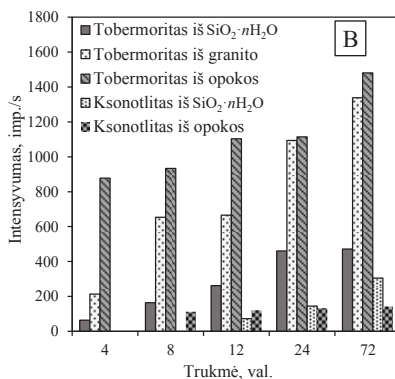
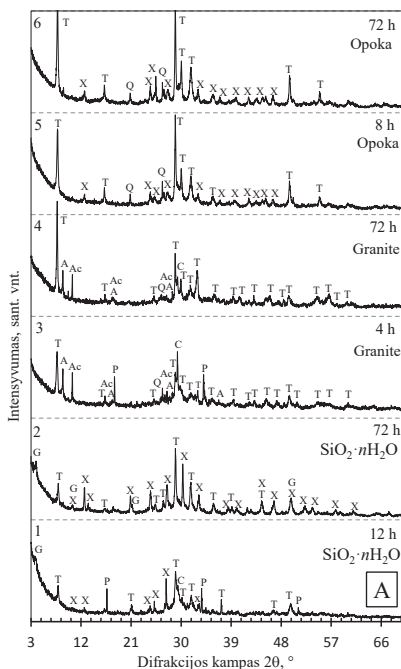
3.3. Ksonotlito sintezės iš skirtingo SiO_2 aktyvumo žaliavų ypatybės

Hidroterminės sintezės produktų, gautų iš skirtingų gamtinių uolių reagentų, tyrimai parodė, kad ksonotlito sintezė yra sudėtingas ir kompleksinis procesas, kurį nemenkai veikia žaliavų SiO_2 pucolaninis aktyvumas. Dėl šios priežasties svarbu iširti SiO_2 turinčių skirtingo pucolaninio aktyvumo medžiagų tinkamumą atliekant greitą ir ekonomišką ksonotlito sintezę bei nustatyti tarpinių junginių susidarymo ir stabilaus egzistavimo intervalus. Degtos opokos

pucolaninis aktyvumas buvo 170,1, granito atsijų – 52,2, o $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ – 336,8 mgCaO/g

Kalkių– $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ mišinyje po 4–8 val. hidroterminės sintezės 200 °C temperatūroje aptikti tik 1,13 nm tobermorito pėdsakai kartu su pusiau-kristaliniu C-S-H(I), Z-faze ir $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$. Pratęsus izoterminio išlaikymo trukmę iki 12 val., pradėjo susidaryti ksonotlitas, nes jam būdingos smailės jau matomos RSDA kreivėje (9 pav., A, 1 kr.). Be to, Z-fazė perėjo į girolito gelį, o $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ smailės išnyko. Kartu su minėtais junginiais, RSDA kreivėje identifikuota 1,13 nm tobermoritas bei portlandito pėdsakų. Ksonotlito ir girolito pagrindinių difrakcinių smailių intensyvumas RSDA kreivėje gerokai padidėjo po 24 val. izoterminio išlaikymo.

Geriausiai išsikristalinęs ksonotlitas (tiesa, kartu su 1,13 nm tobermoritu) gautas po 72 val. hidroterminio apdorojimo (9 pav., B, 4 kr.). Bet ir šiuo atveju egzoterminis efektas DSK kreivėje 849 °C temperatūroje išlieka (10 pav., 1 kr.), o tai liudija apie girolito (o gal ir C-S-H(I)) perėjimą į volastonitą.



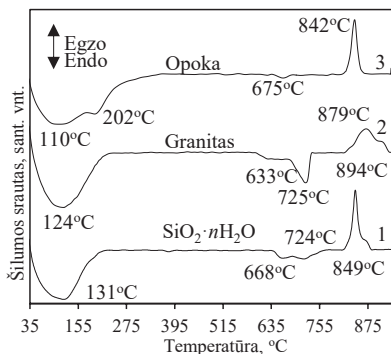
9 pav. Sintezės 200 °C temperatūroje produktų RSDA (A) ir 1,13 nm tobermorito ($d = 1,133$ nm) bei ksonotlito ($d = 0,702$ nm) smailių intensyvumo (B) kreivės, kai mišinių molinis santykis $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1,0$. Žymenys: T – 1,13 nm tobermoritas, X – ksonotlitas, P – portlanditas, $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$, G – girolitas, C – kalcitas

Apibendrinant galima teigti, kad naudojant labai aktyvią SiO_2 žaliavą, greitai susidaro tarpiniai junginiai, kurie ilginant izoterminio apdorojimo trukmę, gana lėtai persikristalina į termodinamiškai stabilesnius mineralus.

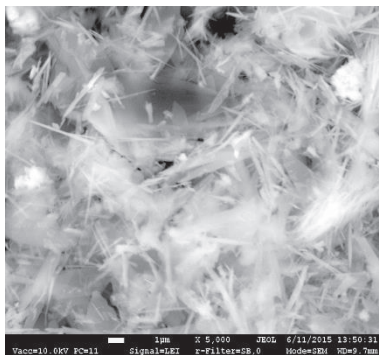
Kalkių–granito pjovimo atsijų mišinio RSDA kreivėje po 4–8 val. hidroterminės sintezės pastebimos labai intensyvios 1,13 nm tobermorito smailės, o ksonotlito nėra net pėdsakų (9 pav., A, 3 kr.). Granito milteliai reaguoja gerokai aktyviau nei $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Labiausiai tikėtina priežastis – granito atsijose yra K^+ ir Al^{3+} turinčių mineralų, kurie skatina 1,13 nm tobermorito susidarymą. Jo smailių intensyvumas gerokai išauga izoterminio išlaikymo trukmę prailginus iki 8 val.

Tęsiant sintezę iki 72 val., 1,13 nm tobermorito smailių intensyvumas išauga maždaug dvigubai (9 pav., B, 4 kr.). Tačiau DSK kreivėje 879 °C temperatūroje vis tiek išlieka pusiau-amorfinių kalcio hidrosilikatų (greičiausiai, vienbazių ir dvibazių junginių mišinio, nes virsmo temperatūra aukšta) persikristalinimo į volastonitą egzoterminis efektas. Tai reiškia, kad Al^{3+} jonai įsiterpia ne tik į 1,13 nm tobermorito kristalų gardelę, bet ir į C-S-H struktūrą ir juos stabilizuoja. Didelis Al-turinčių mineralų kiekis granito pjovimo atsijose (15,41 % Al_2O_3) nulemia, kad 1,13 nm tobermoritas nepersikristalina į ksonotlitą. Be to, granito žaliavoje esantys mineralai (anitas ir aktinolitas) išlieka stabilūs ir nesureaguoja net per 72 hidroterminės sintezės valandas.

Taigi, kristalinių kalcio hidrosilikatų susidarymo eiga priklauso ne tik nuo SiO_2 žaliavų aktyvumo. Jose esančios priemaišos gali skatinti vienų (šiuo atveju 1,13 nm tobermorito) ir lėtinti kitų, netgi stechiometrinės sudėties junginių (šiuo atveju ksonotlito) susidarymo procesus.



10 pav. 72 val. 200 °C temperatūroje sintetintų produktų DSK kreivės, kai mišinių molinis santykis $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1,0$.



11 pav. 72 val. 200 °C temperatūroje sintetinto produkto SEM nuotrauka, kai CaO –opokos mišinio molinis santykis $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1,0$

Nustatyta, kad kalkių–degtos opokos mišinyje po 4 val. hidroterminės sintezės 200 °C temperatūroje vyrauja 1,13 nm tobermoritas. Nors šiomis sąlygomis lieka kvarco pėdsakų, tačiau kristobalitas, tridimitas ir portlanditas visiškai sureaguoja. Pusiau amorfinių kalcio hidrosilikatų yra nedaug. Tai

netiesiogiai patvirtina TG analizės duomenys – skylant CaCO_3 masės nuostoliai yra tik 1,91 %. Pratęsus sintezę iki 8 val., kartu su tobermoritu susidaro ir ksonotlitas (9 pav., A, 5 kr.). Palyginus su kalkių– $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ mišiniu, kai ksonotlitas gautas po 24 val. sintezės, šiuo atveju jis susidarė 3 kartus greičiau.

Kadangi opokoje yra Al-turinčių mineralų, sintezės pradžioje susidaro hidrogranatai. Po 12 val. izoterminio apdorojimo, ksonotlito smailių intensyvumas RSDA kreivėje gerokai padidėja, o 1,13 nm tobermorito – tik nežymiai. Hidrogranatai suskyla ir atpalaiduoti Al^{3+} jonai įsiterpia į kalcio hidrosilikatų kristalų gardelę. Didžiausio intensyvumo ksonotlito smailės gautos po 12 val. izoterminio išlaikymo ir vėliau praktiškai nekinta. Taip yra dėl to, kad į 1,13 nm tobermorito struktūrą įsiterpę Al^{3+} jonai ją stabilizuoja ir neleidžia persikristalinti į termodinamiškai stabilesnį junginį – ksonotlitą.

Sintezės produktų, gautų po 24 ir 72 val. (9 pav., A, 6 kr.) hidroterminės sintezės, RSDA kreivių profiliai, kuriuose identifikuoti tiek ksonotlitas, tiek tobermoritas, yra panašūs.

72 val. trukmės sintezės produkto SEM nuotraukoje (11 pav.) puikiai matomi ksonotlito adatėlių formos kristalai, tiesa, kartu su 1,13 nm tobermorito plokštelėmis. Tai sutampa su RSDA analizės duomenimis, kurie parodė, kad sintezės metu susidarė šių abiejų kalcio hidrosilikatų mišinys.

