

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **033547**(13) **B9**

**(12) ИСПРАВЛЕННОЕ ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К
ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(15) Информация об исправлении
Версия исправления: 1 (W1 B1)
исправления в описании: стр.10

(51) Int. Cl. **C04B 35/626** (2006.01)
C04B 35/628 (2006.01)

(48) Дата публикации исправления
2019.12.19, Бюллетень №12'2019

(45) Дата публикации и выдачи патента
2019.10.31

(21) Номер заявки
201500392

(22) Дата подачи заявки
2013.09.30

**(54) ПРЕДШЕСТВЕННИКИ И СПОСОБЫ ПЕРЕНОСА ПРИ ГИДРОТЕРМАЛЬНОМ
ЖИДКОФАЗНОМ СПЕКАНИИ (HLPS)**

(31) 61/708,423

(56) US-A1-20090142578
US-A1-20070007678
US-A1-20100119807
US-A1-20120156370
US-B1-8105967

(32) 2012.10.01

(33) US

(43) 2015.11.30

(86) PCT/US2013/062657

(87) WO 2014/107199 2014.07.10

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
РАТДЖЕРС, ТЕ СТЕЙТ
ЮНИВЕРСИТИ ОФ НЬЮ ДЖЕРСИ
(US)

(72) Изобретатель:
Райман Ричард Э., Атакан Вахит,
Купплер Джон П., Смит Кеннет М.
(US)

(74) Представитель:
Фелицына С.Б. (RU)

(57) Способ получения монолитной керамической массы из пористой матрицы включает в себя получение пористой матрицы, имеющей внутрипоровые пространства; получение просачивающейся среды, содержащей растворитель и по меньшей мере одно реакционноспособное соединение; и пропитывание по меньшей мере части внутрипорового пространства пористой матрицы просачивающейся средой. Растворитель является инертной средой, не обладающей химической активностью в отношении пористой матрицы, и пребывает в жидкой фазе, находясь в части внутрипорового пространства пористой матрицы. Осуществляют механическую конвекцию просачивающейся среды через пористую матрицу. По меньшей мере одно реакционноспособное соединение, находясь в части внутрипорового пространства пористой матрицы, реагирует с частью пористой матрицы для образования продукта, и данный продукт заполняет по меньшей мере часть внутрипорового пространства.

B9**033547****033547****B9**

Родственная заявка

По данной заявке испрашивается приоритет на основании предварительной заявки на патент США № 61/708423, поданной 1 октября 2012 г., которая включена в настоящий документ в виде ссылки. Все противопоставленные источники, упомянутые в настоящем документе, включены в виде ссылок во всей их совокупности.

Предшествующий уровень техники изобретения

Для получения многокомпонентной керамики или керамических композиционных материалов используют ряд известных ранее способов инфильтрации. Указанные способы включают в себя: (1) металл-матричную инфильтрацию, (2) обработку в расплаве, (3) химическую инфильтрацию из паровой фазы (ХИП), (4) азотирование, (5) обработку химически связанной керамики и (6) инфильтрацию керамического упрочнения.

Все шесть способов можно использовать для инфильтрации предварительно сформованной керамической дисперсной пористой матрицы или заготовки (обычно называемой сырцом). Однако при осуществлении указанных способов пористость исходного волокна или заготовки часто необходимо сводить к минимуму в начале каждого процесса с тем, чтобы форма подвергнутого спеканию продукта существенно не отличалась от формы исходной заготовки.

Важность просачивающейся среды для создания связанной монолитной структуры, а также повышения или понижения плотности монолитной массы изложена в патенте США № 8114367 и заявке на патент США № 12/71513 посредством способа, описанного собирательно в виде гидротермального жидкофазного спекания (HLPS), которое можно осуществлять при относительно низких температурах и низких давлениях.

Во многих случаях желательно иметь однородную относительно фазы и состава микроструктуру керамического или керамического композитного продукта. Желательно также проводить реакции HLPS в относительно коротких временных рамках вместо длительных временных рамок, как например, в случае, если требуются крупные толстые монолитные тела для различных вариантов применения, как например, для дорог или мостов. По этой причине для способа HLPS желательно находить оптимальное сочетание скорости реакции и массопереноса.

Например, технология низкотемпературного затвердевания при насыщении углекислотой является перспективной заменой технологии получения портландского цемента, так как она обеспечивает получение цемента, не содержащего гидратов (HFC). К сожалению, процесс затвердевания требует доставки жидкой воды и газообразного CO_2 в каждую область микроструктуры. Это может быть затруднительным по нескольким причинам. Во-первых, толстые микроструктуры могут ограничивать перенос одного из указанных компонентов. Во-вторых, существуют отдалённые регионы, где снабжение CO_2 или водой может быть недостаточным или дорогостоящим. В-третьих, количество CO_2 , требуемое в системах, где необходима высокая степень насыщения углекислотой, является значительным. Например, дорожное полотно, 11 дюймов толщиной и 30 футов шириной, которое содержит 10 мас.% HFC, подвергнутого насыщению углекислотой примерно на 50%, требует 282 т CO_2 на милю. Это составляет примерно до 7-14 автоцистерн жидкого CO_2 . Таким образом, перевозка указанного большого количества CO_2 влечёт за собой возможные логистические проблемы, связанные с его доставкой. Можно предвидеть, что основная проблема в связи с указанным компонентом, конечно, заключается в том, чтобы жидкость равномерно распределялась и частично заполняла объём пор таким образом, чтобы одновременно могла иметь место диффузия газа. В случае толстых слоёв дороги перенос и жидкости, и газа должен обеспечиваться одновременно. В связи с данным размером пор в уплотнённых слоях частиц, а также существенно более высокой вязкостью и плотностью текучих сред по сравнению с газами, существует проблема, заключающаяся в том, что перколяционная сеть заполненных пор может создавать барьер для переноса CO_2 , замедляя таким образом процесс насыщения углекислотой.

Таким образом, решающими являются стратегия выбора предшественников (т.е. растворителя и реакционноспособных соединений) и способ введения предшественников, содержащих просачивающуюся среду.

Краткое изложение сущности изобретения

В одном из вариантов осуществления изобретения способ получения монолитной керамической массы из пористой матрицы включает в себя следующее: получают пористую матрицу, имеющую внутрипоровые пространства; получают просачивающуюся среду, содержащую растворитель и по меньшей мере одно реакционноспособное соединение, и пропитывают по меньшей мере часть внутрипорового пространства пористой матрицы просачивающейся средой. Растворитель является инертной средой, не обладающей химической активностью в отношении пористой матрицы, и пребывает в жидкой фазе, находясь в части внутрипорового пространства пористой матрицы.

Просачивающаяся среда протекает через пористую матрицу. По меньшей мере одно реакционноспособное соединение, находясь в части внутрипорового пространства пористой матрицы, реагирует с частью пористой матрицы для образования продукта, и продукт заполняет по меньшей мере часть внутрипорового пространства.

В другом варианте осуществления изобретения способ формирования монолитной массы из порис-

той матрицы включает в себя следующее: получают пористую матрицу, имеющую внутрипоровые пространства; вводят впитывающее влагу твёрдое вещество по меньшей мере в часть внутрипоровых пространств пористой матрицы и пропитывают по меньшей мере часть пористой матрицы просачивающейся средой. Просачивающаяся среда включает в себя растворитель и по меньшей мере одно реакционноспособное соединение. Растворитель является инертной средой, не обладающей химической активностью в отношении пористой матрицы, и растворитель контактирует с впитывающим влагу твёрдым веществом. По меньшей мере одно реакционноспособное соединение, находясь в части внутрипорового пространства пористой матрицы, реагирует с частью пористой матрицы для образования продукта, и продукт заполняет по меньшей мере часть внутрипорового пространства.

Дополнительные варианты осуществления изобретения, признаки и преимущества предшественников и способ переноса в случае HLPS подробно описаны ниже со ссылкой на прилагаемые чертежи.

Следует понимать, что и вышеизложенное общее описание, и последующее подробное описание приведены только в качестве примера и пояснения, и не ограничивают заявленное изобретение.

Краткое описание чертежей/фигур

Фиг. 1 представляет собой схему процесса g-HLPD. А - высушенная пористая заготовка из CaSiO_3 ; В - частично увлажнённая заготовка из CaSiO_3 ; С - конечное уплотнённое монолитное твёрдое вещество. Стадии 1-4 представляют процесс насыщения углекислотой - уплотнения, протекающий в отдельно взятой поре: стадия 1 - частично увлажнённая пора с CO_2 ; стадия 2 - диффузия, растворение и диссоциация CO_2 ; стадия 3 - растворение CaSiO_3 под действием ионов водорода; стадия 4 - осаждение твёрдых веществ. По завершении стадии 4 процесс происходит непрерывно, следуя стадиям 2-4, пока различные кинетические факторы не замедляют процесс (например, толстые реакционноспособные слои SiO_2).

На фиг. 2 представлен первый пример реакций насыщения углекислотой, включающих CO_2 в качестве газовой фазы и жидкую воду в структуре пор.

На фиг. 3 представлен второй пример реакций насыщения углекислотой, включающих CO_2 в качестве газовой фазы и жидкую воду в структуре пор: материал Carmel Quartz Composition, образец отливки, подвергнутой вибрации, размером $8 \times 8 \times 1,5$ ", реагировал при 90°C , 20 фунт/кв. дюйм изб.

На фиг. 4 представлен третий пример реакций насыщения углекислотой, включающих CO_2 в качестве газовой фазы и жидкую воду в структуре пор: материал 1-2-3 Composition, образец размером $8 \times 8 \times 2$ " реагировал при 90°C , 20 фунт/кв. дюйм изб., ~90% ОВ (при относительной влажности ~90%).

На фиг. 5 представлена кривая впитывания влаги для $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$.

На фиг. 6 представлено распределение пор материала CCS1 по размерам, определённое методом Hg-порозиметрии.

На фиг. 7 представлены рентгеновские дифрактограммы волластонита и прореагировавшего образца CCS1.

На фиг. 8 показано сопоставление волнового числа (ось x) с интенсивностью (ось z) и временем (ось y) в 3D-графическом виде (вставка отображает профиль зависимости времени от температуры) в диапазоне от 40 до 1000°C при скорости нагрева $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ в атмосфере N_2 .

На фиг. 9 представлены кривые ТГА-ДСК для материала CCS1.

Подробное описание изобретения

Далее внимание будет подробно обращено на варианты воплощения предшественников и способы переноса в случае гидротермального жидкофазного спекания (HLPS) со ссылкой на прилагаемые фигуры, на которых аналогичные номера позиций указывают на аналогичные элементы.

Варианты осуществления изобретения относятся к предшественникам, выбранным для просачивающейся среды, а также способам введения просачивающейся среды в пористую матрицу. Как обсуждалось выше, выбор предшественников для просачивающейся среды и способа осуществления переноса предшественников являются важными для регулирования равновесия между скоростью реакции и массопереносом в течение процесса HLPS.

Просачивающаяся среда включает в себя первый предшественник и второй предшественник. Первый предшественник представляет собой растворитель, а второй предшественник представляет собой реакционноспособное соединение.

Растворитель является компонентом, который может формировать, по меньшей мере, отчасти, жидкую фазу, находясь в сырой пористой матрице, и может быть удалён в конце процесса HLPS при помощи различных способов массопереноса.

Растворитель может быть водосодержащим или безводным. Растворитель может заключать в себе один или несколько компонентов. Например, в некоторых вариантах осуществления изобретения растворитель может представлять собой воду и этанол, этанол и толуол или смеси различных ионных жидкостей, таких как ионные жидкости на основе катионов алкилзамещённого имидазолия и пиридиния, с анионами галогенов или тригалогеналюминатов, но не ограничиваться ими. Смачивающие системы предпочитают несмачивающим в целях упрощения технологического оборудования.

Растворитель не должен быть химически активным по отношению к пористой матрице, хотя растворитель может химически взаимодействовать с реакционноспособным соединением. Растворитель

можно удалять посредством разнообразных способов отделения, таких как объёмный поток, испарение, возгонка или растворение промывной средой или любым другим подходящим способом отделения, известным специалисту средней квалификации в данной области техники.

Роль растворителя контрастирует с его ролью в способах предшествующего уровня техники, включающих в себя реакционноспособные системы, такие как, например, портландский цемент, где растворитель, такой как вода, реагирует с пористой матрицей с образованием продуктов, которые содержат молекулы растворителя, как например, гидратов или гидроксидов металлов, среди прочих продуктов осаждения. Другое противопоставление предшествующему уровню техники включает в себя реакции с вовлечением расплавленного металла и пористых матриц с образованием продуктов реакции, которые содержат как элемент расплавленного металла, так и некоторый компонент в матрице. Таким образом, опять же, в данной заявке используется растворитель, который по существу не реагирует с пористой матрицей; скорее, реакционноспособное соединение реагирует, по меньшей мере, с частью пористой матрицы.

Реакционноспособное соединение может поступать из исходных материалов в чистом виде (т.е. своём естественном состоянии) в форме твёрдой, жидкой или газовой фазы. Безотносительно к фазе чистого реакционноспособного соединения, реакционноспособное соединение растворяется в растворителе в форме нейтральных, анионных или катионных частиц. Например, в одном из вариантов осуществления изобретения, по меньшей мере, одно реакционноспособное соединение может быть твёрдым веществом, таким как Na_2CO_3 , которое может легко растворяться в водосодержащем растворителе, главным образом, в форме карбонат-ионов и ионов натрия. В других вариантах осуществления, по меньшей мере, одно реакционноспособное соединение может находиться в жидкой фазе. Например, реакционноспособное соединение может представлять собой триэтилфосфат в жидкой фазе, который может растворяться в воде в форме нейтральной молекулы, но при нагревании до повышенной температуры он образует и заряженные, и нейтральные частицы. В дополнительных вариантах осуществления изобретения, по меньшей мере, одно реакционноспособное соединение может быть газом, который растворяется в растворителе. Например, по меньшей мере, одно реакционноспособное соединение может представлять собой диоксид углерода, который является газом при комнатной температуре и который может растворяться в воде в форме нейтральных молекул CO_2 , но может образовывать реакционноспособные частицы по реакции с растворителем, такие, как например, частицы H_3O^+ , HCO_3^- , H_2CO_3 и CO_3^{2-} . В случае сложных многокомпонентных систем (т.е. систем, содержащих больше одного реакционноспособного соединения), более одного реакционноспособного соединения может состоять из сочетаний твёрдого вещества, жидкостей и газов, которые растворяются в растворителе. Безотносительно к исходной фазе реакционноспособного соединения и растворителя в чистом состоянии при комнатной температуре и давлении (также называемом естественным состоянием), просачивающаяся среда находится в жидкой фазе в порах (т.е. внутрипоровом пространстве) пористой матрицы. Более конкретно, растворитель представляет собой жидкость при той температуре, при которой растворённое реакционноспособное соединение реагирует с пористой матрицей. Указанная температура будет изменяться в зависимости от конкретного растворителя и выбранного реакционноспособного соединения. Низкие температуры являются предпочтительнее повышенных в целях сбережения энергии и упрощения технологического оборудования, посредством чего обеспечивается снижение производственных затрат.

Как упомянуто выше, выбор растворителя и по меньшей мере одного реакционноспособного соединения является очень важным в аспекте настоящего изобретения, которое поэтому также представляет собой способ, используемый для введения в пористую матрицу просачивающейся среды, заключающей в себе растворитель и реакционноспособное соединение, для достижения однородной или градиентной микроструктуры в монолитной структуре или массе.

В одном из вариантов осуществления изобретения для самопроизвольного впитывания просачивающейся среды в пористую матрицу можно использовать капиллярные силы. Указанный тип смачивания воплощается, когда просачивающаяся среда характеризуется очень малым углом контакта (например, $<90^\circ$). В данном случае среда может частично заполнять (частично насыщать) или полностью заполнять (насыщать) поры. Инфильтрация: также может иметь место в таком виде, что некоторые поры заполняются, тогда как другие являются пустыми и/или частично заполненными. Возможно также, что пропитанная пористая матрица с градиентами в заполнении пор или насыщении позже может преобразовываться в матрицу, которая является однородной, посредством капиллярного потока при помощи многочисленных подходов, таких как длительное нагревание в атмосфере, насыщенной растворителем. В дополнение к этому, смачивание не протекает самопроизвольно при большом ($>90^\circ$) угле контакта просачивающейся среды. В указанных случаях текучие среды не будут пропитывать пористую матрицу, пока не будет приложено внешнее давление. Однако данный подход имеет пользу, когда желательно отводить просачивающуюся среду путём сброса давления. В данном случае реакция может быть начата или остановлена под действием давления.

Когда инфильтрацию (т.е. перенос просачивающейся среды по меньшей мере в часть пористой матрицы) выполняют с использованием самопроизвольного капиллярного потока в порах, объёмный поток приостанавливается при заполнении пор (насыщении). В ходе HLPs реакционноспособные соединения

реагируют с матрицей с образованием одного или нескольких продуктов по различным реакциям, описанным в общих чертах в патенте США № 8114367 и заявке на патент США № 12/271513. В течение указанных реакций по меньшей мере один из продуктов реакции исчерпывается из внутреннего объема порового пространства и, таким образом, его необходимо пополнять в ходе протекания реакции. При полном насыщении пор просачивающейся средой реакционноспособное соединение должно переноситься из просачивающейся среды наружу в пористую матрицу через её поры. В неподвижной текучей среде диффузия представляет собой процесс, посредством которого имеет место перенос. Таким образом, в случае некоторых способов HLPS, реакции которых внутри пор протекают быстро относительно всех других процессов массопереноса, реакция лимитируется в результате значительных приращений толщины пористой матрицы, и в этом случае только внешняя часть матрицы в значительной степени реагирует с реакционноспособным соединением, тогда как внутренние области пористой матрицы либо реагируют в меньшей степени, либо не взаимодействуют. Следовательно, указанный тип реакции подходит для приготовления градиентных микроструктур, в которых концентрации продуктов процесса HLPS (в аспекте химического и/или фазового состава) выше на внешней части (вблизи внешних областей поверхности) по сравнению с внутренним объемом структур.

