

(19)



(10) **LT 2014 131 A**

(12) **PARAIŠKOS APRAŠYMAS**

(21) Paraiškos numeris: **2014 131**

(51) Int. Cl. (2016.01): **C01B 33/00**

(22) Paraiškos padavimo data: **2014-11-11**

(41) Paraiškos paskelbimo data: **2016-05-25**

(62) Paraiškos, iš kurios dokumentas išskirtas, numeris: —

(86) Tarptautinės paraiškos numeris: —

(86) Tarptautinės paraiškos padavimo data: —

(85) Nacionalinio PCT lygio procedūros pradžios data: —

(30) Prioritetas: —

(71) Pareiškėjas:

**KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS, K. Donelaičio g. 73, 44249
Kaunas, LT**

(72) Išradėjas:

**Raimundas ŠIAUČIŪNAS, LT
Kęstutis BALTAKYS, LT
Anatolijus EISINAS, LT
Tadas DAMBRAUSKAS, LT**

(74) Patentinis patikėtinis/atstovas:

**Liudmila GERASIMOVICH, IĮ „Liudmila Gerasimovič, Patentinis patikėtinis”,
Vingrių g. 13-42, LT-01141 Vilnius, LT**

(54) Pavadinimas:

**Bevandenių kalcio silikatų gamybos būdas ir tuo būdu gautas bevandenis
kalcio silikatas**

(57) Referatas:

Šis išradimas skirtas bevandenio kalcio silikato - kilchoanito ($\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$) gamybai vienstadijiniu hidroterminės sintezės būdu. Išradimas nurodo hidroterminės sintezės sąlygas ir žaliavų cheminės prigimties, švarumo, aktyvumo rodiklius bei mišinių sudėtis, kuriomis susidaro bevandeniai kalcio silikatai.

BEVANDENIŲ KALCIO SILIKATŲ GAMYBOS BŪDAS IR TUO BŪDU GAUTAS BEVANDENIS KALCIO SILIKATAS

Išradimo sritis

- 5 Išradimas priklauso neorganinių medžiagų gamybos būdams, būtent bevandenių kalcio silikatų gavimo būdams. Konkrečiau šis išradimas skirtas bevandenio kalcio silikato – kilchoanito ($\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$) gamybai vienstadijiniu hidroterminės sintezės būdu.

Išradimo technikos lygis

- 10 Pagrindiniai bevandenių kalcio silikatų grupės junginiai yra volastonitas, belitas ir alitas. Jie yra plačiai naudojami ne tik rišamųjų medžiagų gamyboje, bet ir taikomi daugelyje kitų pramonės šakų.

- Monokalcio silikatas – volastonitas (CaSiO_3) naudojamas keramikos, stiklo, cemento, dažų, popieriaus ir plastmasės pramonėse. Dėl unikalios savo savybės – biosuderinamumo su žmogaus organizmu, volastonitas yra plačiai naudojamos medicinoje, ypač implantų gamyboje [Lin K, et al.. Study of the mechanical property and in vitro biocompatibility of CaSiO_3 ceramics. Ceram Int 2005;31:323–6; Sreekanth Chakradhar RP et al. Solution combustion derived nanocrystalline macroporous wollastonite ceramics. Mater Chem Phys 2006;95:169–75; Carrodegua RG et al., Assessment of natural and synthetic wollastonite as source for bioceramics preparation. J Biomed Mater Res 2007;83A:484–95; Lin K et al. A simple method to synthesize single-crystalline β -wollastonite nanowires. J Cryst Growth 2007;300:267–71; Wang H et al. Synthesis and microwave dielectric properties of CaSiO_3 nanopowder by the sol–gel process. Ceram Int 2008;34:1405–8; Long L et al. Preparation and properties of $\text{CaSiO}_3/\text{ZrO}_2$ (3Y) nanocomposites. J Eur Ceram Soc 2008;28:2883–7 ir kt.].

Kiti bevandeniniai kalcio silikatai yra dikalcio silikatas (Ca_2SiO_4) – belitas ir trikalcio silikatas (Ca_3SiO_5) – alitas.

- Belitas ir alitas plačiausiai naudojami rišamųjų medžiagų pramonėje. Šie kalcio silikatai pasižymi unikalia savybe: hidratuojantis, t. y. reaguojant su vandeniu susidarantys produktai sujungia smulkius ir stambius užpildus (smėlį, žvyrą, skaldą) į monolitą. Šiuo pagrindu

pagamintos rišamosios medžiagos naudojamos konstrukciniams betonams, statybiniams skiediniams gaminti, statybinėms detalėms sujungti ir kt.

Skirtingai nuo kalcio hidrosilikatų, bevandenių kalcio silikatų žinomi gamybos būdai yra sudėtingi, brangūs, susiję su didele CO₂ emisija, nes reikalingas terminis apdorojimas 600 – 1450 °C temperatūroje.

Apibendrinant bevandenių kalcio silikatų gamybos būdus galima išskirti tris pagrindinius metodus.

Pirmasis: kalcio silikatų gamyba kietafazio sukepimo būdu: apdorojant/degant pradinį žaliavų homogenišką mišinį aukštoje temperatūroje (1100 – 1450 °C). Tai yra esminis šio metodo trūkumas.

Volastonitas susidaro 1100°C temperatūroje, kai pradinių komponentų sudėtis atitinka molinį santykį $\text{CaO/SiO}_2 = 1$ [Ibanez A, Pena JMG, Sandoval F. Solid-state reaction for producing wollastonite. *Ceram Bull* 1990;69:374–8.]. Belitas susidaro 1350°C temperatūroje, kai pradinių komponentų sudėtis atitinka molinį santykį $\text{CaO/SiO}_2 = 2$. Šis belito gamybos būdas yra labai sudėtingas ne tik dėl aukštos temperatūros, bet ir dėl greito aušinimo, kuris yra būtinas norint gauti tinkamą belito atmainą. Įvairių priedų panaudojimas leidžia sumažinti belito susidarymo temperatūrą iki 1150 °C [A. K. Chatterjee, “Future Technological Options: Part II,” *Cem. Concr. Res.*, 26 [8] 1227–37 (1996); L. Kriskova et al., “Influence of mechanical and chemical activation on the hydraulic properties of gamma dicalcium silicate” *Cem. Concr. Res.*, 55 [1] 59-68 (2014)]. Alitas susidaro 1450°C temperatūroje, kai pradinių komponentų sudėtis atitinka molinį santykį: $\text{CaO/SiO}_2 = 3$ [H. F. W. Taylor, *Cement Chemistry*. ISBN 0126839026. London. 1964, Vol. 1.].

Antrasis: pradinių junginių gavimas zolių – gelių būdu ir gauto produkto degimas, susidarant kalcio silikatams. Šios gamybos metu kalcio silikatai susidaro žemesnėje temperatūroje. Pradiniai tirpūs kalcio ir silicio komponentai (pvz.: kalcio nitratas ir SiO₂ gelis) reikiama kiekiu (pradinio mišinio sudėtis turi atitikti kalcio silikato molinį santykį) ištirpinami skystoje, dažniausiai vandeninėje terpėje ir gerai išmaišomi. Perteklinis tirpiklis pašalinamas džiovinant, o gautas gelis degamas, susidarant kalcio silikatui. Pavyzdžiui, naudojant amonio nitrato ir citrinos rūgšties priedus zolių gamybai, volastonitas gali susidaryti jau po 2 valandų degimo 650 °C temperatūroje [X. Huang, J. Chang, Synthesis of nanocrystalline wollastonite powders by citrate–nitrate gel combustion method, *Materials Chemistry and Physics* 115 [1]

1-4 (2009)]. Po 1 valandos degimo 750 °C temperatūroje susidaro belitas. Šiuo būdu pagamintas belitas pasižymi dideliu savitojo paviršiaus plotu (S_{BET} : 7.43-12.94 m²/g.) [A. K. Chatterjee, "Future Technological Options: Part II," Cem. Concr. Res., 26 [8] 1227-37 (1996)]. Po 12 valandų degimo 1350 °C temperatūroje susidaro alitas [H. Zhen, et al.,
 5 Synthesis of C₃S by sol-gel technique and its features, Journal of Wuhan University of Technology-Mater 25 [1] 138-141 (2010)]. Pagrindinis šio gamybos būdo trūkumas – didelė pradinė smulkiadispersių medžiagų kaina.

Trečiasis: kalcio silikatų gamyba dvistadijiniu būdu. Šis gamybos būdas susideda iš dviejų etapų: hidroterminės sintezės bei susidariusių kalcio hidrosilikatų dehidratacijos, t.y. tarpinių
 10 produktų terminio apdorojimo, kurio metu susidaro tikslinis kalcio silikatas.

Dažniausiai hidroterminė sintezė suspensijos nemaišant vykdoma reaktoriuje-autoklave 100° - 250°C temperatūroje sočiųjų vandens garų aplinkoje, ir maždaug 1-40 barų slėgio ribose, 8-14 val. Įprastiniai šios sintezės produktai yra kalcio hidrosilikatai – t. y. silicio rūgšties druskos, o jų bendra formulė išreiškiama juos sudarančių komponentų tarpusavio santykiu:

15 $x\text{CaO} \cdot y\text{SiO}_2 \cdot p\text{H}_2\text{O}$ (čia: x, y, p – molių skaičius).

Volastonito gamybos metu hidroterminė sintezė vykdoma 100 – 200°C temperatūroje, o tarpinio produkto skilimas vyksta 900 – 1000°C temperatūroje. Hidroterminės sintezės temperatūra tiesiogiai įtakoja antrosios stadijos temperatūrą, t. y. temperatūrą, kurioje susidaro belitas. Dėl šios priežasties produktų apdorojimo temperatūra kinta plačiuose
 20 intervaluose: kai hidroterminė sintezė vykdoma 100°C temperatūroje, belitas susidaro termiškai apdorojant tarpinius junginius 800 – 1300°C temperatūroje, o kai hidroterminė sintezė vykdoma 200 – 250°C temperatūroje, tarpinio produkto skilimas vyksta 600°C, kurio metu susidaro belitas (žr. minėtą A. K. Chatterjee publikaciją). Pažymėtina, kad alitas šiuo būdu negaminamas.

25 Minėti gamybos procesai, kurių viena iš stadijų yra hidroterminė sintezė, turi ir teigiamų, ir neigiamų aspektų.

Šio gamybos būdo privalumai: hidroterminės sintezės metu galima naudoti skirtingas pradines žaliavas (CaO, Ca(OH)₂, amorfinį SiO₂, kvarcą, įvairias gamybines atliekas: lakiuosius pelenus, granito atsijas ir kt.), kurios yra sudozuojamos reikiamaisiais kiekiais, kad
 30 sudėtis atitiktų kalcio silikato molinį santykį. Keičiant hidroterminio apdorojimo sąlygas: temperatūrą, slėgį, trukmę galima valdyti kalcio silikatų paviršiaus mikrostruktūrą, savitąjį

paviršiaus plotą, vyraujančių porų dydį ir jų pasiskirstymą pagal spindulius, kristalų dydį ir formą bei stabilumą žemoje ar aukštoje temperatūrose bei kitas savybes.

Trūkumas: hidroterminės sintezės metu gautas vandeninės suspensijas reikia nuvandeninti, sugranuliuoti, išdegti aukštoje temperatūroje ir susmulkinti.

- 5 Tarptautinėje paraiškoje WO2007/017142 (publ. 2007 m.) atskleidžiama belitinių rišamųjų medžiagų gamybos technologija. Minėtų rišamųjų medžiagų gamybos metu į pradinį mišinį įmaišomos CaO ir SiO₂ turinčios žaliavos, kai Ca/Si molinis santykis kinta nuo 2.5:1 iki 1.5:1 ir tam tikras α -C₂SH kiekis, skirtas kristalizacijos centrų susidarymui (Čia ir toliau naudojama kalcio silikatų klasifikacija ir žymėjimas pagal: Raimundas Šiaučiūnas, Kęstutis Baltakys „Kalcio hidrosilikatai: filosilikatų grupės junginių sintezė, savybės ir naudojimas“ KTU, Technologija, Kaunas, 2010).

Po to pradinis mišinys hidrotermiškai apdorojamas 100–300°C temperatūrų intervale, šio proceso metu susidarant α -C₂SH. Po hidroterminės sintezės gautus produktus išdegus 500–1000° temperatūrų intervale ir atvėsinus, susidaro belitas, kuriam nebūdingas H-O ryšys, o jo

- 15 kristalų erdvinės gardelės struktūrą sudaro izoliuoti silikatiniai tetraedrai (Q⁰).