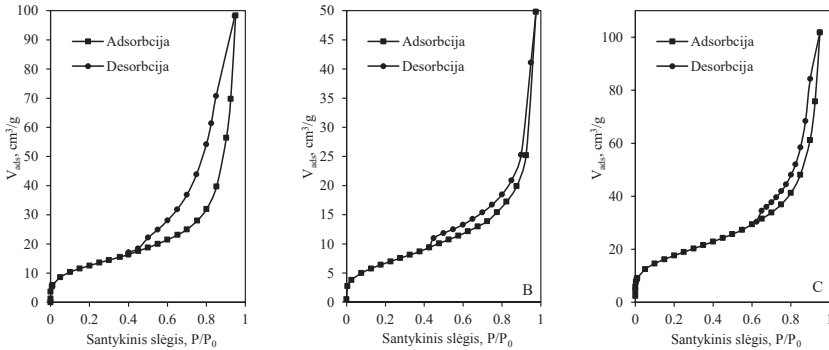
Degta opoka puikiai tinka kristalinių kalcio hidrosilikatų sintezei. Pradžioje pradeda reaguoti opokos amorfinė SiO_2 dalis, tačiau labai greitai sąveikoje su CaO pradeda dalyvauti ir tridimitas bei kristobalitas. 1,13 nm tobermoritas ir ksonolitas susidaro izoterminio apdorojimo pradžioje (4 val.) ir taip labai sumažina pusiau-kristalinių kalcio hidrosilikatų susidarymo galimybę.

Skirtingų SiO_2 atmainų ir priemaišų, turinčių subalansuotą K^+ ir Al^{3+} jonų kiekį, derinys opokoje leidžia sintetinti didelio kristališkumo laipsnio ksonotlitą ir 1,13 nm tobermoritą.

3.4. Sintezės produktų, gautų iš skirtingo aktyvumo SiO_2 žaliavų, savitasis paviršiaus plotas ir poringumas

Gautų naujų sintezės produktų sandara yra viena pagrindinių charakteristikų, lemiančių jų savybes ir pritaikymo sritis. Skirtingo atvirojo poringumo medžiagų svarbiausios charakteristikos yra: savitasis paviršiaus plotas, porų skersmuo ir jų tūris. Azoto adsorbcija/desorbcija 77 K temperatūroje yra pagrindinis eksperimentinis šių parametrų matavimo metodas.

Ištirti 200 °C temperatūroje per 12 ir 72 val. susintetinti produktai, kuriuose vyrauja kalcio hidrosilikatai. Visų mišinių molinis santykis $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1,0$, bet naudotos skirtingos SiO_2 žaliavos: $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, granito pjovimo atšijos, degta opoka. Gautos N_2 adsorbcijos/desorbcijos izotermos pateiktos 12 paveiksle. Šios kreivės gali būti priskirtos II tipo izotermoms ir jas galima aprašyti BET lygtimis.



12 pav. 12 val. 200 °C temperatūroje sintetintų produktų N₂ adsorbcijos-desorbcijos izotermos, kai mišinio molinis santykis CaO/SiO₂ = 1,0. SiO₂ komponentas: A – SiO₂·nH₂O, B – granito atsijos, C – opoka

Gautos adsorbcijos/desorbcijos izotermos parodė, kad sintezės produkte, gautame naudojant amorfinį SiO₂, susidariusi histerezės kilpa gali būti priskirta H3 tipui (12 pav., A). Šios histerezės kilpos tipas siejamas su poromis, kurios susidaro tarp lygiagrečių plokštumų. Kita tendencija pastebėta sintezės produkte, gautame iš granito (12 pav., B). Nustatyta, kad susidariusi histerezės kilpa yra siaura, o desorbcijos juosta baigiasi ties $P/P_0=0,45$. Dėl šios priežasties histerezės kilpą priskirti vienam tipui sudėtinga, todėl ji gali būti klasifikuojama kaip H1 arba H3. Šie rezultatai rodo, kad gauta medžiaga yra poli dispersinė ir nėra vieno tipo vyraujančių porų. Iš opokos gautame bandinyje susidaro histerezės kilpa (3.51 pav., C), kuri gali būti klasifikuojama kaip H1 tipo, nes gana aukštame slėgyje ji susilieja su adsorbcijos kreive ($P/P_0 \sim 0,6$).

Ištirta ir bandinių, gautų po 72 val. hidroterminės sintezės, N₂ adsorbcija/desorbcija. Nustatyta, kad iš granito gautame bandinyje histerezės kilpa nesudarė. Galime daryti prielaidą, kad medžiagoje vyrauja makroporos. Bandinyje, gautame iš opokos, histerezės kilpos užsidarymo slėgis sumažėjo nuo $P/P_0 \sim 0,6$ iki $P/P_0 \sim 0,45$, todėl kilpos klasifikacija pasikeičia iš H1 į H3. Tai rodo, kad sintezės pradžioje vyravusios cilindrinės formos poros pakinta į poras, kurios susidaro tarp plokštumų.

Patikimi S_{BET} matavimų duomenys gaunami, kai C_{BET} reikšmė yra lygi 50–250. Nustatyta, kad apskaičiuota C_{BET} konstanta svyruoja tarp 52,74–87,38 ir puikiai atitinka teorinius reikalavimus (2 lentelė). Šie rezultatai rodo, kad ant visų susintetintų bandinių paviršiaus, nepaisant naudotos skirtingos žaliavos, susidarė stabilus monosluoksnis ir dėlto S_{BET} vertės galima tiksliai apskaičiuoti. Nustatyta, kad išmatuotas savitasis paviršiaus plotas svyruoja tarp 18,73–63,98 m²/g ir didžiausias būdingas iš kalkių-opokos mišinio susintetintiems produktams. Ilginant sintezės trukmę, produktų savitasis paviršiaus plotas mažėja, nes auga 1,13 nm tobermorito ir ksonotlito kristalinitai.

2 lentelė. Iš skirtingų žaliavų susintetintų produktų apskaičiuotieji BET parametrai

SiO ₂ žaliava mišinyje	Sintezės trukmė, val.	BET lygties konstantos		C _{BET} konstanta	Mono-sluoksnio talpa, X _m , g	S _{BET} , m ² /g
		Tiesės polinkio kampas, <i>S</i>	Ordinacijų ašyje atkertamos atkarpos ilgis, <i>I</i>			
SiO ₂ ·nH ₂ O	12	74,52	1,051·10 ⁻¹	71,88	0,0132	46,08
SiO ₂ ·nH ₂ O	72	106,05	1,466·10 ⁻¹	73,35	0,0093	32,39
Granitas	12	137,26	2,652·10 ⁻¹	52,74	0,0072	24,91
Granitas	72	183,09	2,816·10 ⁻¹	66,02	0,0054	18,73
Opoka	12	53,81	6,230·10 ⁻²	87,38	0,0182	63,98
Opoka	72	86,76	1,303·10 ⁻¹	67,58	0,0114	39,55

Metodikoje teigiama, kad prieš apskaičiuojant bendrą porų tūrį, dydį ir jų pasiskirstymą pagal spindulius, būtina nustatyti vyraujančių porų modelį. Norėdami patikrinti, kuris porų modelis geriau apibūdina sintezės produktų tekstūrą, atlikome skaičiavimus naudodami du modelius: cilindrinę porą ir porą tarp lygiagrečių plokštumų. Savitojo paviršiaus ploto vertės, išmatuotos ir apskaičiuotos naudojant skirtingus poras apibūdinančius modelius, pateiktos 3 lentelėje.

Nustatyta, kad sintezės produkte, per 12 val. gautame iš CaO–amorfino SiO₂·nH₂O mišinio, susidariusias poras geriausiai apibūdina porų tarp lygiagrečių plokštelių modelis. Tačiau po 72 val. gautame produktui šis modelis nebetinka. Tai rodo, kad keičiasi porų forma ir bandinyje pradeda vyrėti cilindrinės formos poros.

Atlikti skaičiavimai patvirtino prieš tai padarytą prielaidą, kad bandinyje gautame iš granito nėra vyraujančių vieno tipo porų, nes nė vienas iš taikytų modelių neaprašo gautos sistemos. Taigi, sistema yra polidispersinė ir joje vyrauja tiek cilindrinės formos poros, tiek poros susidarančios tarp lygiagrečių plokštumų.

Nustatyta, kad sintezės produkte, gautame iš opoka–CaO mišinio po 12 val. izoterminio išlaikymo, histerezės kilpa priskiriama H1. Skaičiavimų rezultatai sutampa su histerezės kilpos klasifikacija, nes tarp išmatuotų S_{bet} ir apskaičiuotų ΣA parametru skirtumas yra tik 7,73 %. Tačiau sintezės trukmę pailginus iki 72 val., gautam produktui šis taikytas porų modelis, kuris aprašo cilindro formos poras, nebetinka. Skaičiavimai rodo, kad sistema yra poli dispersinė, todėl susidaro vis daugiau porų tarp lygiagrečių plokštumų.

Ištirta, kad didžiausias bendras porų tūris (340 mm³/g) susidarė produkte, gautame iš mišinio su amorfiniu SiO₂·nH₂O. Mažiausias porų tūris (80 mm³/g) susidarė mėginyje, gautame iš granito–CaO mišinio. Tačiau bendras porų tūris žymiai sumažėjo po to, kai sintezės trukmė buvo pailginta iki 72 val.: nuo 340 iki 109 mm³/g (SiO₂·nH₂O) ir nuo 245 iki 137 mm³/g (opoka). Nustatyta, kad dominuoja dviejų skirtingų skersmens diapazonų poros: 1–2,5 nm ir 5–20 nm. Toks medžiagos poringumas puikiai tinka termoizoliaciniais dirbiniais

gaminti, nes yra daug smulkių porų, kuriose nevyksta oro konvekcija, todėl sumažėja gaminio šilumos laidumas.

