



(11) **LT 6912 B**

(51) Int. Cl. (2022.01):

C04B 22/00
C30B 29/00

(12) **PATENTO APRAŠYMAS**

(21) Paraiškos numeris: **2020 545**
(22) Paraiškos padavimo data: **2020-09-03**
(41) Paraiškos paskelbimo data: **2022-03-10**
(45) Patento paskelbimo data: **2022-05-25**

(73) Patento savininkas:

Kauno technologijos universitetas, K. Donelaičio g. 73, LT-44249 Kaunas, LT

(72) Išradėjas:

Raimundas ŠIAUČIŪNAS, LT
Kęstutis BALTAKYS, LT
Andrius GINEIKA, LT
Tadas DAMBRAUSKAS, LT

(74) Patentinis patikėtinis/atstovas:

Jurga PETNIŪNAITĖ, 51, AAA Law, A. Goštauto g. 40B, Verslo centras „Dvyniai“, LT-03163 Vilnius, LT

LT 6912 B

(54) Pavadinimas:

Prosopito-kalcio fluorida kompozito hidroterminis gamybos būdas

(57) Referatas:

Šis išradimas skirtas prosopito-kalcio fluorida kompozito gamybai vienstadijiniu hidroterminės sintezės būdu. Išradimas nurodo hidroterminės sintezės sąlygas ir žaliavų cheminės prigimties, švarumo, aktyvumo rodiklius bei mišinių sudėtis, suformuojančias sluoksniuotus kalcio ir (arba) aliuminio normaliuosius ir bazinius fluoridų kompozitus

TECHNIKOS SRITIS

Išradimas priklauso neorganinių medžiagų gamybos būdams, būtent sluoksniuotų kalcio ir (arba) aliuminio normaliųjų ir bazinių fluoridų kompozitų gamybai. Konkrečiau šis išradimas skirtas bazinio kalcio aliuminio fluorido – prosopito $\text{CaAl}_2\text{F}_4(\text{OH})_4$ ir kalcio fluorido CaF_2 kompozito gamybai vienstadijiniu hidroterminės sintezės būdu.

TECHNIKOS LYGIS

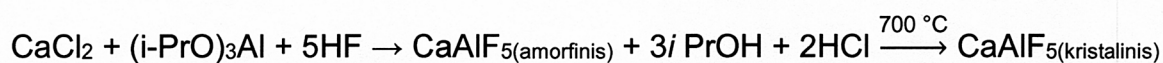
Sluoksniuotų kalcio aliuminio fluoridų grupę sudaro pagrindiniai šie junginiai: jakobsonitas CaAlF_5 , sbakchitas Ca_2AlF_7 ir karlhinceitas $\text{Ca}_2\text{AlF}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$, prosopitas $\text{CaAl}_2\text{F}_4(\text{OH})_4$, jaroslavitas $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{10}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ir gearksutitas $\text{CaAlF}_4(\text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ ir oksifluoridai: fluormajenitas $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}\text{F}_2$, fluorkiuigenitas $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}\text{F}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ir $\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{O}_{12}\text{F}_2$. Minėtų junginių grupę daugelis sudarančių mineralų randami tik gamtoje. Karlhinceito radimvietės yra Vokietijoje bei Italijoje. Mineralas randamas pegmatitinėse uolienose kartu su geležies ir kalcio fosfatais [Dunn P. J. et al., Can Mineral 1979;17(1):103-105]. Prosopitas ir gearksutitas atrasti tyrinėjant kriolito Na_3AlF_6 turinčias uolienas ir randamas kartu su kitais dvigubaisiais fluoridais: tomsenolitu, hidrokenoralstonitu, taip pat su fluoritu, kvarcu ir molio mineralais. Pagrindinė šių dviejų junginių radimvietė – Ivgitoto kriolito kasykla Grenlandijoje, taip pat jie randami JAV, Kinijoje, Vokietijoje [Hongu H. et al., J Miner Petrol Sci 2018;113:152-158; Marchetti F. et al., Am Mineral 2000;85:231-235]. Jaroslavito pagrindinė radimvietė yra Sibire. Jis randamas kartu su fluoritu [Novikova M. I. et al., Zapiski Vses Mineralog Obschch 1966;95:39-44]. Fluorkiuigenitas randamas kartu su fluormajenitu, šulamitu, larnitu, braunmilleritu, jelemitu ir kitais mineralais pirometamorfinėse larnito uolienose Hatrurimo uolynuose Izraelyje [Galushkin E., Eur J Mineral 2015;27:123-126].

Prosopito $\text{CaAl}_2\text{F}_4(\text{OH})_4$ kristalinei struktūrai būdinga monoklininė singonija: kristalinės gardelės matmenys yra $a = 0,676 \text{ nm}$, $b = 1,112 \text{ nm}$ ir $c = 0,732 \text{ nm}$, o kampai tarp plokštumų $\alpha = \gamma = 90^\circ$; $\beta = 95^\circ$. Kristalinėje gardelėje kalcio jonų koordinacinis skaičius yra aštuoni – jie turi aštuonis ryšius: du su hidroksido grupėmis ir šešis su fluorido jonais taip sudarydami $[\text{CaF}_6(\text{OH})_2]_6$ – dodekaedrus. Aliuminio jonai, jungdamiesi su tais pačiais anijonais sudaro dviejų tipų $[\text{AlF}_2(\text{OH})_4]_3$ – oktaedrus: pirmuoju atveju F^- jonai yra vieni priešais kitą, o antruoju – šalia [Hongu H. et al., J Miner Petrol Sci 2018;113:152-158;].

Dvigubieji fluoridai jakobsonitas ir sbakchitas dėl optinių, pjezoelektrinių, joninių savybių bei cheminio stabilumo naudojami gaminant neorganinius šviestukus, lazerius, termoluminescencinius daviklius [Weil M. et al., Solid State Sci 2001;3:441-453; Rehmer A. et al., J Nanomater 2017;7(11):362]. Kalcio aliuminio oksifluoridas – fluormajenitas naudojamas greitai stingstantiems cemento mišiniams gaminti [US5891239A], o $\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{O}_{12}\text{F}_2$ – kaip cemento priedas jo rišimosi trukmei kontroliuoti bei legiravus retųjų žemių metalais naudojamas šviestukams gaminti [US3856540; Xia Zh. Et al., J Mater Chem 2012;22:15183-15189].

Paprastai dvigubieji fluoridai sintetinami kietafazių reakcijų būdu aukštose temperatūrose (esant atmosferiniam slėgiui arba viršslėgiui) arba solvoterminės sintezės (reakcija vyksta aukštesnėje nei tirpiklio virimo temperatūroje ir didesniame nei atmosferinis slėgis [Nunes D. et al., Elsevier, 2019]) būdu. Gautos dalelės paprastai būna mikrometrų eilės matmenų. Pastaruoju metu vis plačiau naudojamas zolių-gelių metodas, kurio metu nevandeninėse terpėse iš metalų alkoksido (izopropanoksido $i\text{-PrO-}$, metoksido MeO- ir pan.) ir (arba) kitų tirpių druskų bei vandenilio fluorida gaunami viengubieji ar dvigubieji nanomatmenų metalų fluoridai. Sintetinant kietafazės reakcijos būdu, turi būti sudaroma inertinė (be deguonies) dujų aplinka, nes dvigubieji fluoridai ore linkę skilti susidarant dvigubiesiems oksidams.

Jakobsonitas CaAlF_5 susidaro keliais būdais: pirmasis – sumaišius CaF_2 ir AlF_3 pagal jų molinį santykį $\text{CaF}_2/\text{AlF}_3 = 1$ ir išdegus inertinėje (azoto, argono ir pan.) atmosferoje $850\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje. Pagrindinis šio metodo trūkumas – degimas aukštoje temperatūroje ir galimas fluoro dujų išsiskyrimas į aplinką, taip pakeičiant produkto sudėtį ir sukeliant įrangos koroziją. Antrasis – zolių-gelių būdas: sumaišius kalcio chloridą CaCl_2 , aliuminio izopropanoksidą $(i\text{-PrO})_3\text{Al}$ ir vandenilio fluoridą HF ištirpintus organiniame tirpiklyje, pavyzdžiui [Rehmer A. et al., J Nanomater 2017;7(11):362], etanolyje gaunama amorfinės struktūros medžiaga, persikristalizuojanti į kristalinį CaAlF_5 ją išdegus $700\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje inertinėje atmosferoje 2 minutes:

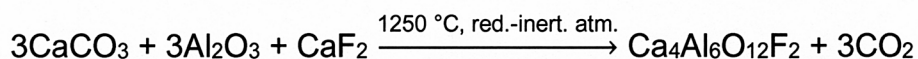


Analogiškai sintetinamas ir sbakchitas Ca_2AlF_7 , kurio CaF_2 ir AlF_3 santykis lygus 2:

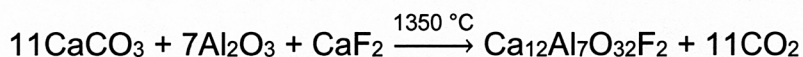


Pagrindiniai šio metodo trūkumai yra du: pirmasis – nestabilūs ir pavojingi reagentai – drėgmei jautrūs aliuminio alkoksidai, labai esdinantis HF ir organiniai tirpikliai, o antrasis trūkumas – analogiškas tiesioginei sintezei iš fluoridų – degimas aukštoje temperatūroje, kurio metu galimas fluoro dujų išsiskyrimas į aplinką.