Eilėje patentų [US5750038, publ. 1998 m.; WO2013/189573, publ. 2013 m.; kt.] aprašomi kalcio silikatų turinčių medžiagų gamybos būdai, kuriuose vykdo hidroterminę reakciją, tačiau tikslinio produkto gavimui, kaip minėta aukščiau, būtinai atlieka papildomą terminio apdorojimo aukštesnėje temperatūroje (degimo) stadiją.

- 20 Publikacijų dėl bevandenio kalcio silikato – kilchoanito (Ca₃Si₂O₇) nėra daug bei visos byloja apie sudėtingą, daugiastadijinį tiek ekologiniu, tiek ekonominiu požiūriu nepatrauklų gamybos būdą. Be to, daugelyje šaltinių akcentuojama tik kilchoanito kristalų struktūros ypatumai.

Japonijos patente JPH0465010, paskelbtame 1984 m., paminėtas kilchoanito gamybos būdas,

- 25 apdorojant pradinių oksidų komponentų vandeninę suspensiją (molinis santykis Ca/Si 1,3 – 1,8:1) hidroterminės reakcijos sąlygomis 160-250°C temperatūroje sočiųjų vandens garų aplinkoje. Tačiau, pradinio mišinio stochiometrija turi ženkliai įtaką produktų mineralinei sudėčiai, todėl neaišku ar grynas (>95 proc.) kilchoanitas gali susidaryti mišiniuose, kurių molinis santykis neatitinka minėto junginio cheminės sudėties. Kadangi neaiški izoterminio išlaikymo trukmė, sunku spręsti/neįmanoma įvertinti kilchoanito cheminės sudėties bei susidarymo ir stabilumo sąlygų nurodytame temperatūros intervale.

Be to, autorių tyrimai parodė, kad temperatūrose žemiau 175°C bevandeniai kalcio silikatai nesusidaro net per 72 izoterminio išlaikymo valandas mišiniuose, kurių molinis santykis Ca/Si kito 1,5 – 1,75:1 intervale.

Todėl bevandenio kalcio silikato (pavyzdžiui, kilchoanito) gavimas stabilioje ir grynoje
5 formoje, nenaudojant papildomo deginimo aukštesnėje temperatūroje, yra rimta techninė problema.

Atliktų tyrimų rezultate buvo netikėtai nustatyta, kad hidroterminės sintezės būdu galima gauti ne tik įprastinius kalcio hidrosilikatus, bet ir bevandenius kalcio silikatus.

Atitinkamai šio išradimo tikslas – bevandenio kalcio silikato kilchoanito gavimas
10 vienstadijiniu hidroterminės sintezės būdu. Kitas išradimo tikslas – gauti tikslinį produktą, kurio grynumas siekia 96% arba didesnis.

Šiems tikslams pasiekti svarbu buvo išrasti sąlygas, kuriomis galimas tarpinių hidroterminės sintezės produktų persikristalizavimas į tikslinį produktą.

Siūlomas išradimas nurodo hidroterminės sintezės sąlygas (izoterminio išlaikymo
15 temperatūrą bei trukmę, vandens/kietų medžiagų santykį, temperatūros didinimo/aušinimo greitį, viršslėgio dydį) ir žaliavų cheminės prigimties, švarumo, aktyvumo rodiklius bei mišinių sudėtis, kuriomis susidaro bevandeniai kalcio silikatai.

Išradimo esmė

20 Išradimo tikslui pasiekti siūlomas naujas bevandenių kalcio silikatų, kurių Ca/Si molinis santykis sudaro 1,16-1,6:1, gamybos būdas hidroterminėmis sąlygomis.

Jo pagrindinis skirtumas tame, kad sintezę vykdo ne trumpiau kaip 24 izoterminio išlaikymo valandas.

Kitas svarbus naujojo būdo požymis: hidroterminę sintezę vykdo prisotintų vandens garų
25 slėgyje, prieš sintezę taikant apie 10 barų viršslėgį.

Konkrečiau, siūlomas bevandenių kalcio silikatų gavimo būdas apima tokias operacijas: paruošia pradinio mišinio, kuriame CaO/SiO_2 molinis santykis sudaro 1,5-1,75:1, vandeninę suspensiją, kur vandens ir kietųjų medžiagų santykis yra apie 10:1; suspensiją patalpina į autoklavą, taikant minėtą viršslėgį apie 10 barų, ir vykdo hidroterminę sintezę, apimančią
30 temperatūros didinimą palaipsniui iki 190-210°C per maždaug 2 val. ir izoterminį išlaikymą minėtoje temperatūroje optimaliai 48-72 val., esant slėgiui 24 – 30 barų.

Optimaliame būdo įgyvendinimo variante, prieš ruošiant vandeninę suspensiją, minėtą pradinį mišinį, kur kalcio oksido komponentą turinčio junginio savitasis paviršius $S_{sav.}$ yra apie $1673 \text{ m}^2/\text{kg}$ ir $\text{CaO}_{lasvasis}$ 98,7 %, o silicio oksido komponentą turinčio junginio savitasis paviršius $S_{sav.}$ apie $1309 \text{ m}^2/\text{kg}$ ir kaitmenys 5,19 %, papildomai homogenizuoja.

- 5 Pradinio mišinio kalcio oksido komponentą turintis junginys yra pasirinktas iš grupės, susidedančios iš kalcio oksido, kalcio hidroksido ir kalcio karbonato, o silicio oksido komponentą turintis junginys yra amorfinis silicio dioksidas.

Bevandeniam kalcio silikatui kilchoanitui gauti pradinio mišinio CaO/SiO_2 molinis santykis sudaro 1,5:1, izoterminio išlaikymo trukmė optimaliai yra 48 val. ir temperatūra 200°C .

10

Kitas išradimo objektas yra bevandenis kalcio silikatas, gautas siūlomą būdu, kuris yra kilchoanitas $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$, kurio grynumas siekia 96%, optimaliai ne mažesnis nei 98%.

Išradime siūlomų būdų gaunamas produktas kristalinėje formoje, pasižymintis infraraudonojo spektro smailėmis ties 435; 495; 516; 583; 710; 896; 930; 977; 1045; 1200

- 15 cm^{-1} ir/arba tipiniais rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės difrakciniais maksimumais ties 2θ : 0,57; 0,508; 0,464; 0,427; 0,417; 0,397; 0,375; 0,367; 0,355; 0,337; 0,309; 0,305; 0,294; 0,2881; 0,286; 0,277; 0,275; 0,267; 0,254; 0,248; 0,247; 0,242; 0,236; 0,235; 0,226; 0,221; 0,217; 0,214; 0,209; 0,206; 0,204; 0,199; 0,197; 0,195; 0,19; 0,187; 0,187; 0,184; 0,181; 0,18 nm. Jo infraraudonasis spektras pavaizduotas Fig. 6 ir/arba miltelių difrakcinė

- 20 rentgenograma pavaizduota Fig. 5a.

Trumpas brėžinių aprašymas

Išradimo esmė iliustruojama paveikslais, kuriuose pavaizduota:

- Fig. 1 - sintezės produkto rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės (a) ir viena laikės terminės analizės (b): termogravimetrijos (1 kr.), diferencinės skenuojančiosios kalorimetrijos (2 kr.) kreivės, kai mišinio molinis C/S santykis lygus 1,5, o sintezės 200°C temperatūroje trukmė 16 val. Čia: c – C-S-H(I); α – $\alpha\text{-C}_2\text{S}$ hidratas; k – kalcio karbonatas, b – C-S-H(II).
- 25

- Fig.2 - sintezės produkto IR adsorbcijos kreivė, kai sintezės trukmė 200°C temperatūroje 16 valandų.
- 30

Fig. 3 - sintezės produkto rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės (a) ir viena laikės terminės analizės (b): termogravimetrijos (1 kr.), diferencinės skenuojančiosios

kalorimetrijos (2 kr.) kreivės, kai mišinio molinis C/S santykis lygus 1,5, o sintezės 200 °C temperatūroje trukmė 24 val. Čia: c – C-S-H(I); d – kilchoanitas; k – kalcio karbonatas.

Fig. 4 - sintezės produkto IR adsorbcijos kreivė, kai sintezės trukmė 200 °C temperatūroje 24 valandos.

- 5 Fig. 5 - sintezės produkto rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės (a) diferencinės skenuojančiosios kalorimetrijos (b) kreivės, kai mišinio molinis C/S santykis lygus 1,5, o sintezės 200 °C temperatūroje trukmė 48 val. Čia: d – kilchoanitas; k – kalcio karbonatas.

Fig. 6 - sintezės produkto IR adsorbcijos kreivė, kai sintezės trukmė 200 °C temperatūroje 48 valandos.

- 10 Fig. 7 -sintezės produkto rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės kreivė, kai mišinio molinis C/S santykis lygus 1,5, o sintezės 200 °C temperatūroje trukmė 72 val. Čia: d – kilchoanitas; k – kalcio karbonatas; F – C₈S₅.

Fig. 8 - sintezės produkto rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės kreivė, kai mišinio molinis C/S santykis lygus 1,75, o sintezės 200 °C temperatūroje trukmė 48 val. Čia: c – C-S-

- 15 H(I); α – α-C₂S hidratas; d – kilchoanitas; k – kalcio karbonatas.

Fig. 9 - sintezės produkto IR adsorbcijos kreivė, kai sintezės trukmė 200 °C temperatūroje 48 valandos.

Fig. 10 - sintezės produkto rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės kreivė, kai mišinio molinis C/S santykis lygus 1,75, o sintezės 200 °C temperatūroje trukmė 72 val. Čia: d –

- 20 kilchoanitas; k – kalcio karbonatas; F – C₈S₅.

Fig. 11 - sintezės produkto IR adsorbcijos kreivė, kai sintezės trukmė 200°C temperatūroje 72 valandos.

Fig. 12 - sintezės produkto rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės (a) ir vienalaikės terminės analizės (b): termogravimetrijos (1 kr.), diferencinės skenuojančiosios kalorimetrijos (2 kr.) kreivės, kai mišinio molinis C/S santykis lygus 1,5, o sintezės 175 °C temperatūroje trukmė 72 val. Čia: c – C-S-H(I); α – α-C₂S hidratas; k – kalcio karbonatas, b – C-S-H(II).

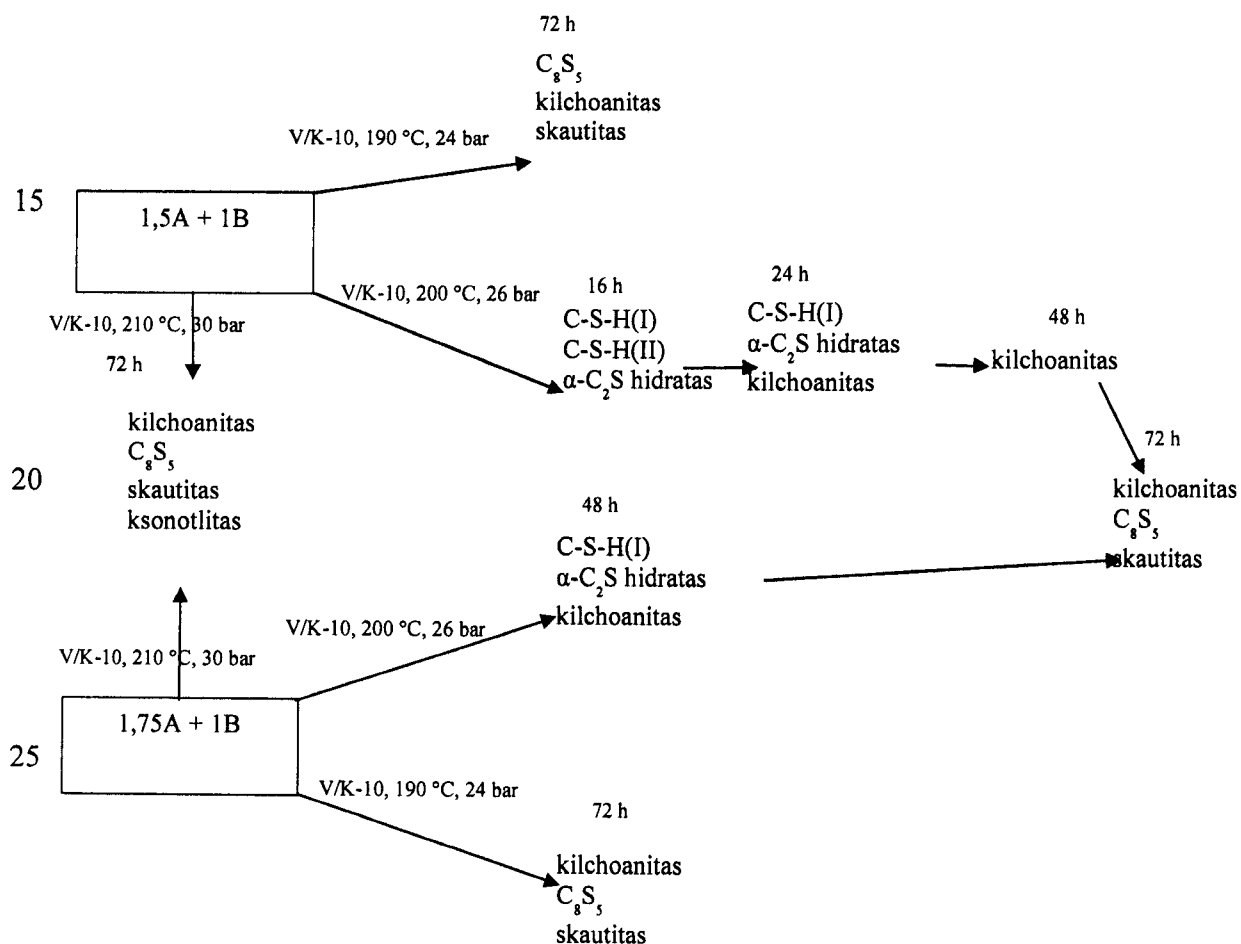
- 25 Fig. 13 - sintezės produkto rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės kreivė, kai mišinio molinis C/S santykis lygus 1,5, o sintezės 190 °C temperatūroje trukmė 72 val. Čia: d –
30 kilchoanitas; F – C₈S₅; s – skautitas (ankstesniuose paveiksluose nepažymėtas).