3 lentelė. 200 °C temperatūroje 12 val. sintetintų produktų, kai mišinio CaO/SiO₂ = 1,0, išmatuotos ir apskaičiuotos savitojo paviršiaus vertės

SiO ₂ žaliava mišinys	Sintezės trukmė, val.	Duomenys, taikant cilindrinį porų modelį		Duomenys, taikant lygiagrečių plokštumų porų modelį	
		ΣA, m ² ·g ⁻¹	S _{BET} - ΣA , %	ΣA, m ² ·g ⁻¹	S _{BET} - ΣA , %
SiO ₂ ·nH ₂ O	12	84,39	83,13	56,38	22,35
SiO ₂ ·nH ₂ O	72	38,45	6,06	19,00	13,39
Granitas	12	31,07	24,72	16,73	32,83
Granitas	72	-	-	-	-
Opoka	12	68,93	7,73	37,83	40,89
Opoka	72	50,63	28,01	27,18	31,22

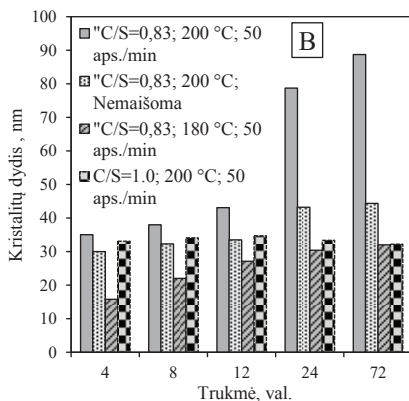
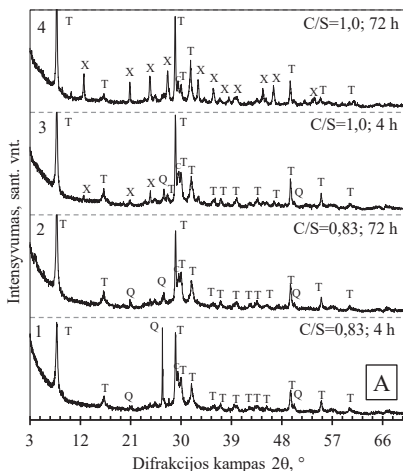
3.5. Maišymo įtaka kalcio hidrosilikatų susidarymo eigai kalkių–degtos opokos mišiniuose

Daugelis hidroterminių reakcijų, suspensijas maišant, vyksta intensyviau [8]. Pirmiausia nuspręsta ištirti nuosaikaus maišymo (50 aps./min greičiu) įtaką kalcio hidrosilikatų susidarymo eigai kalkių–degtos opokos mišiniuose. Ši žaliava pasirinkta, nes ankstesni duomenys parodė, kad ji geriausiai tinka 1,13 nm tobermorito ir ksonotlito sintezei. 180 °C temperatūros sočiųjų vandens garų aplinkoje mišiniuose moliniu santykiu CaO/SiO₂ = 0,83 maišymas teigiamos įtakos neturėjo – per pirmąsias 4–8 sintezės valandas 1,13 nm tobermorito kristalitų dydis ir jo smailių intensyvumas buvo netgi mažesnis, nei suspensijų nemašant. Izoterminio išlaikymo trukmę pratęsus iki 12–72 val., abiejų tipų suspensijose gauti tie patys junginiai, o jų rodikliai buvo artimi.

Taigi, priešingai nei teigiama literatūroje, maišymas 50 aps./min greičiu nesuintensyvino 1,13 nm tobermorito susidarymo. Mūsų nuomone, pagrindinė priežastis yra ta, kad maišymo intensyvumas yra per mažas ir kietoji suspensijos fazė nusėda autoklavo dugne (planetarinis maišiklis nepakankamai homogenizuoja suspensiją).

Dalinė teigiama maišymo įtaka išryškėjo hidroterminės sintezės temperatūrą padidinus iki 200 °C. Jau po 4 val. izoterminio išlaikymo gauto produkto RSDA kreivėje (13 pav., A, 1 kr.) puikiai matomos aukštos 1,13 nm tobermoorito smailės, o jų intensyvumas yra ~16 % didesnis, nei tomis pačiomis sąlygomis gautame produkte, bet suspensijų nemašant. Pratęsus sintezę iki 8–72 val. (13 pav., A, 2 kr.) tiek suspensijas maišant, tiek ir ne, gautų 1,13 nm tobermorito smailių intensyvumas yra artimas, tačiau kristalitų dydis pirmuoju atveju yra ~2 kartus didesnis (13 pav., B, 1 ir 2 kr.). Ta pati pereinamybė pastebėta ir lyginant po 72 val. 180 bei 200 °C temperatūroje, suspensijas maišant, gauto 1,13 nm tobermorito kristališkumą: pirmuoju atveju jis siekia 44,4 nm, o antruoju – net 88,7 nm (13 pav., B, 1 ir 3 kr.). Taigi galima teigti, kad susidariusio 1,13 nm tobermorito kiekiui didesnę įtaką turi padidinta

temperatūra, o ne vidutinio intensyvumo maišymas. Įvertinant tai, kad autoklavų, kuriuose suspensiją galima maišyti, konstrukcija yra gerokai sudėtingesnė ir jie brangesni, 1,13 nm tobermoritą iš kalkių–degtos opokos mišinio rekomenduojama sintetinti suspensijų nemaišant. Iš kitos pusės, norint gauti stambius 1,13 nm tobermorito kristalitus, reikia naudoti kompleksines priemones – didinti sintezės temperatūrą iki 200 °C ir suspensijas maišyti.



13 pav. Sintezės 200 °C temperatūroje produktų RSDA (A) ir 1,13 nm tobermorito kristalitų dydžio (B) kreivės, kai CaO–opokos mišinio molinis santykis $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 0,83$ arba 1,0. Žymenys: T – 1,13 nm tobermoritas, X – ksonotlitas, C – kalcite, Q – kvarcas

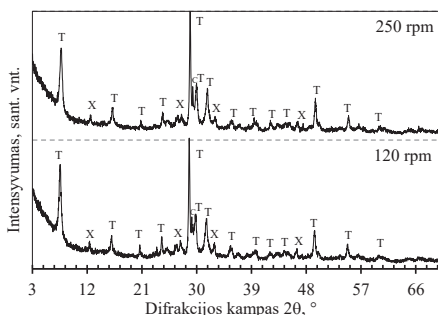
Padidinus pradinio mišinio molinį santykį iki $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1,0$ 180 °C temperatūroje, kaip ir mažesnio baziškumo suspensijose, maišymas jokios teigiamos įtakos neturėjo. Temperatūrą padidinus iki 200 °C, ksonotlitas, kaip ir suspensijų nemaišant, pradeda susidaryti po 8 val. sintezės (13 pav., A, 3 kr.). Izoterminio išlaikymo trukmę pratęsus iki 12–72 val. (13 pav., A, 4 kr.), tiek suspensijas maišant, tiek ne, gauti tie patys junginiai. Tačiau yra vienas esminis skirtumas – kai suspensijos buvo maišomos, jose susidariusių ksonotlito smalių intensyvumas RSDA kreivėse buvo gerokai didesnis.

Taigi suspensijas maišant santykinai nedideliu greičiu (50 aps./min), 1,13 nm tobermorito bei ksonotlito susidarymo procesai 200 °C temperatūroje paspartėja ir šių junginių kristalitai yra stambesni. Tačiau literatūroje esančius duomenis apie teigiamą maišymo intensyvumo įtaką ksonotlito sintezei sunku tarpusavyje palyginti, nes naudotos skirtingos žaliavos, aparatūra, hidroterminio apdorojimo parametrai. Dėl šių priežasčių verta detalai iširti maišymo intensyvumo įtaką tikslinių junginių susidarymo procesams. Kalkių–degtos opokos mišinyje moliniu santykiu $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1,0$ buvo 12 val. apdorotas 200 °C

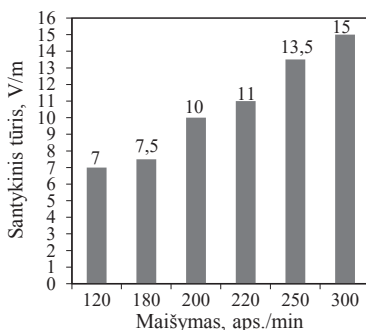
temperatūros sočiųjų vandens garų aplinkoje, maišymo intensyvumas kito nuo 120 iki 300 aps./min.

Buvo nustatyta, kad esant 120 aps./min greičiui, pagal H. F. W. Tailoro pasiūlytą klasifikaciją [9], susidarė aukščiausio kristališkumo laipsnio 1,13 nm tobermoritas. Kartu pastebimos ir nedidelio intensyvumo ksonotlito smailės (14 pav., 1 kr.). Didinamas maišymo intensyvumas produktų mineralinei sudėčiai įtakos neturėjo – juose vyrauja tie patys junginiai ir jų smailių intensyvumas RSDA kreivėse artimas (14 pav. 2 kr.).

Vis dėlto reikia pabrėžti, kad maišymo intensyvumas turi didelės įtakos gaunamos suspensijos konsistencijai. Susidarę kalcio hidrosilikatai fiziškai suriša didelį kiekį vandens ir produktai kai kuriais atvejais įgyja tirštą konsistenciją. Santykinis sintezės produkto tūris (t.y. sintezės produkto tūrio po 24 val. laikymo matavimo cilindre su pradinio mišinio mase) nuosekliai didėja, didinant maišymo intensyvumą (15 pav.).