Bevandeniai kalcio-aliuminio oksifluoridai gaminami aukštose temperatūrose degant kalcio karbonato, aliuminio oksido ir kalcio fluorida mišinį. Sintetinis $\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{O}_{12}\text{F}_2$ susidaro $1250\text{ }^\circ\text{C}$, o fluormajenitas – $1350\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje. Sintetinant $\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{O}_{12}\text{F}_2$ [Xia Zh. Et al., J Mater Chem 2012;22:15183-15189], paruošiamas CaCO_3 , Al_2O_3 ir CaF_2 mišinys, kuriame komponentų molinis santykis 3/3/1, tačiau su 5 % CaF_2 pertekliumi, dėl galimo fluoro pasišalinimo dujiniu pavidalu, ir degamas $1250\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje 4 val. azoto-vandenilio ($\text{N}_2:\text{H}_2 = 95:5$) atmosferoje:



Gautas produktas vėliau malamas. Legiruotas retųjų žemių metalais šis junginys sintetinamas analogiškai, tačiau pradiniam mišinyje dalis CaCO_3 pakeičiama norimo metalo oksidu. Fluormajenitas sintetinamas analogiškai: naudojamos tos pačios medžiagos, tik čia CaCO_3 , Al_2O_3 ir CaF_2 moliniai santykiai yra 11/7/1, o mišinys inertinėje aplinkoje $1350\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje 4 val.:



Gaminant greitai kietėjančio cemento klinkerį, šis junginys susidaro kartu, todėl jo nereikia atskirai sintetinti ir vėliau įmaišyti. Pavyzdžiui, cementui, kurio sudėtyje yra 51% Ca_3SiO_5 , 20% Ca_2SiO_4 , 16% $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}\text{F}_2$ ir 8% $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{F}_2\text{O}_{10}$ [US5891239A], paruošiamas mišinys, sudarytas iš 14,2% kalkakmenio, 79,5% mergelio, 5,3% aliumininio šlako ir 1% kalcio fluorida. Mišinio komponentai sumalami ir degami $1330\text{--}1350\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje 4 val. Gautas produktas vėl sumalamas ir į jo sudėtį įmaišoma 4% kalcio oksido CaO ir 4% gipso $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Šiam tikslui pasiekti svarbu buvo išrasti sąlygas, kuriomis galimas tarpinių hidroterminės sintezės produktų persikristalizavimas į tikslinį kompozitą.

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 sluoksniuoti kalcio ir (arba)

aliuminio normalieji ir baziniai fluoridų kompozitai.

Šio išradimo naujumas yra tai, kad šiuo metu nėra technologijų, kuriomis būtų sintetinamas iki šiol tik gamtoje randamas mineralas prosopitas ir (arba) jo kompozitai su kitais fluoridais.

IŠRADIMO ESMĖ

Išradimo tikslui pasiekti siūlomas vienastadijinis prosopito-kalcio fluorido kompozito gamybos būdas hidroterminėmis sąlygomis.

Jo pagrindinis skirtumas tame, kad sintezė vykdoma sočiajame AlF_3 tirpale.

Kitas svarbus naujojo būdo požymis: hidroterminė sintezė vykdoma sočiųjų vandens garų aplinkoje, prieš sintezę taikant apie 10 barų viršslėgį.

Konkrečiau, siūlomas prosopito-kalcio fluorido kompozito gavimo būdas apima tokias operacijas: paruošiamas pradinis kalcio ir aliuminio komponentus turintis mišinys, kurio $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ molinis santykis lygus 6:1; pradinis mišinys sumaišomas su sočiuoju AlF_3 vandeniniu tirpalu, kad gautos suspensijos skysčio ir kietųjų medžiagų santykis būtų lygus 32:1 (esant tokiai suspensijos sudėčiai bendras kalcio ir aliuminio jonų molinis santykis Ca/Al suspensijoje lygus 2); suspensija patalpinama į autoklavą, taikomas 10 barų viršslėgis, ir vykdoma hidroterminė sintezė, apimanti temperatūros didinimą palaipsniui iki 110-150 °C per maždaug 2 val. ir izoterminį išlaikymą minėtoje temperatūroje optimaliai 72 val., esant slėgiui 12-13 barų.

Optimaliame būdo įgyvendinimo variante, prieš ruošiant suspensiją, minėtas pradinis mišinys, kur kalcio oksido komponentą turinčio junginio paviršiaus plotas $S_{\text{sav.}}$ yra 600 m²/kg ir $\text{CaO}_{\text{laisvas}}$ 95 %, o aliuminio oksido paviršiaus plotas $S_{\text{sav.}} = 825 \text{ m}^2/\text{kg}$, papildomai homogenizuojamas.

Pradinio mišinio kalcio oksido komponentą turintis junginys yra pasirinktas iš grupės, susidedančios iš kalcio oksido, kalcio hidroksido ir kalcio karbonato, o aliuminio oksido komponentą turintis junginys iš grupės, susidedančios iš aliuminio oksido, aliuminio hidroksido ir aliuminio fluorido. Fluoro komponentą turintis junginys yra sotusis aliuminio fluorido tirpalas.

Kitas išradimo objektas yra sluoksniuotas kalcio ir (arba) aliuminio normalusis ir bazinis fluorido kompozitas, gautas siūlomu būdu ir susidedantis iš prosopito $\text{CaAl}_2\text{F}_4(\text{OH})_4$ ir kalcio fluorido CaF_2 .

Išradime siūlomą būdą gaunamas produktas kristalinėje formoje, pasižymintis tipiniais rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės difrakciniais maksimumais d : 0,5745; 0,4381; 0,3691; 0,3355; 0,3243; 0,3158; 0,3072; 0,2868; 0,2379; 0,2316; 0,2221; 0,2137; 0,2021; 0,1943; 0,1932; 0,1912; 0,1838; 0,1814; 0,1657; 0,1648; 0,1599; 0,1562; 0,1520 ir 0,1362 nm.

TRUMPAS BRĖŽINIŲ APRAŠYMAS

Išradimo, kuris yra naujas ir neakivaizdus ypatybės yra pateikiamos apibrėžties punktuose. Tačiau išradimas gali būti geriausiai suprantamas remiantis šiuo išsamiau išradimo aprašymu, kuriame, neribojant išradimo esmės, aprašomi pavyzdiniai išradimo variantai yra pateikti kartu su pridedamais brėžiniais, kuriuose:

Išradimo esmė iliustruojama paveikslais, kuriuose pavaizduota:

1 pav. – sintezės produkto rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės kreivė, kai molinis $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ santykis suspensijoje lygus 4, o sintezės $110\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje trukmė 72 val. Čia: F – kalcio fluoridas (CaF_2); Pr – prosopitas ($\text{CaAl}_2\text{F}_4(\text{OH})_4$); G – gibsitais ($\text{Al}(\text{OH})_3$); Fh – aliuminio hidroksofluorido hidratas ($\text{Al}_8\text{F}_{12}(\text{OH})_{12}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$); Gs – gearksutitas ($\text{CaAlF}_4(\text{OH})\cdot \text{H}_2\text{O}$); K – katoitas ($\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$)

2 pav. – sintezės produkto rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės kreivė, kai molinis $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ santykis suspensijoje lygus 4, o sintezės $130\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje trukmė 24 val. Čia: F – kalcio fluoridas (CaF_2); Pr – prosopitas ($\text{CaAl}_2\text{F}_4(\text{OH})_4$); G – gibsitais ($\text{Al}(\text{OH})_3$); Fh – aliuminio hidroksofluorido hidratas ($\text{Al}_8\text{F}_{12}(\text{OH})_{12}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$); Gs – gearksutitas ($\text{CaAlF}_4(\text{OH})\cdot \text{H}_2\text{O}$); K – katoitas ($\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$)