Fig. 14 - sintezės produkto rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės kreivė, kai mišinio molinis C/S santykis lygus 1,75, o sintezės 190 °C temperatūroje trukmė 72 val. Čia: d – kilchoanitas; F – C_8S_5 ; s – skautitas.

Fig. 15 - sintezės produkto rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės kreivė, kai mišinio molinis C/S santykis lygus 1,5, o sintezės 210 °C temperatūroje trukmė 72 val. Čia: d – kilchoanitas; F – C_8S_5 ; x – ksonotlitas; s – skautitas.

Detalus išradimo aprašymas

Išradimo autorių manymu, bevandenių kalcio silikatų pagal siūlomą išradimą susidarymo bendra schemą yra tokia:



čia:

A – CaO komponentą turintis junginys, $W_{CaO} > 95\%$,
B – SiO_2 komponentą turintis junginys, $W_{SiO_2} > 95\%$.

- Bevandenių kalcio silikatų gamyboje pagal siūlomą išradimą pradinės žaliavos, pavyzdžiui, kalcio oksidas ir amorfinis $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ laikomi žaliavų bunkeriuose. Iš šių bunkerių svoriniais dozatoriais pasverti reikiami medžiagų kiekiai tiekiami į periodinio veikimo propelerinį maišytuvą, į kurį iš rezervuaro įpilamas tūriniu dozatoriumi reikiamas vandens kiekis. Sumaišytos pradinės medžiagos siurbliu tiekiamos į autoklavą. Susintetinta medžiaga supilama į tarpinį rezervuarą, kuriame siurbliu nudekantuojamas perteklinis vanduo ir tiekama į džiovyklą likusiai drėgmei pašalinti.
- 10 Konkrečiau, kilchoanitas buvo gautas vienstadijiniu būdu, naudojant kalcio oksidą, kuris paruoštas iš reagentinio $\text{Ca}(\text{OH})_2$, (papildomai degtas $500\text{--}550\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje, maltas ir persijotas per sieta). Paruošto kalcio oksido savitasis paviršius $S_{\text{pav.}} = 1673\text{ m}^2/\text{kg}$; $\text{CaO}_{\text{laisvas}} = 98,7\%$. Silicio oksidas $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (naudotas amorfinis silicio dioksidas, kurio grynumas nemažesnis nei 98%) taip pat buvo maltas ir persijotas per sieta. Paruošto silicio oksido $S_{\text{pav.}}$
- 15 $= 1309\text{ m}^2/\text{kg}$; kaitmenys – $5,19\%$. Iš šių junginių buvo paruoštas pradinis mišinys, kurio sudėtis atitiko molinį CaO/SiO_2 santykį $1,5\text{--}1,75$. Šis pradinis mišinys buvo homogenizuotas, pavyzdžiui, homogenizavimo įrenginiu arba analogiškai, ir užpiltas distiliuotu vandeniu, kad suspensijose vandens ir kietųjų medžiagų santykis V/K būtų lygus 10. Detaliau sintezės sąlygos nurodytos žemiau pavyzdžiuose.

20

Išradimo įgyvendinimo pavyzdžiai

Išradimą iliustruoja pateikti pavyzdžiai. Ši informacija pateikta iliustratyvumo tikslais ir neapriboja išradimo apimties.

25 **1 pavyzdys**

- Pradinės žaliavos: kalcio oksidas paruoštas iš reagentinio $\text{Ca}(\text{OH})_2$, papildomai 1 valandą degtas 550°C temperatūroje, maltas 30 s 600 aps/min greičiu vibraciniame diskiniame malūne ir persijotas per sieta, kurio akučių dydis $80\text{ }\mu\text{m}$. Savitasis paviršius $S_{\text{pav.}} = 1673\text{ m}^2/\text{kg}$; $\text{CaO}_{\text{laisvas}} = 98,7\%$; reagentinis $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, 2,5 min 850 aps/min greičiu maltas vibraciniame diskiniame malūne ir persijotas per sieta, kurio akučių dydis $80\text{ }\mu\text{m}$. $S_{\text{pav.}} = 1309\text{ m}^2/\text{kg}$; kaitmenys – $5,19\%$.
- 30

Ruošiant pradinis mišinius, pasverti reikiami komponentų kiekiai buvo supilti į sandarius plastmasinius indus ir į juos įdėta po 3 porcelianinius malimo kūnus (homogenizavimo kokybei užtikrinti). Mišiniai homogenizuoti 45 min (49 aps/min greičiu) medžiagų homogenizavimo įrenginiu.

- 5 Pradinio mišinio sudėtis atitiko molinį santykį $\text{CaO/SiO}_2 = 1,5$. Homogenizuotas pradinis mišinys užpildytas distiliuotu vandeniu, kad suspensijose vandens ir kietųjų medžiagų santykis V/K būtų lygus 10. Sintezė vykdyta nemaišant suspensijos 25 ml talpos PTFE induose, sudėtuose į autoklavą „Parr instruments“ (Vokietija), kai sočiųjų vandens garų temperatūra 200°C o izoterminio išlaikymo trukmė – 16 val. 200°C temperatūra buvo pasiekta per 2 val.
- 10 Sintezės produktai praplauti acetonu, kad mažiau karbonizuotųsi, džiovinti 50°C temperatūroje 24 valandas ir persijoti per sieta, kurio akučių dydis $80\ \mu\text{m}$.

Produkto rodikliai pateikti 1.1 –1.3. lentelėse

1.1 lentelė

Produkto mineralinė sudėtis bei difrakcijos kampų 2θ , atstumų tarp atominių plokštumų d ir

- 15 Milerio indeksų hkl vertės

Išmatuoti parametrai		$\alpha\text{-C}_2\text{SH}$		CaCO_3		C-S-H(I)	C-S-H(II)
$2\theta, ^\circ$	d, nm		h k l		h k l		
16,64	0,532	+	0 0 2				
19,07	0,465	+	1 0 2				
21,07	0,421	+	2 1 0				
21,06	0,422	+	0 2 1				
22,67	0,392	+	2 1 1				
23,03	0,386	+	1 2 1	+	0 1 2		
25,17	0,354	+	2,0,2				
27,01	0,330	+	2 2 0				
27,27	0,327	+	1 2 2				
28,50	0,313	+	1 1 3				
29,38	0,304			+	1 0 4	+	+
31,08	0,288	+	3 1 1				
31,80	0,281	+	1 3 1			+	+
33,02	0,271	+	2 1 3				
33,27	0,269	+	1 2 3				
33,66	0,266	+	0 0 4				
34,43	0,260	+	3 1 2				
35,01	0,256	+	1 3 2				
35,49	0,253	+	3 2 1				
36,36	0,247	+	1 1 4				

37,15	0,242	+	2 2 3				
39,35	0,229	+	3 1 3	+	1 1 3		
40,21	0,224	+	1 2 4				
41,75	0,216	+	4 0 2				
43,09	0,210	+	3 2 3	+	2 0 2		
46,43	0,196	+	4 2 2				
47,04	0,193	+	0 4 3	+	0 2 4		
47,21	0,192	+	2 4 2				
47,47	0,191			+	0 1 8		
48,47	0,188	+	4 3 0	+	1 1 6		
49,70	0,183	+	5 1 1			+	+
51,03	0,179	+	5 0 2				
51,48	0,177	+	4 0 4				
52,55	0,174	+	4 1 4				
53,44	0,171	+	2 5 0				
55,21	0,166	+	2 0 6				
55,64	0,165	+	4 4 0				
56,41	0,163	+	1 2 6	+	2 1 1		
57,30	0,161	+	1 5 3				

1.2 lentelė

Produkto pagrindinių adsorbcijos juostų charakteristikos

Virpesiai	Bangos skaičius ν , cm^{-1}	
	$\alpha\text{-C}_2\text{SH}$	CaCO_3
$\delta(\text{Si-O-Si})$	470	
$\delta(\text{O-Si-O})$	494	
	520	
$\nu(\text{OH}^-)$	671	
	753	
$\nu_s(\text{Si-O-Si})$	711	
$\nu_s(\text{O-SiO-})$	935	
	980	
$\delta(\text{OH}(\text{Si}))$	1283	
$\nu(\text{C} - \text{O}_3^{2-})$		872
		1421
$\delta(\text{H}_2\text{O})$	1635	
$\nu(\text{OH}^-)$ $\nu(\text{H}_2\text{O})$	1720	
	1795	
	2452	
	2928	
	3446	
	3538	

1.3 lentelė

Produkto terminių efektų charakteristikos

Eil. Nr.	Pavadinimas	Efekto temperatūra, °C	Efekto prigimtis
1.	α -C ₂ SH	390-496	Dehidratacija
2.	Kalcio karbonatas	648-746	Skilimas į CaO ir CO ₂
3.	C-S-H(I)	100-150 836-850	Dehidratacija Persikristalizavimas į volostonitą
4.	C-S-H(II)	100-150 857-885	Dehidratacija Persikristalizavimas į volostonitą

Iš 1.1 –1.3. lentelėse ir Fig. 1 ir 2 pateiktų duomenų matyti, kad 1 pavyzdyje aprašytomis gamybos sąlygomis bevandeniai kalcio silikatai nesusidaro.

2 pavyzdys

Pradinio mišinio paruošimas ir hidroterminė suntežė vykdomi, kaip aprašyta 1 pavyzdyje.

Skirtumas tas, kad izoterminio išlaikymo trukmė – 24 valandos.