14 pav. 12 val. 200 °C temperatūroje sintetintų produktų RSDA kreivės, kai kalkių–opokos mišinio molinis santykis $\text{CaO/SiO}_2 = 1,0$. Žymenys: T – 1,13 nm tobermoritas, X – ksonotlitas



15 pav. Santykinio sintezės produktų (12 val., 200 °C) tūrio priklausomybė maišymo intensyvumo

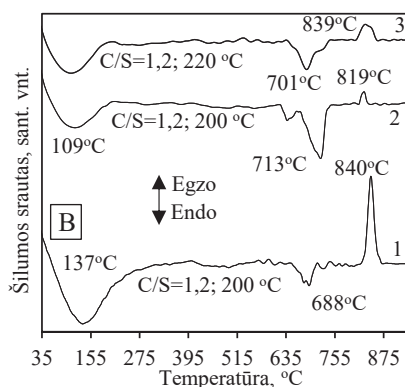
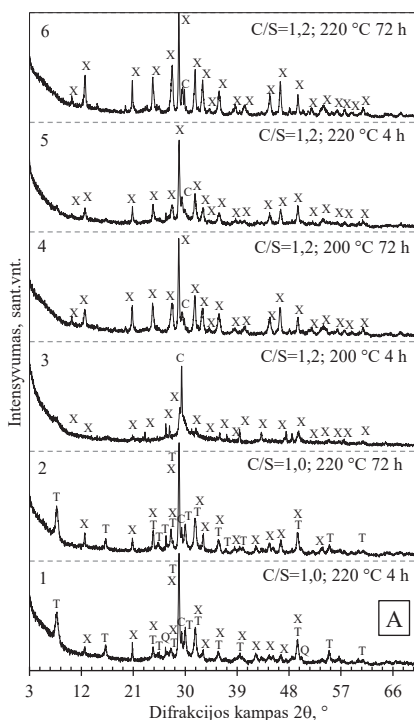
Kuo suspensijos santykinis tūris yra didesnis, tuo mažesnio vidutinio tankio termoizoliacinius gaminius galima suformuoti vakuuminio presavimo būdu [10]. Dėl to tolesniuose eksperimentuose suspensijas, skirtas termoizoliaciniams bandiniams formuoti, sintezės metu reikia maišyti 250–300 aps./min. greičiu.

Apibendrinami gautus rezultatus, galime konstatuoti, kad 180 °C temperatūroje maišymas praktiškai neturi jokios įtakos 1,13 nm tobermorito ir ksonotlito susidarymui. Teigiamas efektas buvo pastebėtas 200 °C temperatūroje – didinant maišymo intensyvumą nuo 0 iki 50 ir 120 aps./min, ~2 kartus padidėja susidariusio 1,13 nm tobermorito kristalitų dydis. Be to, lyginant su suspensijomis, kurios nemišomos, šiek tiek greičiau susidaro ksonotlitas. Toliau

didinamas maišymo intensyvumas iki 300 aps./min pastebimos įtakos produkto mineralinei sudėčiai jau neturi.

3.6. Produktų, kuriuose vyraujantis junginys yra ksonotlitas, gavimas

Daugelis tyrėjų teigia, kad hidroterminės sintezės metu ksonotlitas lengviausiai susidaro mišiniuose, kurių molinis santykis yra $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1,0$ [3]. Tačiau iš pramoninių žaliavų šio junginio gauti gryno mums kol kas nepavyko. Naudojant granito pjovimo atsisas, jo nesusidarė visai. Kalkių–degtos opokos mišiniuose ksonotlitas pradėjo susidaryti tik $200\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje per 8 val. suspensijų nemaišant arba maišant nedideliu (50 aps./min) greičiu. Nedidelis pagerėjimas pastebėtas sintezės metu suspensijas maišant 250 aps./min . greičiu, nes šiek tiek padidėjo ksonotlito smailių intensyvumas RSDA kreivėje.



16 pav. Sintezės 200 ir $220\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje, suspensijas maišant 300 aps./min greičiu, produktų RSDA (A) ir DSK (B) kreivės, kai kalkių–opokos mišinių molinis santykis $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1,0$ arba $1,2$. Žymenys: T – $1,13\text{ nm}$ tobermoritas, X – ksonotlitas, C – calcitas

Nuspėsta sintezės temperatūrą padidinti iki $220\text{ }^\circ\text{C}$ ir suspensijas maišyti 300 aps./min greičiu. Nustatyta, kad ksonotlito susidarymo trukmė sumažėjo 2 kartus, t.y. jis gautas jau po 4 val. izoterminio išlaikymo (16 pav., A, 1 kr.). Tiesa, jis buvo su $1,13\text{ nm}$ tobermoritu. Pratęsus hidroterminę sintezę iki 12 val., gerokai padidėjo ksonotlito difracinių smailių intensyvumas. Toliau jis

palengva, bet nuosekliai augo visą tirtą sintezės trukmę (iki 72 val.) (16 pav., A, 2 kr.). O 1,13 nm tobermorito smailių intensyvumas po truputį mažėjo, jis yra daug mažesnis nei 200 °C temperatūroje (13 pav.).

Taigi, ir šiomis sąlygomis gautas ne grynas ksonotlitas, o jo mišinys su kitais kalcio hidrosilikatais. Darytina prielaida, kad reakcijos terpėje CaO/SiO₂ molinis santykis yra ne 1,0, o mažesnis. Viena galimų priežasčių – ne visas CaO dalyvavo kalcio hidrosilikatų susidarymo procesuose: dalis jo sureagavo su opokoje esančiomis priemaišomis, o 2,95 % CaO buvo CaCO₃ sudėtyje, kuris neskilo opoką degant 775 °C temperatūroje. Didinti degimo temperatūrą yra rizikinga, nes skylant kalcitui gautas CaO greitai sureaguoja su SiO₂ atmainomis, sudarydamas volastonitą. Be to, 1,13 nm tobermorito ir ksonotlito struktūra bei sintezės mechanizmas yra artimi. Kadangi 1,13 nm tobermorito molinis santykis yra 0,83, o ksonotlito – 1,0, tai Ca²⁺ jonų kiekio sumažėjimas yra palankesnis tobermoritui, o ne ksonotlitui susidaryti.

Dėl šios priežasties buvo nuspręsta padidinti mišinio molinį santykį iki CaO/SiO₂ = 1,2. Nustatyta, kad tai labai pakeitė tomis pačiomis sintezės sąlygomis vykstančių reakcijų seką. Jau per 4 val. 200 °C temperatūroje susidaro didelis kiekis ksonotlito, o 1,13 nm tobermorito pastebimi tik pėdsakai (16 pav., A, 3 kr.). Po 8 val. izoterminio išlaikymo ksonotlitas produkte pradeda vyrauti, o 1,13 nm tobermorito ar kitų kristalinių kalcio hidrosilikatų nelieka. Vienintelė priemaiša – kalcitas, kurio truputį liko degtoje opokoje ir papildomai susidarė džiovinant produktus. Tęsiant sintezę iki 72 val., ksonotlito smailių intensyvumas RSDA kreivėje padidėja (16 pav., A, 4 kr.).

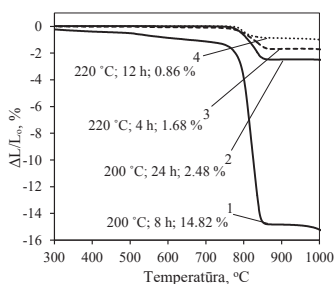
220 °C temperatūroje ksonotlitas susidaro labai greitai ir jau po 4 val. hidroteminio apdorojimo jis tampa vyraujančiu junginiu (16 pav., A, 5 kr.). Kitų kristalinių kalcio hidrosilikatų nėra, o kalcito smailių intensyvumas gerokai mažesnis, nei 200 °C temperatūroje. Ilginant sintezės trukmę, ksonotlito smailių intensyvumas nuosekliai didėja (16 pav., A, 6 kr.) ir yra maždaug 2 kartus didesnis, nei tos pačios trukmės produktų, susintetintų 200 °C temperatūroje.

Egzoterminis efektas DSK kreivėje 842 °C temperatūroje parodo, kad 4 val. 220 °C temperatūroje sintetintame produkte yra šiek tiek pusiau-kristalinio kalcio hidrosilikato C-S-H(I) (16 pav., B, 1 kr.). Kai ksonotlitas persikristalina į volastonitą, dėl giminingos šių junginių struktūros šiluma neišsiskiria. Po 12 val. sintezės šio virsmo plotas gerokai sumažėja (16 pav., B, 2 kr.), šiluminio srauto vertė sumažėja nuo 3,0 iki 1,03 mW. Toks rezultatas leidžia teigti, kad produkte pusiau-amorfinių junginių yra tik pėdsakų ir jame jau po 12 val. izoterminio apdorojimo vyrauja ksonotlitas. Situacija nesikeičia, sintezę pailginus iki 72 val. (16 pav., B, 3 kr.). Endoterminį efektą 723–694 °C temperatūroje sukelia kalcito CaCO₃ skilimas.

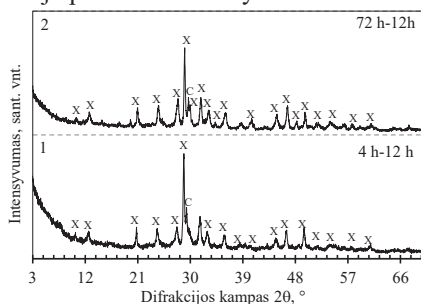
Apibendrinami galime teigti, kad karščiui atsparių termoizoliacinių dirbinių, kurių sudėtyje vyrautų ksonotlitas, gamybai reikia pasirinkti šiuos technologinius parametrus: žaliavų mišinio molinis santykis $\text{CaO/SiO}_2 = 1,2$; suspensijos vandens/kietųjų medžiagų santykis $V/K = 15\text{--}20$; hidroterminio apdorojimo temperatūra – $220\text{ }^\circ\text{C}$, trukmė – $4\text{--}12$ val., intensyvus maišymas.

3.7. Opokos tinkamumo ksonotlitiniams termoizoliaciniams karščiui atspariems dirbiniams gaminti įvertinimas

Vienas esminių reikalavimų gaminiams, kurie eksploatuojami aukštesnės nei $500\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūros aplinkoje, yra minimalus jų susitraukimas aukštoje temperatūroje. Ksonotlito ir volastonito kristalų gardelės savo struktūra yra labai artimos, todėl perkristalizuojant traukiasi nedaug. Tai reiškia, kad gautų produktų mineralinė sudėtis ir kristališkumo laipsnis gali lemti gaminių eksploatacijos temperatūrą. Vis dėlto gamtinėse žaliavose esančios priemaišos gali pakoreguoti šią eigą. Stoniškių-Žemaitkiemio telkinio opokoje yra kalio ir natrio junginių ($\text{K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O} = 0,92\%$), kurie $850\text{--}950\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje pasižymi flusuojančiu poveikiu ir gali paskatinti skystafazio sukepimo procesus. Dilatimetrinės analizės metodu preliminariai galima nustatyti kuriamų naujų termoizoliacinių medžiagų atsparumą aukštos temperatūros poveikiui ir tiesinį (taip pat ir tūrinį) matmenų pokytį. Šiuo metodu buvo ištirti keturi mėginiai (milteliai), susintetinti skirtingų parametrų hidroterminėje aplinkoje, siekiant parinkti optimalius termoizoliacinių gaminių gamybos parametrus. Nustatyta, kad bandinio, gauto po 8 val. hidroterminio apdorojimo $200\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje ir suspensiją maišant 300 aps./min greičiu, tiesinis susitraukimas $30\text{--}1000\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje buvo labai didelis, beveik 15% (17 pav., 1 kr.). To priežastis yra nedidelis ksonotlito ir reikšmingas pusiau amorfinio C-S-H(I) junginių kiekis bandinyje, tai patvirtina 15 pav., B, 1 kreivėje pateikti duomenys.