3 pav. – sintezės produkto rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės kreivė, kai molinis $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ santykis suspensijoje lygus 4, o sintezės $130\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje trukmė 48 val. Čia: F – kalcio fluoridas (CaF_2); Pr – prosopitas ($\text{CaAl}_2\text{F}_4(\text{OH})_4$); G – gibsitais ($\text{Al}(\text{OH})_3$); Fh – aliuminio hidroksofluorido hidratas ($\text{Al}_8\text{F}_{12}(\text{OH})_{12}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$); Gs – gearksutitas ($\text{CaAlF}_4(\text{OH})\cdot \text{H}_2\text{O}$); K – katoitas ($\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$)

4 pav. – sintezės produkto rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės kreivė, kai molinis $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ santykis suspensijoje lygus 4, o sintezės $130\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje trukmė 72 val. Čia: F – kalcio fluoridas (CaF_2); Pr – prosopitas ($\text{CaAl}_2\text{F}_4(\text{OH})_4$)

5 pav. – sintezės produkto rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės kreivė, kai molinis $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ santykis suspensijoje lygus 4, o sintezės $130\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje

trukmė 144 val. Čia: F – kalcio fluoridas (CaF_2); Pr – prosopitas ($\text{CaAl}_2\text{F}_4(\text{OH})_4$); G – gibsitais ($\text{Al}(\text{OH})_3$); Fh – aliuminio hidroksfluorido hidratas ($\text{Al}_8\text{F}_{12}(\text{OH})_{12} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$); Gs – gearksutitas ($\text{CaAlF}_4(\text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$); K – katoitas ($\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$)

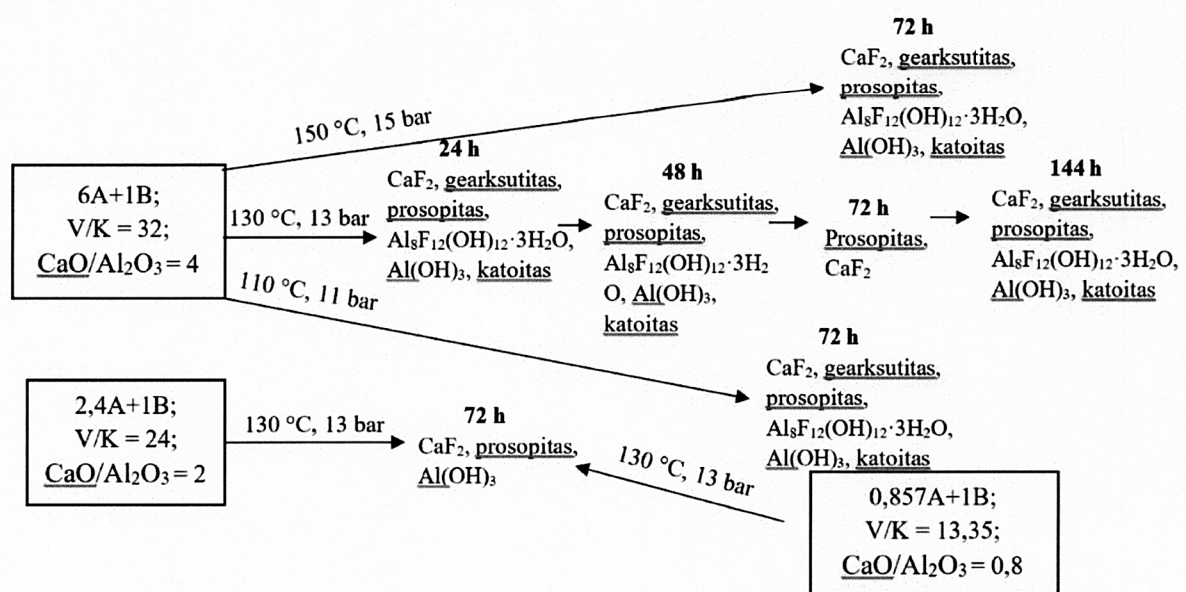
6 pav. – sintezės produkto rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės kreivė, kai molinis $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ santykis suspensijoje lygus 4, o sintezės 150°C temperatūroje trukmė 72 val. Čia: F – kalcio fluoridas (CaF_2); Pr – prosopitas ($\text{CaAl}_2\text{F}_4(\text{OH})_4$); G – gibsitais ($\text{Al}(\text{OH})_3$); Fh – aliuminio hidroksfluorido hidratas ($\text{Al}_8\text{F}_{12}(\text{OH})_{12} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$); Gs – gearksutitas ($\text{CaAlF}_4(\text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$); K – katoitas ($\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$)

7 pav. – sintezės produkto rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės kreivė, kai molinis $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ santykis suspensijoje lygus 2, o sintezės 130°C temperatūroje trukmė 72 val. Čia: F – kalcio fluoridas (CaF_2); Pr – prosopitas ($\text{CaAl}_2\text{F}_4(\text{OH})_4$); G – gibsitais ($\text{Al}(\text{OH})_3$)

8 pav. – sintezės produkto rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės kreivė, kai molinis $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ santykis suspensijoje lygus 0,8, o sintezės 130°C temperatūroje trukmė 72 val. Čia: F – kalcio fluoridas (CaF_2); Pr – prosopitas ($\text{CaAl}_2\text{F}_4(\text{OH})_4$); G – gibsitais ($\text{Al}(\text{OH})_3$)

IŠSAMUS IŠRADIMO ĮGYVENDINIMO BŪDŲ APRAŠYMAS

Sluoksniuoto kalcio ir (arba) aliuminio normaliojo ir bazinio fluorido kompozito pagal siūlomą išradimą susidarymo bendra schema yra tokia:



čia:

A – CaO komponentą turintis junginys, $W_{\text{CaO}} > 95\%$,

B – Al_2O_3 komponentą turintis junginys, $W_{\text{Al}_2\text{O}_3} > 95\%$.

Sluoksniuoto kalcio ir (arba) aliuminio normaliojo ir bazinio fluorido kompozito gamyboje pagal siūlomą išradimą pradinės žaliavos, pavyzdžiui, kalcio ir aliuminio oksidai 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 sotaus aliuminio fluorido vandeninio tirpalo kiekis. Sumaišytos pradinės medžiagos siurbliu tiekiamos į autoklavą. Susintetinta medžiaga supilama į tarpinį rezervuarą, kuriame siurbliu nudekantuojava perteklinė skystoji terpė ir tiekama į džiovyklą likusiai drėgmei pašalinti.

Konkrečiau, prosopito-kalcio fluorido kompozitas buvo gautas vienstadijiniu būdu, naudojant kalcio oksidą CaO , kuris paruoštas iš reagentinio $\text{Ca}(\text{OH})_2$, (papildomai degtas $550\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje, maltas ir persijotas per sieta). Paruošto kalcio oksido paviršiaus ploto vertė $S_{\text{pav}} = 587\text{ m}^2/\text{kg}$; $\text{CaO}_{\text{laisvas}} = 94,22\%$. Aliuminio oksidas Al_2O_3 , paruoštas iš reagentinio $\text{Al}(\text{OH})_3$, (papildomai degtas $475\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje, maltas ir persijotas per sieta). Paruošto aliuminio oksido paviršiaus ploto vertė $S_{\text{pav}} = 825\text{ m}^2/\text{kg}$. Iš šių junginių buvo paruošti pradiniai mišiniai, kurių sudėtis atitiko molinius $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ santykius - 0,857; 2,4 ir 6. Šis pradinis mišinys buvo homogenizuotas, pavyzdžiui, homogenizavimo įrenginiu arba analogišku, ir užpiltas sočiuoju AlF_3 vandeniniu tirpalu, kad suspensijoje molinis $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ santykis būtų lygus 0,8, 2,0 arba 4,0. Detalesnės sintezės sąlygos nurodytos pavyzdžiuose.

IŠRADIMO ĮGYVENDINIMO PAVYZDŽIAI

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

1 pavyzdys

Pradinės žaliavos: kalcio oksidas paruoštas iš reagentinio $\text{Ca}(\text{OH})_2$, papildomai 1 valandą degtas $550\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje, maltas 30 s 950 aps/min. greičiu vibraciniame diskiniame malūne. Paviršiaus ploto (S_{pav}) vertė lygi $587\text{ m}^2/\text{kg}$; $\text{CaO}_{\text{laisvas}} = 94,22\%$; aliuminio oksidas, paruoštas iš reagentinio aliuminio hidroksido, papildomai 4 valandas degtas $475\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje. Paviršiaus ploto (S_{pav}) vertė lygi $825\text{ m}^2/\text{kg}$.