10 Produkto rodikliai pateikti 2.1 – 2.3 lentelėse.

2.1 lentelė

Produkto mineralinė sudėtis bei difrakcijos kampų 2θ , atstumų tarp atominių plokštumų d ir Milerio indeksų hkl vertės

Išmatuoti parametrai		α -C ₂ SH		Kilchoanitas		CaCO ₃		C-S-H(I)
$2\theta, ^\circ$	d		h k l		h k l		h k l	
16,65	0,532	+	0 0 2					
17,42	0,509			+	2 0 2			
19,62	0,452			+	1 1 0			
20,70	0,429			+	1 1 2			
21,21	0,419	+	2 1 0	+	0 1 3			
22,36	0,397			+	2 0 4			
23,71	0,375			+	2 1 1			
24,27	0,366			+	0 0 6			
25,05	0,355	+	2 0 2	+	1 1 4			
26,39	0,337			+	2 1 3			
27,31	0,326	+	1 2 2					
29,25	0,305			+	2 0 6			
29,50	0,303			+	3 1 0	+	1 0 4	+
30,36	0,294			+	3 1 2			
31,05	0,288	+	3 1 1	+	1 1 6			
31,41	0,285			+	4 0 0			+
32,29	0,277			+	4 0 2			

32,55	0,275	+	2 1 3	+	0 0 8			
33,60	0,267	+	0 0 4	+	3 1 4			
35,29	0,254	+	3 2 1	+	0 2 0			
36,14	0,248	+	1 1 4	+	4 1 1			
37,09	0,242	+	2 2 3	+	2 1 7			
38,29	0,235			+	4 1 3			
39,13	0,230	+	3 1 3			+	1 1 3	
39,95	0,225	+	1 2 4	+	4 0 6			
40,33	0,223			+	0 1 9			
44,06	0,205			+	2 0 10			
45,59	0,199			+	1 1 10			
46,24	0,196	+	4 2 2	+	2 2 6			
47,87	0,190			+	4 2 0			+
48,61	0,187	+	4 3 0	+	4 2 2	+	1 1 6	
49,73	0,183	+	5 1 1	+	0 0 12			+

2.2 lentelė

Produkto pagrindinių adsorbcijos juostų charakteristikos

Virpesiai	Bangos skaičius ν , cm^{-1}		
	$\alpha\text{-C}_2\text{SH}$	kilchoanitas	CaCO_3
$\delta(\text{Si-O-Si})$	434	434	
$\delta(\text{O-Si-O})$	495	495	
	516	516	
		583	
$\nu(\text{OH}^-)$	673		
	753		
$\nu_s(\text{Si-O-Si})$	710	710	
$\nu_s(\text{O-SiO-})$	930	896	
	978	930	
		978	
$\nu_{as}(\text{Si-O-Si})$		1045	
		1200	
$\delta(\text{OH}(\text{Si}))$	1282		
$\nu(\text{C} - \text{O}_3^{2-})$			854
			1421
			1487
$\delta(\text{H}_2\text{O})$	1620		
$\nu(\text{OH}^-)$	2438		
$\nu(\text{H}_2\text{O})$	2928		
	3482		
	3537		

5

2.3 lentelė

Produkto terminių efektų charakteristikos

Eil. Nr.	Pavadinimas	Efektų temperatūra, $^{\circ}\text{C}$	Efektų prigimtis
1.	$\alpha\text{-C}_2\text{SH}$	450-497	Dehidratacija

2.	Kalcio karbonatas	672-729	Skilimas į CaO ir CO ₂
3.	C-S-H(I)	100-170 827-848	Dehidratacija Persikristalizavimas į volostonitą
4.	Kilchoanitas	-	

Iš 2.1 – 2.3 lentelėse ir Fig. 3 ir 4 pateiktų duomenų matyti, kad 2 pavyzdyje aprašytomis gamybos sąlygomis susidarę dvibaziai kalcio hidrosilikatai yra nestabilūs bei pradeda persikristalizuoti į tikslinį produktą – kilchoanitą, kurio kiekis neviršija 10%.

5

3 pavyzdys

Pradinio mišinio paruošimas ir hidroterminė suntežė vykdomi, kaip aprašyta 1 pavyzdyje.

Skirtumas tas, kad izoterminio išlaikymo trukmė – 48 valandos.

Produkto rodikliai pateikti 3.1 – 3.3 lentelėse.

10

3.1 lentelė

Produkto mineralinė sudėtis bei difrakcijos kampų 2θ , atstumų tarp atominių plokštumų d ir Milerio indeksų hkl vertės

Išmatuoti parametrai		Kilchoanitas		CaCO ₃	
$2\theta, ^\circ$	d		h k l		h k l
14,59	0,572	+	2 0 0		
16,62	0,533				
17,40	0,509	+	2 0 2		
19,07	0,465	+	1 1 0		
19,62	0,452				
20,75	0,428	+	1 1 2		
21,14	0,420	+	0 1 3		
22,34	0,398	+	2 0 4		
23,67	0,376	+	2 1 1		
24,26	0,367	+	0 0 6		
25,03	0,355	+	1 1 4		
26,39	0,338	+	2 1 3		
27,33	0,326				
29,24	0,305	+	3 1 0		
29,50	0,303			+	1 0 4
29,78	0,300				
30,20	0,296	+	3 1 2		
31,03	0,288	+	1 1 6		
31,41	0,285	+	4 0 0		
32,24	0,277	+	4 0 2		

33,57	0,267	+	3 1 4		
35,27	0,254	+	0 2 0		
36,17	0,248	+	4 1 1		
37,09	0,242	+	2 1 7		
38,28	0,235	+	4 1 3		
39,36	0,229			+	1 1 3
39,88	0,226	+	4 0 6		
40,35	0,223				
40,73	0,221	+	0 1 9		
43,18	0,209	+	0 2 6	+	2 0 2
44,03	0,206	+	2 0 10		
45,58	0,199	+	3 1 8		
46,21	0,196	+	2 2 6		
47,83	0,190	+	4 2 0	+	0 1 8
48,59	0,187	+	4 2 2	+	1 1 6
49,66	0,183	+	0 0 12		

3.2 lentelė

Produkto pagrindinių adsorbcijos juostų charakteristikos

Virpesiai	Bangos skaičius ν , cm^{-1}	
	kilchoanitas	CaCO_3
$\delta(\text{Si-O-Si})$ $\delta(\text{O-Si-O})$	435	
	495	
	516	
	583	
$\nu_s(\text{Si-O-Si})$	710	
$\nu_s(\text{O-Si-O})$	896	
	930	
	977	
$\nu_{as}(\text{Si-O-Si})$	1045	
	1200	
$\nu(\text{C} - \text{O}_3^{2-})$		854 1450 1488

5

3.3 lentelė

Produkto terminių efektų charakteristikos

Eil. Nr.	Pavadinimas	Efekto temperatūra, $^{\circ}\text{C}$	Efekto prigimtis
1.	Kalcio karbonatas	677-728	Skilimas į CaO ir CO_2
2.	Kilchoanitas	-	

Gautas produktas yra kristalinė medžiaga, cheminė formulė – $\text{Ca}_6(\text{SiO}_4)(\text{Si}_2\text{O}_{10})$; klasė – silikatų; poklasis – sorosilikatai; spalva – balta; blizgesys – matinis; kristalinė sistema –

10 ortorombinė; kietumas – ~3; praktiškai netirpi vandenyje.

Iš 3.1 – 3.3 lentelėse ir Fig. 5 ir 6 pateiktų duomenų matyti, kad gautas kilchoanitas, kurio grynumas ne mažesnis nei 96 proc. Tikslinio produkto grynumą galima padidinti iki 98 proc., pavyzdžiui, gamybos metu eliminuojant jo sąveiką su aplinkos ore esančiu CO₂.

5 4 pavyzdys

Pradinio mišinio paruošimas ir hidroterminė suntežė vykdomi, kaip aprašyta 1 pavyzdyje.

Skirtumas tas, kad izoterminio išlaikymo trukmė – 72 valandos.

Produkto rodikliai pateikti 4.1 lentelėje.

4.1 lentelė

- 10 Produkto mineralinė sudėtis bei difrakcijos kampų 2θ , atstumų tarp atominių plokštumų d ir Milerio indeksų hkl vertės

Išmatuoti parametrai		Kilchoanitas		Skautitas		C ₈ S ₅		CaCO ₃	
$2\theta, ^\circ$	d		h k l		h k l		h k l		h k l
14,59	0,572	+	2 0 0						
15,51	0,571					+	2 0 0		
16,66	0,532					+	2 0 2		
17,41	0,509	+	2 0 2						
17,78	0,498			+	2 0 0				
19,65	0,451			+	1 3 0				
20,77	0,427	+	1 1 2						
21,16	0,420	+	0 1 3	+	-2 1 1				
21,23	0,418			+	-2 2 0	+	0 1 4		
21,97	0,404					+	2 0 5		
22,35	0,397	+	2 0 4						
23,67	0,376	+	2 1 1			+	2 1 1		
24,25	0,367	+	0 0 6						
24,74	0,360					+	1 1 5		
25,05	0,355	+	1 1 4	+	2 1 1				
26,44	0,337	+	2 1 3			+	2 1 4		
27,55	0,324			+	3 1 0				
29,24	0,305	+	3 1 0	+	1 4 1	+	3 1 0	+	1 0 4
29,81	0,300			+	0 2 2				
30,71	0,291	+	3 1 2	+	1 5 0	+	3 1 3		
31,05	0,288	+	1 1 6	+	1 1 2	+	0 0 10		
31,45	0,284	+	4 0 0			+	4 0 1		
32,24	0,277	+	4 0 2	+	-3 3 0				
32,53	0,275	+	0 0 8	+	3 0 1	+	4 0 3		
33,30	0,269	+	3 1 4			+	3 1 5		

34,95	0,257					+	4 0 5		
35,29	0,254	+	0 2 0	+	1 3 2	+	0 2 0		
36,11	0,249	+	4 1 1	+	-2 5 1	+	4 1 1		
37,07	0,242	+	2 1 7						
38,10	0,236	+	4 1 3						
38,30	0,235	+	1 2 3			+	1 2 4		
39,04	0,231			+	-1 6 1				
39,48	0,228			+	-3 3 2			+	1 1 3
39,85	0,226	+	4 0 6	+	1 6 1				
40,37	0,223	+	0 1 9	+	3 4 1	+	4 0 8		
43,26	0,209	+	0 2 6	+	-4 2 2	+	3 1 10		
43,40	0,208	+	2 0 10			+	5 1 3		
44,01	0,206	+	3 1 8						
45,60	0,199	+	1 1 10	+	0 3 3	+	1 1 13		
46,22	0,196	+	2 2 6			+	5 1 5		
47,84	0,190	+	4 2 0	+	0 8 0	+	0 1 14	+	018
48,59	0,187	+	4 2 2	+	2 7 1	+	4 2 3	+	116
49,70	0,183	+	0 0 12						

Iš 4.1 lentelėje ir Fig. 7 pateiktų duomenų matyti, kad kilchoanitas yra nestabilus bei pradeda persikristalizuoti į giminingus bevandenius kalcio silikatus.

5 5 pavyzdys

Pradinio mišinio paruošimas ir hidroterminė suntežė vykdomi, kaip aprašyta 1 pavyzdyje.

Skirtumas tas, kad pradinio mišinio sudėtis atitiko molinį santykį $\text{CaO/SiO}_2 = 1,75$, o izoterminio išlaikymo trukmė – 48 valandos.

Produkto rodikliai pateikti 5.1 – 5.2 lentelėse

10

5.1 lentelė

Produkto mineralinė sudėtis bei difrakcijos kampų 2θ , atstumų tarp atominių plokštumų d ir Milerio indeksų hkl vertės

Išmatuoti parametrai		Kilchoanitas		$\alpha\text{-C}_2\text{SH}$		CaCO_3		C-S-H(I)
$2\theta, ^\circ$	d		h k l		h k l		h k l	
15,45	0,573	+	2 0 0					
16,65	0,532			+	0 0 2			
17,39	0,509	+	2 0 2					
19,09	0,465	+	1 1 0	+	1 0 2			
21,09	0,421	+	1 1 2	+	2 1 0			
22,36	0,397	+	2 0 4					

23,68	0,375	+	2 1 1					
24,75	0,359							
25,09	0,355	+	1 1 4	+	2 0 2			
27,12	0,329			+	2 2 0			
27,29	0,327			+	1 2 2			
29,26	0,305	+	3 1 0			+	1 0 4	+
31,05	0,288	+	1 1 6	+	3 1 1			
31,39	0,285	+	4 0 0					+
31,81	0,281			+	1 3 1			
33,68	0,266	+	3 1 4	+	0 0 4			
34,45	0,260			+	3 1 2			
35,03	0,256			+	1 3 2			
35,49	0,253	+	0 2 0	+	3 2 1			
36,09	0,249	+	4 1 1					
36,34	0,247	+	1 2 1	+	1 1 4			
37,16	0,242	+	2 1 7	+	2 2 3			
38,27	0,235	+	4 1 3					
39,37	0,229			+	3 1 3	+	1 1 3	
39,86	0,226	+	4 0 6					
40,33	0,223	+	0 1 9	+	1 2 4			
43,38	0,208	+	0 2 6	+	3 2 3			
43,98	0,206	+	2 0 10					
45,58	0,199	+	1 1 10					
46,24	0,196	+	2 2 6	+	4 2 2			
47,13	0,193	+	5 1 4	+	0 4 3	+	0 2 4	
47,83	0,190	+	4 2 0			+	0 1 8	
48,60	0,187	+	4 2 2	+	4 3 0	+	1 1 6	
49,74	0,183	+	0 0 12	+	5 1 1			+

5.2 lentelė

Produkto pagrindinių adsorbcijos juostų charakteristikos

Virpesiai	Bangos skaičius ν , cm^{-1}		
	$\alpha\text{-C}_2\text{SH}$	kilchoanitas	CaCO_3
$\delta(\text{Si-O-Si})$	433	433	
$\delta(\text{O-Si-O})$	495	495	
	516	516	
		582	
$\nu(\text{OH}^-)$	674	-	
	753		
$\nu_s(\text{Si-O-Si})$	709	709	
$\nu_s(\text{O-Si-O-})$	930	897	
	979	930	
		979	
$\nu_{as}(\text{Si-O-Si})$	-	1041	
$\delta(\text{OH(Si)})$	1282	-	

$\nu(C - O_3^{2-})$			854 1451 1487
$\delta(H_2O)$	1595		
$\nu(OH^-)$ $\nu(H_2O)$	1719 1796 2441 2855 3495 3537	-	

Iš 5.1 – 5.2 lentelėse ir Fig. 8 ir 9 pateiktų duomenų matyti, kad kartu su dvibaziu kalcio hidrosilikatu susidaro ir tikslinis produktas – kilchoanitas, kurio grynumas ne mažesnis nei 50 proc.