В случаях, если высокоэкзотермичные реакции протекают медленно относительно переноса просачивающейся среды и матрица является теплоизоляционной, уловленное тепло может повышать скорость реакции во внутреннем объеме матрицы с целью обеспечения возможности для его внутреннего объема содержать большее количество фазы продукта (т.е. продукта взаимодействия, по меньшей мере, между одним реакционноспособным соединением и частью пористой матрицы), чем его внутренняя часть. В рамках других процессов HLPS, реакции которых протекают изотермически со средней скоростью относительно переноса просачивающейся среды, диффузия может обладать возможностью продолжать снабжать поры реакционноспособным соединением и, таким образом, не будет наблюдаться никакого градиента степени взаимодействия (или концентрации продукта). Следовательно, в этом случае существует незначительное различие в химическом и/или фазовом составе в направлении от внутренней к внешней части материала монолитной структуры или массы.

Во многих случаях в массе монолитной структуры желательна микроструктура, однородная по фазе и составу. Кроме того, желательно также проводить реакции HLPS в относительно коротких временных рамках, как например, в случае, если требуются крупные толстые монолитные массы для таких вариантов применения, как дороги и мосты. По этой причине для процессов HLPS желательно приводить в равновесие скорость реакции и массоперенос. Следовательно, решающими являются стратегия выбора и способ введения предшественников в составе просачивающейся среды.

Наилучший выбор предшественников и способа введения просачивающейся среды (т.е. процесс перемещения предшественников из внешней части пористой матрицы по меньшей мере в часть внутрипорового пространства пористой матрицы), по меньшей мере, отчасти является функцией толщины образца в направлении наименьшей толщины, периода времени, считающегося приемлемым для процесса, а также термодинамических и кинетических ограничений, необходимых для того, чтобы процесс был коммерчески конкурентным, таких как температура, давление и состав. Стратегии выбора предшественников и способа введения обобщены в табл. 1.

Пористую матрицу можно подвергать инфильтрации непосредственно, как показано с помощью данной таблицы, или пористую матрицу можно откачивать до любого из циклов инфильтрации, описанных в табл. 1. Описаны способы, в которых используют газы в качестве предшественников, жидкости в качестве предшественников или твердые вещества в качестве предшественников. В дополнение к этому, можно использовать все смеси фаз, такие как твердые вещества и жидкости, газы и жидкости, а также газ и твердые вещества. Всё это возможно, пока сочетание предшественников приводит к получению раствора, который может находиться в порах матрицы. Например, такой реагент, как CO_2 , представляет собой газ в своём чистом виде, но он превращается в компонент раствора при диффундировании в воду. Такое явление может происходить в результате диффузии газа в пористую матрицу и последующей конденсации при столкновении с порой. Указанный тип системы предшественников подходит в случае, когда желательны микроструктуры, состоящие из карбонатных фаз. Твердые фазы, такие как $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, могут плавиться при нагревании выше 100°C . Его можно вводить в пористую матрицу при помощи инфильтрации в виде жидкой фазы с последующей пропиткой жидкой водой с образованием реакционноспособного соединения, подходящего для образования титаната стронция, с целью уплотнения (т.е. спекания) пористой массы диоксида титана.

Порядок добавления предшественников (растворителя и реакционноспособных соединений) может оказывать влияние на выход реакции и микроструктуру материала. Примеры способов добавления предшественников представлены в табл. 1 (способы введения).

Таблица 1. Предшественники и способы введения для процессов HLPS
(Примечание: "газ" подразумевает либо газовую, либо паровую фазу)

Система	Реакционно-способное соединение	Растворитель	Материал, впитывающий влагу	Способы введения
(1)	Газ	Газ		Предварительно смешивают (параллельное введение) два газа и вводят их в область пониженной температуры для конденсации одного или нескольких газообразных соединений в матрице с целью составления просачивающегося раствора, содержащего реакционноспособные соединения и растворитель, или конденсируют газовую смесь в матрице при охлаждении матрицы, или используют пористую матрицу, которая обладает порами Кельвина, для конденсации газовой фазы в матрице. Газы также можно вводить последовательно, при этом один газ конденсируется до инфильтрации или после инфильтрации, а другой вводят после этого для растворения в жидкой фазе. Обратный порядок возможен, но выход реакции может снижаться.
(2)	Газ	Газ	Твёрдое вещество	Предварительно смешивают впитывающее влагу твёрдое вещество с матрицей, предварительно смешивают газы (параллельное введение), затем пропускают и/или осуществляют диффузию сквозь матрицу в виде газовой смеси с образованием просачивающегося раствора Газы можно вводить последовательно в предварительно полученную смесь впитывающее влагу твёрдое вещество-матрица. В случае предпочтительного порядка должен иметься газ, который оживляет впитывающее влагу твёрдое вещество, а затем газ, который растворяет его с образованием реакционноспособного соединения. Обратный порядок приемлем, но выход реакции может снижаться.
(3)	Газ	Жидкость	Твёрдое вещество	Предварительно смешивают впитывающее влагу твёрдое вещество с матрицей, затем пропитывают жидким растворителем, после чего добавляют газ (или наоборот) для образования просачивающегося раствора в порах матрицы. Обратный порядок добавления газа и жидкости возможен, но может приводить к пониженному выходу реакции или Газ и жидкость можно предварительно смешивать в виде раствора для введения в предварительно приготовленную смесь впитывающее влагу твёрдое вещество-матрица, но выход реакции может снижаться
(4)	Жидкость	Жидкость		Предварительно смешивают (параллельное введение) текучие среды, а затем пропитывают матрицу. или Осуществляют инфильтрацию текучих сред сквозь матрицу последовательно, при этом предпочтительным порядком следования является введение жидкого растворителя до жидкости, которая обеспечивает получение реакционноспособного соединения.
(5)	Жидкость	Жидкость	Твёрдое вещество	Предварительно смешивают впитывающее влагу твёрдое вещество с матрицей, затем добавляют жидкий растворитель для растворения впитывающего влагу твёрдого вещества, после этого добавляют жидкое

				реакционноспособное соединение (или наоборот) для образования просачивающегося раствора. или Предварительно смешивают растворитель и реакционноспособное соединение в жидких фазах в виде просачивающегося раствора для введения в предварительно полученную смесь впитывающее влагу твёрдое вещество-матрица
(6)	Жидкость	Газ		Пропитывают матрицу газом и конденсируют его в матрице в виде жидкости, затем осуществляют инфильтрацию второй жидкости в матрицу для смешивания в ней с первой жидкостью. Обратный порядок также возможен, но не является предпочтительным вследствие вероятности низкого выхода реакции. или Предпочтительный маршрут заключается в предварительном смешивании газа и жидкости путём конденсирования газа и смешивании со второй жидкостью, а затем введении раствора в пористую матрицу
(7)	Газ	Жидкость	-	Осуществляют инфильтрацию жидкости, а затем вводят газ или предварительно растворяют газ в жидкости, после чего осуществляют инфильтрацию
(8)	Твёрдое вещество	Твёрдое вещество		Смешивают твёрдые вещества с пористой матрицей, затем повышают давление или нагревают для образования просачивающейся жидкости. Одно твёрдое вещество может вытекать из другого с образованием жидкой фазы, которую можно удалять позже путём промывки. Можно добавлять и другие твёрдые вещества для снижения температуры плавления с целью образования жидкой фазы, поскольку её можно удалять позже
(9)	Жидкость	Твёрдое вещество		Приготавливают просачивающийся раствор путём растворения твёрдого вещества в жидкости, затем осуществляют инфильтрацию или Предварительно смешивают твёрдое вещество с пористой матрицей, затем пропитывают жидкостью
(10)	Твёрдое вещество	Жидкость		Приготавливают просачивающийся раствор путём растворения твёрдого вещества в жидкости, затем осуществляют инфильтрацию или Предварительно смешивают твёрдое вещество с пористой матрицей, затем пропитывают жидкостью

В некоторых вариантах осуществления изобретения растворитель и реакционноспособное соединение можно предварительно смешивать для образования просачивающейся среды, а затем вводить в матрицу на одной стадии. В других вариантах осуществления изобретения может быть предпочтительным использование множественных последовательных циклов инфильтрации. Например, предшественник растворителя можно вводить первым с последующей инфильтрацией реакционноспособного соединения или наоборот.

Не требуется, чтобы ни растворитель, ни предшественники реакционноспособного соединения первоначально представляли собой одинаковую фазу, так как просачивающаяся среда будет жидкостью, которая обнаруживается в порах матрицы. Например, предшественник растворителя может быть паром, таким как вода, который является газообразным при температурах 100°C или выше и атмосферном давлении и может конденсироваться в жидкость в условиях тепловой обработки при охлаждении матрицы до температуры ниже 100°C или в результате использования поверхностной энергии при выборе применения пористых матриц с размерами пор в диапазоне размеров пор менее 100 нм (Пористые материалы подразделяют на несколько типов по их размеру. Согласно системе обозначений IUPAC (см. работу J. Rouquerol et al., Pure & Appl. Chem, 66 (1994) 1739-1758) микропористые материалы имеют диаметры пор менее 2 нм, мезопористые материалы имеют диаметры пор от 2 до 50 нм и макропористые материалы характеризуются диаметрами пор более 50 нм, таким образом, размеры пор Кельвина согласно определению авторов начинаются с нижнего края макропористой системы и спускаются вниз через мезопори-

стую и микропористую системы). Когда поры являются крупными, температура повышается таким образом, что газообразные соединения не могут конденсироваться за счёт тепловой обработки или в порах Кельвина, либо требуется, чтобы маленькие количества просачивающегося раствора проникали в очень толстую структуру (например, 12 дюймов толщиной), либо по другим причинам, не обсуждаемым здесь, в случае, если жидкости или пары, которые составляют просачивающийся раствор, не могут быть введены в структуру, желательным может быть образование жидкости в поре при использовании впитывающего влагу соединения. Примеры таких соединений включают в себя хлорид натрия, хлорид калия, борную кислоту, нитрат магния, нитрат железа и гидроксид калия, но не ограничиваются ими. В этом случае пар, такой как водяной, может превращать в поре фазу впитывающего влагу твёрдого вещества в жидкость, и рост кристалла фазы продукта может происходить в поре. Это особенно применимо, когда инфильтрация жидкости и диффузия жидкости ограничивают количество продукта, осаждаемого способом HLPs. В данном случае, в качестве альтернативы, диффузию газа можно использовать для переноса соединений на гораздо большие расстояния для образования просачивающейся среды, требуемой для способа HLPs, внутри пор матрицы.

Пример впитывающего влагу твёрдого вещества, приведённый выше, является только одним примером того, как добавки могут повышать скорость реакции или делать процесс HLPs более равномерным во всей пористой матрице.

Важно осознавать, что вместе с использованием растворителя множество других технологических добавок можно применять для улучшения процесса HLPs разнообразными способами.

Добавки для роста кристаллов влияют на морфологию и размер кристаллов. Примеры для роста кристаллов карбоната кальция включают в себя примесь таких катионов, как Pb^{2+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , и анионов, таких как NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , цитрат, арилалкилсульфонаты, но не ограничиваются ими. Примеры веществ для роста кристаллов сульфата бария включают в себя цитрат и дигексилсукцинат натрия, а также неионогенные соединения алкиларилполиэфирные спирты, но не ограничиваются ими. В общем случае для регулирования морфологии можно использовать смеси растворителей, если полярную воду можно смешивать с полярными водосодержащими жидкостями, такими как кетоны, спирты и простые эфиры. В качестве альтернативы, для изменения размера кристалла и морфологии можно сочетать неполярные растворители, такие как керосин, толуол и даже сжиженные газы, такие как CO_2 , SF_6 и другие.

Добавки можно использовать в качестве связующих для придания прочности пористой матрице. Примеры включают в себя коллоидные частицы, такие как глинистые неорганические связующие и микрокристаллические целлюлозные органические связующие. Молекулярные связующие охватывают камеди, экстракты лигнина и полимеры, такие как поливиниловые связующие, которые включают в себя поливиниловый спирт и поливинилхлорид, полистирол, полиакриловая кислота, парафиновый воск и связующие на основе целлюлозы, такие как крахмал, декстрин, альгинат натрия, гидроксипропилметилцеллюлоза, а также гликоли, такие как полиэтиленгликоль. Растворимые связующие, которые включают в себя растворимые силикаты, металлоорганические силикаты, металлоорганический кремний, силиконы, растворимые фосфаты и растворимые алюминаты.

Другие присутствующие добавки могли бы включать в себя внутренние или внешние смазки для смягчения трения частиц о стенку матрицы или внутреннего трения частиц, такие как парафин, стеараты алюминия, бутиллитий, магний или цинк, карбоновые кислоты, такие как стеариновая или олеиновая, полигликоли, фторполимеры и даже неорганические твёрдые вещества, такие как тальк, графит и нитрид бора. Используемые жидкости применяют в качестве жидкотекучих смазок, которые могли бы включать в себя среди прочих силиконы, минеральное масло, нефтяные дистилляты, синтетическое масло, водосодержащие эмульсии.

Поверхностно-активные вещества используют для регулирования образования пористой матрицы и уменьшения угла контакта просачивающегося раствора в ходе гидротермального жидкофазного спекания. Примеры включают в себя неионогенные поверхностно-активные вещества, такие как этоксилированный нонилфенол или этоксилированный тридециловый спирт, анионогенные поверхностно-активные вещества, такие как стеарат натрия или диизопропилнафталинсульфонат натрия, или катионогенные поверхностно-активные вещества, которые включают в себя полиэтиленимид или хлорид додецилтриметиламмония.

Растворители для обработки пористой матрицы и для гидротермального жидкофазного спекания охватывают воду, углеводороды, спирты, галогенуглероды, простые эфиры, амины, кетоны, ацетонитрил, пропиленкарбонат и другие карбонатные растворители, ДМСО, амиды, такие как формамид и все ионные жидкости, но не ограничиваются ими. Растворители можно использовать в качестве добавки к другой системе растворителей (преобладающие соединения растворителей в растворе) для выполнения ряда функций, которые включают в себя сообщение просачивающемуся раствору меньшей вязкости, каталитическое активирование гидротермальной реакции, изменение термодинамики реакции и улучшение кинетики высушивания пористой матрицы таким образом, что высушивание ускоряется или замедляется с целью предотвращения дефектов растрескивания, таких как те, которые обнаруживаются при сушке силикатов, полученных золь-гель методом, но не ограничиваются указанными функциями.

Дефлокулянты (дисперсанты) и флокулянты (коагулянты) можно использовать для приготовления суспензий, паст, пластических масс или шламов, стабильных или нестабильных соответственно. Добавки, которые вызывают флокуляцию, включают в себя электролиты (например, KNO_3), реагенты для регулирования уровня pH (например, HNO_3 , KOH). Поверхностно-активные вещества (например, см. выше), стерические стабилизаторы (например, стеариловый спирт) и электростерические стабилизаторы (например, полиметакрилат натрия), галонаночастиц (например, коллоидный диоксид кремния) и слои Волда, в которых используют очень короткие соединения поверхностно-активных веществ, можно применять для стимулирования флокуляции или дефлокуляции, в зависимости от температуры, состава и давления реакционной среды.

Пластификаторы применяют для снижения хрупкости связующих таким образом, чтобы пористые матрицы не растрескивались при обращении с ними. Как правило, используют гликоли (например, этиленгликоль) и фталаты (например, дибутилфталат).

Вспениватели/пеногасители применяют для создания пористости или удаления пор в пористой матрице. Обычные пеногасители включают в себя фторуглероды, диметилдисиликаны, высокомолекулярные спирты, гликоли и стеараты алюминия или кальция. Примеры вспенивателей охватывают талловое масло, алкилсульфат натрия и пропиленгликоль.

Консерванты, такие как бактерициды или фунгициды, применимы, когда добавки не являются биологически инертными, как например, связующие, изготовленные из полисахаридов, но не ограничиваются ими. Если связующими являются вещества, подобные указанным, используют такие консервирующие добавки, как гипохлориты, фенолы, сульфат меди и нитрат серебра, но не ограничиваются ими.

Для улучшения способа HLPS можно включать в состав вышеупомянутые добавки, которые могут быть твёрдыми веществами, жидкостями или газами в своём чистом виде, но либо растворимыми в фазе растворителя, либо обрабатываемыми совместно с матрицей в качестве растворимых или нерастворимых компонентов для образования пористой матрицы до введения просачивающейся среды. Помимо приведённых выше примеров, существуют также и другие многочисленные добавки, такие как: (1) катализаторы образования зародышей (2) реагенты для замедления образования зародышей (3) улучшители растворителей, такие как реагенты для смягчения воды (5) не смачивающие реагенты (6) добавки к обычному или патентованному цементу или бетону (7) добавки, обычно используемые в строительстве (9) ускорители роста кристаллов (катализаторы) (10) добавки, которые замедляют рост кристаллов (11), буферы для уровня pH (12), регуляторы ионной силы (13), реагенты для реологического контроля, которые повышают или понижают вязкость просачивающегося раствора (14), катализаторы для повышения скорости гидротермальной реакции (15), электростатические, стерические, электростерические, полиэлектролитные дисперсанты и дисперсанты слоя Волда (16), герметизирующие реагенты для предотвращения вступления в реакцию определённых соединений матрицы (17), связывающие реагенты и другие поверхностно-адсорбционные соединения (18), модификаторы уровня pH кислой или основной среды (19), добавки, образующие газ, жидкости или твёрдые вещества при нагревании, повышении давления, понижении давления, вступлении во взаимодействие с другими соединениями или воздействии любых технологических переменных факторов, не перечисленных здесь (20) биологические или синтетические компоненты, которые могут выполнять любую из упомянутых выше функций, а также играть роль обеспечения растворителем, реакционноспособным соединением или пористой матрицей и добавками, которые сообщают специфическую функциональность, как например, повышение прочности, регулирование плотности, электросопротивление, оптическая прозрачность и т.д., но ограничиваются этим.