17 pav. 200 ir $220\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje per 4 ir 24 val. susintetintų produktų dilatimetrinės kreivės, kai kalkių–degtos opokos mišinio molinis santykis $\text{CaO/SiO}_2 = 1,2$



18 pav. Iš $220\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje, maišant 300 aps./min greičiu, gautos suspensijos suformuotų ir sukietintų bandinių ($220\text{ }^\circ\text{C}$, 12 val.), RSDA kreivės, kai kalkių–opokos mišinio molinis santykis $\text{CaO/SiO}_2 = 1,2$. Žymenys: X – ksonotlitas, C – kalcitas

Prailginus hidroterminės sintezės trukmę iki 24 val., gauto produkto RSDA kreivė rodo, kad susidariusio ksonotlito smailių intensyvumas yra gerokai didesnis (16 pav., A, 2 kr.). Mineralinės sudėties pokyčiai lėmė ir mažėjantį bandinio tiesinį susitraukimą ~6 kartus (nuo 14,82 iki 2,48 %; 17 pav., 2 kr.), tačiau jis vis tiek išlieka per didelis, nes pagal standartų reikalavimus neturėtų viršyti 2 %.

Dėl šios priežasties ištirti 220 °C temperatūroje susintetinti bandiniai. Jiems būdingas geras tiesinių matmenų stabilumas – po 4 val. hidroterminio apdorojimo gauto mėginio susitraukimas buvo 1,68 % (17 pav., 3 kreivė), o sintezės produktas, gautas po 12 val. izoterminio išlaikymo, traukėsi dar dvigubai mažiau – 0,86 % (17 pav., 4 kr.). Gauti rezultatai gerai sutampa su RSDA duomenimis – kuo didesnio intensyvumo ksonotlito smailės kreivėse (16 pav.), tuo mažesnis jo bandinių tiesinis susitraukimas (17 pav.). Apibendrinant dilatimetrinės analizės duomenis, preliminariai galima teigti, kad Stoniškių-Žemaitkiemio telkinio opoka yra tinkama žaliava karščiui atspariems termoizoliaciniais dirbiniais, kurių sudėtyje vyrautų ksonotlitas, gaminti.

Mišinys hidroterminai sintezei buvo paruoštas iš kalkių ir degtos opokos, jo molinis santykis $\text{CaO/SiO}_2 = 1,2$. Sausi milteliai buvo užpilti distiliuotu vandeniu, kad suspensijoje vandens ir kietųjų medžiagų santykis V/K būtų lygus 20. Anglies pluoštas buvo įmaišytas į paruoštą suspensiją, jo kiekis (2 %) buvo pasirinktas remiantis literatūros duomenimis [11]. Termoizoliaciniai bandiniai (20×20×60 mm) buvo pagaminti iš 220 °C sočiųjų vandens garų aplinkoje susintetintos suspensijos, tuo pačiu metu vandens perteklių nutraukiant vakuuminiu siurbliu ir presuojant 1,6 MPa slėgiu. Suformuoti bandiniai buvo pakartotinai kietinami autoklave (220 °C, 12 val.) ir išdžiovinti 100 ±1 °C temperatūroje iki pastovios masės. Gautų produktų RSDA kreivės pateiktos 18 pav. Nustatyta, kad anglies pluoštas neturi įtakos tikslinių junginių susidarymui ir ksonotlito smailių intensyvumui.

Ilginant izoterminio kietinimo trukmę, ksonotlito smailių intensyvumas nuolat didėja. Galima pagrįstai teigti, kad pirminės sintezės produkte buvę C-S-H(I) likučiai, antrojo hidroterminio apdorojimo metu persikristalيزuoja į ksonotlitą, kad padidėja produkto kristališkumo laipsnis ir gaunami bandiniai, kurių mechaninės savybės tenkina termoizoliaciniais gaminiams keliamus reikalavimus.

Pateikti rezultatai (4 lentelė) rodo, kad bandinių vidutinis tankis svyruoja nuo 173,8 iki 214,2 kg/m³ ribose. Didžiausia vertė būdinga bandiniams, suformuotiems iš 4 val. sintetintos suspensijos. Tai sutampa su anksčiau pateiktais RSDA ir DSK duomenis (16 pav.), kai buvo nustatyta, kad šiame produkte susidarė ksonotlito ir C-S-H(I) mišinys. Pusiau kristalinis C-S-H(I) ir nesureagavęs kvarcas padidina bandinio tankį.

4 lentelė. Suformuotų bandinių tankio priklausomybė nuo sintezės trukmės

Sintezės trukmė, val.	4 val.	8 val.	12 val.	24 val.	72 val.
Bandinių tankis, kg/m ³	214,2	184	178	173,4	173,8

Pratęsus hidroterminio apdorojimo trukmę iki 8–12 valandų, bandinių vidutinis tankis gerokai sumažėjo. Šie rezultatai koreliuoja su padidėjusiu ksonotlito kiekiu sintezės produktuose (16 pav.). Taigi galima daryti prielaidą, kad bandinių vidutinis tankis turi tendenciją mažėti ilginant pirmosios sintezės trukmę. Ilgesnė izoterminio išlaikymo trukmė reikšmingos įtakos šiam parametrai jau neturi.

Dilatometriniu būdu nustatyta, kad 30–1000 °C temperatūroje bandinio (pirmoji hidroterminė sintezė – 220 °C, 8 val., antrasis autoklavinis kietinimas – 220 °C, 12 val.), tiesinis susitraukimas yra 0,55 %. Taigi, Stoniškių-Žemaitkiemio telkinio opokoje esantys kalio ir natrio junginiai, matyt, dėl nedidelio jų kiekio iki 1000 °C temperatūros neturi neigiamos įtakos bandinių matmenų stabilumui.

Bandinių šilumos laidumas, apskaičiuotas pagal Japonijos standartą JISA1413, tenkina termoizoliaciniams gaminiams keliamus reikalavimus ir svyruoja tarp 0,043 ir 0,038 W/m·K. Taip yra todėl, kad ksonotlito tankis yra 2700 kg/m³, o bandinių vidutinis tankis yra 173,8–214,2 kg/m³. Tai reiškia, kad tik 4,8 % bandinio tūrio užima kietoji medžiaga, o likusius 95,2 % – smulkiose, uždaroje porose esantis oras.

Iš ksonotlito pagamintų termoizoliacinių bandinių stiprio gniuždant rezultatai pateikti 5 lentelėje. Nustatyta, kad ilginant pirmosios hidroterminės sintezės trukmę, nepaisant mažėjančio bandinių vidutinio tankio, jų stipris gniuždant didėja. Šiuos rezultatus galima paaiškinti tuo, kad didėja susidariusio ksonotlito kiekis ir sustambėja jo kristalitai. Kaip rodo RSDA duomenys, ilginant hidroterminės sintezės trukmę, ksonotlitui būdingų smailių intensyvumas didėjo. Dėl šios priežasties formuojasi matrica, sudaryta iš ksonotlito, kuri didina galutinio produkto atsparumą gniuždymui.

5 lentelė. Bandinių stiprio gniuždant priklausomybė nuo sintezės trukmės

Sintezės trukmė, val.	4 val.	8 val.	12 val.	24 val.	72 val.
Stipris gniuždant, MPa	1,40	1,44	1,84	1,79	2,93

3.8 Technologinės rekomendacijos termoizoliaciniams karščiui atspariems dirbiniais iš ksonotlito gaminti

Remiantis tyrimų rezultatais, parengta ksonotlito sintezės iš kalkių–opokos mišinio bei karščiui atsparių dirbinių gamybos technologinė schema (19 pav.).