5

6 pavyzdys

Pradinio mišinio paruošimas ir hidroterminė sintezė vykdomi, kaip aprašyta 1 pavyzdyje.

Skirtumas tas, kad pradinio mišinio sudėtis atitiko molinį santykį $CaO/SiO_2 = 1,75$, o izoterminio išlaikymo trukmė – 72 valandos.

10 Produkto rodikliai pateikti 6.1 – 6.2 lentelėse

6.1 lentelė

Produkto mineralinė sudėtis bei difrakcijos kampų 2θ , atstumų tarp atominių plokštumų d ir Milerio indeksų hkl vertės

Išmatuoti parametrai		Kilchoanitas		C_4S_3		Skautitas		$CaCO_3$	
$2\theta, ^\circ$	d		hkl		hkl		hkl		hkl
15,48	0,572	+	2 0 0	+	2 0 0				
16,68	0,531			+	2 0 2				
17,39	0,509	+	2 0 2			+	2 0 0		
17,97	0,493			+	2 0 3				
19,43	0,456			+	1 1 1				
20,65	0,430					+	-2 1 1		
21,26	0,418	+	0 1 3	+	0 1 4				
22,01	0,404			+	2 0 5				
22,32	0,398	+	2 0 4						
23,14	0,384							+	0 1 2
23,61	0,377	+	2 1 1	+	2 1 1				
24,23	0,367	+	0 0 6						
24,67	0,361			+	1 1 5				
25,01	0,356	+	1 1 4			+	2 1 1		

26,50	0,336	+	2 1 3	+	2 1 4				
27,61	0,323					+	3 1 0		
27,97	0,319					+	-1 4 1		
29,28	0,305	+	3 1 0	+	3 1 0	+	1 4 1	+	1 0 4
29,74	0,300					+	0 2 2		
30,34	0,294	+	3 1 2						
30,64	0,292			+	3 1 3				
31,04	0,288	+	1 1 6	+	0 0 10	+	1 1 2		
31,45	0,284	+	4 0 0	+	4 0 1				
32,23	0,278	+	4 0 2			+	-3 3 0		
32,71	0,274	+	0 0 8	+	4 0 3				
33,34	0,269			+	3 1 5				
33,43	0,268								
34,05	0,263								
34,89	0,257			+	4 0 5				
35,30	0,254	+	0 2 0	+	0 2 0	+	1 3 2		
36,12	0,248	+	4 1 1	+	4 1 1				
36,89	0,243	+	2 1 7						
37,33	0,241					+	2 2 2		
38,29	0,235	+	1 2 3	+	1 2 4				
39,37	0,229					+	-3 3 2	+	1 1 3
40,38	0,223	+	0 1 9	+	4 0 8				
41,53	0,217	+	4 1 5	+	2 2 5	+	4 1 1		
43,19	0,209	+	0 2 6	+	3 1 10				
44,03	0,205	+	2 0 10	+	5 1 3				
45,56	0,199	+	1 1 10	+	1 1 13	+	0 3 3		
46,21	0,196	+	2 2 6	+	5 1 5				
46,53	0,195	+	5 1 4	+	2 2 8				
47,47	0,191							+	0 1 8
47,84	0,190	+	4 2 0	+	0 1 14	+	0 8 0		
48,52	0,187	+	4 2 2	+	4 2 3			+	1 1 6

6.2 lentelė

Produkto pagrindinių adsorbcijos juostų charakteristikos

Virpesiai	Bangos skaičius ν , cm^{-1}		
	kilchoanitas	C8S5	CaCO ₃
$\delta(\text{Si-O-Si})$ $\delta(\text{O-Si-O})$	436	436	
	495	495	
	517	517	
	582	582	
$\nu_s(\text{Si-O-Si})$	709	709	
$\nu_s(\text{O-Si-O})$	896	896	
	930	930	
	978	978	

$\nu_{as}(\text{Si-O-Si})$	1041	1041	
$\nu(\text{C} - \text{O}_3^{2-})$			853 1451

Iš 6.1 – 6.2 lentelėse ir Fig. 10 ir 11 pateiktų duomenų matyti, kad sintezės produkte vyrauja bevandeniai kalcio silikatai: kilchoanitas, C_8S_5 , skautitas.

5 7 pavyzdys

Pradinio mišinio paruošimas ir hidroterminė suntežė vykdomi, kaip aprašyta 1 pavyzdyje.

Skirtumas tas, kad sočiųjų vandens garų temperatūra 175 °C, o izoterminio išlaikymo trukmė – 72 valandos.

Produkto rodikliai pateikti 7.1 – 7.2 lentelėse

10

7.1 lentelė

Produkto mineralinė sudėtis bei difrakcijos kampų 2θ , atstumų tarp atominių plokštumų d ir Milerio indeksų hkl vertės

Išmatuoti parametrai		$\alpha\text{-C}_2\text{SH}$		CaCO_3		C-S-H(I)
$2\theta, ^\circ$	d		hkl		hkl	
16,63	0,533	+	0 0 2			
21,05	0,422	+	0 2 1			
22,68	0,392	+	2 1 1			
23,01	0,386	+	1 2 1	+	0 1 2	
25,14	0,354	+	2 0 2			
27,27	0,327	+	1 2 2			
29,41	0,303			+	1 0 4	+
31,07	0,288	+	3 1 1			
31,82	0,281	+	1 3 1			+
32,97	0,271	+	2 1 3			
33,65	0,266	+	0 0 4			
34,43	0,260	+	3 1 2			
34,96	0,256	+	2 3 0			
35,48	0,253	+	3 2 1			
35,96	0,250	+	2 3 1			
36,35	0,247	+	1 1 4			
37,19	0,242	+	2 2 3			
38,83	0,232	+	3 2 2			
39,09	0,230	+	0 2 4			
39,35	0,229	+	3 1 3			
40,26	0,224	+	4 1 1	+	1 1 3	
42,98	0,210	+	4 2 0	+	2 0 2	

43,86	0,206	+	1 4 2			
44,54	0,203	+	2 4 1			
45,63	0,199	+	3 1 4			
46,34	0,196	+	4 2 2			
47,07	0,193	+	4 1 3	+	0 2 4	
47,46	0,191	+	2 1 5	+	0 1 8	
48,07	0,189	+	1 2 5	+	1 1 6	
48,47	0,188	+	4 3 0			
51,10	0,179	+	2 2 5			
51,47	0,177	+	4 0 4			
52,45	0,174	+	3 4 2			
53,49	0,171	+	1 4 4			
55,25	0,166	+	5 2 2			
55,66	0,165	+	4 2 4			
56,34	0,163	+	2 5 2	+	2 1 1	
57,38	0,160	+	1 5 3			

7.2 lentelė

Produkto terminių efektų charakteristikos

Eil. Nr.	Pavadinimas	Efekto temperatūra, °C	Efekto prigimtis
1.	α -C ₂ SH	420-500	Dehidratacija
2.	Kalcio karbonatas	673-731	Skilimas į CaO ir CO ₂
3.	C-S-H(I)	100-150 827-862	Dehidratacija Persikristalizavimas į volostonitą

- 5 Iš 7.1 – 7.2 lentelėse ir Fig. 12 pateiktų duomenų matyti, kad pateiktomis gamybos sąlygomis bevandeniai kalcio silikatai nesusidaro.

8 pavyzdys

Pradinio mišinio paruošimas ir hidroterminė suntežė vykdomi, kaip aprašyta 1 pavyzdyje.

- 10 Skirtumas tas, kad sočiųjų vandens garų temperatūra 190 °C, o izoterminio išlaikymo trukmė – 72 valandos.

Produkto rodikliai pateikti 8.1 lentelėje

8.1 lentelė

Produkto mineralinė sudėtis bei difrakcijos kampų 2θ , atstumų tarp atominių plokštumų d ir

- 15 Milerio indeksų hkl vertės

Išmatuoti parametrai		Kilchoanitas		C ₂ S ₃		Skautitas	
$2\theta, ^\circ$	d		h k l		h k l		h k l

15,55	0,569	+	2 0 0	+	2 0 0		
16,68	0,531			+	2 0 2		
17,45	0,508	+	2 0 2				
19,09	0,465	+	1 1 0				
19,63	0,452					+	1 3 0
20,82	0,426	+	1 1 2				
21,25	0,418	+	0 1 3	+	0 1 4	+	2 2 0
22,40	0,397	+	2 0 4				
23,73	0,375	+	2 1 1	+	2 1 1		
24,37	0,365	+	0 0 6				
25,08	0,355	+	1 1 4			+	2 1 1
26,06	0,342						
26,46	0,337	+	2 1 3	+	2 1 4		
27,73	0,321					+	-1 4 1
28,96	0,308	+	2 0 6				
29,26	0,305	+	3 1 0	+	3 1 0		
29,28	0,305	+	3 1 2			+	-2 0 2
29,82	0,299					+	2 3 1
30,37	0,294			+	3 1 3	+	1 1 2
30,71	0,291	+	1 1 6	+	0 0 10		
31,07	0,288			+	4 0 1		
31,48	0,284	+	4 0 2			+	3 3 0
32,30	0,277	+	0 0 8	+	4 0 3		
32,55	0,275			+	4 0 5		
34,97	0,256	+	0 2 0	+	0 2 0		
35,32	0,254	+	4 1 1	+	4 1 1	+	4 0 0
36,22	0,248	+	2 1 7				
37,11	0,242	+	4 1 3				
38,07	0,236	+	1 2 3	+	1 2 4	+	-1 6 1
38,32	0,235	+	4 0 6			+	2 6 0
39,88	0,226			+	4 0 8	+	-1 5 2
40,37	0,223	+	2 0 10				
44,06	0,205	+	3 1 8	+	5 1 3		
44,58	0,203	+	1 1 10				
45,62	0,199	+	2 2 6	+	5 1 5		
46,26	0,196	+	5 1 4	+	2 2 8		
46,52	0,195			+	0 1 14		
47,57	0,191	+	4 2 0			+	0 8 0
47,85	0,190	+	4 2 2				
48,58	0,187	+	0 2 8	+	4 2 3	+	2 7 1
48,69	0,187	+	0 0 12		2 0 0		

Iš 8.1 lentelėje ir Fig. 13 pateiktų duomenų matyti, kad pateiktomis gamybos sąlygomis bevandeniai kalcio silikatai susidaro ir po 72 val. izoterminio išlaikymo.

9 pavyzdys

- 5 Pradinio mišinio paruošimas ir hidroterminė sintezė vykdomi, kaip aprašyta 1 pavyzdyje. Skirtumas tas, kad pradinio mišinio sudėtis atitiko molinį santykį $\text{CaO/SiO}_2 = 1,75$, sočiųjų vandens garų temperatūra 190°C , o izoterminio išlaikymo trukmė – 72 valandos. Produkto rodikliai pateikti 9.1 lentelėje.