Ruošiant pradinius mišinius, pasverti reikiami komponentų kiekiai buvo supilti į sandarius plastmasinius indus ir į juos įdėta po 3 porcelianinius malimo kūnus

Pradinio mišinio sudėtis atitiko molinį santykį $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 6$. Homogenizuotas pradinis mišinys užpildtas sočiuoju AlF_3 vandeniniu tirpalu, kad suspensijose vandens ir kietųjų medžiagų santykis V/K būtų lygus 32. Sintezė vykdyta nemaišant suspensijos 25 ml talpos PTFE induose, sudėtuose į autoklavą „Parr instruments“ (Vokietija), kai sočiųjų vandens garų temperatūra $110\text{ }^\circ\text{C}$, o izoterminio išlaikymo trukmė – 72 val. $110\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūra buvo pasiekta per 2 val. Sintezės produktai praplauti acetonu, džiovinti $80\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje 24 valandas ir persijoti per sieta, kurio akučių dydis $80\text{ }\mu\text{m}$.

1.1 lentelė. Produkto mineralinė sudėtis bei difrakcijos kampų 2θ , atstumų tarp atominių plokštumų d ir Miller'io indeksų $h\ k\ l$ vertės

[illegible]

Iš 1.1 lentelėje ir 1 pav. pateiktų duomenų matyti, kad produkte susidarė kalcio-aliuminio hidroksosfluoridų (prosopitas, gearsutitas), bazinio aliuminio fluorida trihidračio $\text{Al}_8\text{F}_{12}(\text{OH})_{12} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, kalcio fluorida CaF_2 , kalcio aluminato (katoito) $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$ ir aliuminio hidroksido $\text{Al}(\text{OH})_3$ kompozitas.

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

Produkto rodikliai pateikti 2.1 lentelėje.

2.1 lentelė. Produkto mineralinė sudėtis bei difrakcijos kampų 2θ , atstumų tarp atominių plokštumų d ir Miller'io indeksų $h\ k\ l$ vertės

Išmatuoti parametrai		CaF ₂	Prosopitas		Al ₈ F ₁₂ (OH) ₁₂ ·3H ₂ O	Al(OH) ₃	Katoitas	Gearksutitas	
2 θ, °	d, nm		h k l	h k l	h k l	h k l	h k l	h k l	h k l
15,535	0,57				+	1 1 1			
16,855	0,5256							+	0 1 -1
17,421	0,5086						+	2 1 1	
18,362	0,4828					+	0 0 2		
19,459	0,4558							+	1 -1 0
20,224	0,4387		+	0 2 1		+	1 1 0	+	2 2 0
24,096	0,369		+	0 0 2					
24,828	0,3583							+	1 0 1
26,303	0,3385							+	0 0 2
26,781	0,3326		+	2 0 0		+	-1 1 2	+	3 2 1
27,512	0,3239		+	1 3 0					
28,239	0,3158	+	1 1 1					+	-1 2 0
28,663	0,3112						+	4 0 0	+
29,334	0,3042		+	0 2 2					
30,064	0,297				+	3 1 1			
31,397	0,2847				+	2 2 2			
32,139	0,2783						+	4 2 0	
33,494	0,2673						+		+
36,81	0,244						+	4 3 1	
39,693	0,2269						+	5 2 1	+
40,535	0,2224		+	0 4 2				+	1 2 0
42,281	0,2136		+	2 4 0				+	2 -2 -1
44,901	0,2017				+	4 2 2		+	6 1 1
46,945	0,1934	+	2 2 0					+	2 -3 0
47,933	0,1896				+	3 3 3		+	1 0 3
50,169	0,1817		+	0 0 4					
52,483	0,1742				+	4 4 0	+	0 2 4	+
53,111	0,1723						+	6 4 0	+
54,22	0,169						+	5 5 2	+
55,325	0,1659						+	6 4 2	
55,724	0,1648	+	3 1 1						
59,391	0,1555				+	6 2 0		+	8 0 0
62,6	0,1483				+	6 2 2			
67,35	0,1389						+	8 4 0	
68,702	0,1365	+	4 0 0		+	5 5 1			

Iš 2.1 lentelėje ir 2 pav. pateiktų duomenų matyti, kad šio produkto mineralinė sudėtis atitinka pirmajame pavyzdyje gauto kompozito sudėtį.

3 pavyzdys

Pradinio mišinio paruošimas, hidroterminė sintezė ir produkto apdorojimas

vykdomi, kaip aprašyta 1 pavyzdyje.

Skirtumas tas, kad hidroterminio apdorojimo temperatūra yra 130 °C, o izoterminio išlaikymo trukmė – 48 val.

Produkto rodikliai pateikti 3.1 lentelėje.

3.1 lentelė. Produkto mineralinė sudėtis bei difrakcijos kampų 2θ , atstumų tarp atominių plokštumų d ir Miller'io indeksų $h k l$ vertės

Išmatuoti parametrai		CaF ₂	Prosopitas	Al ₈ F ₁₂ (OH) ₁₂ ·3H ₂ O	Al(OH) ₃	Katoitas	Gearsutitas
$2\theta, ^\circ$	d, nm	$h k l$	$h k l$	$h k l$	$h k l$	$h k l$	$h k l$
13,019	0,6795						+ 0 0 1
15,544	0,5696			+ 1 1 1			
16,862	0,5254						+ 0 1 -1
17,414	0,5088					+ 2 1 1	
18,351	0,4831				+ 0 0 2		
19,466	0,4556						+ 1 -1 0
20,234	0,4385		+ 0 2 1		+ 1 1 0	+ 2 2 0	
23,144	0,384						+ 1 -1 1
24,865	0,3578						+ 1 0 1
26,288	0,3387						+ 0 0 2
26,769	0,3328		+ 2 0 0		+ -1 1 2	+ 3 2 1	+ 0 1 -2
27,614	0,3228		+ 1 3 0				
28,21	0,3161	+ 1 1 1					+ -1 2 0
28,651	0,3113					+ 4 0 0	
29,337	0,3042		+ 0 2 2				
30,112	0,2965			+ 3 1 1			
31,46	0,2841			+ 2 2 2			
32,14	0,2783					+ 4 2 0	
33,53	0,2671					+ 4 2 2	+ 1 1 1
35,312	0,254					+ 4 3 1	
36,795	0,2441						
38,841	0,2317		+ -1 1 3				
39,62	0,2273					+ 5 2 1	+ 2 0 0
40,573	0,2222		+ 0 4 2				+ 1 2 0
42,219	0,2139		+ 2 4 0				+ 2 -2 -1
42,914	0,2106						+ 1 1 2
44,877	0,2018			+ 4 2 2		+ 6 1 1	
46,978	0,1933	+ 2 2 0					+ 2 -3 0
47,477	0,1913		+ 3 3 0				
47,975	0,1895			+ 3 3 3			+ 1 0 3
50,231	0,1815		+ 0 0 4				+ 1 2 -3
50,797	0,1796					+ 4 4 4	
52,582	0,1739			+ 4 4 0	+ 0 2 4		+ 0 -1 4

53,048	0,1725									+	6 4 0		
54,217	0,169									+	5 5 2	+	1 -4 1
55,328	0,1659									+	6 4 2		
55,724	0,1648	+	3 1 1										
58,419	0,1578									+	6 5 1	+	2 2 -2
59,42	0,1554					+	6 2 0			+	8 0 0		
62,556	0,1484					+	6 2 2						
67,378	0,1389									+	8 4 0		
67,874	0,138					+	5 5 1						
68,594	0,1367	+	4 0 0									+	-3 4 0
68,644	0,1366									+	8 4 2		

Iš 3.1 lentelėje ir 3 pav. pateiktų duomenų matyti, kad produkto mineralinė sudėtis atitinka tiek pirmajame, tiek antrajame pavyzdžiuose gauto kompozito sudėtį.

4 pavyzdys

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

Skirtumas tas, kad hidroterminio apdorojimo temperatūra yra 130 °C, o izoterminio išlaikymo trukmė – 72 val.

Produkto rodikliai pateikti 4.1 lentelėje.