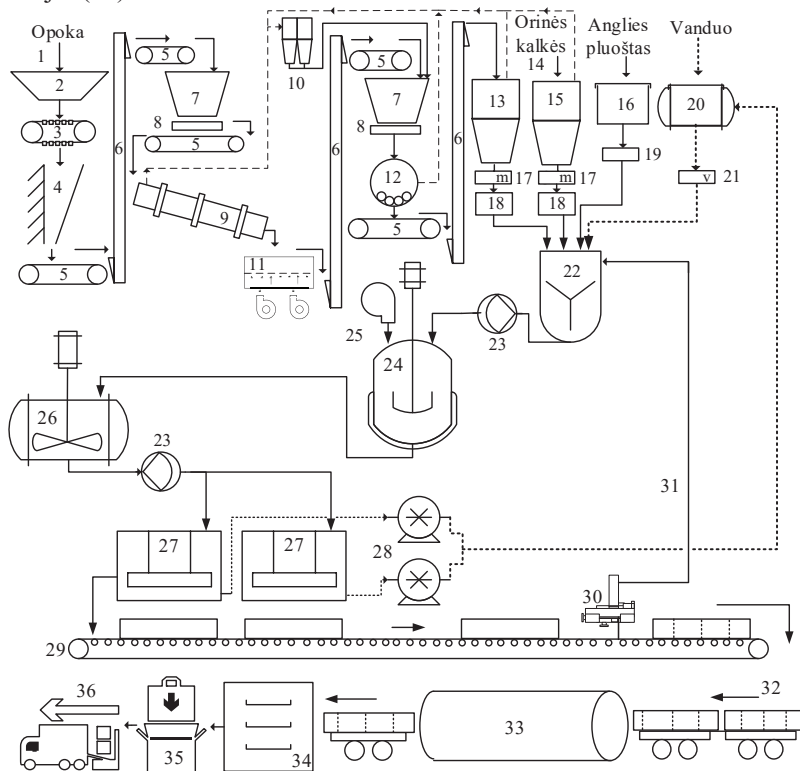
Opokos uoliena (gabalai iki 300 mm dydžio) pristatoma (1) savivarčiais sunkvežimiais ir supilama į priėmimo bunkerį (2), iš kurio plokšteliniu transporteriu (3) pernešama į žiauninį trupintuvą (4). Susmulkinama iki ne

didesnių kaip 20 mm dydžio dalelių ir juostiniu transporteriu (5) medžiaga nukreipiama į kaušinių elevatorių (6), kuriuo opoka transportuojama į apdorotų žaliavų bunkerį (7). Laikomos ne mažesnės kaip 1 savaitės atsargos. Sutrupinta opoka dozuojama po bunkeriu (7) įrengtu lėkštiniu tiektuvu (8) ir byra ant juostinio transporterio (5), kuris ją perneša į mažo tonažo dujinę (našumas – iki 2 t/val.) sukamąją krosnį (9). Temperatūra degimo zonoje – 775 °C, joje medžiaga išbūna 1 val. Dulkių susidarymo vietose oras yra nusiurbiamas ir išvalomas ciklonuose (10). Išdegta opoka, apipučiant aplinkos oru, iki 40 °C temperatūros ataušinama ardyniniame aušintuve (11) ir kaušiniu elevatoriumi (6) pakeliama į tarpinį žaliavų bunkerį (7). Iš pastarojo per lėkštinį tiektuvą (8) opoka paduodama į rutulinį malūną (12), kuriame sumalama iki savitojo paviršiaus ploto $S_{pav.} \approx 1000 \text{ m}^2/\text{kg}$. Paruošti opokos milteliai kaušiniu elevatoriumi (6) transportuojami į sandėliavimo silosą (13).

Orinės kalkės ($\text{CaO}_{\text{laisvas}} > 92 \%$) atvežamos autotransportu uždaroje birių krovinių cisternose (14) ir suspaustu oru paduodamos į kalkių silosą (15). Sukaupiamos ne mažesnės kaip 1 savaitės atsargos. Anglies pluoštas iš tiekėjų gaunamas jau paruoštas ir sandėliuojamas sausoje patalpoje (16). Sukaupiamos ne mažesnės kaip 4 savaitių atsargos. Reikiami kalkių ir degtos opokos kiekiai, kad jų mišinio sudėtis atitiktų molinį santykį $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1,2$, sudozuojami svoriniais dozatoriais (17) ir uždarais sraigtiniais transporteriais (18) pernešami į propelerinį maišytuvą (22). Anglies pluoštas (2 % nuo sausųjų medžiagų masės) pasveriamas techninėmis svarstyklėmis (19) ir supilamas į maišytuvą. Rezervuare (20) surenkamas visas technologiniame procese susidaręs vanduo, iš kurio tūriniais dozatoriais (21) į maišytuvą (22) paduodamas iš anksto sudozuojamas toks vandens kiekis, kad išeitų suspensija santykiu $V/K = 20$ (jei reikia, papildomai vanduo tiekiamas iš vandentiekio). Suspensija iš maišytuvo (22) membraniniu siurbliu (23) tiekama į autoklavą su maišikliu (24). Hidroterminės sintezės 220 °C temperatūroje trukmė – 4–12 val., ji priklauso nuo to, kokių savybių produkciją planuojama gaminti. Maišymo intensyvumas – 300 aps./min.

Sintezės produktas iš autoklavo (24) į tarpinį baseiną (26) išpučiamas suspaustu oru, kurį gamina kompresorius (25). Jame suspensija maišoma, kol atvėsta iki 30–40 °C temperatūros ir membraniniu siurbliu (23) tiekama į vakuumavimo–presavimo įrenginį (27). Vakuumas apie 90 kPa, presavimo slėgis – 1,6 MPa, formavimo trukmė apie 2 min. Vandens perteklius nusiurbiamas išcentriniais siurbliais (28) ir gražinamas į rezervuarą (20), kuriame surenkamas technologiniame procese susidaręs vanduo. Suformuotos plokštės ritininiu transporteriu (29) pernešamos į pjaustymo įrenginį (30), kuris supjausto į reikiamų matmenų ir formos pusegaminus, kurie sukraunami ant autoklavo vagonėlių (32). Atpjovos ir kitos atliekos gražinamos į procesą (31) ir sintezės metu atlieka kristalizacijos centrų funkciją. Pusegaminiai autoklave (33) kietinami 12 val. 220 °C temperatūroje, paskui 100 ± 1 °C temperatūroje išdžiovinami

kamerinėje džiovykloje (34). Pagaminti termoizoliaciniai karščiui atsparūs dirbiniai pakavimo aparate (35) aptraukiami polietileno plėvele ir išsiunčiami vartotojui (36).



19 pav. Principinė ksonotlito sintezės iš kalkių–opokos mišinio bei karščiui atsparių dirbinių gamybos technologinė schema. Ištinė linija vaizduoja kietųjų medžiagų, punkytrinė – dujų, taškinė – vandens srautus. 1 – savivartis sunkvežimis; 2 – priėmimo bunkeris; 3 – plokštelinis transporteris, 4 – žiauninis trupintuvas; 5 – juostiniai transporteriai; 6 – kaušiniai elevatoriai; 7 – apdorotų žaliavų bunkeriai; 8 – lėkštintis tiektuvas; 9 – sukamoji krosnis; 10 – ciklonai; 11 – ardyninis aušintuvas; 12 – rutulinis malūnas; 13 – paruoštos opokos silosas; 14 – sunkvežimio birių krovinių cisterna; 15 – alkių silosas; 16 – anglies pluošto sandėliavimo patalpa; 17 – svoriniai dozatoriai; 18 – sraigtiniai transporteriai; 19 – techninės svarstyklės; 20 – rezervuaras; 21 – tūrinis dozatorius; 22 – propelerinis maišytuvas; 23 – membraniniai siurbiai; 24 – autoklavas su maišikliu; 25 – suspausto oro kompresorius; 26 – baseinas su maišikliu; 27 – vakuumavimo ir presavimo įrenginys; 28 – išcentriniai siurbiai; 29 – ritininis transporteris; 30 – pjaustymo įrenginys; 31 – formavimo atliekos; 32 – autoklavo vagonėliai; 33 – kietinimo autoklavas; 34 – kamerinė džiovykla; 35 – pakavimo aparatas; 36 – išsiuntimas vartotojui

4. IŠVADOS

1. Nustatyta, kad granito pjovimo atsijos yra tinkama medžiaga 1,13 nm tobermorito sintezei. Šio junginio kristalitų dydis nuosekliai auga, 180 °C temperatūroje sintezės trukmę didinant nuo 4 iki 72 val., bet tik šio intervalo pabaigoje šis mineralas pradeda vyrauti. Padidinus izoterminio išlaikymo temperatūrą iki 200 °C, 1,13 nm tobermorito susidarymo procesai vyksta gerokai sparčiau ir jis vyraujančiu junginiu tampa jau po 8 val. Iš šios žaliavos sintetinti ksonotlitą nerekomenduojama.
2. Ištirta, kad 775 °C temperatūroje degta opoka yra puiki žaliava 1,13 nm tobermorito sintezei. Optimalus mišinio molinis santykis $\text{CaO/SiO}_2 = 0,83$, hidroterminio apdorojimo temperatūra 180 °C, nes jau po 4 val. šis junginys pradeda vyrauti. Ilginti sintezės trukmę ar didinti jos temperatūrą iki 200 °C neverta, nes susidarant 1,13 nm tobermorito kiekis ir kristalitų dydis kinta tik nežymiai.
3. Degtoje opokoje 2,95 % CaO lieka kalcite, todėl CaO/SiO_2 molinis santykis reakcijos terpėje sumažėja iki 0,93. Žaliavoje taip pat yra 2,53 % Al_2O_3 . Kadangi Al^{3+} nesiterpia į ksonotlito kristalų gardelę (priešingai, nei į 1,13 nm tobermorito), jie gali sudaryti kalcio aluminatus, taip dar labiau sumažindami suspensijos baziškumą. Dėl šios priežasties rekomenduojama ksonotlitą sintetinti ne iš stochiometrinės sudėties mišinio ($\text{CaO/SiO}_2 = 1,0$), o šį santykį padidinti iki 1,2. Optimali ksonotlito sintezės temperatūra yra 220 °C.
4. Kalkių-opokos/granito atsijų suspensijose kristalinių kalcio hidrosilikatų susidarymo procesai vyksta gerokai sparčiau, nei reagentų $\text{CaO-SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ sistemose. Didelis amorfinio SiO_2 reaktyvumas nulemia greitą tarpinių junginių (C-S-H(I), C-S-H(II), Z-fazės ir $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$) susidarymą, kurie, ilginant izoterminio išlaikymo trukmę, sunkiai persikristalizuoja į termodinamiškai tomis sąlygomis stabilius junginius.
5. Nustatyta, kad Al_2O_3 priedas veikia 1,13 nm tobermorito perėjimo į kitus kalcio hidrosilikatus eigą – po ilgos sintezės trukmės (72 val.) ar aukštoje temperatūroje (200–220 °C) jis gali ne tik persikristalizuoti į termodinamiškai stabilų ksonotlitą, bet ir suskilti, kartu su minėtu mineralu susidarant žemesnio baziškumo junginiui – girolitui.
6. Nustatyta, kad iš kalkių-opokos mišinio 200 °C temperatūroje per 12 val. susintetinto produkto savitasis paviršiaus plotas yra $\sim 68 \text{ m}^2/\text{g}$, suminis porų tūris – $245 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{g}$ ir jame vyrauja 1–2,5 nm bei 5–20 nm dydžio poros. Toks medžiagos poringumas puikiai tinka termoizoliaciniams dirbiniams gaminti, nes yra daug smulkių porų, kuriose nevyksta oro konvekcija.
7. Įrodyta, kad opoka yra tinkama žaliava karščiui atspariems dirbiniams, kurių sudėtyje vyrauja ksonotlitas, gaminti. Technologiniai parametrai: mišinio molinis santykis $\text{CaO/SiO}_2 = 1,0$, hidroterminė sintezė – 220 °C 12 val., V/K

= 20, maišymas – 300 aps./min, autoklavinis kietinimas – 220 °C 8 val.
Bandinių vidutinis tankis – $\sim 180 \text{ kg/m}^3$, stipris gniuždant – 1,84 MPa,
darbinė temperatūra – 1000 °C, tiesinis susitraukimas iki šios temperatūros –
0,55 %.