В других вариантах осуществления изобретения, как показано в табл. 1, можно использовать впитывающее влагу твёрдое вещество. Впитывающее влагу твёрдое вещество можно предварительно смешивать с пористой матрицей. Затем предварительно полученную смесь растворителя и, по меньшей мере, одного реакционноспособного соединения можно вводить в смесь впитывающее влагу твёрдое вещество - пористая матрица. Растворитель может контактировать с впитывающим влагу твёрдым веществом, а затем, после контактирования растворитель и впитывающее влагу твёрдое вещество находятся в жидкой фазе. Растворитель и, по меньшей мере, одно реакционноспособное соединение в предварительно полученной смеси могут быть оба в газовой фазе, или оба в жидких фазах. В других вариантах осуществления изобретения растворитель может быть жидкостью, а по меньшей мере одно реакционноспособное соединение может находиться в газовой фазе в составе предварительно полученной смеси или наоборот.

Например, в одном из вариантов осуществления изобретения поток газ-водяной пар можно пропускать над впитывающей влагу солью в пористой матрице для образования просачивающейся среды в жидкой фазе во внутрипоровом пространстве пористой матрицы. Например, влажный поток газ-водяной пар может служить в качестве растворителя для растворения CO_2 и ионизации.

Существует большое число солей, которые, как известно, впитывают влагу и подходят для образования жидких растворов, исходя из потока влажного воздуха над поверхностями солей. Выбор соответствующей соли основывается на уровне влажности воздуха. Данные соли могут действовать при очень низких относительных влажностях.

Например, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ может образовывать жидкие растворы при низких уровнях водной активности (0,05-1,0% ОВ). Известно, что в равновесном состоянии сырой воздух может превращать $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ в

раствор, при этом мольная доля соли Mg в водном растворе составляет 0,35. Водный (жидкий) раствор подразумевает, что раствор содержит 65 мол.% воды и 35 мол.% соли Mg. Указанный состав может иметь место даже в случае, когда ОВ составляет 1% или меньше. Однако более высокие значения соответствуют привнесению большей массы воды в единицу времени. Если предположить, что температура является комнатной и величина ОВ равна 50%, компонент пористой матрицы составляет 1 куб.фут, поры могут быть частично заполнены на 50% ($DPS = 50\%$) об. раствором, который имеет конечный состав 0,35 $Mg(NO_3)_2$ и 0,65 H_2O (для оценки плотности раствора используется правило смесей). При выборе указанного состава, в случае предположения, что пористость равна 40% и что поры являются монодисперсными, влажный воздух будет входить в структуру и постепенно соль $Mg(NO_3)_2$ в порах будет ожигаться. Прежде всего, подбирают массовый процент нитрата Mg, соответствующий величине, при которой можно заполнить 50% объёма пор. Если имеется раствор, который содержит мольную долю нитрата Mg, равную 0,35 (для оценки плотности раствора используют правило смесей). Психрометрические расчёты показывают, что скорость потока воздуха $10,4 \text{ м}^3/\text{ч}$ за 3 ч может обеспечивать доставку достаточного количества воды для образования водного раствора с конечной мольной долей $Mg(NO_3)_2$ в воде, равной 0,35. По достижении указанного момента дополнительный поток газа может продолжать снижать концентрацию соли магния и повышать величину DPS (DPS, степень насыщения пор), как определено автором J. Reed (Principles of Ceramic Processing, John Wiley and Sons, 1991), выше 50%. Такая дополнительная возможность может быть применима для контролирования скорости реакции и доли прореагировавшей пористой матрицы (количество образовавшегося продукта). В качестве альтернативы, относительную влажность можно понижать до 1% или меньше и объём раствора в поре будет неизменным, поскольку состав указанного раствора будет находиться в равновесии с газовым потоком низкой влажности. Таким образом, данный пример показывает, как можно избежать применения жидкой воды путём доставки её в газовой фазе и конденсации в поре при использовании впитывающей влагу соли. Это также показывает, как можно точно регулировать объём текучей среды в каждой поре без наличия капиллярных сил, создающих градиент в составе раствора, поскольку жидкая фаза будет равномерно образовываться в объёмной фазе поры, по мере того, как магниевая соль в поре медленно улавливает всё больше и больше водяного пара. Аналогичный расчёт можно выполнять при повышенных температурах, как например, 60 или 90°C, в котором можно рассчитать запускающий состав для поглощения влаги, а также объём просачивающегося раствора и влагоёмкость используемого воздуха.

Можно использовать и другие соли, такие как $CaCl_2$ или даже $NaCl$. Указанные соли требуют более высокой относительной влажности для активации образования раствора, чем $Mg(NO_3)_2$. $NaCl$ требует относительной влажности 75%, а растворы $CaCl_2$ требуют минимальной относительной влажности 20%. Данные конкретные соли также более ограничены по составу раствора, поскольку они образуют нерастворимые соединения, такие как $CaCl_2 \cdot H_2O$ или $NaCl$.

Добавка впитывающей влагу соли может быть обрабатываемой совместно, если соль выполняет двойственную роль, в качестве фазы связующего для литьевого шликера. Например, в ходе процесса отливки соль может растворяться в воде для придания пористой матрице благоприятных механических свойств, таких как прочность при растяжении, в продолжение стадии сушки, которая представляет собой стадию, на которой пористые матрицы часто трескаются. Для такой солевой добавки могут быть задуманы и другие двойственные или более множественные роли. В ходе сушки соль может осаждаться на поверхностях частиц. В качестве альтернативы, в некоторых вариантах осуществления изобретения впитывающую влагу соль можно включать в связующий материал, такой как вермикулит, пористость которого создаёт возможность для размещения и воды, и впитывающей влагу соли. Указанное соединение может быть относительно нерастворимой фазой до тех пор, пока конкретная температура, при которой относительная влажность активирует ожигание и расширение системы, не приводит к образованию обильного количества раствора для абсорбции и ионизации CO_2 .

В качестве альтернативы, впитывающую влагу соль можно обрабатывать в безводных условиях и гранулировать совместно со связующими компонентами пористой матрицы, которые можно смешивать в сухом состоянии с другими компонентами, такими как наполнитель или песок. Смесь в сухом состоянии можно уплотнять в пористой матрице (керамический сырец) и смесь может образовывать растворы в порах за счёт изменений относительной влажности и температуры.

Другим большим преимуществом впитывающих влагу солей является количество добавляемой соли, а выбранная относительная влажность определяет объём добавляемого раствора. Это происходит потому, что объём раствора определяется равновесным составом раствора соли. На фиг. 6 показана кривая впитывания влаги для $Mg(NO_3)_2$. При величине водной активности 0,05 или относительной влажности 5% упомянутая соль будет оставаться твёрдым веществом до тех пор, пока не достигается состав по влажности и соли, соответствующий мольной доле $Mg(NO_3)_2$ в воде около 0,35.

В других вариантах осуществления изобретения просачивающаяся среда доставляется в виде объёмного раствора, который самопроизвольно смачивает пористую матрицу. Существует много дополнительных возможностей для доставки указанного раствора. Во-первых, пористую матрицу можно погружать в жидкость. Во-вторых, просачивающийся раствор можно распылять на пористую матрицу. В неподвижной системе, где имеется объём просачивающегося раствора, который больше объёма пор порис-

той матрицы, диффузия распространяет реакцию посредством доставки реакционноспособного соединения в полости пор. Указанный подход представляет собой наиболее медленный путь осуществления изобретения на практике.

В качестве альтернативы, текучая среда может протекать через пористую матрицу разнообразными способами. Например, текучая среда может механически переноситься через пористую матрицу путём конвекции. Все способы, такие как поток повышенного давления, сушка, электроосмотический поток, магнитоосмотический поток, капиллярный поток, а также поток, перемещаемый под действием температурного и химического градиента, являются способами, которые можно использовать для протекания жидкой просачивающейся среды через пористую массу. В некоторых случаях растворитель и реакционноспособное соединение можно вводить в две стадии. Например, при насыщении углекислотой минералов воду можно втягивать в пористую матрицу путём создания вакуума со стороны матрицы (также называемого выталкиванием) при наличии просачивающейся воды с другой стороны. На второй стадии газ, такой как CO_2 , можно нагнетать при повышенном давлении через насыщенную водой матрицу (DPS, степень насыщения пор по определению автора J. Reed (Principles of Ceramic Processing, John Wiley and Sons, 1991)) для освобождения пор от всего содержимого выталкиванием воды, но при этом на поверхностях частиц остаётся плёнка воды. Далее затем указанная плёнка может действовать в качестве ионизационной среды для CO_2 с целью создания возможности протекания реакции насыщения минерала углекислотой. Данному типу процесса дано название реакции толкания-вытягивания, или просто push-pull. Указанный динамический поток позволяет свежему реагенту приближаться к пористой матрице, в противоположность полаганию на диффузионные процессы. Упомянутый подход является целесообразным, пока распределение пор матрицы по размерам позволяет достигать обоснованно высокой скорости потока текучей среды, которая поставляет реакционноспособное соединение быстрее, чем диффузионный процесс, и является оптимальным, когда скорость доставки равна или превышает скорость реакции образования продукта. В дополнение к этому, сквозной поток просачивающейся среды особенно применим для высокоэкзотермических реакций, поскольку жидкая среда передаёт тепло со скоростями на три порядка выше, чем газообразная среда. Это особенно подходит для монолитных структур, которые являются толстыми и могут выделять тепло, изнутри способствующее возникновению высоких внутренних давлений на основе летучих компонентов, способных разрывать монолитную структуру.

В текучих средах диффузионные процессы лимитируют процесс по скорости, когда толщина, через которую должна протекать диффузия, больше диффузионного расстояния, которое можно оценивать с помощью вычисления среднеквадратичного смещения. Например, для текучей среды в отсутствие конвекции диффузионное расстояние ионов в воде при комнатной температуре и атмосферном давлении составляет приблизительно 0,19 см. Существует много областей применения, где размеры толщины материалов превышают указанное значение длины. В упомянутых случаях необходимо осуществление механической конвекции текучей среды любым подходящим способом, известным специалисту в данной области техники. Другой альтернативой является введение растворителя или реакционноспособного соединения в виде газообразных веществ. При воплощении этого диффузионное расстояние увеличивается до 9 см. В дополнительных вариантах осуществления изобретения можно использовать сверхкритические условия для достижения скоростей переноса, соответствующих диапазону между жидкостями и газами.

Для быстрого протекания реакций насыщения минерального силиката углекислотой существует принцип стимулированного газом процесса HLPS или, иными словами, стимулированного газом гидротермального жидкофазного уплотнения, g-HLPD (фиг. 1). В процессе g-HLPD используют частично пропитанное поровое пространство с тем, чтобы создавать для газообразной диффузии возможность быстрого пропитывания пористой заготовки и насыщения тонких жидких межфазных плёнок растворителя в порах растворённым CO_2 . Продукты, полученные исходя из CO_2 , обладают низкой растворимостью в чистой воде (1,5 г/л при 25°C, 1 атм). Таким образом, существенное количество CO_2 должно непрерывно доставляться в пористую заготовку и распределяться по всей заготовке для обеспечения возможности достижения значительной степени превращения в карбонат. Использование газофазной диффузии привносит 100-кратное увеличение диффузионного расстояния по сравнению с длиной пути диффундирования растворимого CO_2 за эквивалентное время в жидкой фазе. Данное состояние частичной пропитки обеспечивает возможность протекания реакции до достижения высокой степени насыщения углекислотой в заданный период времени. Например, в состоянии частичной пропитки может достигаться степень превращения CaSiO_3 в CaCO_3 и SiO_2 , равная $47,5 \pm 2,7$ мол. %, ~ за 19 ч при температуре 90°C и давлении 2,36 атм. При сохранении всех тех же самых условий реакции, за исключением полного заполнения водой, в итоге достигается существенно более низкая конверсия при насыщении углекислотой, равная $3,8 \pm 0,5$ мол. %.

Подходящим устройством для процесса g-HLPD является автоклав, выполненный с возможностью переноса жидкой воды в пористую сырую (непрореагировавшую) массу и из неё таким образом, что открытая пористость сохраняется либо периодически, либо на протяжении всего процесса. Во многих случаях вследствие повышенной реакционной способности, сообщённой в результате сосредоточения вни-

мания на переносе просачивающегося раствора, создания повышенного давления для реакции не требуется, что исключает необходимость в автоклаве, так что для осуществления процесса HLPS можно использовать обычную ёмкость или даже тампон. Вышеупомянутую техническую возможность с использованием простого автоклава, такого как пароварочный аппарат, реализуют путём возвращения потока водяного пара с нагретого днища автоклава в крышку холодильника и стекания каплями воды в образцы. Вентилятор, установленный на крышке, обеспечивает однородное распределение воды и продуктов, образовавшихся из CO_2 . Данная работа отличается от опубликованной работы, где не уделено никакого внимания (1) выбору концентрации воды относительно степени насыщения пор (DPS) в пористой массе по всей пористой заготовке как до начала, так и в продолжение реакции (например, в данном случае, насыщения углекислотой) и (2) методологии способа доставки воды в пористую массу. Взамен этого, в предшествующем уровне техники использовали произвольные количества остаточной воды в ходе подготовки пористой заготовки, не признавая важности DPS, и выполняли последующую обработку в автоклаве, заключающем в себе CO_2 и пары воды, без определения оптимальных способов доставки воды в течение реакции, которые позволяют поддерживать величину DPS на уровнях менее 100%. Регулирование концентрации воды и способ её доставки в пористую заготовку в ходе процесса LTS оказывает значительное влияние на кинетику насыщения углекислотой. С целью демонстрации этого и методологии осуществления на практике принципов DPS для нахождения условий повышенной реакционной способности и выхода реакции (большая доля прореагировавшей массы), образцы подвергали взаимодействию в ёмкости, изготовленной из микропористого слоя Gore-Tex™. Gore-Tex™ пропускает только молекулы паров воды в образец и из него в насыщенной водой атмосфере, где задана активность CO_2 при давлении 2,36 атм и температуре 90°C. Ванна с водой располагается под образцом для насыщения атмосферы и сосуществования с парами воды в реакции в продолжение всего взаимодействия. Таким образом, выбранное содержание воды в пористой матрице определяется достижением равновесия паров воды, и в пористой матрице не происходит никакого испарения. Вместо этого, пористая матрица равномерно перераспределяет воду в матрице при помощи капиллярного потока без всякой потери массы. За 19 ч протекания реакций [когда DPS увеличивается от 0 до 60 об.%.] степень насыщения углекислотой изменяется сверх указанной величины от 31,3 мол.% до максимального уровня 49,6 мол.%, при повышении DPS до 80% степень насыщения углекислотой падает до 35,6 мол.% и до 3,8 мол.% при DPS, равной 100%. Указанные данные демонстрируют, что оптимальные количества жидкой воды в порах повышают выход реакции и скорость, вследствие того, что это является важным для ионизации как угольной кислоты, так и соединений кальция. Однако уровни просачивающегося раствора должны быть достаточно низкими для того, чтобы газообразный CO_2 мог диффундировать в пористую матрицу к поверхности раздела фаз твёрдое вещество/жидкость пористой матрицы посредством диффузии газообразного вещества до растворения и диффузии на границе пор, находящихся в водной фазе. Всё это показано в виде схемы на фиг. 1.

Фиг. 1 представляет собой схему процесса g-rHLPD:

A - высушенная пористая заготовка из CaSiO_3 ;

B - частично увлажнённая заготовка из CaSiO_3 ;

C - конечное уплотнённое монолитное твёрдое вещество.

Стадии 1-4 представляют процесс насыщения углекислотой - уплотнения, протекающий в отдельно взятой поре:

стадия 1 - частично увлажнённая пора с CO_2 ;

стадия 2 - диффузия, растворение и диссоциация CO_2 ;

стадия 3 - растворение CaSiO_3 под действием ионов водорода;

стадия 4 - осаждение твёрдых веществ.

По завершении стадии 4 процесс происходит непрерывно, следуя стадиям 2-4, пока различные кинетические факторы не замедляют процесс (например, толстые реакционноспособные слои SiO_2).

Обращаясь к фиг. 1, можно видеть, что распределение частиц по размерам является монодисперсным, тогда как во многих случаях на практике размер частиц является полидисперсным, и упаковка частиц не может принимать широкое разнообразие конфигураций, включающих в себя иерархические структуры, в которых конфигурации упаковки повторяются на каждом иерархическом уровне или изменяются на каждом уровне. Возможно также, что структура упаковки может иметь дальний, ближний порядок или принимать случайный порядок в каждом масштабе длин, независимо от того, является ли масштаб длин мелким, средним или крупным. В качестве альтернативы, ближний порядок может продолжаться существовать только в мелком масштабе длин, а случайный порядок в среднем и крупном масштабах длин. Возможно также, что частицы могут упаковываться в шкале случайного порядка в мелком масштабе длин, а затем данные области случайного порядка могут периодически распределяться в крупном масштабе длин. Из приведённых примеров ясно, что частицы могут упаковываться во множество различных конфигураций, и перестановки являются почти бесконечными. Таким образом, не преследуется цель определять все данные возможности. Допуская, что перестановки являются почти бесконечными, возможно, плотность упаковки может изменяться от малой величины, величина может достигать 99 об.% в случае упорядоченной иерархической упаковки, повторяющейся в крупном, среднем и мелком

масштабах длин. В качестве альтернативы, плотность упаковки может снижаться до 0,04 об.%, когда структура упаковки является характеристикой аэрогеля с фрактальной или дендритной упаковкой частиц, или неорганического полимера в пористой матрице.