9.1 lentelė

- 10 Produkto mineralinė sudėtis bei difrakcijos kampų 2θ , atstumų tarp atominių plokštumų d ir Milerio indeksų hkl vertės

Išmatuoti parametrai		Kilchoanitas		C_8S_5		Skautitas	
$2\theta, ^\circ$	d		hkl		hkl		hkl
15,57	0,569	+	2 0 0	+	2 0 0		
16,69	0,531			+	2 0 2		
17,45	0,508	+	2 0 2			+	1 0 1
18,08	0,490			+	2 0 3		
20,79	0,427	+	1 1 2				
21,31	0,417	+	0 1 3	+	0 1 4	+	2 2 0
22,06	0,403					+	0 3 1
22,38	0,397	+	2 0 4				
23,69	0,375	+	2 1 1	+	2 1 1		
24,31	0,366	+	0 0 6				
25,06	0,355	+	1 1 4			+	2 1 1
26,47	0,337	+	2 1 3	+	2 1 4		
27,54	0,324					+	3 1 0
27,75	0,321					+	-3 0 1
29,29	0,305	+	3 1 0	+	3 1 0	+	1 4 1
29,81	0,300					+	-2 0 2
30,69	0,291	+	3 1 2	+	3 1 3	+	1 5 0
31,08	0,288	+	1 1 6	+	0 0 10		
31,47	0,284	+	4 0 0	+	4 0 1		
32,27	0,277	+	4 0 2			+	3 3 0
32,83	0,273			+	4 0 3		
33,41	0,268			+	3 1 5		
33,70	0,266	+	3 1 4				
34,92	0,257			+	4 0 5		
35,36	0,254	+	0 2 0	+	0 2 0	+	1 3 2

20,22	0,439								
20,82	0,426	+	1 1 2			+	4 0 0		
21,33	0,416	+	0 1 3	+	0 1 4			+	2 2 0
22,01	0,404			+	2 0 5				
22,40	0,397	+	2 0 4						
23,08	0,385								
23,71	0,375	+	2 1 1						
24,46	0,364					+	-4 0 1		
24,71	0,360			+	1 1 5				
25,08	0,355	+	1 1 4					+	2 1 1
26,48	0,336	+	2 1 3	+	2 1 4				
27,66	0,322					+	2 0 2		
27,74	0,321							+	-1 4 1
28,93	0,308	+	2 0 6			+	3 2 0		
29,34	0,304	+	3 1 0	+	3 1 0				
29,85	0,299							+	-2 0 2
30,36	0,294	+	3 1 2						
31,09	0,287	+	1 1 6	+	0 0 1 0			+	1 1 2
31,51	0,284			+	4 0 1				
32,29	0,277	+	4 0 2					+	3 3 0
33,00	0,271					+	-4 0 2		
33,35	0,268			+	3 1 5				
33,55	0,267	+	3 1 4						
35,32	0,254	+	0 2 0	+	0 2 0			+	1 3 2
36,05	0,249					+	-1 2 2	+	4 0 0
36,19	0,248	+	4 1 1	+	4 1 1				
36,90	0,243			+	1 2 2				
37,05	0,242	+	2 1 7						
38,13	0,236	+	4 1 3						
38,34	0,235	+	1 2 3	+	1 2 4				
38,62	0,233			+	2 2 0	+	0 0 3	+	-1 6 1
39,43	0,228								
39,94	0,226	+	4 0 6			+	-2 0 3	+	2 6 0
40,40	0,223			+	4 0 8			+	-1 5 2
40,71	0,222							+	-1 0 3
43,19	0,209	+	0 2 6	+	3 1 1 0				
44,19	0,205	+	2 0 1 0						
44,60	0,203	+	3 1 8	+	3 2 4	+	8 0 1		
44,95	0,202							+	4 3 1
45,61	0,199	+	1 1 1 0						
46,32	0,196	+	2 2 6	+	5 1 5				
46,50	0,195	+	5 1 4	+	2 2 8	+	-7 2 1		
47,12	0,193								

47,57	0,191	+	4 2 0	+	0 1 1 4				
47,88	0,190							+	0 8 0
48,58	0,187	+	4 2 2						
48,72	0,187	+	0 2 8	+	4 2 3	+	3 2 3	+	2 7 1
49,63	0,184	+	0 0 1 2			+	0 4 0		

Iš 10.1 lentelėje ir Fig. 15 pateiktų duomenų matyti, kad pateiktomis gamybos sąlygomis susidarę bevandeniai kalcio silikatai yra nepatvarūs bei pradeda persigrupuoti į kalcio hidrosilikatą - ksonotlitą.

5

11 pavyzdys

Pradinio mišinio paruošimas ir hidroterminė sintezė vykdomi, kaip aprašyta 1 pavyzdyje.

Skirtumas tas, kad pradinio mišinio sudėtis atitiko molinį santykį $\text{CaO/SiO}_2 = 1,75$, sočiųjų vandens garų temperatūra 210 °C, o izoterminio išlaikymo trukmė – 72 valandos.

10 Produkto rodikliai pateikti 11.1 lentelėje

11.1 lentelė

Produkto mineralinė sudėtis bei difrakcijos kampų 2θ , atstumų tarp atominių plokštumų d ir Milerio indeksų hkl vertės

Išmatuoti parametrai		Kilchoanitas		C_3S_2		Ksonotlitas		Skautitas	
$2\theta, ^\circ$	d		h k l		h k l		h k l		h k l
12,60	0,702					+	0 0 1		
14,75	0,600							+	0 1 1
15,52	0,571	+	2 0 0	+	2 0 0				
16,69	0,531			+	2 0 2				
17,45	0,508	+	2 0 2						
18,08	0,490			+	2 0 3				
19,09	0,465	+	1 1 0						
19,64	0,452							+	1 3 0
20,83	0,426	+	1 1 2			+	4 0 0	+	1 2 1
21,32	0,416	+	0 1 3	+	0 1 4			+	2 2 0
21,99	0,404			+	2 0 5				
22,40	0,397	+	2 0 4						
23,06	0,385							+	2 1 1
23,69	0,375	+	2 1 1	+	2 1 1				
24,42	0,364					+	-4 0 1		
24,69	0,360			+	1 1 5				
25,06	0,355	+	1 1 4						
26,45	0,337	+	2 1 3	+	2 1 4				

27,54	0,324					+	2 0 2		
27,74	0,321							+	-1 4 1
28,97	0,308	+	2 0 6			+	3 2 0		
29,28	0,305	+	3 1 0	+	3 1 0				
29,83	0,299							+	-2 0 2
30,36	0,294	+	3 1 2						
30,83	0,290	+	1 1 6	+	3 1 3			+	1 1 2
31,08	0,288	+	4 0 0	+	0 0 1 0				
31,52	0,284			+	4 0 1	+	-3 2 1		
32,29	0,277	+	4 0 2					+	3 3 0
32,58	0,275	+	0 0 8	+	4 0 3				
33,35	0,268			+	3 1 5				
33,54	0,267	+	3 1 4						
34,13	0,263					+	-6 0 1		
34,95	0,257			+	4 0 5				
35,30	0,254	+	0 2 0	+	0 2 0			+	1 3 2
36,01	0,249			+	4 1 1	+	-1 2 2	+	4 0 0
36,22	0,248	+	4 1 1						
36,89	0,244			+	1 2 2				
37,07	0,242	+	2 1 7						
38,11	0,236	+	4 1 3						
38,32	0,235	+	1 2 3	+	1 2 4				
38,73	0,232			+	2 2 0	+	0 0 3	+	-1 6 1
39,93	0,226	+	4 0 6			+	-2 0 3	+	2 6 0
40,37	0,223			+	4 0 8			+	-1 5 2
41,61	0,217	+	4 1 5					+	4 1 1
41,98	0,215			+	2 2 5			+	0 1 3
42,15	0,214	+	2 2 4						
43,18	0,209	+	0 2 6	+	3 1 1 0				
44,08	0,205	+	2 0 1 0						
44,53	0,203	+	3 1 8	+	5 1 3	+	8 0 1		
45,60	0,199	+	1 1 1 0						
46,27	0,196	+	2 2 6	+	5 1 5				
46,55	0,195	+	5 1 4	+	2 2 8	+	-7 2 1		
47,87	0,190							+	0 8 0
48,54	0,187	+	4 2 2						
49,67	0,183	+	0 0 1 2			+	0 4 0		

Iš 11.1 lentelėje pateiktų duomenų matyti, kad pateiktomis gamybos sąlygomis susidarę bevandeniai kalcio silikatai yra nepatvarūs bei pradeda persigrupuoti į kalcio hidrosilikatą - ksonotlitą.

Nustatyta, kad vykdant pradinio mišinio paruošimą ir hidroterminę sintezę, kaip aprašyta 1 pavyzdyje, kai sočiųjų vandens garų temperatūra 220 °C, o izoterminio išlaikymo trukmė iki 72 valandų, nepriklausomai nuo pradinio mišinio sudėtis ($\text{CaO/SiO}_2 = 1,5; 1,75$), produktuose vyrauja kalcio hidrosilikatas – ksonotlitas kartu su bevandeniais kalcio silikatais – kilchoanitu ir C_8S_5 .

Siūlomas išradimas nurodo hidroterminės sintezės sąlygas (izoterminio išlaikymo temperatūrą bei trukmę, vandens/kietų medžiagų santykį, temperatūros didinimo/aušinimo greitį, viršslėgio dydį) ir žaliavų cheminės prigimties, švarumo, aktyvumo rodiklius bei mišinių sudėtis, kuriomis susidaro bevandeniai kalcio silikatai, ypatingai kilchoanitas.

Apibendrinant, siūlomas išradimas, palyginus jį su žinomu technikos lygiu, pasižymi tokiais pagrindiniais privalumais:

- 1) hidroterminės sintezės sąlygomis leidžia gauti ne tik kalcio hidrosilikatus, bet ir bevandenius kalcio silikatus;
- 2) kalcio silikatų sintezei leidžia naudoti skirtingas pradines žaliavas;
- 3) leidžia gauti didelio grynumo kilchoanitą bei valdyti jo stabilumą;
- 4) leidžia valdyti kalcio silikatų paviršiaus mikrostruktūrą, savitąjį paviršiaus plotą, vyraujančių porų dydį ir jų pasiskirstymą pagal spindulius;
- 5) leidžia sumažinti energijos sąnaudas bei bevandenių kalcio silikatų gamybos kaštus/savikainą;
- 6) leidžia sumažinti CO_2 emisiją;

Pramoninis pritaikomumas

Iš išradimo aprašyme 1-8 pavyzdžiuose pateiktų eksperimentinių duomenų galima daryti išvadą, kad išradimo bevandenis(iai) kalcio silikatas(ai) gali būti efektyviai panaudojami alternatyvių rišamųjų medžiagų, dažų, popieriaus, plastmasės ar medicinos inovatyviose gamybos technologijose. Produktas gali būti taip pat naudojamas kaip nešiklis chromatografijoje, kaip šilumos izoliacinė medžiaga, ugniai atspari danga arba ugniai atspari statybinė medžiaga.

IŠRADIMO APIBRĖŽTIS

1. Bevandenių kalcio silikatų, kurių Ca/Si molinis santykis sudaro 1,16-1,6:1, gamybos būdas hidroterminėmis sąlygomis, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad sintezę vykdo ne trumpiau
5 kaip 24 izoterminio išlaikymo valandas.
2. Bevandenių kalcio silikatų gavimo būdas pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad hidroterminę sintezę vykdo prisotintų vandens garų slėgyje, prieš sintezę taikant apie 10 barų viršslėgį.
10
3. Bevandenių kalcio silikatų gavimo būdas pagal bet kurį iš 1-2 punktų, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad paruošia pradinio mišinio, kuriame CaO/SiO_2 molinis santykis sudaro 1,5-1,75:1, vandeninę suspensiją, kur vandens ir kietųjų medžiagų santykis yra apie 10:1; suspensiją patalpina į autoklavą, taikant minėtą pradinį slėgį apie 10 barų, ir
15 vykdo hidroterminę sintezę, apimančią temperatūros didinimą palaipsniui iki 190-210°C per maždaug 2 val., izoterminį išlaikymą minėtoje temperatūroje optimaliai 48-72 val., esant slėgiui 24-30 barų.
4. Bevandenių kalcio silikatų gavimo būdas pagal bet kurį iš 1-3 punktų,
20 b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad prieš ruošiant vandeninę suspensiją, minėtą pradinį mišinį, kur kalcio oksido komponentą turinčio junginio savitasis paviršius $S_{\text{sav.}}$ yra apie 1673 m²/kg ir $\text{CaO}_{\text{lasvasis}}$ 98,7 %, o silicio oksido komponentą turinčio junginio savitasis paviršius $S_{\text{sav.}}$ apie 1309 m²/kg ir kaitmenys 5,19 %, papildomai homogenizuoja.
- 25 5. Bevandenių kalcio silikatų gavimo būdas pagal bet kurį iš 1-4 punktų, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad pradinio mišinio kalcio oksido komponentą turintis junginys yra pasirinktas iš grupės, susidedančios iš kalcio oksido, kalcio hidroksido ir kalcio karbonato, o silicio oksido komponentą turintis junginys yra amorfinis silicio dioksidas.
- 30 6. Bevandenių kalcio silikato gavimo būdas pagal bet kurį iš 1-5 punktų, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad pradinio mišinio CaO/SiO_2 molinis santykis sudaro 1,5:1, izoterminio išlaikymo trukmė yra 48 val. ir temperatūra 200 °C.

7. Bevandenis kalcio silikatas, gautas būdu pagal bet kurį iš ankstesnių punktų, besiskiriantis tuo, kad jis yra kilchoanitas $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$, kurio grynumas siekia 96%, optimaliai ne mažesnis nei 98%.