5. LITERATŪROS ŠARAŠAS

1. Wang L, et al. Comparison between the effects of phosphorous slag and fly ash on the CSH structure, long-term hydration heat and volume deformation of cement-based materials. *Construction and Building Materials*, 2020, 250: 118807.
2. Hong S-Y, Glasser F. P. Phase relations in the CaO–SiO₂–H₂O system to 200 C at saturated steam pressure. *Cement and Concrete Research*, 2004, 34.9: 1529-1534.
3. Claringbull G. F, Hey, M. H. A re-examination of tobermorite. *Mineralogical Magazine and Journal of the Mineralogical Society*, 1952, 29.218: 960-962.
4. NocuŃ-Wczelik, W. Effect of Na and Al on the phase composition and morphology of autoclaved calcium silicate hydrates. *Cement and Concrete Research*, 1999, 29.11: 1759-1767.
5. Baltakys, K., et al. The influence of hydrothermal synthesis conditions on gyrolite texture and specific surface area. *Materials and structures*, 2011, 44.9: 1687-1701.
6. Liao, Wei, et al. Effect of Different Aluminum Substitution Rates on the Structure of Tobermorite. *Materials*, 2019, 12.22: 3765.
7. Guo, Xiaolu; Meng, Fanjie; Shi, Huisheng. Microstructure and characterization of hydrothermal synthesis of Al-substituted tobermorite. *Construction and Building Materials*, 2017, 133: 253-260.
8. Grangeon, Sylvain, et al., et al. On the nature of structural disorder in calcium silicate hydrates with a calcium/silicon ratio similar to tobermorite. *Cement and Concrete Research*, 2013, 52: 31-37.
9. Taylor, Harry FW. Proposed structure for calcium silicate hydrate gel. *Journal of the American Ceramic Society*, 1986, 69.6: 464-467.
10. Саснаускас, К. И.; Шяучюнас, Р. В.; Волженсий, А. В.. Теплоизоляционные материалы и изделия (плотностью до 200 кг/м³) на основе гидросиликатов кальция. *Строительные материалы*.-1987.- № 4.-, 1987, 4: 23.
11. Lekūnaitė L. Kalcio hidrosilikatų susidarymą intensyvinančių priedų poveikis autoklavinio akytojo betono formavimo mišinių ir produktų savybėms. *VGTV leidykla „Technika“*; 2013.

MOKSLINIŲ PUBLIKACIJŲ DISERTACIJOS TEMA SĄRAŠAS

Straipsniai žurnaluose, turinčiuose cituojamumo rodiklį Clarivate Analytics Web of Science duomenų bazėje

1. Smalakys, G.; Siauciunas, R. Peculiarities of xonotlite synthesis from the raw materials with different SiO₂ activities // Journal of thermal analysis and calorimetry. Dordrecht: Springer. ISSN 1388-6150. 2020, Vol. 142, p. 1671-1679. DOI: 10.1007/s10973-020-09744-2. [IF: 2.731; AIF: 4.796; IF/AIF: 0.569; Q2 (2019)].
2. Smalakys, G.; Siauciunas, R. The hydrothermal synthesis of 1.13 nm tobermorite from granite sawing powder waste // Ceramics - Silikaty. Prague: Institute of Chemical Technology. ISSN 0862-5468. 2020, Vol. 64, iss. 3, p. 239-248. DOI: 10.13168/cs.2020.0013. [IF: 0.820; AIF: 3.004; IF/AIF: 0.272; Q4 (2019)].
3. Smalakys, G.; Siauciunas, R. The synthesis of 1.13 nm tobermorite from carbonated opoka // Journal of thermal analysis and calorimetry. Dordrecht: Springer. ISSN 1388-6150. 2018, vol. 134, iss. 1, p. 493-502. DOI: 10.1007/s10973-018-7418-1. [IF: 2.471; AIF: 4.295; IF/AIF: 0.575; Q2 (2018)].

Straipsniai kitose duomenų bazėse

1. Siauciunas, R.; Smalakys, G. Xonotlite synthesis from opoka and its application for thermal insulating materials // 15th international congress on the chemistry of cement: Prague, Czech Republic, September 16-20, 2019: papers and posters proceedings. Prague: CONFEA. ISSN 2523-935X. 2019, p. 233-241.

Straipsniai konferencijų pranešimų medžiagoje

1. Šiaučiušas, R.; Smalakys, G. Xonotlite synthesis from opoka and its application for thermal insulating materials // 15th International Congress on the Chemistry of Cement (ICCC 2019) September 16–20, 2019, Prague, Czech Republic.
2. Smalakys, G.; Šiaučiušas, R. The impact of raw meal composition on low-base calcium silicate hydrates synthesis // Chemistry and chemical technology: Lithuanian chemists conference, 2019 May 16, Lithuanian Academy of Sciences, Vilnius: conference book. Vilnius: Vilnius University, 2019. eISBN 9786090701676. p. 118.
3. Siauciunas, R.; Smalakys, G. Impact of SiO₂ raw materials activity on xonotlite synthesis // 12th European symposium on thermal analysis and calorimetry, 27–30 August 2018, Brasov. Greifswald: Academica, 2018, PS1.052. ISBN 9783940237507. p. 236.
4. Smalakys, G.; Siauciunas, R. Thermal insulating materials from silica-calcite sedimentary rocks // BaltSilica 2018: book of abstracts of the 8th

international conference on silicate materials, May 30–June 1, 2018, Riga, Latvia / Riga Technical University. Riga: RTU publishing house. ISSN 2243-6057. 2018, P10, p. 40.

5. Siauciunas, R.; Smalakys, G. Peculiarities of 1.13 tobermorite and xonotlite synthesis from isomorphic Ca/Si rocks // Book of abstracts of the 4th Central and Eastern European conference on thermal analysis and calorimetry (CEEC-TAC4), 28–31 August 2017, Chisinau, Moldova. Rostock: Academica Greifswald, 2017, PS2.13. ISBN 9783940237477. p. 301.
6. Smalakys, G.; Šiaučiūnas, R. Formation of intermediate phases during 1.13 nm tobermorite synthesis // Chemistry and chemical technology 2017: proceedings of the international conference, April 28, 2017, Kaunas. Kaunas: KTU. ISSN 2538-7359. 2017, p. 71.

INFORMACIJA APIE AUTORIŲ

<i>Vardas, pavardė:</i>	Giedrius Smalakys
<i>Tautybė:</i>	Lietuvis
<i>Gimimo data:</i>	1991 m. liepos 2 d.
<i>Gimimo vieta:</i>	Utena
<i>Išsilavinimas:</i>	
2010	Utenos „Saulės“ gimnazija
2010–2014	Studijos Kauno technologijos universitete, Cheminės technologijos fakultete, chemijos inžinerijos bakalauras
2014–2016	Studijos Kauno technologijos universitete, Cheminės technologijos fakultete, chemijos inžinerijos magistras
2016–2020	Doktorantūros studijos Kauno technologijos universitete, Cheminės technologijos fakultete
<i>Darbinė veikla</i>	
2017–2020	KTU, projekto jaunesnysis mokslo darbuotojas
2017–2021	KTU, vyresnysis laborantas
<i>Kita veikla</i>	Muzika, kelionės
<i>Kontaktai</i>	giedrius.smalakys@gmail.com

SUMMARY

Relevance of the work

The main measure to reduce energy losses is the usage of insulating materials. Organic insulating materials (e.g., polyurethane, polystyrene) are denoted by excellent technical properties, but they are thermo-labile. When the temperature exceeds 500 °C, silicate and ceramic materials must be used. Due to this reason, fiberglass is widely used to produce high-temperature thermal insulation materials. However, glass powder in the product can damage the eyes, lungs, and even the skin. Stone wool is a great alternative, which is non-flammable, but it has to be covered with expensive additives so that it can be used at temperatures above 600 °C. Cellulose is one of the most environmentally friendly and fire-resistant types of insulation. However, this material only works in the temperature range of 50–550 °C, and, on top of that, it can cause allergic diseases. The new type material – aerogel – is one of the most effective types of industrial insulation in the world. Its thickness is 50–80% lower than other insulation materials and resistant to high temperatures (1100 °C). However, it is expensive and has so far only been used for special purposes.

One of the most efficient types of energy-saving products with an operating temperature of 1050 °C is calcium silicate insulation materials. The raw materials for the production of calcium silicate insulation products are readily available (lime, SiO₂, fibers). The molar ratio of CaO to SiO₂ in the initial mixture is usually 0.8–1.0. The most important performance characteristics are as follows: low density; low thermal conductivity; high mechanical strength; good heat resistance; low shrinkage up to 1050 °C; durability and resistance to chemical corrosion. The thermal stability of calcium silicates is limited by the recrystallization of its main minerals: xonotlite, tobermorite and others to wollastonite at 800–900 °C, as well as the impurities which lower the melting point. To improve thermal stability, it is necessary to reduce the amount of amorphous or semi-amorphous phases, which results in high shrinkage values. Another advantage of xonotlite is the structure of the crystal lattice, which is very close to wollastonite, so that it hardly shrinks when undergoing thermal transformation.