С учётом того, что плотность упаковки может изменяться в широком диапазоне, количество воды, требуемой для насыщения пор с плотностью 99 об.%, представляет собой очень маленькое количество воды, тогда как количество, требуемое для насыщения пор с плотностью 0,04 об.%, представляет собой очень большое количество. Таким образом, если требование заключается в сохранении открытой пористости для обеспечения быстрого протекания реакции между газовой фазой и водой, а также водой и твёрдой фазой, то специалисту средней квалификации понятно, что оптимальное количество воды для обеспечения быстрого протекания реакции будет различным для каждой системы.

Хотя полезно знать степень пористости системы, количество требуемой воды также зависит от размеров пор, форм пор, извилистости пор и от того, оказываются ли какие-либо из пор закрытыми порами. Закрытые поры не приносят реакционноспособных центров для просачивающегося раствора, если только такая пора не превращается в открытую пору в результате протекания последующей реакции, которая приводит к растворению значительных участков пористой матрицы. В дополнение к этому, в приведённом выше рассуждении предполагается, что пористая структура является однородной. Однако, если структура пор неоднородна, то оптимальная концентрация воды зависит от области неоднородной структуры, насыщаемой водой. С учётом вышесказанного, в рамках рассмотрения системы, имеющей полидисперсные поры, вероятно, что просачивающийся раствор может полностью заполнять мелкие поры, одновременно поддерживая более крупные поры частично заполненными. Такая ситуация приемлема при условии, что открытые поры находятся на разумном приближении от заполненных пор. Точное расстояние приближения невозможно определить в точности, поскольку данное расстояние зависит от температуры, давления и состава газа, просачивающегося раствора и пористой матрицы.

Приведённое выше обсуждение демонстрирует, что невозможно конкретно определить точное количество воды (например, растворителя), требуемое для оптимизации скорости реакции, вследствие многочисленности способов, с помощью которых можно описывать пористость. Таким образом, оптимальные концентрации воды могут составлять 1 об.% (DPS = 20 %) при плотности упаковки 95 об.%, а могут составлять 24 об.% (DPS = 63%) при плотности упаковки 62 об.%. Возможно, что способы прогнозирования правильной пористости будут применимы с получением подробных сведений о пористости, распределении пор по размерам, форме пор, извилистости, отношении открытых пор к закрытым порам в матрице и равномерности различных типов или пор во всех масштабах длин для предмета, подвергаемого взаимодействию. Таким образом, важным аспектом настоящего изобретения является признание того, что оптимальная концентрация воды в действительности может изменяться в очень широком диапазоне концентрации воды; во всех случаях важно, чтобы газ переносился путём конвекции или диффундировал в структуру пор, растворялся и реагировал с растворителем, а впоследствии реагировал с пористой матрицей.

Другой важный момент настоящего изобретения заключается в признании того, что существуют различные пути распределения воды в пористой матрице, как упомянуто в данном описании. Например, если насыщается водой полностью насыщенный уплотнённый пористый сырец, для создания открытых пор можно использовать сушку. Однако поры в данной структуре характеризуются различными значениями DPS по мере перемещения от внешней поверхности к внутреннему объёму пористой матрицы. На внешней поверхности поры не будут содержать воды, но по мере продвижения внутрь структуры, поры частично заполняются, и с дальнейшим продвижением в структуру поры заполняются полностью. Данная структура отчётливо характеризуется большим градиентом по величине DPS и, таким образом, скорость реакции в указанной структуре будет изменяться по направлению от внешней поверхности структуры к внутренней части структуры, с учётом предположения, что градиент структуры по DPS остаётся неизменным. При этом стадию сушки немедленно останавливают и доводят относительную влажность до равновесной величины, так что потеря воды из пористой матрицы прекращается, капиллярное действие будет обуславливать перемещение содержимого заполненных пор в частично заполненные поры, а частично заполненные поры будут обеспечивать частичное заполнение пустых пор, при этом вся структура будет иметь намного более равномерное распределение воды. Такая ситуация представляет собой положение, когда неоднородная система не будет реагировать так быстро, как однородная, потому что в однородной системе доступно большее число активных центров вследствие того, что все поры являются достигаемыми. Таким образом, данный пример показывает, что распределение воды в пористой матрице является столь же важным. Следовательно, кроме способа добавления компонентов просачивающегося раствора (растворителя, реакционноспособного соединения), оптимальная концентрация воды также зависит от того, сохраняется ли пористая структура как однородная или как неоднородная. Таким образом, в любой ситуации, в которой должна быть задана оптимальная концентрация воды, описание однородности является важным для развития понимания того, почему определённая концентрация воды приводит к достижению наибольшей скорости реакции, а также того, как воспроизводить точно такой же набор условий каждый раз при осуществлении реакции уплотнения. Также важно указать, что в ситуациях, когда распределение растворителя или, иными словами, воды не является равномерным, для перераспреде-

ния воды можно проводить такие процессы, как отжиг. В случае воды это лучше делать в среде с контролируемой влажностью, поскольку вода не испаряется из образца. Вместо этого, вода просто перетекает в открытые поры для уравнивания капиллярных сил текучей среды между различными порами в матрице.

Фиг. 2-4 представляют три примера того, как реакции насыщения углекислотой в структуре пор с вовлечением CO_2 в виде газовой фазы и жидкой воды демонстрируют оптимальную величину DPS для достижения максимальной степени насыщения углекислотой данного связующего CaSiO_3 .

Данные, представленные на фиг. 2, были собраны следующим способом.

Подходящим устройством для процесса g-HLPD является автоклав, выполненный с возможностью переноса жидкой воды в пористую сырую (непрореагировавшую) массу и из неё таким образом, что открытая пористость сохраняется либо периодически, либо на протяжении всего процесса. Во многих случаях вследствие повышенной реакционной способности, сообщённой в результате сосредоточения внимания на переносе просачивающегося раствора, создания повышенного давления для реакции не требуется, что исключает необходимость в автоклаве, так что для осуществления процесса HLPD можно использовать обычную ёмкость или даже тампон. Вышеупомянутую техническую возможность с использованием простого автоклава, такого как пароварочный аппарат, реализуют путём возвращения потока водяного пара с нагретого днища автоклава в крышку холодильника и стекания каплями воды в образцы. Вентилятор, установленный на крышке, обеспечивает однородное распределение воды и продуктов, образовавшихся из CO_2 .

В процессе g-HLPD используют частично пропитанное поровое пространство с тем, чтобы создать для газообразной диффузии возможность быстрого пропитывания пористой заготовки и насыщения тонких жидких межфазных плёнок растворителя в порах растворённым CO_2 . Продукты, полученные исходя из CO_2 , обладают низкой растворимостью в чистой воде (1,5 г/л при 25°C, 1 атм). Таким образом, существенное количество CO_2 должно непрерывно доставляться в пористую заготовку и распределяться по всей заготовке для обеспечения возможности достижения значительной степени превращения в карбонат. Использование газовой диффузии приносит 100-кратное увеличение диффузионного расстояния по сравнению с длиной пути диффундирования растворимого CO_2 за эквивалентное время в жидкой фазе. Пористые матрицы из волластонита с насыпной плотностью $\sim 1,88 \text{ г/см}^3$ были приготовлены прессованием увлажнённой массы. В результате частичного пропитывания данной матрицы реакция может протекать до достижения высокой степени насыщения углекислотой в заданный период времени. Например, в состоянии частичной пропитки может достигаться степень превращения CaSiO_3 в CaCO_3 и SiO_2 , равная $47,5 \pm 2,7 \text{ мол.}\%$, $\sim$ за 19 ч при температуре 90°C и давлении 2,36 атм. При сохранении всех тех же самых условий реакции, за исключением полного заполнения водой, в итоге достигается существенно более низкая конверсия при насыщении углекислотой, равная $3,8 \pm 0,5 \text{ мол.}\%$.

С целью демонстрации этого и методологии осуществления на практике принципов DPS для нахождения условий повышенной реакционной способности и выхода реакции (большая доля прореагировавшей массы), образцы подвергали взаимодействию в ёмкости, изготовленной из микропористого слоя Gore-Tex™. Gore-Tex™ пропускает только молекулы паров воды в образец и из него в насыщенной водой атмосфере, где задана активность CO_2 при давлении 2,36 атм и температуре 90°C. Ванна с добавляемой водой помещается под образцом для насыщения атмосферы и сосуществования с парами воды в реакции в продолжение всего взаимодействия. Таким образом, выбранное содержание воды в пористой матрице определяется достижением равновесия паров воды, и в пористой матрице не происходит никакого испарения. Вместо этого, пористая матрица равномерно перераспределяет воду в матрице при помощи капиллярного потока без всякой потери массы. Пористую матрицу приготовили с насыпной плотностью 1,83-1,86 г/см³ с использованием способа прессования увлажнённой массы. За 19 ч протекания реакций [когда DPS увеличивается от 0 до 60 об.%) степень насыщения углекислотой изменяется сверх указанной величины от 31,3 мол.% до максимального уровня 49,6 мол.%, степень насыщения углекислотой падает до 35,6 мол.% при повышении DPS до 80% и до 3,8 мол.% при DPS, равной 100%. Указанные данные представлены в виде графика на фиг. 2. Приведённые данные демонстрируют, что оптимальное количество жидкого водного растворителя в порах при значении DPS, равном 60 об.%, приводит к достижению максимального выхода реакции за 19 ч протекания процесса.

В дополнение к этому, на фиг. 3 представлен материал Carmel Quartz Composition. Образец отливки, подвергнутой вибрации, размером 8×8×1,5" реагировал при 90°C, 20 фунт/кв. дюйм изб., а на фиг. 4 представлен материал 1-2-3 Composition. Образец размером 8×8×2" реагировал при 90°C, 20 фунт/кв. дюйм изб. и относительной влажности $\sim 90\%$. На каждом из указанных графиков системы отличались друг от друга тем, что размер образца, форма, реакционноспособный волластонит, время реакции, температура реакции, относительная влажность и конструкция реактора, все были различными, но в то же время каждая система была согласована в своих собственных рамках с целью демонстрации оптимальной концентрации, при этом перенос массы и скорость реакции оптимизировали для доведения до максимума количества образующегося карбоната. Оптимальная величина DPS изменялась от 20 до 60 об.%. В указанных случаях все пористые матрицы имеют относительную плотность около 60%. Таким

образом, если пористая матрица была в значительной степени более или менее плотной, указанный диапазон величины мог быть даже большим, с учётом предположения, что размер пор и извилистость одинаковы. Если размер пор и извилистость отличались, величина могла изменяться даже в более широком диапазоне. Следовательно, ключевой стадией оптимизации степени и скорости насыщения углекислотой является признание того, что существует оптимальная величина DPS для любого данного способа доставки воды. Знание указанной величины обеспечит возможность определения идеальных условий для доведения до минимума длительности периода времени реакции, а также кристаллизации большего количества фазы связующего по реакции гидротермального жидкофазного спекания.

Дополнительное улучшение изобретения можно воплощать, когда осуществляется механическая конвекция газообразных соединений в результате приложения градиента давления через пористую матрицу. Если газ представляет собой реакционноспособное соединение, при этом поры заполнены растворителем, текучая среда может вытекать из пор, оставляя в них после себя плёнку растворителя, которая может абсорбировать газ, представляющий собой реакционноспособное соединение. В качестве альтернативы, частично заполненные поры будут позволять газу проходить через поры, так как растворитель поглощает часть газа, проходящего через них.

В рамках предпочтительного подхода следует использовать низкие температуры и низкие давления для создания возможности разработки низкозатратных процессов. Следовательно, процессы, в которых удерживается часть растворителя в порах для облегчения газовой диффузии реакционноспособного соединения, являются предпочтительными по сравнению с теми, в которых используют неподвижные текучие среды для реакций, в которых значительная часть продукта является желательной. Если газообразные предшественники не доступны, то практически осуществимым альтернативным подходом являются способы, в которых осуществляется быстрая механическая конвекция просачивающейся текучей среды через пористую матрицу.

Существует множество конструкций устройств, которые могут эффективно перемещать реагент и соединение растворителя в поры. Некоторые из указанных конструкций включают в себя традиционное оборудование реакторов, как например, фильтр-прессы, распылительные камеры, автоклавы и устройства для обработки паром.

Неограничивающие рабочие примеры

Пример 1.

1) Внешний перенос с использованием водяного пара

1.1 Смешивание

11 кг 117 г материала NYAD 400; 20,39 кг песка для кладочных растворов; 16,76 кг заполнителя $\frac{1}{4}$ " и 16,76 кг заполнителя #67 помещали вместе в отдельных бадьях. Затем приготавливали затворную воду путём предварительного смешивания 4,9 кг деионизированной воды, 55 мл глениума и 8 г велановой смолы. Заполнители #67 и $\frac{1}{4}$ " загружали в буксируемый бетоносмеситель Marshall и наливали на заполнитель приблизительно $\frac{1}{4}$ раствора затворной воды. Запускали смеситель и работали на полной скорости в течение 1 мин. При работающем смесителе всыпали песок для кладочных растворов. После ещё 1 мин смешивания материал NYAD400 добавляли непосредственно в смеситель во время его работы. Смеситель использовали в рабочем режиме в течение 1 дополнительной минуты, а затем добавляли остальную затворную воду непосредственно в смесь во время работы смесителя. Далее замес перемешивали в течение 2 мин и останавливали смеситель. Стенки смесителя выскребали металлическим шпателем для удаления прилипшего материала. Смеситель запускали снова и работали на полной скорости в течение 3 дополнительных минут. Смеситель останавливали и выливали смесь в 5-галлонные бадьи.

1.2 Литъё

Формы размером один фут на 1' на 6" смазывали при помощи распыления материала WD-40 на обтирочную ткань и протирали внутреннюю поверхность нижней части чистой формы. С использованием шкалы: стенда регистрировали массу формы. Смазанную форму помещали на вибростенд Vibco. Смесь извлекали из бадьи лопаткой, совком или руками и заполняли форму приблизительно на $\frac{1}{4}$. Затем форму подвергали воздействию вибрации при 60%-ной мощности приблизительно в течение 1 мин или до тех пор, пока смесь не приобретала очертания формы. Процесс повторяли до тех пор, пока форма не заполнялась до краёв. Конечную массу образцов регистрировали до выдерживания их в зоне высушивания воздухом в течение ночи.

1.3 Сушка

Образцы высушивали на воздухе в течение ночи. После 24-часового высушивания на воздухе образцы помещали в печь при 90°C. По истечении 24 ч при 90°C образцы вынимали и извлекали из формы. Образцы снова помещали в печь на дополнительные 48 ч для полного высушивания перед проведением реакции.

1.4 Осуществление взаимодействия

Автоклав, используемый для отверждения (осуществления взаимодействия) образцов, представляет собой горизонтальный агрегат из нержавеющей стали, радиусом 7 футов и длиной 12 футов, с использованием глухого пара. Образцы загружали в предварительно нагретый автоклав при 90°C. После закрывания дверцы автоклава его откачивали до -14 фунт/кв.дюйм изб. за 15 мин. Снова наполняли автоклав

нагретым газообразным CO_2 и паром при $147,5^\circ\text{C}$ для подвода к образцам дополнительного количества тепла и с учётом потери тепла, имеющей место при загрузке образца и расширении газов. Сразу по достижении в автоклаве давления 0 фунт/кв. дюйм изб. запускали вентилятор автоклава со скоростью 4900 об/мин. Поток CO_2 отключали по достижении общего давления 10 фунт/кв. дюйм изб. Температуру автоклава устанавливали равной 90°C и осуществляли циркуляцию горячей воды в нижней части автоклава при 95°C для поддержания агрегата в состоянии насыщения водяным паром. Системе давали достигать равновесия в течение периода времени от 45 мин до 1 ч (при этом общее давление в фунт/кв. дюйм достигает приблизительно 16 фунт/кв. дюйм изб.), а затем давление автоклава повышали до 20 фунт/кв. дюйм изб. посредством заполнения только нагретым газообразным CO_2 . Образцы отверждали в течение 19 ч.

Прореагировавшие образцы высушивали в сушильной печи при 90°C до отсутствия дополнительной потери массы. Степень взаимодействия рассчитывали на основе увеличения массы в ходе реакции. Средняя степень взаимодействия составляла 35%.

Пример 2. Внешнее частичное смачивание

2.1 Смешивание

300,6 г материала NYAD400 и 601,1 г песка ASTM помещали вместе при соответствующем взвешивании материалов в отдельные пластиковые контейнеры. Химический стакан наполняли 89,46 г деионизированной воды (DI). DI-воду выливали в смесительную чашу смесителей Hobart NSU. Материал NYAD400 засыпали в смесительной чаше непосредственно на воду. Смесительную чашу загружали в смеситель и вставляли смесительные лопасти. Затем материал NYAD400 и воду смешивали в течение 30 с при низкой скорости (уставка #1). По истечении 30 с в чашу смесителя высыпали песок ASTM при работающем смесителе в течение периода времени, равного 30 с. Смеситель останавливали и переключали на скорость #2. Замес перемешивали в течение 30 с. Смеситель останавливали и выскребывали смесительную чашу резиновым шпателем для освобождения от какого-либо материала, прилипшего со стороны чаши. Глениум 7500 добавляли непосредственно в смесь при помощи пипетки. Перемешивание продолжали со скоростью #2 в течение 2 мин. Смесительную чашу извлекали из смесителя и приводили в состояние для литья.