4.1 lentelė. Produkto mineralinė sudėtis bei difrakcijos kampų 2θ , atstumų tarp atominių plokštumų d ir Miller'io indeksų $h k l$ vertės

Išmatuoti parametrai		CaF ₂		Prosopitas	
2 θ , °	d, nm		h k l		h k l
15,412	0,5745			+	1 1 0
18,389	0,4821				
20,256	0,4381			+	0 2 1
24,093	0,3691			+	0 0 2
26,547	0,3355			+	2 0 0
27,479	0,3243			+	1 3 0
28,232	0,3158	+	1 1 1		
29,039	0,3072			+	0 2 2
31,165	0,2868			+	2 2 0
37,787	0,2379			+	1 3 2
38,858	0,2316			+	-1 1 3
40,587	0,2221			+	0 4 2
42,261	0,2137			+	2 4 0
44,806	0,2021			+	2 4 1

46,983	0,1932	+	2 2 0		
47,511	0,1912			+	3 3 0
49,566	0,1838			+	0 0 4
50,255	0,1814			+	3 3 1
55,742	0,1648	+	3 1 1		
57,585	0,1599			+	-2 6 1
59,087	0,1562			+	-3 3 3
60,918	0,1520			+	-1 7 1
68,890	0,1362	+	4 0 0		

Iš 4.1 lentelėje ir 4 pav. pateiktų duomenų matyti, kad susidarė tikslinis prosopito-kalcio fluorida kompozitas.

5 pavyzdys

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

Skirtumas tas, kad hidroterminio apdorojimo temperatūra yra 130 °C, o izoterminio išlaikymo trukmė – 144 val.

Produkto rodikliai pateikti 5.1 lentelėje.

5.1 lentelė. Produkto mineralinė sudėtis bei difrakcijos kampų 2θ , atstumų tarp atominių plokštumų d ir Miller'io indeksų $h k l$ vertės

Išmatuoti parametrai		CaF ₂	Prosopitas		Al ₈ F ₁₂ (OH) ₁₂ ·3H ₂ O		Al(OH) ₃		Katoitas		Gearsutitas	
2 θ, °	d, nm		h k l		h k l		h k l		h k l		h k l	
13,019	0,6795											+ 0 0 1
15,544	0,5696					+	1 1 1					
16,862	0,5254											+ 0 1 -1
17,414	0,5088								+	2 1 1		
18,351	0,4831							+	0 0 2			
19,466	0,4556											+ 1 -1 0
20,234	0,4385			+	0 2 1			+	1 1 0	+	2 2 0	
23,144	0,384											+ 1 -1 1
24,865	0,3578											+ 1 0 1
26,288	0,3387											+ 0 0 2
26,769	0,3328			+	2 0 0			+	-1 1 2	+	3 2 1	+ 0 1 -2
27,614	0,3228			+	1 3 0							
28,21	0,3161	+	1 1 1									+ -1 2 0
28,651	0,3113								+	4 0 0		
29,337	0,3042			+	0 2 2							
30,112	0,2965					+	3 1 1					

31,46	0,2841				+	2 2 2							
32,14	0,2783								+	4 2 0			
33,53	0,2671								+		+	1 1 1	
35,312	0,254								+	4 2 2			
36,795	0,2441								+	4 3 1			
38,841	0,2317		+	-1 1 3									
39,62	0,2273								+	5 2 1	+	2 0 0	
40,573	0,2222		+	0 4 2							+	1 2 0	
42,219	0,2139		+	2 4 0							+	2 -2 -1	
42,914	0,2106										+	1 1 2	
44,877	0,2018				+	4 2 2			+	6 1 1			
46,978	0,1933	+	2 2 0								+	2 -3 0	
47,477	0,1913		+	3 3 0									
47,975	0,1895				+	3 3 3					+	1 0 3	
50,231	0,1815		+	0 0 4							+	1 2 -3	
50,797	0,1796								+	4 4 4			
52,582	0,1739				+	4 4 0	+	0 2 4			+	0 -1 4	
53,048	0,1725								+	6 4 0			
54,217	0,169								+	5 5 2	+	1 -4 1	
55,328	0,1659								+	6 4 2			
55,724	0,1648	+	3 1 1										
58,419	0,1578								+	6 5 1	+	2 2 -2	
59,42	0,1554				+	6 2 0			+	8 0 0			
62,556	0,1484				+	6 2 2							
67,378	0,1389								+	8 4 0			
67,874	0,138				+	5 5 1							
68,594	0,1367	+	4 0 0								+	-3 4 0	
68,644	0,1366								+	8 4 2			

Iš 5.1 lentelėje ir 5 pav. pateiktų duomenų matyti, kad prosopito-kalcio fluorida kompozitas yra nestabilus ir persikristalizuoja į giminingus junginius.

6 pavyzdys

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

Skirtumas tas, kad hidroterminio apdorojimo temperatūra yra 150 °C, o izoterminio išlaikymo trukmė – 72 val..

Produkto rodikliai pateikti 6.1 lentelėje.

6.1 lentelė. Produkto mineralinė sudėtis bei difrakcijos kampų 2θ , atstumų tarp atominių plokštumų d ir Miller'io indeksų $h k l$ vertės

LT 6912 B

Išmatuoti parametrai		CaF ₂	Prosopitas	Al ₈ F ₁₂ (OH) ₁₂ ·3H ₂ O	Al(OH) ₃	Katoitas	Gearsutitas
2 θ, °	d, nm	h k l	h k l	h k l	h k l	h k l	h k l
13,025	0,6791						+ 0 0 1
15,573	0,5686			+ 1 1 1			
16,878	0,5249						+ 0 1 -1
17,461	0,5075					+ 2 1 1	
18,403	0,4817				+ 0 0 2		
19,447	0,4561						+ 1 -1 0
20,273	0,4377		+ 0 2 1		+ 1 1 0	+ 2 2 0	
23,159	0,3838						+ 1 -1 1
24,166	0,368		+ 0 0 2				
24,92	0,357						+ 1 0 1
26,299	0,3386						+ 0 0 2
26,793	0,3325		+ 2 0 0		+ -1 1 2	+ 3 2 1	+ 0 1 -2
27,461	0,3245		+ 1 3 0				
28,237	0,3158	+ 1 1 1					+ -1 2 0
29,043	0,3072		+ 0 2 2			+ 4 0 0	
29,601	0,3015		+ -1 3 1				
30,095	0,2967			+ 3 1 1			
31,227	0,2862		+ 2 2 0				
31,521	0,2836			+ 2 2 2			
32,215	0,2776					+ 4 2 0	
33,56	0,2668						+ 1 1 1
36,549	0,2457				+ 0 2 2		
37,698	0,2384				+ 3 1 1		
38,348	0,2345						
38,861	0,2316		+ -1 1 3				
39,21	0,2296						+ 2 0 0
39,747	0,2266					+ 5 2 1	
40,592	0,2221		+ 0 4 2				+ 1 2 0
42,219	0,2139		+ 2 4 0				+ 2 -2 -1
42,908	0,2106						+ 1 1 2
44,885	0,2018					+ 6 1 1	
44,954	0,2015			+ 4 2 2			
46,585	0,1948						
46,991	0,1932	+ 2 2 0					+ 2 -3 0
47,528	0,1912		+ 3 3 0				
48,063	0,1892			+ 3 3 3			+ 1 0 3
49,528	0,1839		+ 3 3 1				
50,197	0,1816		+ 0 0 4				
52,515	0,1741				+ 0 2 4		+ 0 -1 4
52,629	0,1738			+ 4 4 0			
53,257	0,1719					+ 6 4 0	+ 1 2 -3
55,006	0,1668					+ 6 4 2	
55,439	0,1656	+ 3 1 1					

56,658	0,1623			+	2 6 0								
57,614	0,1599			+	-2 6 1							+	2 -1 3
58,756	0,157			+	2 6 1					+	6 5 1		
59,128	0,1561			+	-3 3 3	+	6 2 0			+	8 0 0		
60,899	0,152			+	-1 7 1								
61,908	0,1498					+	5 3 3						
62,762	0,1479					+	6 2 2						
68,181	0,1374					+	5 5 1			+	8 4 2		
68,991	0,136	+	4 0 0									+	-3 4 0

Iš 6.1 lentelėje ir 6 pav. pateiktų duomenų matyti, kad 150 °C temperatūroje susidariusio kompozito mineralinė sudėtis panaši į 110 °C temperatūroje gauto kompozito sudėtį.

7 pavyzdys

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

Skirtumas tas, kad pradinio mišinio sudėtis atitiko molinį santykį $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2,4$, vandens ir kietos medžiagos santykis atitiko 24.