5

8. Bevandenis kalcio silikatas pagal 7 punktą kristalinėje formoje, pasižymintis infraraudonojo spektro smailėmis ties 435; 495; 516; 583; 710; 896; 930; 977; 1045; 1200 cm^{-1} ir/arba tipiniais rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės difrakciniais maksimumais ties 2θ : 0,57; 0,508; 0,464; 0,427; 0,417; 0,397; 0,375; 0,367; 0,355; 0,337; 0,309; 0,305; 10 0,294; 0,2881; 0,286; 0,277; 0,275; 0,267; 0,254; 0,248; 0,247; 0,242; 0,236; 0,235; 0,226; 0,221; 0,217; 0,214; 0,209; 0,206; 0,204; 0,199; 0,197; 0,195; 0,19; 0,187; 0,187; 0,184; 0,181; 0,18 nm.

9. Bevandenis kalcio silikatas kristalinėje formoje pagal 8 punktą, kurio infraraudonasis 15 spektras pavaizduotas Fig. 6 ir/arba miltelių difrakcinė rentgenograma pavaizduota Fig. 5a .

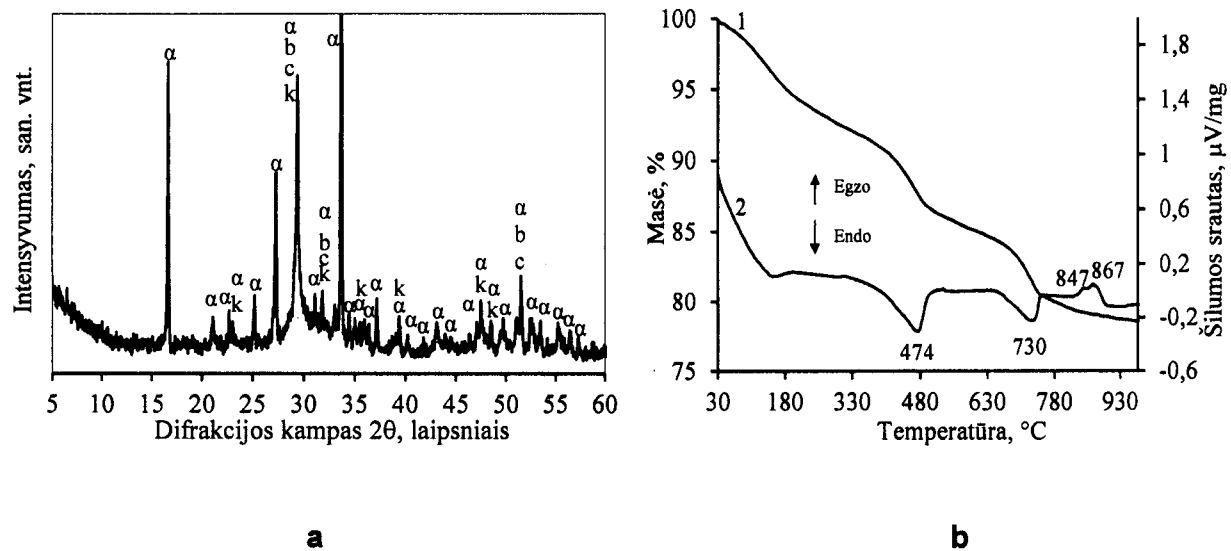


Fig. 1

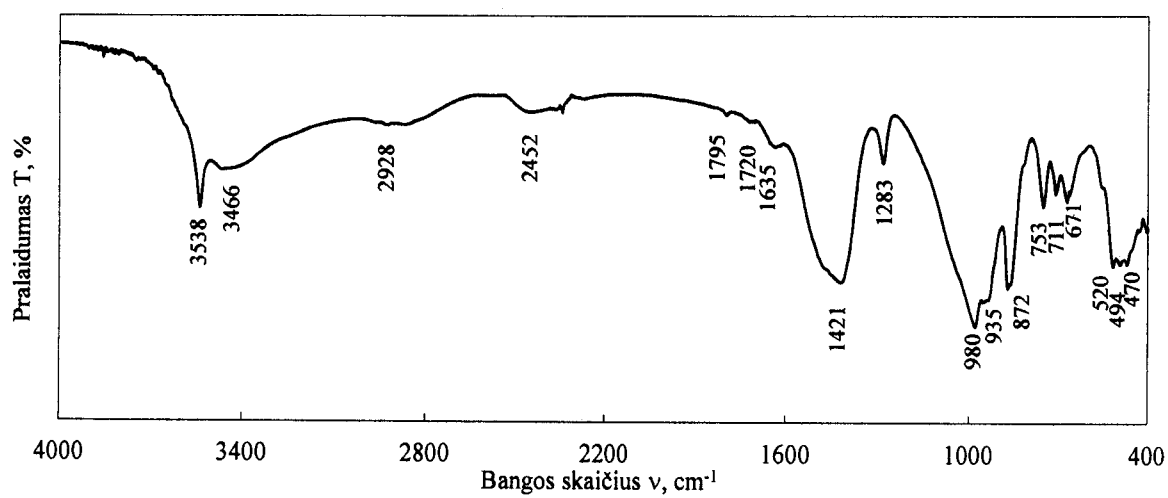


Fig. 2

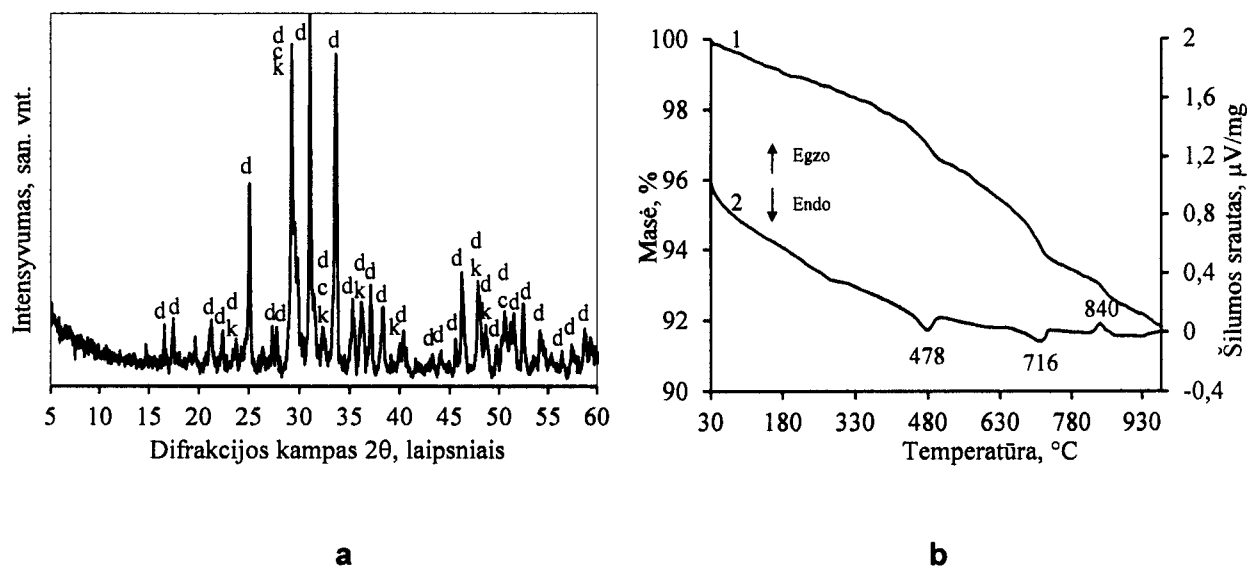


Fig. 3

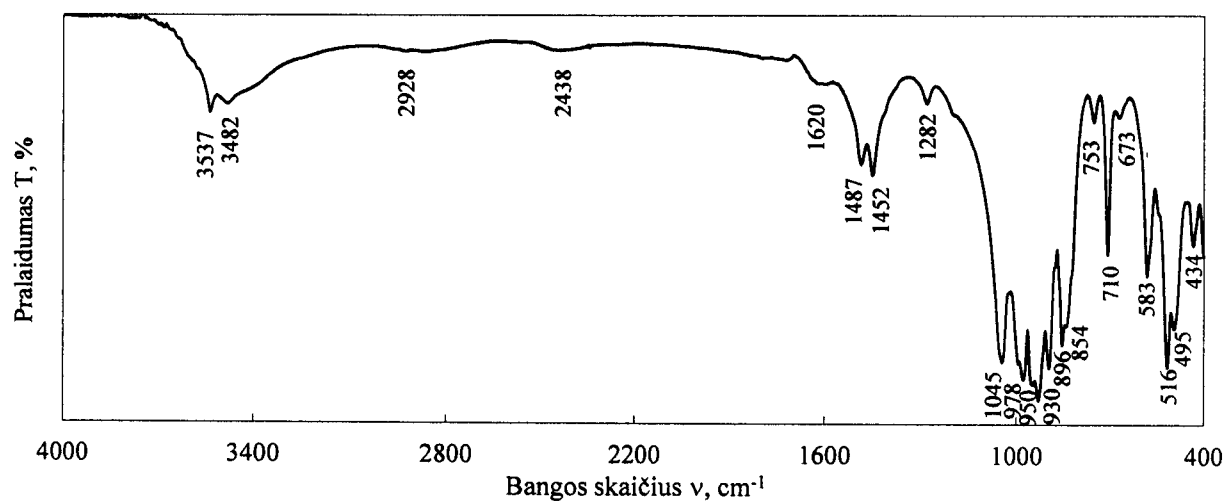


Fig. 4

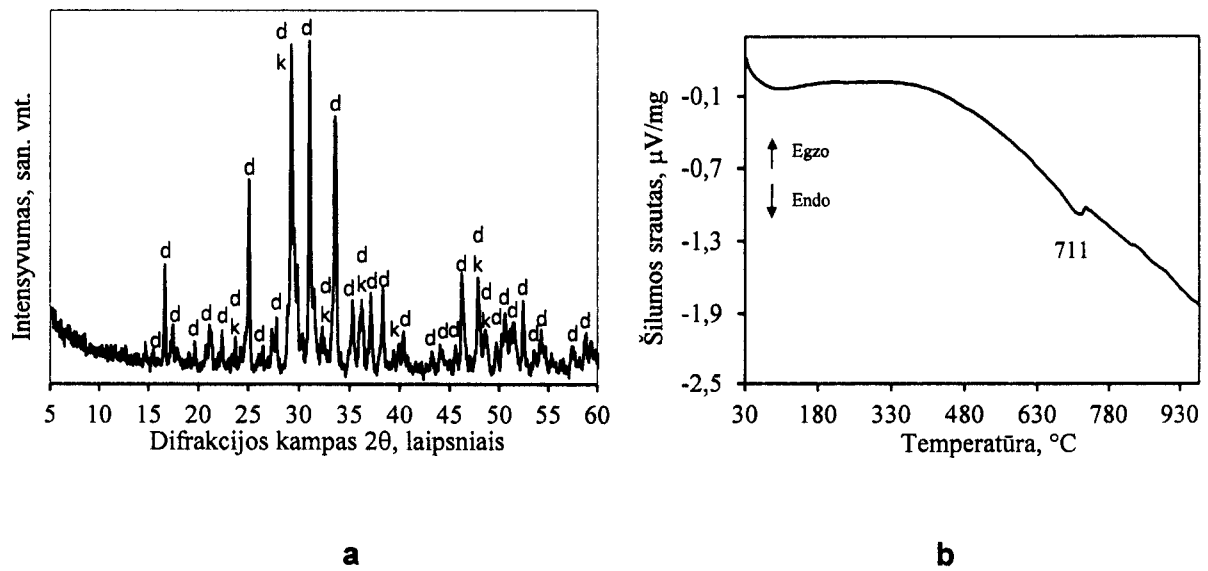


Fig. 5

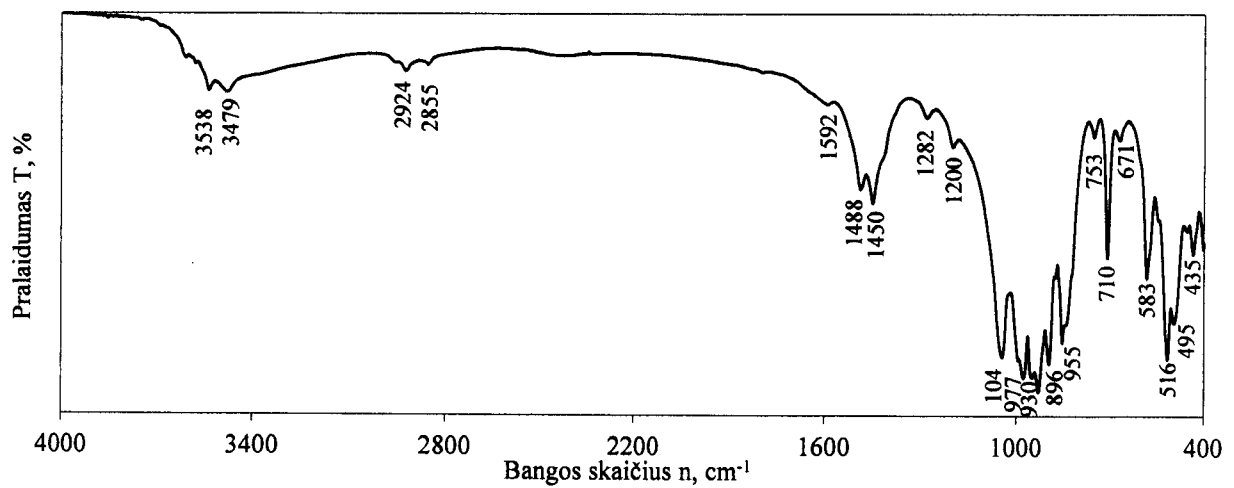


Fig. 6

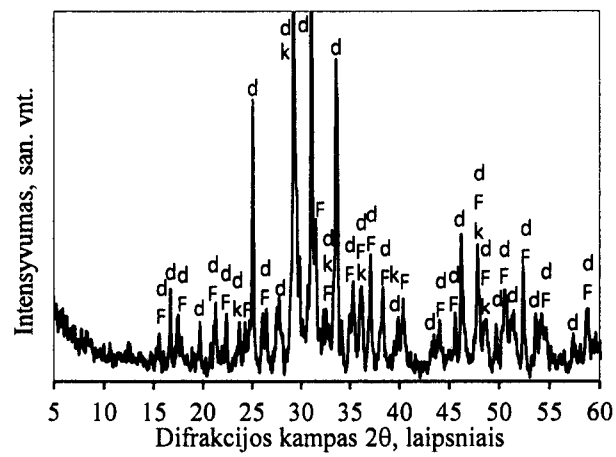


Fig. 7

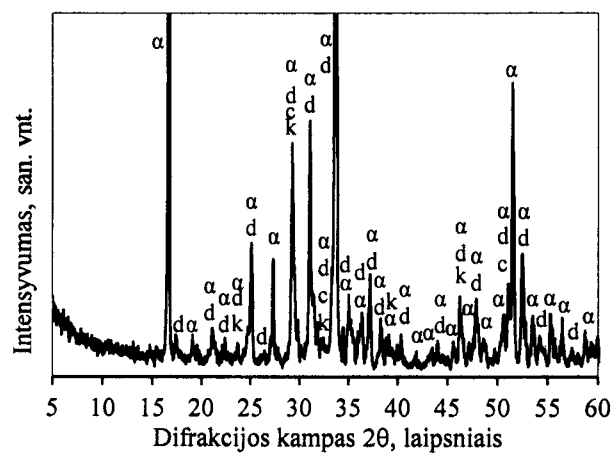


Fig. 8

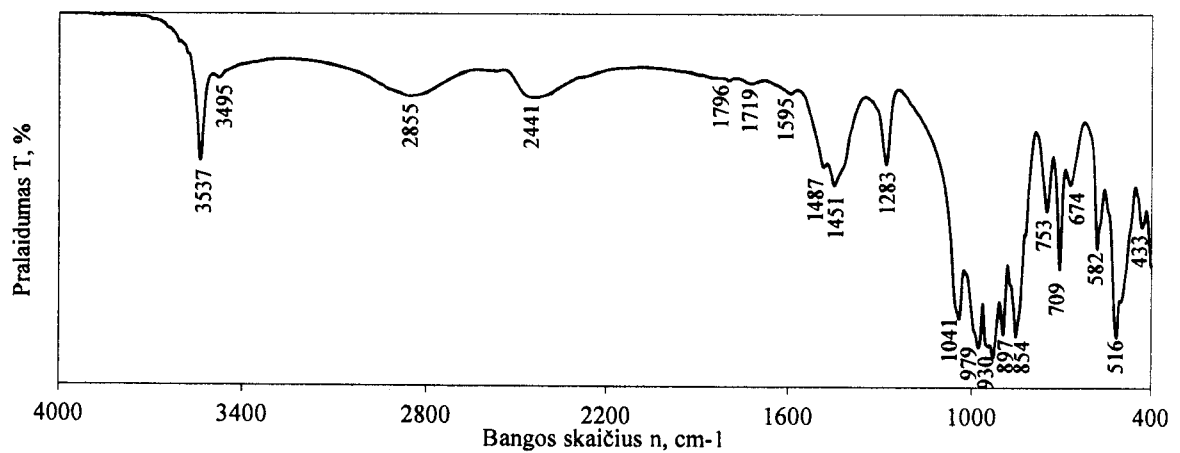


Fig. 9

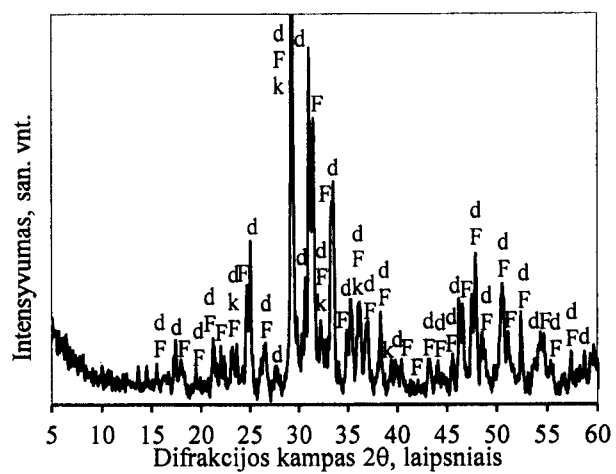


Fig. 10

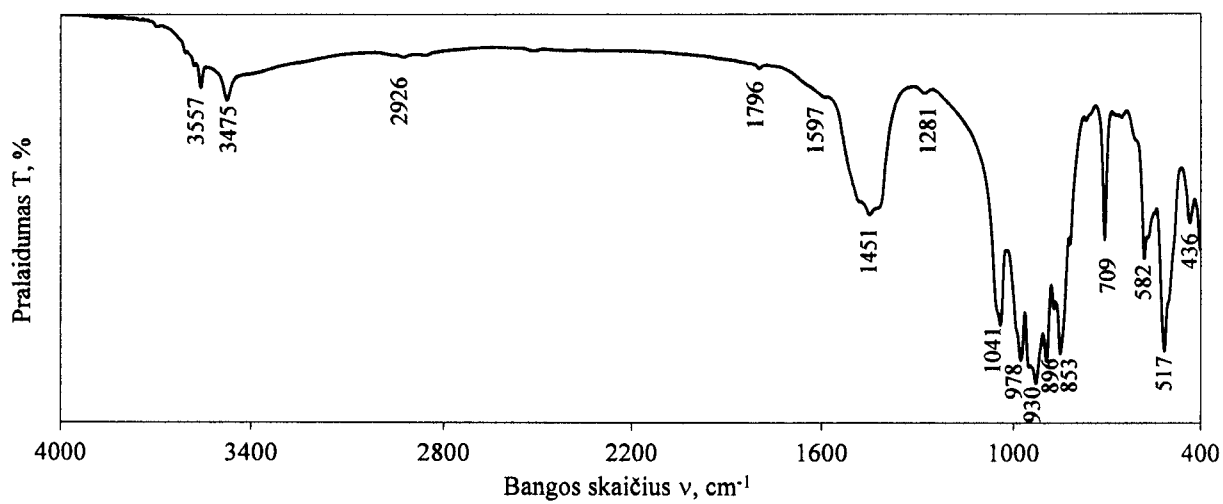


Fig. 11

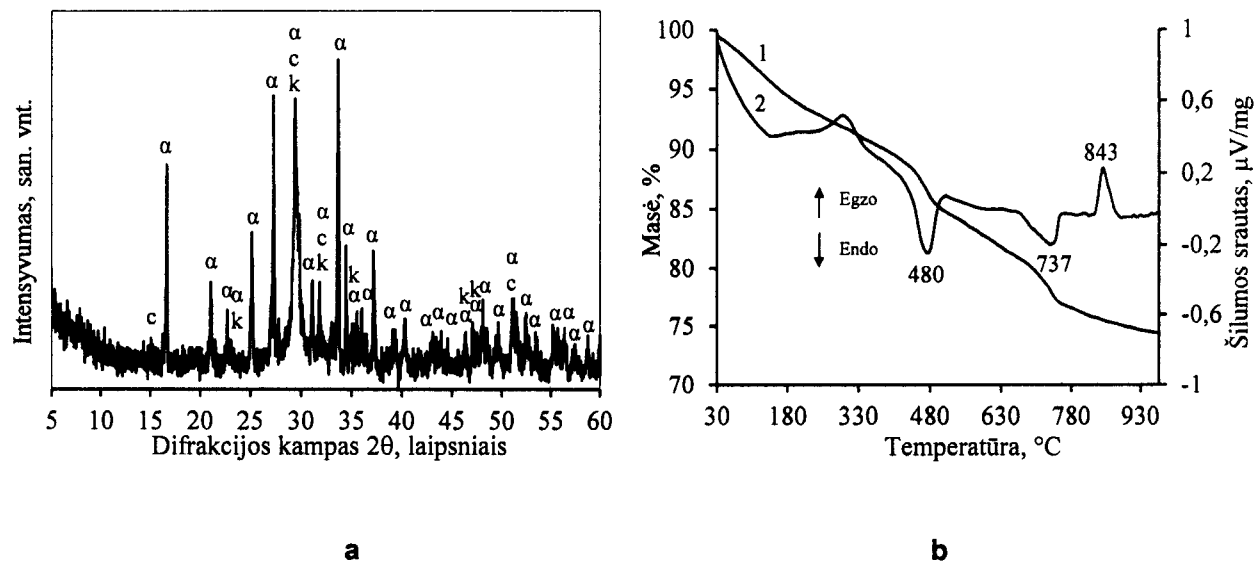


Fig. 12

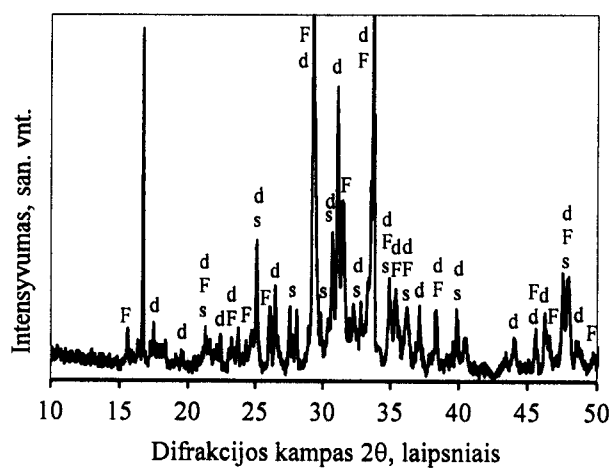


Fig. 13

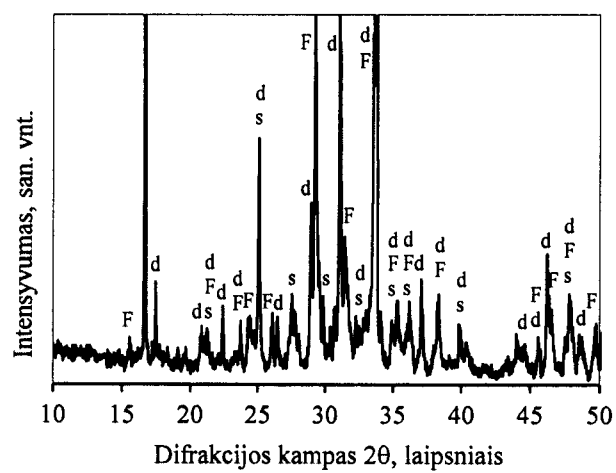


Fig. 14

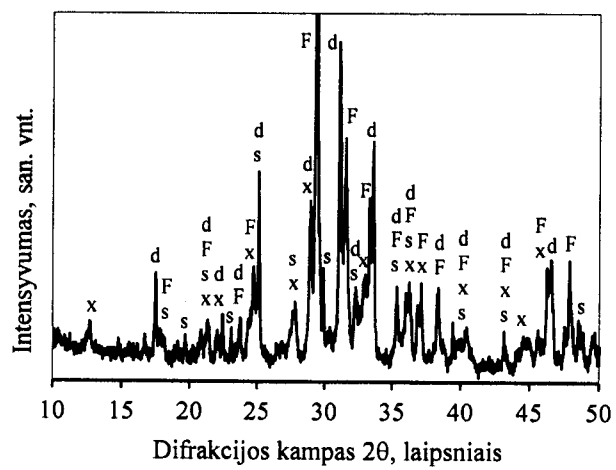


Fig. 15