2.2 Литьё

Пятидесятимиллиметровую кубическую форму смазывали при помощи распыления материала WD-40 на обтирочную ткань и протирали внутреннюю поверхность нижней части чистой формы. Смазанную форму помещали на вибростенд Vibco. Смесь извлекали из смесительной чаши руками и заполняли 3 кубика, которые составляют одну 50-миллиметровую кубическую форму, приблизительно наполовину. Кубическую форму подвергали воздействию вибрации при 60%-ной мощности приблизительно в течение 2 мин или до тех пор, пока смесь не приобретала очертания формы, а поверхность не выглядела гладкой. Процесс повторяли до тех пор, пока форма слегка не переполнялась. Острый край лопатки использовали при отпиливании для выравнивания кубовидной литейной шламовой массы на уровне края формы.

2.3 Осуществление взаимодействия

Образцы, кубики размером $2'' \times 2''$, после литья сначала полностью высушивали в сушильной печи при 110°C . После сушки им давали охладиться до комнатной температуры. Сразу после остывания образцы равномерно смачивали дехлорированной водой со всех 6 сторон. Образцы загружали в предварительно нагретый автоклав при 60°C . Автоклав, используемый для отверждения образцов, представляет собой горизонтальный агрегат из нержавеющей стали, радиусом 12 дюймов и длиной 20 дюймов. После закрытия дверцы автоклава его откачивали до -13 фунт/кв. дюйм изб. за 5 мин. Автоклав приводили в равновесие с ёмкостью для воды с целью пуска водяного пара в автоклав. Затем добавляли газообразный CO_2 для достижения общего давления 0 фунт/кв. дюйм изб. Сразу по достижении в автоклаве давления 0 фунт/кв. дюйм изб. запускали вентилятор автоклава со скоростью 3600 об/мин. Температуру автоклава устанавливали равной 60°C и осуществляли циркуляцию воды в нижней части автоклава при 63°C для поддержания агрегата в состоянии насыщения водяным паром. Образцы отверждали в указанном состоянии с помощью данной системы в течение 20 ч.

Прореагировавшие образцы высушивали в сушильной печи при 110°C до отсутствия дополнительной потери массы. Степень взаимодействия рассчитывали на основе увеличения массы в ходе реакции. Средняя степень взаимодействия составляла 57%.

2.4 Проведение испытания

Размеры граней растворного кубика составляли 2". Нагрузку прилагали к граням образца, которые находились в контакте с правильными плоскими поверхностями формы. В качестве устройства для механических испытаний использовали прибор Gilson MC-300PR. Интенсивность нагрузки при проведении испытания регулировали в диапазоне 5-100 фунт/кв. дюйм/с. Прочность при сжатии составляла 10338 фунт/кв. дюйм.

Пример 3.

3) Внешнее, путём распыления в автоклаве:

3.1 Смешивание

89 кг 610 г материала Nycor100 Wollastonite, фирма NYCO Minerals, Уилсборо, Нью-Йорк; 120,4 кг материала Dolomitic Limestone DF 1000, фирма Specialty Minerals, Канаан, Коннектикут; 64,87 кг материала NYAD400 Wollastonite, фирма NYCO Minerals, Уилсборо, Нью-Йорк, и 4,18 кг осаждённого карбоната кальция Multifex-MM, фирма Specialty Minerals, Канаан, Коннектикут, добавляли в смеситель Lancaster K4. После добавления в смеситель всех твёрдых компонентов крышку закрывали, включали электропитание и приводили в действие бак смесителя, скребок и ротор. Ротор устанавливали в прямом направлении на 1700 об/мин и смешивали в течение 2 мин. Половину предварительно смешанного раствора, состоящего из деионизированной воды (25,66 кг) и продукта акумер 9400, фирма Rohm Haas, (259 г) загружали в ёмкость для воды в нижней части стола для приготовления строительного раствора. Сразу по окончании 2-х минутного смешивания в сухом состоянии роторный двигатель останавливали и переключали на обратное направление. Роторный двигатель запускали снова, и по достижении скорости 1700 об/мин добавляли в смесь раствор акумера. После минутного ожидания процесс повторяли с целью добавления остального раствора акумера. Смеситель приводили в действие на 3,5 мин и переносили гранулы в контейнер.

3.2 Литьё

Ячеистую алюминиевую форму с внутренними размерами 5'x2'x1" смазывали путём протирания продуктом WD-40. Отрезали кусок сетки Fibatape Crackstop размером 5'x2'. Смазанную форму помещали на вибростенд Vibco и затягивали хомутами. Форму заполняли гранулами наполовину и подвергали воздействию вибрации при максимальной частоте до формирования шламовой массы, что составляет приблизительно от 5 до 10 мин. Добавляли в форму второй слой гранул и снова подвергали воздействию вибрации. После полного формования отливки предварительно отрезанную сетку помещали на поверхность шламовой массы и шлифовали на поверхности. Образцы полностью высушивали в предварительно нагретой печи при 90°C и определяли сухую массу образцов.

3.3 Осуществление взаимодействия

Автоклав, используемый для отверждения образцов, представляет собой горизонтальный агрегат из нержавеющей стали, радиусом 7 футов и длиной 12 футов, с использованием глухого пара. Образцы загружали в предварительно нагретый автоклав при 90°C. После закрывания дверцы автоклава его откачивали до -14 фунт/кв.дюйм изб. за 15 мин. Снова наполняли автоклав нагретым газообразным CO₂ и паром при 147,5°C для подвода к образцам дополнительного количества тепла и с учётом потери тепла, имеющей место при загрузке образца и расширении газов. Сразу по достижении в автоклаве давления 0 фунт/кв. дюйм изб. запускали вентилятор автоклава со скоростью 4900 об/мин. Поток CO₂ отключали по достижении общего давления 10 фунт/кв.дюйм изб. Температуру автоклава устанавливали равной 90°C и осуществляли циркуляцию горячей воды в нижней части автоклава при 95°C для поддержания агрегата в состоянии насыщения водяным паром. Системе давали достигать равновесия в течение периода времени от 45 мин до 1 ч (при этом общее давление в фунт/кв.дюйм достигает приблизительно 16 фунт/кв.дюйм изб.), а затем давление автоклава повышали до 20 фунт/кв.дюйм изб. посредством заполнения только нагретым газообразным CO₂. Образцы опрыскивали горячей водой при 90°C, давлении 100 фунт/кв. дюйм со скоростью 0,036 галлонов в минуту при помощи 2 распылительных форсунок на образец с размером капелек менее 50 мкм в течение 1/2 ч. Уставку потока CO₂ снижали до значения 10 фунт/кв.дюйм изб. Образцы отверждали в течение 12,5 ч. Прореагировавшие образцы высушивали в сушильной печи при 90°C до отсутствия дополнительной потери массы. Степень взаимодействия рассчитывали на основе увеличения массы в ходе реакции. Средняя степень взаимодействия составляла 50%.

Пример 4.

4) Внешнее частичное смачивание водным раствором, содержащим поверхностно-активное вещество

4.1 Смешивание

50 кг 650 г материала NYCO 400 Wollastonite, фирма NYCO Minerals, Уилсборо, Нью-Йорк; 86,95 кг материала Carmel quartz, дроблёный кварц, фирма Kafka Granite; 64,19 кг песка для кладочных растворов, фирма North Brunswick Construction Materials, Нью-Джерси, добавляли в смеситель Lancaster K4.

После добавления в смеситель всех твёрдых компонентов крышку закрывали, включали электропитание и приводили в действие бак смесителя, скребок и ротор. Ротор устанавливали в прямом направлении на 1700 об/мин и смешивали в течение 2 мин. Половину предварительно смешанного раствора, состоящего из деионизированной воды (25,66 кг), продукта акумер 9400, фирма Rohm Haas (259 г) и 30 г велановой смолы, загружали в ёмкость для воды в нижней части стола для приготовления строительного раствора. Сразу по окончании 2-минутного смешивания в сухом состоянии роторный двигатель останавливали и переключали на обратное направление. Роторный двигатель запускали снова, и по достижении скорости 1700 об/мин добавляли в смесь раствор акумера. После минутного ожидания процесс повторяли с целью добавления остального раствора акумера. Смеситель приводили в действие на 3,5 мин и переносили гранулы в контейнер.

4.2 Литъё

Форму с тефлоновым покрытием и внутренними размерами 8"×8"×1" смазывали путём протирания продуктом WD-40. Смазанную форму помещали на вибростенд Vibco и затягивали хомутами. Форму заполняли гранулами наполовину и подвергали воздействию вибрации при максимальной частоте до формирования шламовой массы, что составляет приблизительно от 5 до 10 мин. Добавляли в форму второй слой гранул до тех пор, пока толщина образца не достигала $\frac{3}{4}$ ", и снова подвергали воздействию вибрации. Образцы полностью высушивали в предварительно нагретой печи при 90°C и определяли сухую массу образцов.

4.3 Осуществление взаимодействия

Образцы полностью высушивали до проведения реакции. После высушивания им давали охладиться до комнатной температуры. Сразу после остывания первый набор образцов смачивали раствором продукта Akzo Nobel Ethylan 1008 SA с концентрацией 1,5 мас.%, а второй набор смачивали раствором продукта Akzo Nobel TD100 с концентрацией 1,5 мас.%. Отношение раствора к образцу составляло 4,75 мас.%. Образцы загружали в предварительно нагретый автоклав при 90°C. Автоклав, используемый для отверждения образцов, представляет собой горизонтальный агрегат из нержавеющей стали, радиусом 12 дюймов и длиной 20 дюймов. После закрывания дверцы автоклава его откачивали до -13 фунт/кв.дюйм изб. за 5 мин. Автоклав приводили в равновесие с ёмкостью для воды с целью пуска водяного пара в автоклав. Затем добавляли газообразный CO₂ для достижения общего давления 0 фунт/кв.дюйм изб. Сразу по достижении в автоклаве давления 0 фунт/кв.дюйм изб. запускали вентилятор автоклава со скоростью 4900 об/мин. Температуру автоклава устанавливали равной 90°C и осуществляли циркуляцию воды в нижней части автоклава при 95°C для поддержания агрегата в состоянии насыщения водяным паром. Образцы отверждали в указанном состоянии с помощью данной системы в течение 19 ч.

Прореагировавшие образцы высушивали в сушильной печи при 110°C до отсутствия дополнительной потери массы. Степень взаимодействия рассчитывали на основе увеличения массы в ходе реакции. Степень взаимодействия для первого набора образцов составляла 75%, а для второго набора составляла 72%.

Пример 5.

5) Внутреннее, частичное высушивание

5.1 Смешивание

11 кг 117 г материала NYAD 400; 20,39 кг песка для кладочных растворов; 16,76 кг заполнителя $\frac{1}{4}$ " и 16,76 кг заполнителя #67 помещали вместе в отдельных бадьях. Затем приготавливали затворную воду путём предварительного смешивания 4,9 кг деионизированной воды, 55 мл глениума и 8 г велановой смолы. Заполнители #67 и $\frac{1}{4}$ " загружали в буксируемый бетоносмеситель Marshall и наливали на заполнитель приблизительно $\frac{1}{4}$ раствора затворной воды. Запускали смеситель и работали на полной скорости в течение 1 мин. При работающем смесителе всыпали песок для кладочных растворов. После ещё 1 мин смешивания материал NYAD400 добавляли непосредственно в смеситель во время его работы. Смеситель использовали в рабочем режиме в течение 1 дополнительной минуты, а затем добавляли остальную затворную воду непосредственно в смесь во время работы смесителя. Далее замес перемешивали в течение 2 мин и останавливали смеситель. Стенки смесителя выскребали металлическим шпателем для удаления прилипшего материала. Смеситель запускали снова и работали на полной скорости в течение 3 дополнительных минут. Смеситель останавливали и выливали смесь в 5-галлонные бадьи.

5.2 Литъё

Формы размером один фут на 1' на 6" смазывали при помощи распыления материала WD-40 на обтирочную ткань и протирали внутреннюю поверхность нижней части чистой формы. С использованием шкалы стенда регистрировали массу формы. Смазанную форму помещали на вибростенд Vibco. Смесь извлекали из бадьи лопаткой, совком или руками и заполняли форму приблизительно на $\frac{1}{4}$. Затем форму подвергали воздействию вибрации при 60%-ной мощности приблизительно в течение 1 мин или до тех пор, пока смесь не приобретала очертания формы. Процесс повторяли до тех пор, пока форма не заполнялась до краёв. Конечную массу образцов регистрировали до выдерживания их в зоне высушивания воздухом в течение ночи.

5.3 Сушка

Образцы высушивали на воздухе в течение ночи. После 24-часового высушивания на воздухе образцы помещали в печь при 90°C. По истечении 24 ч при 90°C образцы вынимали и извлекали из формы. Образцы снова помещали в печь, пока они не высушивались до содержания остаточной воды 2,2 мас.%.

5.4 Осуществление взаимодействия

Автоклав, используемый для отверждения образцов, представляет собой горизонтальный агрегат из нержавеющей стали, радиусом 7 футов и длиной 12 футов, с использованием глухого пара. Образцы загружали в предварительно нагретый автоклав при 90°C. После закрывания дверцы автоклава его снова заполняли нагретым газообразным CO₂ и паром при 147,5°C для подвода к образцам дополнительного количества тепла и с учётом потери тепла, имеющей место при загрузке образца и расширении газов. Запускали вентилятор автоклава со скоростью 4900 об/мин. Поток CO₂ отключали по достижении общего давления 10 фунт/кв. дюйм изб. Температуру автоклава устанавливали равной 90°C и осуществляли

циркуляцию горячей воды в нижней части автоклава при 95°C для поддержания агрегата в состоянии насыщения водяным паром. Системе давали достигать равновесия в течение периода времени от 45 мин до 1 ч (при этом общее давление в фунт/кв. дюйм достигает приблизительно 16 фунт/кв. дюйм изб.), а затем давление автоклава повышали до 20 фунт/кв. дюйм изб. посредством заполнения только нагретым газообразным CO₂. Образцы отверждали в течение 19 ч.

Прореагировавшие образцы высушивали в сушильной печи при 90°C до отсутствия дополнительной потери массы. Степень взаимодействия рассчитывали на основе увеличения массы в ходе реакции. Средняя степень взаимодействия составляла 53%.

Пример 6.

6) В, прессование увлажнённой массы

6.1 Смешивание

Один кг восемьсот семьдесят один грамм материала NYAD 400; 7,412 кг песка и 2,470 кг заполнителя 1/4" помещали вместе в отдельные контейнеры. Все сухие материалы загружали в бак смесителя K-lab. Опускали головку смесителя, а затем включали на 2 мин со скоростью вращения смесительного бака 20 об/мин. По истечении двух минут к смеси добавляли 816 г водопроводной воды и использовали смеситель в рабочем режиме в течение 4 дополнительных минут.

6.2 Литьё

Смесь для мощения загружали в шесть "полостей", переполненных материалом. Для подъёма и высыпания материала из бака смесителя в полости использовали элеватор с пластиковым ковшом. После засыпки смеси в полости опускали головки и надавливали на материал до тех пор, пока он не мог перемещаться дальше. Далее на 8 с включали вибрацию.

6.3 Осуществление взаимодействия

Автоклав, используемый для отверждения образцов, представляет собой горизонтальный агрегат из нержавеющей стали, радиусом 7 футов и длиной 12 футов, с использованием глухого пара. Смеси для мощения загружали в предварительно нагретый автоклав при 60°C непосредственно после формирования. После закрывания дверцы автоклава его продували подогретым CO₂ при 75°C в течение 5 мин, при этом нижнее и верхнее выпускные отверстия в сосуде были открыты на атмосферу. Клапаны закрывают и давление CO₂ регулируют на уровне 0,5 фунт/кв. дюйм изб. Затем осуществляли циркуляцию подогретой воды через нижнюю часть реактора при 75°C с целью обеспечения возможности повышения давления водяного пара в системе для поддержания в системе высокой относительной влажности. Поскольку давление водяного пара растёт, сосуд продувается несколько раз для поддержания давления на уровне 0,5 фунт/кв. дюйм изб. Как только достигается тепловое равновесие при 60°C, а давление стабилизируется и его регулируют на уровне 0,5 фунт/кв. дюйм изб. только путём контролирования парциального давления CO₂, концентрации газа составляют приблизительно 83,7% CO₂ и 16,3% H₂O-пара. Образцы выдерживали в данных условиях в течение 19 ч до их извлечения и высушивания в выпарной промышленной печи при 100°C и ОВ, равной 0,7%, в течение 2 дней. Степень взаимодействия рассчитывали на основе увеличения массы по сравнению с массой исходных сухих порошков, которые смешивали, и средняя степень взаимодействия составляла 58%.

6.4 Проведение испытания

В качестве устройства для механических испытаний использовали прибор Gilson MC-300PR. Интенсивность нагрузки при проведении испытания регулировали в диапазоне 5-100 фунт/кв.дюйм/с. Прочность при сжатии составляла 10174 фунт/кв.дюйм.

Пример 7.

7) Литьё с использованием гигроскопичного раствора

7.1 Смешивание

11 кг 117 г материала NYAD 400; 20,39 кг песка для кладочных растворов; 16,76 кг заполнителя 1/4" и 16,76 кг заполнителя #67 помещали вместе в отдельных бадьях. Затем приготавливали затворную воду путём предварительного смешивания 4,9 кг деионизированной воды, 55 мл глениума и 8 г велановой смолы. Заполнители #67 и 1/4" загружали в буксируемый бетоносмеситель Marshall и наливали на заполнитель приблизительно 1/4 раствора затворной воды. Запускали смеситель и работали на полной скорости в течение 1 мин. При работающем смесителе всыпали песок для кладочных растворов. После ещё 1 мин смешивания материал NYAD400 добавляли непосредственно в смеситель во время его работы. Смеситель использовали в рабочем режиме в течение 1 дополнительной минуты, а затем добавляли остальную затворную воду непосредственно в смесь во время работы смесителя. Далее замес перемешивали в течение 2 мин и останавливали смеситель. Стенки смесителя выскребали металлическим шпателем для удаления прилипшего материала. Смеситель запускали снова и работали на полной скорости в течение 3 дополнительных минут. Смеситель останавливали и выливали смесь в 5-галлонные бадьи.