Produkto rodikliai pateikti 7.1 lentelėje.

7.1 lentelė. Produkto mineralinė sudėtis bei difrakcijos kampų 2θ , atstumų tarp atominių plokštumų d ir Miller'io indeksų $h k l$ vertės

Išmatuoti parametrai		CaF_2		Prosopitas		$\text{Al}(\text{OH})_3$	
$2\theta, ^\circ$	d, nm		$h k l$		$h k l$		$h k l$
15,414	0,5744			+	1 1 0		
18,413	0,4815					+	0 0 2
20,28	0,4375			+	0 2 1	+	1 1 0
24,162	0,368			+	0 0 2		
26,676	0,3339			+	2 0 0	+	-1 1 2
27,416	0,3251			+	1 3 0		
28,229	0,3159	+	1 1 1				
29,021	0,3074			+	0 2 2		
29,592	0,3016			+	-1 3 1		
31,243	0,2861			+	2 2 0		
37,836	0,2376			+	1 3 2	+	3 1 1
38,861	0,2316			+	-1 1 3		
40,581	0,2221			+	0 4 2		
42,23	0,2138			+	2 4 0		
44,756	0,2023			+	2 4 1		

46,966	0,1933	+	2 2 0				
49,557	0,1838			+	3 3 0		
50,189	0,1816			+	0 0 4		
55,111	0,1665			+	3 3 1		
55,731	0,1648	+	3 1 1				
57,554	0,16			+	-2 6 1		
59,037	0,1563			+	-3 3 3		
68,642	0,1366	+	4 0 0				

Iš 7.1 lentelėje ir 7 pav. pateiktų duomenų matyti, kad susidarė prosopito-kalcio fluorido kompozitas su aliuminio hidroksido priemaiša. Šiame pavyzdyje gauto kompozito sudėtyje, lyginant su ketvirtame pavyzdyje gautu kompozitu, susidarė mažiau prosopito ir daugiau kalcio fluorido.

8 pavyzdys

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

Skirtumas tas, kad pradinio mišinio sudėtis atitiko molinį santykį $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,857$, vandens ir kietos medžiagos santykis atitiko 13,35.

Produkto rodikliai pateikti 8.1 lentelėje.

8.1 lentelė. Produkto mineralinė sudėtis bei difrakcijos kampų 2θ , atstumų tarp atominių plokštumų d ir Miller'io indeksų $h k l$ vertės

Išmatuoti parametrai		CaF_2		Prosopitas		$\text{Al}(\text{OH})_3$	
$2\theta, ^\circ$	d, nm		$h k l$		$h k l$		$h k l$
15,414	0,5744			+	1 1 0		
18,413	0,4815					+	0 0 2
20,28	0,4375			+	0 2 1	+	1 1 0
24,162	0,368			+	0 0 2		
26,676	0,3339			+	2 0 0	+	-1 1 2
27,416	0,3251			+	1 3 0		
28,229	0,3159	+	1 1 1				
29,021	0,3074			+	0 2 2		
29,592	0,3016			+	-1 3 1		
31,243	0,2861			+	2 2 0		
37,836	0,2376			+	1 3 2	+	3 1 1
38,861	0,2316			+	-1 1 3		
40,581	0,2221			+	0 4 2		
42,23	0,2138			+	2 4 0		

44,756	0,2023			+	2 4 1		
46,966	0,1933	+	2 2 0				
49,557	0,1838			+	3 3 0		
50,189	0,1816			+	0 0 4		
55,731	0,1648	+	3 1 1				
57,554	0,16			+	-2 6 1		
59,037	0,1563			+	-3 3 3		
68,642	0,1366	+	4 0 0				

Iš 8.1 lentelėje ir 8 pav. pateiktų duomenų matyti, kad šiuo atveju susidarė prosopito-kalcio fluorito kompozitas su aliuminio hidroksido priemaiša.

Mūsų sukurtas 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 sluoksniuoti kalcio ir (arba) aliuminio normalieji ir baziniai fluoridų kompozitai, ypatingai prosopito-kalcio fluorido kompozitas.

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

1) hidroterminės sintezės sąlygomis leidžia gauti ne tik sluoksniuotų kalcio ir (arba) aliuminio normaliųjų ir bazinių fluoridų kompozitus, bet ir prosopito-kalcio fluorido kompozitą;

2) prosopito-kalcio fluorido kompozito sintezei leidžia naudoti skirtingas pradines žaliavas;

3) leidžia gauti didelio grynumo prosopito-kalcio fluorido kompozitą bei valdyti jo stabilumą;

4) leidžia sumažinti energijos sąnaudas bei prosopito-kalcio fluorido kompozito gamybos kaštus/savikainą;

5) leidžia sumažinti F_2 ir CO_2 emisiją.

IŠRADIMO APIBRĖŽTIS

1. Prosopito-kalcio fluorido kompozito gamybos būdas hidroterminėmis sąlygomis, besiskiriantis tuo, kad būdas apima šiuos žingsnius:

a) paruošiamas pradinis $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ mišinys, kuriame $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ molinis santykis yra nuo maždaug 0,857:1 iki 6:1;

b) pradinis mišinys užpilamas sočiuoju aliuminio fluorido tirpalu, kur vandens ir kietųjų medžiagų santykis yra maždaug 32:1;

c) gauta suspensija patalpinama į autoklavą, palaikant maždaug 10 barų pradinį slėgį, ir vykdoma hidroterminė sintezė, apimanti temperatūros didinimą palaipsniui iki 110-150 °C per maždaug 2 val.;

d) suspensija laikoma 110-150 °C temperatūroje, pageidautina, 72 val., esant 13-15 barų slėgiui.

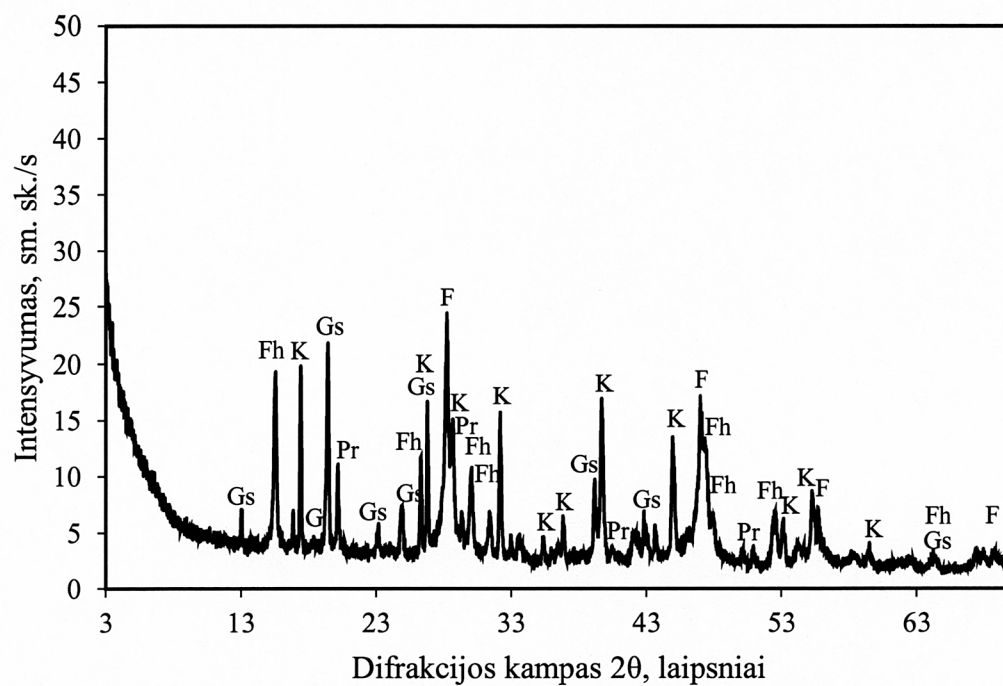
2. Prosopito-kalcio fluorido kompozito gamybos būdas pagal 1 punktą, besiskiriantis tuo, kad hidroterminė sintezė vykdoma prisotintų vandens garų slėgyje, prieš sintezę taikant apie 10 barų viršslėgį.

3. Prosopito-kalcio fluorido kompozito gamybos būdas pagal bet kurį iš 1-2 punktų, besiskiriantis tuo, kad pradinio mišinio kalcio oksido komponentą turintis junginys yra pasirinktas iš grupės, susidedančios iš kalcio oksido, kalcio hidroksido ir kalcio karbonato, o aliuminio oksido komponentą turintis junginys iš grupės, susidedančios iš aliuminio oksido, aliuminio hidroksido ir aliuminio fluorido, o fluoro komponentą turintis junginys yra sotasis aliuminio fluorido tirpalas.