Moreover, xonotlite features the lowest content of crystalline water, is the most heat-resistant and the most thermally stable (its decomposition temperature is 1050–1100 °C) of all calcium silicate hydrates. It, as well as all other compounds of this group, due to their thermal stability, biological activity and environmental friendliness, is widely used in the manufacture of insulation panels, refractory materials, ceiling and wall boards, microporous materials, architectural and light-weight panels, etc. The properties of calcium silicate products used for thermal insulation of buildings are regulated by EN 16977:2020.

Xonotlite and 1.13 nm tobermorite are industrially produced as the main component of thermal insulation materials because they are stable at high temperatures. Moreover, these materials can be easily formed via hydrothermal synthesis from a suspension of SiO_2 and $\text{Ca}(\text{OH})_2$. The mechanism of formation of xonotlite and 1.13 nm tobermorite crystals is complex and highly dependent on the reactivity of the raw materials as various reaction intermediates are formed. The synthesis of calcium silicate hydrates is also significantly influenced by the conditions of hydrothermal treatment. Thus, the properties of the raw materials and the autoclave mode are the main parameters that need to be controlled or modified. Given that modification of one of the various conditions can unpredictably affect the whole process of compound formation, when using natural raw materials, it is always necessary to carry out systematic studies of specific parameters.

The aim of the work is to synthesize 1.13 nm tobermorite and xonotlite from natural raw materials with a controlled structure and properties, to compare the course of processes with the sequence of reactions in reagent systems and to evaluate the suitability of the obtained products for the production of heat-resistant thermal insulation materials.

The goals of this work are:

1. to determine the chemical and mineralogical composition, purity and dispersity of natural raw materials (limestone, carbonate opoka, granite sawing waste) and to prepare them for the synthesis of the target compounds;
2. to study and compare with CaO and SiO_2 reagent mixtures the influence of the nature of raw materials, mixture composition and hydrothermal synthesis parameters on the formation of the controlled structure and properties of 1.13 nm tobermorite and xonotlite, to determine their structure, crystallite size, thermal stability and the process of the formation of intermediates;
3. to compare the suitability of materials with various modifications of SiO_2 (quartz; a mixture of cristobalite, tridymite, quartz and an amorphous part; silicic acid) for the fast and economically attractive xonotlite synthesis and to determine the intervals for the formation and stable existence of intermediates;
4. to determine the most important characteristics of the xonotlite microstructure: its specific surface area, pore diameter and volume, the model of predominant pores, and to assess whether they meet the requirements for heat-insulating materials;
5. to evaluate the suitability of carbonate opoka for the production of xonotlite-based heat-resistant (up to 1000 °C) thermal insulation products.

Statements presented for defence:

1. the processes of hydrothermal synthesis of 1.13 nm tobermorite and xonotlite, the formation of intermediates and their stability are more influenced not by the modification of SiO_2 in raw materials, but by the nature and amount of Al^{3+} and alkali metal ions containing impurities in them;
2. as the amount and crystallinity of the xonotlite increases in the synthesis products, the shrinkage of the samples made from them decreases during recrystallization to wollastonite.

Scientific novelty of the research:

1. it has been shown that in the mixtures with an aluminum additive, 1.13 nm tobermorite with a stoichiometric composition after a long synthesis duration (72 h) or at a high temperature (200–220 °C) can not only recrystallize to a thermodynamically stable compound, xonotlite, as previously thought, but can also decompose together with the above mentioned mineral to form calcium silicate hydrate with a lower basicity – gyrolite;
2. it has been found that the small amounts of potassium and sodium compounds in the raw materials (up to 1%, calculated as $\text{K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}$), in the xonotlite-based heat-resistant products up to 1000 °C, do not promote liquid phase sintering processes and do not increase their shrinkage.

Practical significance of the work:

1. the influence of the chemical and mineralogical composition of natural raw materials (limestone, carbonate opoka, granite sawing waste), the composition of the initial mixture and the hydrothermal treatment conditions on the synthesis processes of 1.13 nm tobermorite and xonotlite, as well as the duration of the formation of intermediates have been determined. The optimal values of these parameters have been proposed, which allows reducing significantly the time for obtaining the target compounds;
2. it has been found that opoka calcined at 775 °C is perfectly suited for the synthesis of 1.13 nm tobermorite and xonotlite. The high reactivity of opoka under hydrothermal conditions is due to its chemical composition, especially due to the presence of 2.53% Al_2O_3 and 0.83% K_2O . Al^{3+} ions stimulate the reactions of amorphous SiO_2 and CaO ; thus the formation of 1.13 nm tobermorite occurs rapidly at the beginning of the hydrothermal treatment. K^+ ions accelerate the dissolution of SiO_2 crystalline modifications (quartz, tridymite and cristobalite) by eroding the surface of the particles and by increasing the concentration of SiO_4^{4-} ions;

it has been proven that heat-resistant (up to 1000 °C), low-density (up to 200 kg/m³) thermal insulation products on the basis of xonotlite can be made from lime and Stoniskiai-Zemaitkiemis deposit opoka mixtures

Approval and publication of the research results:

The results of the dissertation were published in 3 scientific publications included in the *Clarivate Analytics Web of Science* database: 2 of them were published in the *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*; 1 was published in *Ceramics-Silikáty*.

The results were presented in 6 international conferences: “Chemistry and Chemical Technology”, (2017, Lithuania), “4th Central and Eastern European Conference on Thermal Analysis and Calorimetry (CEEC-TAC4)”, (2017, Moldova), “The 8th International Conference on Silicate Materials BaltSilica” (2018, Latvia), “12th European Symposium on Thermal Analysis and Calorimetry (ESTAC12)”, (2018 Romania), “Chemistry and Chemical Technology”, (2019, Lithuania), “15th International Congress on the Chemistry of Cement (ICCC 2019)”, (2019, the Czech Republic).

Structure and contents of the dissertation:

The dissertation consists of an introduction, literature overview, materials and methods, results and discussion, conclusion, a list of references and publications on the dissertation topic as well as in the appendices. The list of references includes 183 bibliographic sources. The main results are discussed on 128 pages and illustrated with 8 tables and 87 figures.

The contribution of the author and co-authors:

The author synthesized and described the calcium silicate hydrates which are mentioned in the thesis, examined the peculiarities of hydrothermal synthesis and presented the applications for the obtained compounds. Raimundas Šiaučiūnas advised on the progress of the experiment and the preparation of the manuscript.

CONCLUSIONS

1. It has been found that the granite sawing waste is a suitable material for the synthesis of 1.13 nm tobermorite. The size of the crystallites of this compound increases gradually but constantly by prolonging the duration of isothermal curing at 180 °C from 4 h to 72 h, but, only at the end of this interval, this mineral begins to predominate in the product. By increasing the synthesis temperature to 200 °C, 1.13 nm tobermorite formation processes take place much faster, and tobermorite becomes the main compound of the product after 8 h of hydrothermal treatment. Synthesis of xonotlite from this raw material is not recommended.
2. It has been determined that calcined at 775 °C opoka is an excellent raw material for the synthesis of 1.13 nm tobermorite. The optimum molar ratio is $\text{CaO/SiO}_2 = 0.83$, and the optimal hydrothermal curing temperature is 180 °C as this compound begins to dominate in the product as early as after 4 h. It is not worthwhile to prolong the synthesis duration or increase its temperature to 200 °C as the amount of formed 1.13 nm tobermorite and the crystallite size change only slightly.
3. 2.95% of the CaO in the opoka remains in the calcite thus reducing the CaO/SiO_2 molar ratio in the reacting medium to 0.93. It also contains 2.53% Al_2O_3 . As Al^{3+} ions do not interfere in the crystal lattice of xonotlite (as opposed to 1.13 nm tobermorite), they can form calcium aluminates thus further reducing the basicity of the suspension. For these reasons, it is recommended to synthesize xonotlite not from the stoichiometric mixture ($\text{CaO/SiO}_2 = 1.0$), but rather to increase this ratio to 1.2 instead. The optimum temperature for the synthesis of xonotlite is 220 °C.
4. In lime-opoka/granite sawing waste suspensions, the formation of crystalline calcium silicate hydrates takes place much faster than in the reagent $\text{CaO-SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ system. The high reactivity of amorphous SiO_2 results in the rapid formation of intermediates (C-S-H, Z-phase, and $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$) which are difficult to recrystallize to stable compounds under prolonged isothermal curing duration.
5. Al_2O_3 additive has been shown to affect the recrystallization of 1.13 nm tobermorite to other calcium silicate hydrates – after a long synthesis duration (72 h) or at a high temperature (200–220 °C), it can not only recrystallize to thermodynamically stable xonotlite, but also to decompose, and, together with the above mentioned mineral ultimately form a compound of lower basicity – gyrolite.
6. It has been found that, from the lime-opoka mixture at 200 °C for 12 h, the synthesized product features a specific surface area of $\sim 68 \text{ m}^2/\text{g}$, a total pore volume of $245 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{g}$ and has dominating 1–2.5 nm and 5–20 nm diameter pores. This porosity of the material should provide good thermal

insulation properties for the products made from this material as no air convection occurs in the fine pores.

7. It has been shown that opoka is a suitable raw material for the production of heat-resistant products containing predominantly xonotlite. The technological parameters are as follows: the molar ratio of the mixture $\text{CaO/SiO}_2 = 1.2$, hydrothermal synthesis – 220 °C, 12 h, W/S = 20; autoclaving – 220 °C, 8 h. The average density of the samples was $\sim 180 \text{ kg/m}^3$, the compressive strength was 1.84 MPa, the operating temperature was 1000 °C, the linear shrinkage up to this temperature was 0.55%.

UDK 549.6+661.183.4](043.3)

SL344. 2021-04-19, 2,75 leidyb. apsk. 1. Tiražas 50 egz. Užsakymas 104.
Išleido Kauno technologijos universitetas, K. Donelaičio g. 73, 44249 Kaunas
Spausdino leidyklos „Technologija“ spaustuvė, Studentų g. 54, 51424 Kaunas