7.2 Литьё

Формы размером восемь дюймов на 8" на 1" смазывали при помощи распыления материала WD-40 на обтирочную ткань и протирали внутреннюю поверхность нижней части чистой формы. С использованием шкалы стенда регистрировали массу формы. Смазанную форму помещали на вибростенд Vibco. Смесь извлекали из бадьи лопаткой, совком или руками и заполняли форму приблизительно на 1/4. Затем

форму подвергали воздействию вибрации при 60%-ной мощности приблизительно в течение 1 мин или до тех пор, пока смесь не приобретала очертания формы. Процесс повторяли до тех пор, пока форма не заполнялась до $\frac{3}{4}$ ". Конечную массу образцов регистрировали до выдерживания их в зоне высушивания воздухом в течение ночи.

7.3 Сушка

Образцы высушивали на воздухе в течение ночи. После 24-часового высушивания на воздухе образцы помещали в печь при 90°C. По истечении 24 ч при 90°C образцы вынимали и извлекали из формы. Образцы снова помещали в печь на дополнительные 48 ч до полного высушивания перед проведением реакции.

7.4 Осуществление взаимодействия

Образцы отливали отдельно при использовании раствора с концентрацией 15 мас.%. карбоната натрия и раствора пропиленгликоля с концентрацией 15 мас.%. Карбонат натрия является гигроскопичной солью, применяемой для удержания воды, а пропиленгликоль обладает низким поверхностным натяжением и низким давлением паров, что помогает удерживать воду и сохранять равномерное распределение воды в образце. Образцы высушивают в течение ночи при 90°C. Образцы повторно смачивают в направлении от верхней поверхности с добавлением 2% воды в расчёте на общую массу твёрдых веществ образца. Автоклав, используемый для отверждения образцов, представляет собой горизонтальный агрегат из нержавеющей стали, радиусом 7 футов и длиной 12 футов, с использованием глухого пара. Образцы загружали в предварительно нагретый автоклав при 90°C. После закрывания дверцы автоклава его откачивали до -13 фунт/кв.дюйм изб. за 15 мин. Снова заполняли автоклав нагретым газообразным CO₂ и паром при 120°C для подвода к образцам дополнительного количества тепла и с учётом потери тепла, имеющей место при загрузке образца и расширении газов. Как только давление в автоклаве достигало значения 0 фунт/кв.дюйм изб., запускали вентилятор автоклава при 4900 об/мин. Давление автоклава повышали до 20 фунт/кв.дюйм изб. посредством заполнения только нагретым газообразным CO₂. Температуру автоклава устанавливали равной 90°C и осуществляли циркуляцию горячей воды в нижней части автоклава при 95°C для поддержания агрегата в состоянии насыщения водяным паром. Образцы выдерживали в указанном состоянии в общем итоге в течение 19 ч. Прореагировавшие образцы высушивали в сушильной печи при 90°C до отсутствия дополнительной потери массы. Степень взаимодействия рассчитывали на основе увеличения массы в ходе реакции. Средняя степень взаимодействия составляла 45% для образцов с карбонатом натрия и 75% в случае пропиленгликоля.

7.5 Проведение испытания

От образца отрезали типичный кусок для испытаний с размерами, равными толщине образца. Полученный образец высушивали и определяли размеры. Испытания проводили с использованием устройства для механических испытаний Instron 4206. Скорость испытательной головки составляла 0,5 мм/мин. Регистрировали сжимающее напряжение при максимальной сжимающей нагрузке. Значения прочности при сжатии составляли 5676 и 3019 фунт/кв. дюйм соответственно.

Пример 8.

8) Многократные циклы смачивания и сушки

8.1 Смешивание

50 кг 650 г материала NYCO 400 Wollastonite, фирма NYCO Minerals, Уилсборо, Нью-Йорк; 86,95 кг материала Carmel quartz, дроблёный кварц, фирма Kafka Granite; 64,19 кг песка для кладочных растворов, фирма North Brunswick Construction Materials, Нью-Джерси, добавляли в смеситель Lancaster K4.

После добавления в смеситель всех твёрдых компонентов крышку закрывали, включали электропитание и приводили в действие бак смесителя, скребок и ротор. Ротор устанавливали в прямом направлении на 1700 об/мин и смешивали в течение 2 мин. Половину предварительно смешанного раствора, состоящего из деионизированной воды (25,66 кг), продукта акумер 9400, фирма Rohm Haas (259 г), и 30 г велановой смолы, загружали в ёмкость для воды в нижней части стола для приготовления строительного раствора. Сразу по окончании 2-минутного смешивания в сухом состоянии роторный двигатель останавливали и переключали на обратное направление. Роторный двигатель запускали снова, и по достижении скорости 1700 об/мин добавляли в смесь раствор акумера. После минутного ожидания процесс повторяли с целью добавления остального раствора акумера. Смеситель приводили в действие на 3,5 мин и переносили гранулы в контейнер.

8.2 Литьё

Ячеистую алюминиевую форму с внутренними размерами 5'x2'x1" смазывали путём протирания продуктом WD-40. Отрезали кусок сетки Fibatope Crackstop размером 5'x2'. Смазанную форму размещали на вибростенде Vibco и затягивали хомутами. Форму заполняли гранулами наполовину и подвергали воздействию вибрации при максимальной частоте до формования шламовой массы, что составляет приблизительно от 5 до 10 мин. Добавляли в форму второй слой гранул и снова подвергали воздействию вибрации. После полного формования отливки предварительно отрезанную сетку помещали на поверхность шламовой массы и шлифовали на поверхности. Образцы полностью высушивали в предварительно нагретой печи при 90°C и определяли сухую массу образцов.

8.3 Осуществление взаимодействия

Автоклав, используемый для отверждения образцов, представляет собой горизонтальный агрегат из нержавеющей стали, радиусом 7 футов и длиной 12 футов, с использованием глухого пара. Образцы загружали в предварительно нагретый автоклав при 90°C. После закрывания дверцы автоклава его откачивали до -14 фунт/кв.дюйм за 15 мин. Снова наполняли автоклав нагретым газообразным CO₂ и паром при 147,5°C для подвода к образцам дополнительного количества тепла и с учётом потери тепла, имеющей место при загрузке образца и расширении газов. Сразу по достижении в автоклаве давления 0 фунт/кв. дюйм изб. запускали вентилятор автоклава со скоростью 4900 об/мин. Поток CO₂ отключали по достижении общего давления 10 фунт/кв.дюйм изб. Температуру автоклава устанавливали равной 90°C и осуществляли циркуляцию горячей воды в нижней части автоклава при 95°C для поддержания агрегата в состоянии насыщения водяным паром. Системе давали достигать равновесия в течение периода времени от 45 мин до 1 ч (при этом общее давление в фунт/кв.дюйм достигает приблизительно 16 фунт/кв. дюйм изб.), а затем давление автоклава повышали до 20 фунт/кв.дюйм изб. посредством заполнения только нагретым газообразным CO₂. Образцы опрыскивали горячей водой при 90°C, давлении 100 фунт/кв.дюйм со скоростью 0,036 галлонов в минуту при помощи 2 распылительных форсунок на образец с размером капелек менее 50 мкм в течение периода времени от 2 до 3 ч. Уставку потока CO₂ снижали до значения 10 фунт/кв.дюйм изб. и включали охладитель для повышения скорости удаления воды из образцов. Образцы отверждали во время сушки в течение 20 ч. Затем процесс смачивания повторяли. В систему снова добавляли пар при 147,5°C и осуществляли циркуляцию горячей воды в нижней части автоклава при 95°C для поддержания агрегата в состоянии насыщения водяным паром. Системе давали достигать равновесия в течение периода времени от 45 мин до 1 ч (при этом общее давление в фунт/кв. дюйм достигает приблизительно 16 фунт/кв.дюйм изб.), а затем давление автоклава повышали до 20 фунт/кв.дюйм изб. посредством заполнения только нагретым газообразным CO₂. Образцы снова опрыскивали горячей водой в течение периода времени от 2 до 3 ч. Уставку потока CO₂ снижали до значения 10 фунт/кв. дюйм изб. и включали охладитель для повышения скорости удаления воды из образцов. Образцы отверждали во время сушки в течение ещё 20 ч.

Прореагировавшие образцы высушивали в сушильной печи при 90°C до отсутствия дополнительной потери массы. Степень взаимодействия рассчитывали на основе увеличения массы в ходе реакции. Средняя степень взаимодействия составляла 83%.

8.4 Проведение испытания

От образца отрезали типичный кусок для испытаний с размерами, равными толщине образца. Полученный образец высушивали и определяли размеры. Испытания проводили с использованием устройства для механических испытаний Instron 4206. Скорость испытательной головки составляла 0,5 мм/мин. Регистрировали сжимающее напряжение при максимальной сжимающей нагрузке. Прочность при сжатии составляла 9500 фунт/кв.дюйм.

Пример 9.

9) Однократный цикл смачивания и сушки

9.1 Смешивание

89 кг 610 г материала Nycor100 Wollastonite, фирма NYCO Minerals, Уилсборо, Нью-Йорк; 120,4 кг материала Dolomitic Limestone DF 1000, фирма Specialty Minerals, Канаан, Коннектикут; 64,87 кг материала NYAD400 Wollastonite, фирма NYCO Minerals, Уилсборо, Нью-Йорк, и 4,18 кг осаждённого карбоната кальция Multifex-MM, фирма Specialty Minerals, Канаан, Коннектикут, добавляли в смеситель Lancaster K4. После добавления в смеситель всех твёрдых компонентов крышку закрывали, включали электропитание и приводили в действие бак смесителя, скребок и ротор. Ротор устанавливали в прямом направлении на 1700 об/мин и смешивали в течение 2 мин. Половину предварительно смешанного раствора, состоящего из деионизированной воды (25,66 кг) и продукта акумер 9400, фирма Rohm Haas, (259 г), загружали в ёмкость для воды в нижней части стола для приготовления строительного раствора. Сразу по окончании 2-минутного смешивания в сухом состоянии роторный двигатель останавливали и переключали на обратное направление. Роторный двигатель запускали снова, и по достижении скорости 1700 об/мин добавляли в смесь раствор акумера. После минутного ожидания процесс повторяли с целью добавления остального раствора акумера. Смеситель приводили в действие на 3,5 мин и переносили гранулы в контейнер.

9.2 Процедура литья

Ячеистую алюминиевую форму с внутренними размерами 5'×2'×1" смазывали путём протирания продуктом WD-40. Отрезали кусок сетки Fibatope Crackstop размером 5'×2'. Смазанную форму помещали на вибростенд Vibco и затягивали хомутами. Форму заполняли гранулами наполовину и подвергали воздействию вибрации при максимальной частоте до формования шламовой массы, что составляет приблизительно от 5 до 10 мин. Добавляли в форму второй слой гранул и снова подвергали воздействию вибрации. После полного формования отливки предварительно отрезанную сетку помещали на поверхность шламовой массы и шлифовали на поверхности. Образцы полностью высушивали в предварительно нагретой печи при 90°C и определяли сухую массу образцов.

9.3 Осуществление взаимодействия

Автоклав, используемый для отверждения образцов, представляет собой горизонтальный агрегат из нержавеющей стали, радиусом 7 футов и длиной 12 футов, с использованием глухого пара. Образцы загружали в предварительно нагретый автоклав при 90°C. После закрывания дверцы автоклава его откачивали до -14 фунт/кв.дюйм изб. за 15 мин. Снова наполняли автоклав нагретым газообразным CO₂ и паром при 147,5°C для подвода к образцам дополнительного количества тепла и с учётом потери тепла, имеющей место при загрузке образца и расширении газов. Сразу по достижении в автоклаве давления 0 фунт/кв.дюйм изб. запускали вентилятор автоклава со скоростью 4900 об/мин. Поток CO₂ отключали по достижении общего давления 10 фунт/кв.дюйм изб. Температуру автоклава устанавливали равной 90°C и осуществляли циркуляцию горячей воды в нижней части автоклава при 95°C для поддержания агрегата в состоянии насыщения водяным паром. Системе давали достигать равновесия в течение периода времени от 45 мин до 1 ч (при этом общее давление в фунт/кв.дюйм достигает приблизительно 16 фунт/кв.дюйм изб.), а затем давление автоклава повышали до 20 фунт/кв.дюйм изб. посредством заполнения только нагретым газообразным CO₂.

Образцы опрыскивали горячей водой при 90°C, давлении 100 фунт/кв.дюйм со скоростью 0,036 галлонов в минуту при помощи 2 распылительных форсунок на образец с размером капелек менее 50 мкм в течение периода времени от 2 до 3 ч. Уставку потока CO₂ снижали до значения 10 фунт/кв.дюйм изб. и включали охладитель для повышения скорости удаления воды из образцов. Образцы отверждали во время сушки в течение 16 ч.

Прореагировавшие образцы высушивали в сушильной печи при 90°C до отсутствия дополнительной потери массы. Степень взаимодействия рассчитывали на основе увеличения массы в ходе реакции. Средняя степень взаимодействия составляла 69%.

9.4 Проведение испытания

От образца отрезали типичный кусок для испытаний с размерами, равными толщине образца. Полученный образец высушивали и определяли размер. Испытания проводили с использованием устройства для механических испытаний Instron 4206. Скорость испытательной головки составляла 0,5 мм/мин. Регистрировали сжимающее напряжение при максимальной сжимающей нагрузке. Прочность при сжатии составляла 13900 фунт/кв. дюйм.

Пример 10.

10) Водяной пар по внутреннему каналу

Используемый образец представлял собой прямоугольную призму 18 дюймов длиной, 4 дюйма шириной и 4 дюйма высотой с отверстием диаметром 2 дюйма в центре вдоль его длины. Газообразный CO₂ при 60°C вместе с насыщенным водяным паром продували через отверстие диаметром 2 дюйма в течение 20 ч со скоростью потока 6 л/мин.

Образец высушивали при 90°C до отсутствия дополнительной потери массы. Степень взаимодействия рассчитывали на основе увеличения массы в ходе реакции. Средняя степень взаимодействия составляла 40%.

Пример 11.

11) Delta P, высушивание снизу при одновременном повышении давления сверху

11.1 Смешивание

16 кг материала NYAD 400; 29,086 кг песка для кладочных растворов; 29,086 кг заполнителя 1/4" помещали вместе в отдельных бадьях. Затем приготавливали затворную воду путём предварительного смешивания 5,77 кг деионизированной воды, 58 мл глениума и 8 г велановой смолы. Четвертьдюймовые заполнители загружали в буксируемый бетоносмеситель Marshall и наливали на заполнитель приблизительно 1/4 раствора затворной воды. Запускали смеситель и работали на полной скорости в течение 1 мин. При работающем смесителе всыпали песок для кладочных растворов. После ещё 1 мин смешивания материал NYAD400 добавляли непосредственно в смеситель во время его работы. Смеситель использовали в рабочем режиме в течение 1 дополнительной минуты, а затем добавляли остальную затворную воду непосредственно в смесь во время работы смесителя. Далее замес перемешивали в течение 2 мин и оставляли смеситель. Стенки смесителя выскребали металлическим шпателем для удаления прилипшего материала. Смеситель запускали снова и работали на полной скорости в течение 3 дополнительных минут. Смеситель останавливали и выливали смесь в 5-галлонные бадьи.

11.2 Литъё и осуществление взаимодействия

Образец 305, композицию из 6 частиц, отливают высотой 1" в трубу из нержавеющей стали 304 диаметром 18" поверх резиновой прокладки с диаметром окружности 10", которая располагается на прочном упрочнённом листе с экраном из нержавеющей стали, имеющим размер ячейки 100 меш. Следовательно, центральная 10-дюймовая нижняя часть образца полностью открыта на атмосферу. Труба сверху уплотнена прокладкой от другой пластины из нержавеющей стали. Труба обёрнута нагревательной лентой и предусмотрена для нагрева кожуха сосуда, пока температура газа над образцом поддерживается при 68°C. Поток сухого газообразного CO₂ нагнетают в верхнюю часть образца под давлением 3,5 фунт/кв. дюйм изб. ±1 фунт/кв. дюйм изб., создавая давление, различающееся в направлении от верхней к нижней части образца. Поток сквозь образец или вокруг него появляется почти незамедлительно при

создании повышенного давления ввиду обнаружения выходного потока сквозь образец или вокруг него после начала нагнетания давления в верхней части образца. После 16 ч протекания реакции и потока сухого CO_2 сквозь образец или вокруг него образец извлекали. Образец высушивали в промышленной выпарной электропечи при 100°C и относительной влажности 0,7% в течение 4 дней, удаляя из образца 98 г остаточной воды. Образец увеличивал массу на 430 г вследствие насыщения углекислотой с учётом степени насыщения углекислотой, равной 49,5%.

Пример 12.