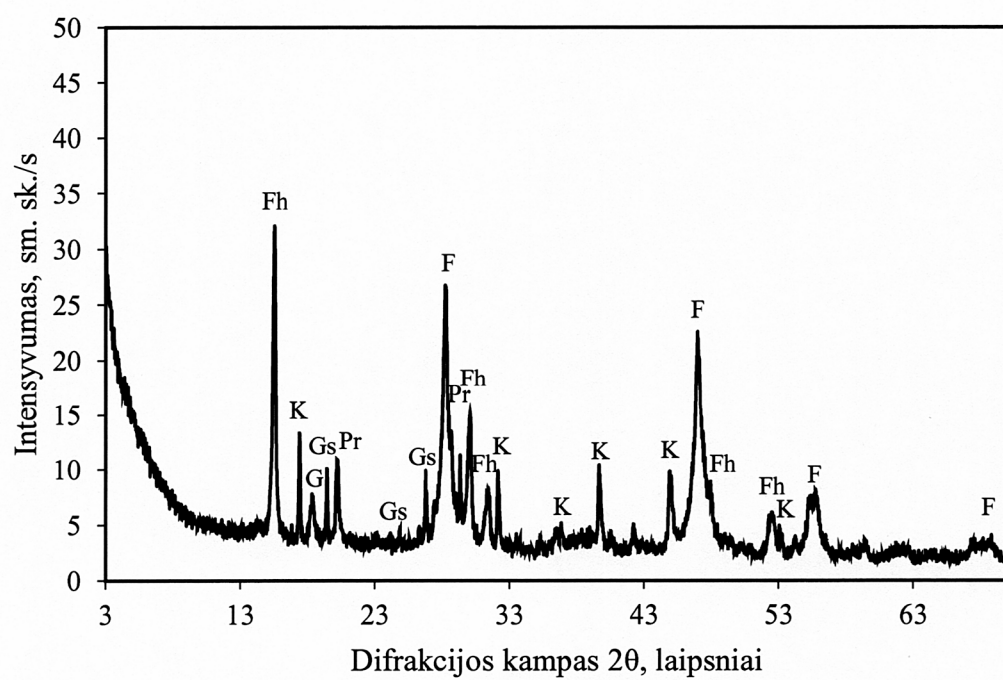
4. Prosopito-kalcio fluorido kompozito gamybos būdas pagal bet kurį iš 1-3 punktų, besiskiriantis tuo, kad prieš ruošiant suspensiją, minėto pradinio mišinio kalcio oksido komponentą turinčio junginio paviršiaus ploto S_{pav} vertė lygi 587 m²/kg, $\text{CaO}_{\text{laisvas}} = 94,22\%$, o aliuminio oksido komponento paviršiaus ploto S_{pav} vertė lygi 825 m²/kg.

5. Prosopito-kalcio fluorido kompozito gamybos būdas pagal bet kurį iš 1-4 punktų, besiskiriantis tuo, kad pradinės suspensijos $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ molinis santykis sudaro 4:1, izoterminio išlaikymo trukmė yra 72 val. ir temperatūra 130 °C.

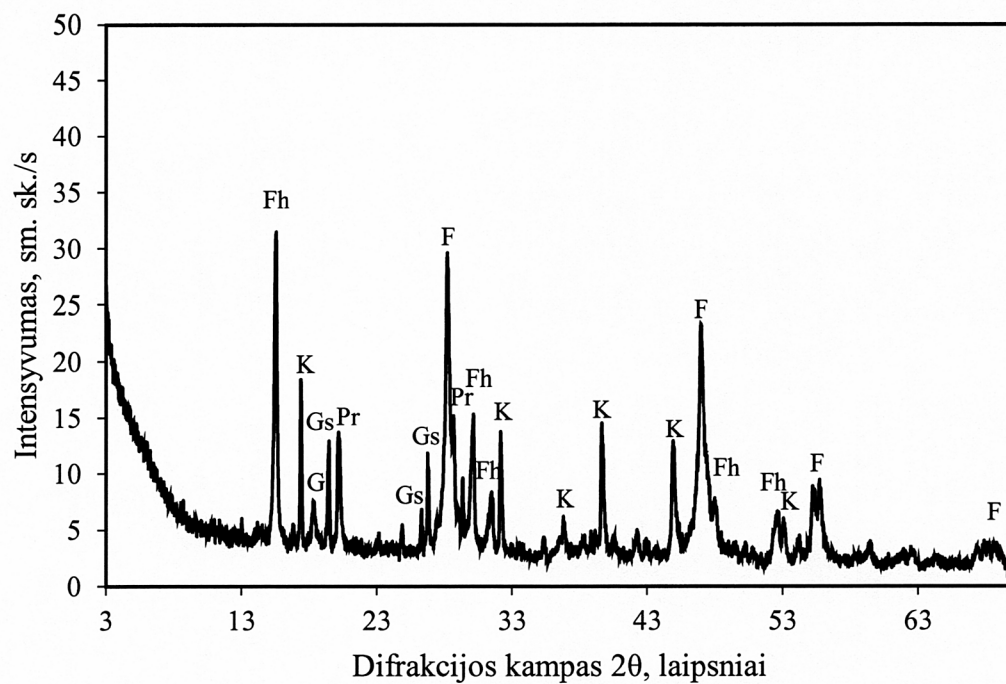
6. Prosopito-kalcio fluorido kompozitas gautas būdu pagal 5 punktą ir esantis kristalinės formos, pasižymintis tipiniais rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės difrakciniais maksimumais d : 0,5745; 0,4381; 0,3691; 0,3355; 0,3243; 0,3158; 0,3072; 0,2868; 0,2379; 0,2316; 0,2221; 0,2137; 0,2021; 0,1943; 0,1932; 0,1912; 0,1838; 0,1814; 0,1657; 0,1648; 0,1599; 0,1562; 0,1520 ir 0,1362 nm.



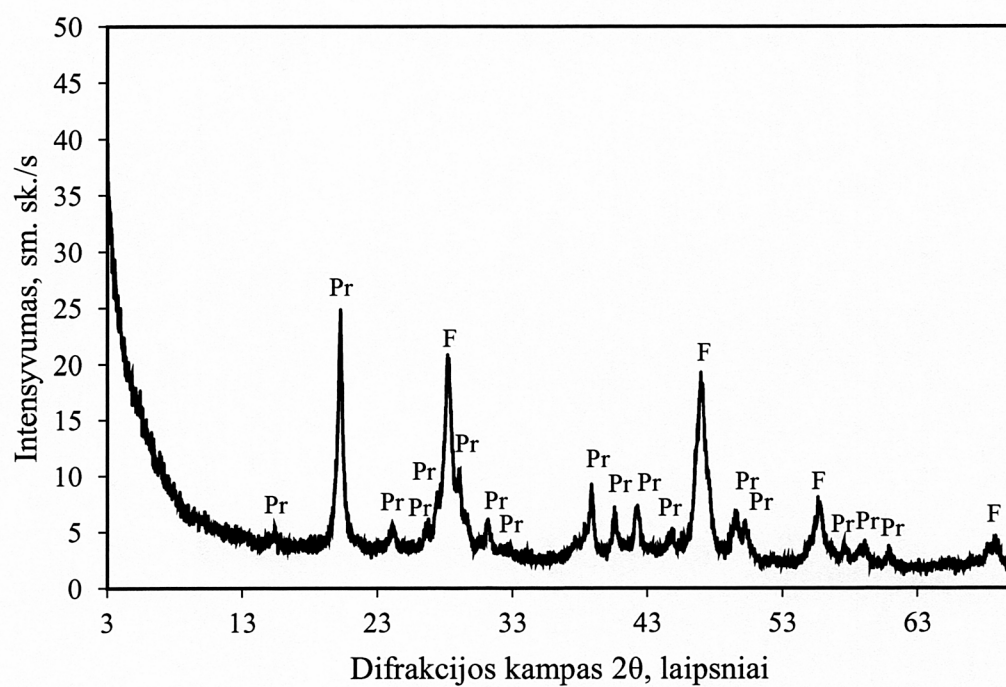
1 pav.