12) Delta P, Повышение давления сверху

12.1 Смешивание

16 кг материала NYAD 400; 29,086 кг песка для кладочных растворов; 29,086 кг заполнителя $\frac{1}{4}$ " помещали вместе в отдельных бадьях. Затем приготавливали затворную воду путём предварительного смешивания 5,77 кг деионизированной воды, 58 мл глиениума и 8 г велановой смолы. Четвертьдюймовые заполнители загружали в буксируемый бетоносмеситель Marshall и наливали на заполнитель приблизительно $\frac{1}{4}$ раствора затворной воды. Запускали смеситель и работали на полной скорости в течение 1 мин. При работающем смесителе всыпали песок для кладочных растворов. После ещё 1 мин смешивания материал NYAD400 добавляли непосредственно в смеситель во время его работы. Смеситель использовали в рабочем режиме в течение 1 дополнительной минуты, а затем добавляли остальную затворную воду непосредственно в смесь во время работы смесителя. Далее замес перемешивали в течение 2 мин и оставляли смеситель. Стенки смесителя выскребали металлическим шпателем для удаления прилипшего материала. Смеситель запускали снова и работали на полной скорости в течение 3 дополнительных минут. Смеситель останавливали и выпивали смесь в 5-галлонные бадьи.

12.2 Литьё и осуществление взаимодействия

Образец 292-Pushpull отливают в трубу из нержавеющей стали 304 диаметром 18" поверх резиновой прокладки с диаметром окружности 10", которая располагается на проницаемом упрочнённом листе с экраном из нержавеющей стали, имеющим размер ячейки 100 меш. Следовательно, центральная 10-дюймовая нижняя часть образца открыта и обращена к герметичной камере ниже сосуда, который соединён с атмосферой через отверстие размером 3/16", которое может ограничивать поток и удерживать влажность. Труба сверху уплотнена прокладкой от другой пластины из нержавеющей стали. Труба обернута нагревательной лентой и предусмотрена для нагрева кожуха сосуда, пока температура газа над образцом поддерживается при 60°C . Поток сухого газообразного CO_2 нагнетают в верхнюю часть образца под давлением 12 фунт/кв.дюйм изб. ± 3 фунт/кв.дюйм изб., создавая давление, различающееся в направлении от верхней к нижней части образца. По истечении 2 дней пребывания в указанных условиях выходной поток газа появляется из выходного патрубка $\frac{1}{4}$ " под проницаемым экраном, который находится ниже образца. После 11 суммарных дней протекания реакции и потока сухого CO_2 сквозь образец или вокруг него образец извлекали, и средняя температура твёрдого вещества при использовании инфракрасной пушки составляла 68°C . Образец высушивали в промышленной выпарной электропечи при 100°C и относительной влажности 0,7% в течение 8 дней, удаляя из образца 2,17 кг остаточной воды. Образец увеличивал массу на 4,556 кг вследствие насыщения углекислотой, с учётом степени насыщения углекислотой, равной 88%.

12.3 Проведение испытания

Размеры цилиндра представляли собой следующее: диаметр 4" и длина 8". Цилиндры для испытания приготавливали при необходимости либо путём параллельного обтачивания обоих концов, либо подравнивания верхней части. На образец насаживали не имеющие сцепления колпачки с использованием подкладки из дуронеопрена 50-70. В случае образцов, обточенных на обоих концах, испытательные образцы не имели колпачка. Образцы испытывали с использованием устройства для механических испытаний Gilson MC-300PR при интенсивности нагрузки 28-42 фунт/кв.дюйм/с. Прочность при сжатии составляла 9936 фунт/кв.дюйм.

Общие экспериментальные подробности опытов, объединяющие данные, представленные на фиг. 2

Методика эксперимента и результаты

Исходные материалы

Все эксперименты проводили с использованием доступного для приобретения порошка CaSiO_3 (материал NYAD 400, фирма NYCO Minerals Inc., Уилсборо, Нью-Йорк) без дополнительной обработки. В табл. 2 приведены данные, показывающие распределение частиц по размерам, определённые методом дифракции Фраунгофера (прибор Mastersizer 2000, фирма Malvern Instruments, Ltd., Уэстборо, Массачусетс), и кажущуюся плотность порошка, измеренную методом Не-пикнометрии (прибор AccuPyc 1330, фирма Micromeritics Instrument Corporation, Норкросс, Джорджия). Для измерений размера частиц несколько капель суспензии порошка с концентрацией ~1 мас.%, добавляли в прибор Mastersizer. Показатель преломления, используемый для волластонитных порошков, составлял 1,63 (S1). Для измерений кажущейся плотности порошка использовали ~4,5 г порошка, высушенного при 100°C в течение ~30 мин, в металлических чашечках объёмом 3,5 см³. В случае каждого определения характеристик выпол-

няли набор из трёх экспериментов. В табл. 3 обобщён химический состав порошка CaSiO_3 , проанализированный методом рентгеновской флуоресценции (РФ) (волновой дисперсионный рентгеновский флуоресцентный спектрометр, фирма Bruker AXS Inc., Мэдисон, Висконсин). Для анализа методом РФ приготавливали отдельный образец прессованием порошков, смешанных с 20% парафина (фирма Sigma-Aldrich Co. LLC, Милуоки, Висконсин), в ~37-миллиметровые прессовки путём приложения сжимающего напряжения ~274 МПа в течение 5 мин. Все результаты определения характеристик порошков, полученные в настоящем исследовании, согласуются с данными, приводимыми фирмой NYCO Minerals Inc.

Таблица 2. Данные по размеру частиц и плотности использованного порошка CaSiO_3

Исходный материал	Размер частиц			Плотность (г/см ³)
	d ₁₀ (мкм)	d ₅₀ (мкм)	d ₉₀ (мкм)	
NYAD 400	2,1	9,2	28,6	2,89

Таблица 3. Химический состав порошка CaSiO_3 (мас.%) по данным РФ (рентгеновской флуоресценции)

Исходный материал	SiO ₂	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	SrO	Al ₂ O ₃
NYAD 400	46,75	51,68	0,06	0,19	1,03	0,01	0,27

Изготовление образца

Формирование сырца

В данной работе приготавливали набор из 20 образцов. Сырцы (заготовки) получали прессованием увлажнённого порошка CaSiO_3 в пресс-форме из нержавеющей стали с внутренним диаметром окружности ~29 мм (модель Carver laboratory press Model 2698, фирма Fred S. Carver, Inc., Меномони Фолс, Висконсин). Вначале стальную пресс-форму смазывали распыляемой смазкой (продукт WD-40, фирма WD-40 Company, Сан-Диего, Калифорния), а затем размещали на вибростенде (модель Syntrol J-1a, фирма FMC Technologies, Хоумер-Сити, Пенсильвания). Порошок CaSiO_3 (~8,5 г) добавляли в стальную пресс-форму, после чего распыляли в форму деионизированную воду (система водоподготовки Milli-Q Biocel system, фирма EMD Millipore, Биллерика, Массачусетс) из пластиковой бутылки до насыщения порошков водой. Полную форму подвергали воздействию вибрации на вибростенде в течение ~5 с при помощи установки регулятора в среднее положение. Указанный процесс повторяли в течение трёх циклов. После этого упомянутые влажные порошки прессовали при сжимающем напряжении ~90 МПа с временем выдерживания ~10 с, а затем сжимающее напряжение постепенно снимали при снятии нагрузки (данный цикл повторяли дважды). Избыток воды в структуре улетучивался между внутренним пуансоном и внешней стенкой пресс-формы в ходе холодного прессования. Как правило, прессованный образец удерживал ~15 мас.% воды. Прессованный сырой образец извлекали из стальной формы. Затем прессованные образцы сушили в конвекционной сушильной печи (модель Lindberg Blue M, фирма Thermo Fisher Scientific Inc., Дюбук, Айова) при 100°C в течение ~12 ч. Регистрировали массу (m_{dry}) (табл. 4) и размеры (осевой и диаметральный) после сушки. В тексте изменение размера (осевого и диаметрального) приведено в процентах (табл. 4) с положительной величиной, показывающей усадку.

Реакция g-rHLPD

Высушенные образцы подвергали взаимодействию по реакции g-rHLPD при 90°C; 1,36 атм (избыточное давление CO₂) в течение 19 ч в автоклаве-стерилизаторе специального исполнения (модель Model 75X, фирма All American Electric Sterilizer, Манитовок, Висконсин). В автоклав добавляли первые 4л деионизированной воды (заполнявшая вода занимала по высоте ~52 мм в автоклаве), а затем в реактор помещали столик из нержавеющей стали (высота ~72 мм). Образцы помещали на столик таким образом, чтобы не имелось прямого контакта между водой и образцами. В реактор добавляли приблизительно 230 г сухого льда (фирма Dry Ice Corp., Олд Таппан, Нью-Джерси) для вытеснения воздуха из реактора. Через 2-3 мин, после того, как газообразный CO₂ окутывал камеру реактора, её закрывали. После закрывания крышки и герметизации устройства для обработки паром автоклав продували 3 раза газом CO₂ (абсолютно сухой газ, фирма Airgas Inc., Пискатауэй, Нью-Джерси), а затем начинали нагревание. Время реакции отсчитывали с того момента, когда избыточное давление возрастало до 1,36 атм, а температура достигала 90°C. По истечении ~19 ч реакции образцы полностью высушивали в конвекционной сушильной печи при 100°C ~ в течение 12 ч. Для каждого образца регистрировали конечную массу (m_{HLPD}) (табл. 3) и размеры. В табл. 4 показано изменение размеров образца в процентах после сушки и осуществления процесса g-rHLPD соответственно.

Для экспериментов с использованием материала GoreTex™ вначале получали заготовки с различной степенью насыщения пор (0, 20, 40, 60, 80, 100 об.%) путём нанесения пипеткой воды на образцы. После чего прессовки помещали в сито с размером ячейки 30 меш (фирма Dual Manufacturing Co. Inc., Франклин Парк, Иллинойс), покрывали материалом GoreTex™ и подвергали взаимодействию в реакторе при 90°C и 2,36 атм, как описано в последнем разделе.

Таблица 4. Изменения размера и массы образца после сушки и осуществления процессов g-rHLPD

Идентификационная метка образца	Сушка (%)		g-rHLPD (%)		масса	
	Осевой	Диаметральный	Осевой	Диаметральный	m _{dry}	m _{hips}
CCS1	0,90±1,60	0,02±0,07	0,24±0,29	0,02±0,09	33,9±1,80	40,8±0,47

*Размеры каждого образца определяли при использовании штангенциркуля, имеющего нониус (фирма Vernier Software & Technology, LLC, Бивертон, Орегон) с минимальным разрешением 10 мкм.

Определение физических характеристик

Насыпные плотности до осуществления процесса g-rHLPD (ρ_{gbd}) и после него (ρ_{rbd}) вычисляли исходя из отношения массы к объёму. Объём образцов рассчитывали исходя из размеров цилиндрических образцов, определённых ранее. Измерения методом Hg-интрузионной порометрии (прибор AutoPore IV 9400, фирма Micromeritics Instrument Corporation, Норкросс, Джорджия) прореагировавших образцов проводили для определения насыпной плотности ($\rho_{rbd}(Hg)$), кажущейся плотности ($\rho_{rad}(Hg)$), открытой пористости и распределения пор прореагировавших образцов по размерам. Кажущуюся плотность ($\rho_{rad}(He)$) прореагировавших образцов (среднее арифметическое трёх показаний) измеряли также методом He-пикнометрии (прибор AccuPyc 1330, фирма Micromeritics Instrument Corporation, Норкросс, Джорджия). Для исследований обоими методами, Hg-порометрии и He-пикнометрии прореагировавшие образцы дробили на более мелкие кусочки (кусочки размером приблизительно 3-5 мм) с использованием ступки и пестика. Относительные плотности по данным He-пикнометрии ($\rho_r(He)$) и Hg-интрузионной порометрии ($\rho_r(Hg)$) вычисляли с использованием выражений S1.5A и S1.5B.

$$\rho_r(He) = \frac{\rho_{rbd}}{\rho_{rad}(He)} \times 100 \quad (S1.5A)$$

$$\rho_r(Hg) = \frac{\rho_{rbd}(Hg)}{\rho_{rad}(Hg)} \times 100 \quad (S1.5B)$$

Теоретическую плотность ($\rho_{td}(Th)$) рассчитывали с использованием правила смесей (S1.5C).

$$\rho_{td}(Th) = \frac{((1-\lambda_w) \times MW_{CaSiO_3} + \lambda_w \times MW_{SiO_2} + \lambda_w \times MW_{CaCO_3})}{\left(\frac{(1-\lambda_w) \times MW_{CaSiO_3}}{\rho_{CaSiO_3}} + \frac{\lambda_w \times MW_{SiO_2}}{\rho_{SiO_2}} + \frac{\lambda_w \times MW_{CaCO_3}}{\rho_{CaCO_3}} \right)} \quad (S1.5C)$$

где величины MW_{CaSiO_3} , MW_{SiO_2} и MW_{CaCO_3} являются молекулярными массами $CaSiO_3$, SiO_2 и $CaCO_3$ соответственно. Величины ρ_{CaSiO_3} , ρ_{SiO_2} и ρ_{CaCO_3} являются плотностями $CaSiO_3$ (2,89 г/см³), аморфного SiO_2 (2,20 г/см³) и $CaCO_3$ (сочетанная смесь арагонита (2,95 г/см³) и кальцита (2,71 г/см³)) соответственно. Относительные массовые доли кальцита и арагонита (a) в прореагировавших продуктах (например, CCS1) оценивали по данным анализа методом Ритвельда (табл. 6). Затем, исходя из α , рассчитывали среднюю величину ρ_{CaCO_3} в смеси с использованием правила смесей. Величина λ_w (мол.%) представляет собой степень насыщения углекислотой образцов CCS1 по данным измерений изменения массы (подробности описаны в разделе S1.5 и табл. 7).

Относительную теоретическую плотность ($\rho_r(Th)$) вычисляли с использованием уравнения S1.5D.

$$\rho_r(Th) = \frac{\rho_{rbd}}{\rho_{td}(Th)} \times 100 \quad (S1.5D)$$

Результаты всех измерений приведены в табл. 5. Аналогичные значения $\rho_r(He)$ (~80,66) и $\rho_r(Th)$ (~80,07) указывают на то, что в структуре практически не имеется никакой закрытой пористости. Данные, касающиеся распределения пор по размерам для прореагировавшего образца (CCS1), полученные методом Hg-порометрии, приведены на фиг. S1.

Таблица 5. Данные, полученные на основе измерений плотности и пористости

Образец	Сырец (г/см ³)		g-rHLPD							
			Насыпная плотность (г/см ³)		Кажущаяся плотность (г/см ³)		Теоретическая плотность (г/см ³)	Относительная плотность (%)		
	ρ_{gd}	ρ_{grd} (%)								
	ρ_{rbd}	$\rho_{rbd}(Hg)$	$\rho_{rad}(Hg)$	$\rho_{rad}(He)$	$\rho_{td}(Th)$	$\rho_r(Hg)$	$\rho_r(He)$	$\rho_r(Th)$		
CCS1	1,84±0,02	63,66±0,69	2,17±0,01	2,19	2,78	2,69±0,02	2,71±0,01	78,78	80,66±0,37	80,07±0,37

Распределение пор образца CCS1 по размерам, измеренное методом Hg-порометрии, показано на фиг. 6.

Структурный и термический анализ

Анализ методом РФА проводили при использовании дифрактометра Bruker D4 Diffractometer (фирма Bruker AXS Inc., Мэдисон, Висконсин) с Cu-источником излучения при 45 кВ и 40 мА в диапазоне

углов 2θ , составляющем $10-90^\circ$, с шагом $0,0157^\circ$ и временем экспозиции, равным 500 с на шаг. Количественное определение кристаллических фаз и в порошке CaSiO_3 , и в прореагировавших образцах проводили при помощи уточнения методом Ритвельда с использованием программы Jade 9.3.2 со структурной моделью из базы данных ICSD (Inorganic Crystal Structure Database, фирма FIZ Karlsruhe, Эггенштайн Леопольдсхафен, Германия). Подбор кривых профиля выполняли с использованием функции Pearson VII function при подобранном вручную фоне. Уточняли параметр решётки, профили пиков (модель Cagliatti) и изотропные термические параметры. Указанные измерения проведены фирмой H&M Analytical Services, Inc. (Аллентаун, Нью-Джерси).

На фиг. S2 отображены данные метода РФА, полученные для порошка CaSiO_3 и прореагировавшего образца (CCS1). Результаты измерения для количественного определения фазового состава при помощи уточнения методом Ритвельда показаны в табл. 6. Все наблюдаемые пики могут быть отнесены к фазам CaSiO_3 (PDF04-011-2265) и CaCO_3 (арагонит (PDF04-013-9616) и кальцит (PDF97-004-0113)).

Таблица 6. Составы кристаллических фаз порошка CaSiO_3 и образца CCS1 (мас.%)

Образец	Волластонит (CaSiO_3)	Кальцит (CaCO_3)	Арагонит (CaCO_3)	SiO_2
NYAD 400	97,0	1,1	-	1,9
CCS 1	57,9	12,3	29,8	-

Дифрактограммы волластонита и прореагировавшего образца CCS1 показаны на фиг. 7.

Термогравиметрический анализ (ТГА) и дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК) осуществляли с использованием прибора TGA-DSC (модель Q600 SDT, фирма TA Instruments Ltd., Ньюкасл, Делавэр) при нагревании до 1000°C со скоростью $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ в атмосфере азота (чистота 99,5%; генератор Parker Balston Nitrogen, N2-14, фирма RJM Sales, Скотч Плейнс, Нью-Джерси) и скорости потока 100 мл/мин. Газы, выделяющиеся при разложении прореагировавших образцов в ходе эксперимента ТГА, обнаруживали методом инфракрасной спектроскопии с преобразователем Nicolet Fourier (FT-IR) (прибор Nicolet FT-IR 6700, фирма Thermo Fisher Scientific Inc., Уэст Палм Бич, Флорида), соединённым с Thermo Scientific устройством сопряжения TGA-IR. Скорость сканирования для FT-IR составляла 16 развёрток при разрешении спектра $0,5\text{ см}^{-1}$. Во время измерения ТГА/ДСК инфракрасный спектр автоматически накапливался по истечении каждых 63 с. Для каждого испытания использовали образец массой ~ 62 мг. На фиг. S3 (а) показан в 3D-графическом исполнении FT-IR профиль газов, выделяющихся при нагревании прореагировавшего образца (CCS1). Водяной пар в концентрации $\sim 0,6$ мас.%, обнаруживали по полосам ($1100-2200\text{ см}^{-1}$, $>3000\text{ см}^{-1}$) при низких температурах ($<200^\circ\text{C}$), тогда как газообразный CO_2 ($2240-2450\text{ см}^{-1}$, $580-730\text{ см}^{-1}$, $3550-3800\text{ см}^{-1}$) преобладает после 200°C , указывая на то, что в ходе процесса g-rHLPD формируется фаза карбоната, в соответствии с результатами РФА (табл. 6 и фиг. S2). Фиг. S3(b) представляет собой соответствующий график ТГА-ДСК. В результате сравнения с фиг. S3(a), данный график можно разделить главным образом на четыре режима:

- (i) $40-200^\circ\text{C}$ - удаление физически адсорбированной воды,
- (ii) $200-800^\circ\text{C}$ - разложение CaCO_3 ,
- (iii) $800-840^\circ\text{C}$ - начало образования CaSiO_3 и продолжение разложения CaCO_3 , и
- (iv) $840-1000^\circ\text{C}$ - образование CaSiO_3 (без изменения массы).

Сопоставление волнового числа (ось x) с интенсивностью (ось z) и временем (ось y) в 3D-графическом виде (вставка отображает профиль зависимости времени от температуры) в диапазоне от 40 до 1000°C при скорости нагрева $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ в атмосфере N_2 показано на фиг. 8, а результаты ТГА-ДСК для образца CCS1 представлены на фиг. 9.

Степень насыщения углекислотой (λ)

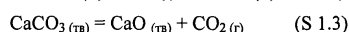
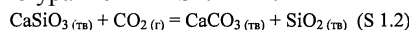
Степень насыщения углекислотой определяется в виде мольного процента насыщенного углекислотой CaSiO_3 после осуществления процесса g-rHLPD. Изменение чистой массы до и после осуществления процесса g-rHLPD использовали для вычисления степени насыщения углекислотой (λ_w) (уравнение S1.1), полагая при этом, что всё поступает в результате образования карбоната кальция, образующегося в ходе реакции.

$$\lambda_w = \frac{(m_{\text{HLPD}} - m_{\text{dry}})}{MW_{\text{CO}_2}} \times \left(\frac{MW_{\text{CaSiO}_3}}{m_{\text{dry}}} \right) \times 100 \quad (\text{S 1.1})$$

где MW_{CaSiO_3} и MW_{CO_2} являются молекулярными массами CaSiO_3 и CO_2 соответственно.

Степень насыщения углекислотой (λ_{TGA}) оценивали также по результатам ТГА. Набор из трёх образцов ($\sim 20-30$ мг) осторожно отбирали из внешней (<3 мм от внешней окружности) и внутренней (<3 мм от центра) областей прореагировавших образцов (CCS1). Измеряли методом ТГА (прибор Q5000 IR, фирма TA Instruments Ltd., Ньюкасл, Делавэр) величину W_{CO_2} и выполняли расчёты по уравнению 1.4 для вычисления λ_{TGA} внутреннего и внешнего сечений (табл. 7). Величину мас.%. CO_2 (W_{CO_2}) в образце измеряли исходя из потери массы в диапазоне от 150 до 1000°C . Реакции S1.2 и S1.3 отображают насыщение CaSiO_3 углекислотой в ходе процесса g-rHLPD и разложение CaCO_3 при нагревании. Степень на-

сыщения углекислотой (λ_{TGA}) вычисляли по уравнениям S1.4A-D.



$$M_{\text{re-CaSiO}_3} = M_{\text{CO}_2} = \left[\frac{W_{\text{CO}_2}}{MW_{\text{CO}_2}} \right] \quad (\text{S1.4A})$$

$$M_{\text{CaO}} = M_{\text{SiO}_2} = M_{\text{CO}_2} \quad (\text{S } 1.4\text{B})$$

$$M_{\text{un-CaSiO}_3} = \left[\frac{(100 - M_{\text{CaO}} \times MW_{\text{CaO}} - M_{\text{SiO}_2} \times MW_{\text{SiO}_2} - W_{\text{CO}_2})}{(MW_{\text{CaSiO}_3})} \right] \quad (\text{S } 1.4\text{C})$$

$$\lambda_{TGA} = \left[\frac{(M_{\text{re-CaSiO}_3})}{(M_{\text{un-CaSiO}_3} + M_{\text{re-CaSiO}_3})} \right] \times 100 \quad (\text{S } 1.4\text{D})$$

где $M_{\text{re-CaSiO}_3}$ представляет собой количество молей прореагировавшего CaSiO_3 ; $M_{\text{un-CaSiO}_3}$ представляет собой количество молей непрореагировавшего CaSiO_3 ; M_{CO_2} представляет собой количество связанных молей CO_2 в образце; M_{CaO} представляет собой количество молей CaO , остающегося в $M_{\text{re-CaSiO}_3}$; M_{SiO_2} представляет собой количество молей SiO_2 , остающегося в $M_{\text{re-CaSiO}_3}$, а MW_{CaO} и MW_{SiO_2} являются молекулярными массами CaO и SiO_2 .

Степень насыщения углекислотой ($\lambda_{\text{calcimetry}}$) определяли также исходя из среднего арифметического для 10 образцов, полученного с использованием волюметрического метода, в кальциметре (модель Eijkelkamp, артикул № 08.53, фирма Agrisearch Equipment, США). Карбонаты, присутствовавшие в образце, превращали в CO_2 при добавлении к образцу соляной кислоты. В результате давления, оказываемого выделившимся CO_2 , уровень воды в бюретке повышался. Измеренную разность уровней использовали для определения выделившегося количества CO_2 , по которому можно вычислять содержание карбоната. Степень насыщения углекислотой ($\lambda_{\text{calcimetry}}$) рассчитывали по уравнениям S1.4E-G.

$$M_{\text{re-CaSiO}_3} = M_{\text{CaCO}_3} = \left[\frac{W_{\text{CaCO}_3}}{MW_{\text{CaCO}_3}} \right] \quad (\text{S1.4E})$$

$$M_{\text{un-CaSiO}_3} = \left[\frac{(100 - M_{\text{CaCO}_3} \times MW_{\text{CaCO}_3} - M_{\text{SiO}_2} \times MW_{\text{SiO}_2})}{(MW_{\text{CaSiO}_3})} \right] \quad (\text{S } 1.4\text{F})$$

$$\lambda_{\text{Calcimetry}} = \left[\frac{(M_{\text{re-CaSiO}_3})}{(M_{\text{un-CaSiO}_3} + M_{\text{re-CaSiO}_3})} \right] \times 100 \quad (\text{S } 1.4\text{G}).$$

Таблица 7. Степень насыщения углекислотой образца CCS1 (мол.%)

λ_w	$\lambda_{\text{Calcimetry}}$	λ_{TGA}		λ_{XRD}
		внутреннее	внешнее	
47,5±2,7	46,9±2,7	49,4±2,9	50,7±1,1	45,8

Хотя выше описаны различные варианты осуществления настоящего изобретения, следует понимать, что они были представлены только в виде примера, а не ограничения. Специалистам в соответствующей области техники очевидно, что в рамках изобретения можно выполнять различные изменения формы и элемента без отступления от существа и объема настоящего изобретения. Таким образом, широта и объем настоящего изобретения не должны ограничиваться любым из вышеописанных типичных вариантов его осуществления, а должны определяться только в соответствии со следующими ниже пунктами формулы изобретения и их эквивалентами. Все патенты и публикации, обсуждаемые в настоящем документе, включены в него ссылкой в своей совокупности.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения монолитной керамической массы из пористой матрицы в условиях гидротермального жидкофазного спекания (HLPS), включающий стадии, на которых

обеспечивают наличие пористой матрицы, имеющей поры и содержащей силикат;

обеспечивают наличие просачивающейся среды, содержащей растворитель в жидкой или газовой фазе, который является инертной средой, не обладающей химической активностью в отношении пористой матрицы, и диоксид углерода или молекулы на основе диоксида углерода, содержащие по меньшей мере одну молекулу из HCO_3^- , H_2CO_3 и CO_3^{2-} ;

пропитывают от 15 до 70% объема пор пористой матрицы просачивающейся средой; при этом просачивающаяся среда протекает через пористую матрицу, причем растворитель находится в жидкой фазе в порах пористой матрицы; и

диоксид углерода или молекулы на основе диоксида углерода, находясь в порах пористой матрицы, вступают в реакцию насыщения углекислотой с частью пористой матрицы с образованием продукта, который заполняет по меньшей мере часть объема пор.

2. Способ по п.1, в котором в просачивающейся среде растворитель и по меньшей мере один из диоксида углерода или молекул на основе диоксида углерода находятся в газовой фазе.

3. Способ по п.1, в котором в просачивающейся среде растворитель и по меньшей мере один из ди-

оксида углерода или молекул на основе диоксида углерода находятся в жидкой фазе.

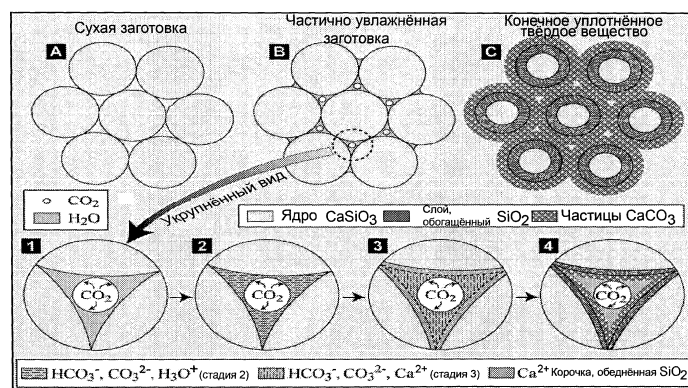
4. Способ по п.1, в котором в просачивающейся среде растворитель находится в жидкой фазе и по меньшей мере один из диоксида углерода или молекул на основе диоксида углерода находится в газовой фазе.

5. Способ по п.1, в котором осуществляют механическую конвекцию просачивающейся среды через пористую матрицу.

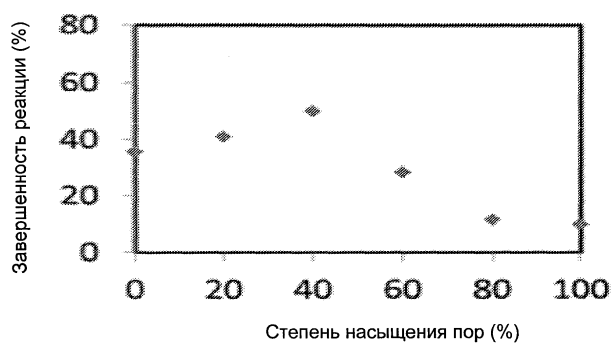
6. Способ по п.5, в котором механически конвектируемый поток включает в себя один из потоков: поток повышенного давления, капиллярный электроосмотический поток, магнитоосмотический поток или поток, перемещаемый под действием температурного и химического градиента.

7. Способ по п.1, в котором степень насыщения пор составляет около 50%.

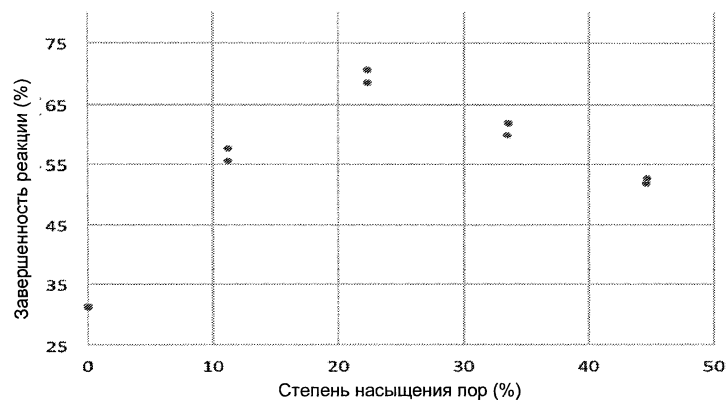
8. Способ по п.1, в котором продукт, образующийся в результате реакции насыщения углекислотой части пористой матрицы, представляет собой карбонат.



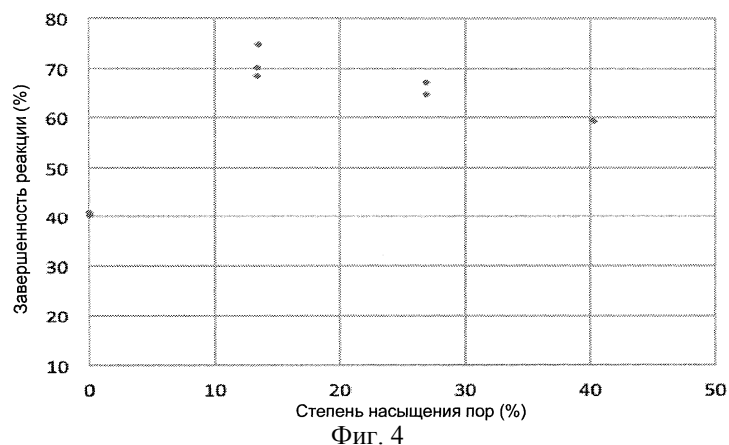
Фиг. 1



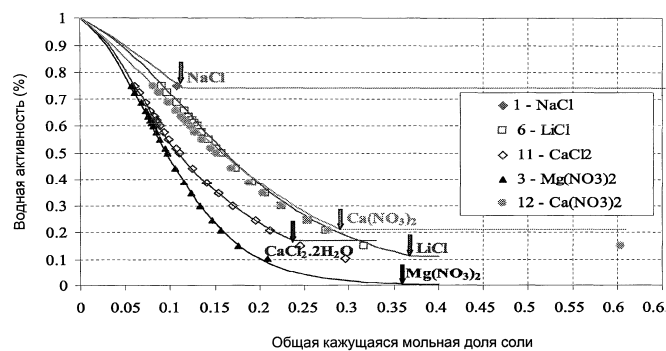
Фиг. 2



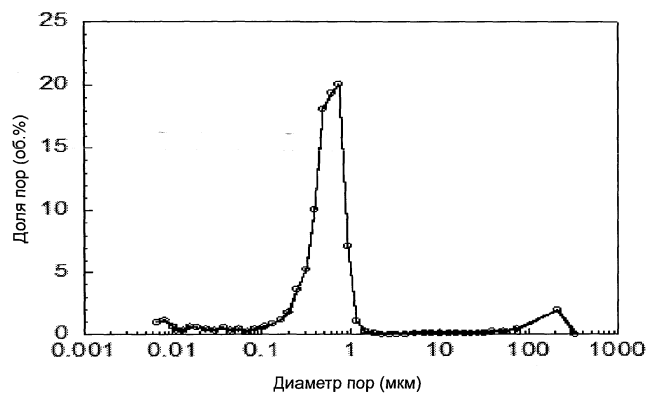
Фиг. 3



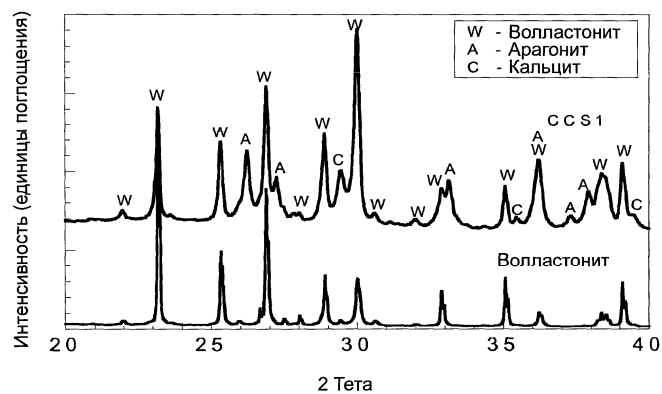
Фиг. 4



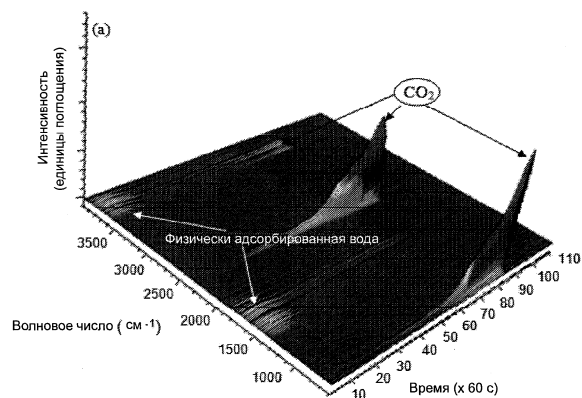
Фиг. 5



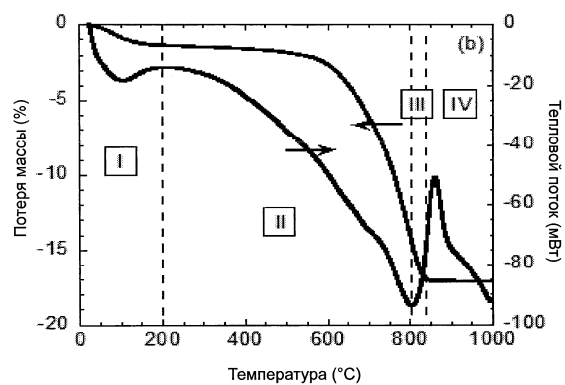
Фиг. 6



Фиг. 7



Фиг. 8



Фиг. 9