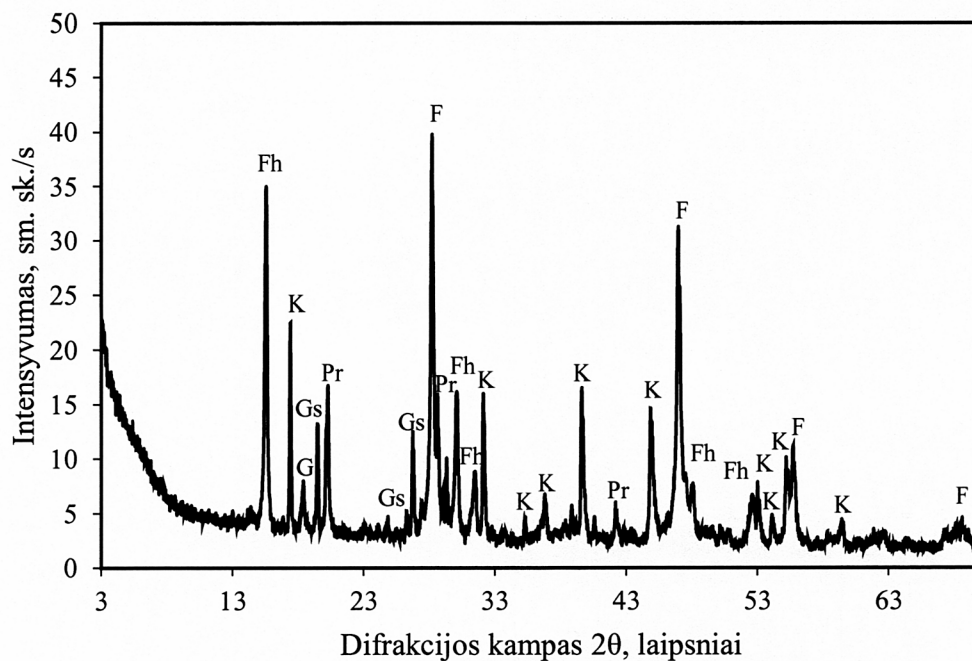
2 pav.



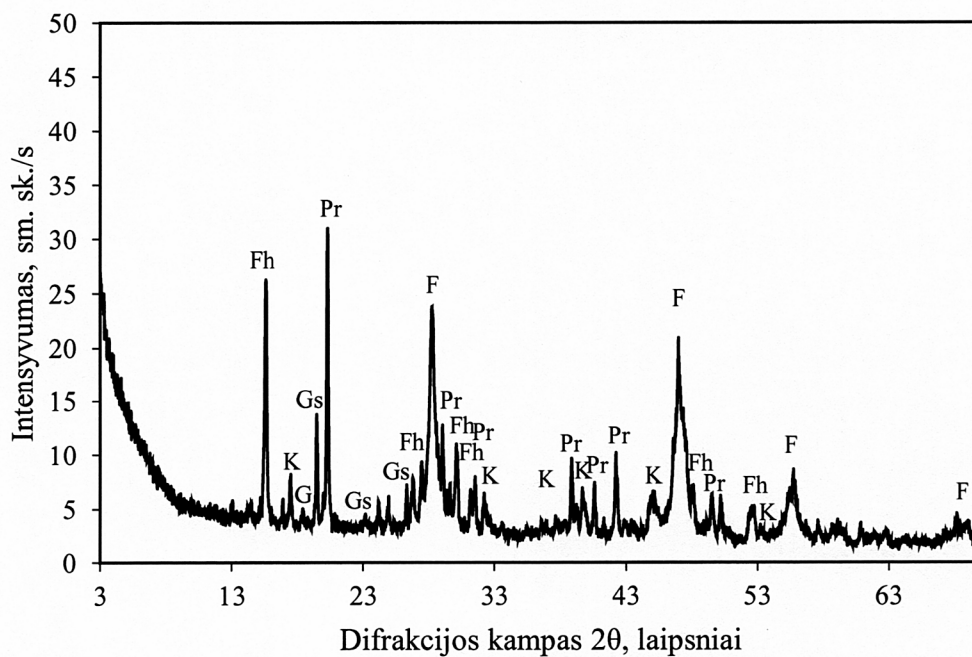
3 pav.



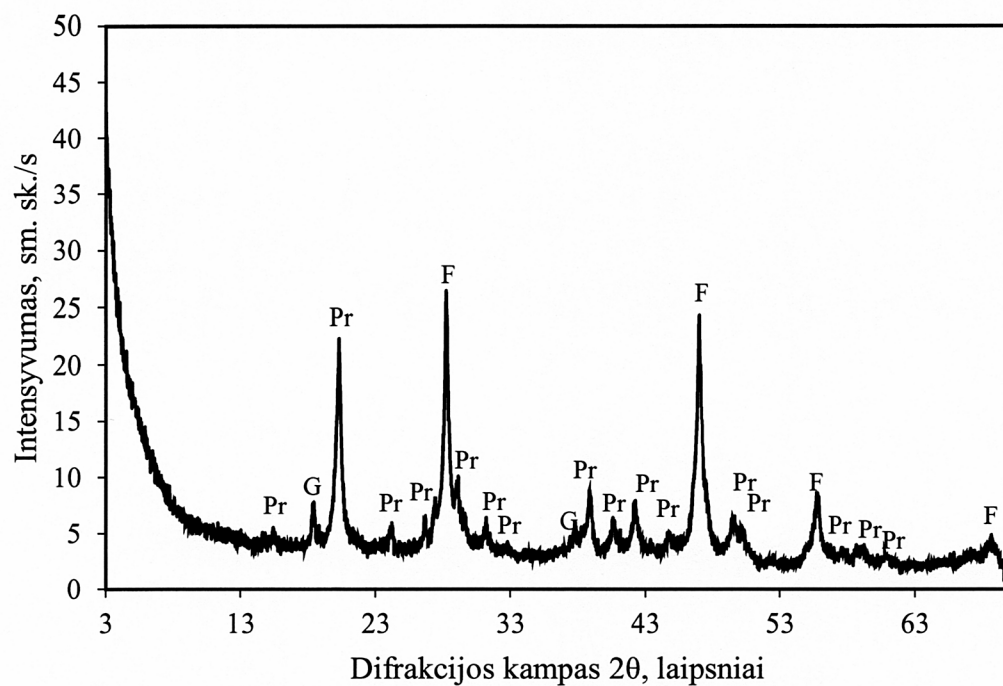
4 pav.



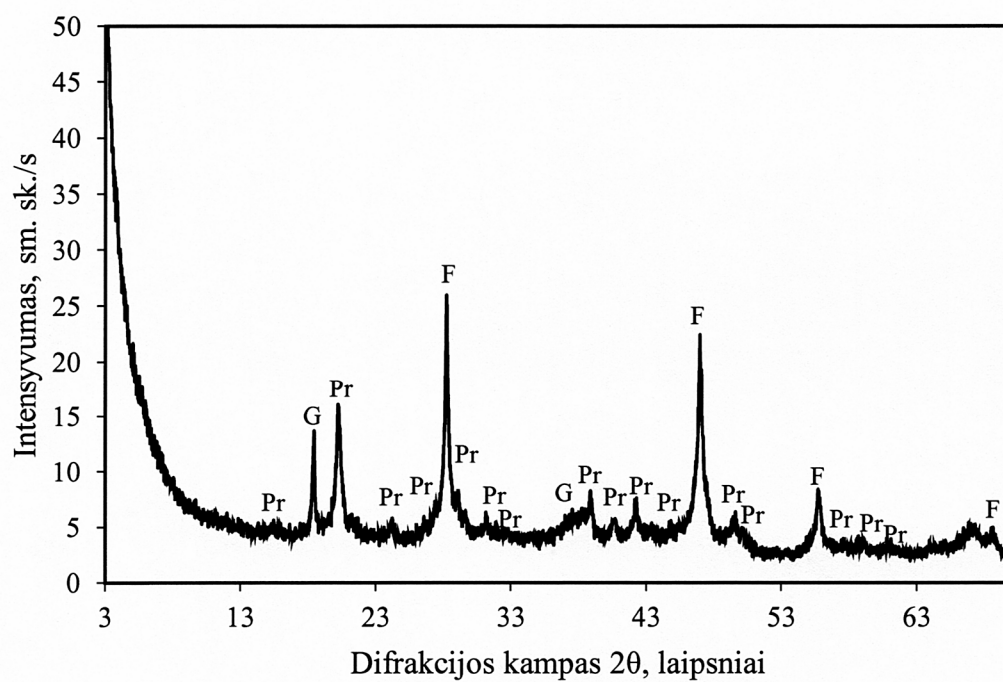
5 pav.



6 pav.



7 pav.



8 pav.