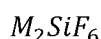


Sposób wytwarzania materiału fluorokrzemianowego z grupy hieratytu z popiołów lotnych

Przedmiotem wynalazku jest wykorzystanie popiołów lotnych, wcześniej aktywowanych za pomocą wodorotlenku potasu, pozwalające na jego zagospodarowanie w procesie otrzymywania materiału fluorokrzemianowego o typie struktury hieratytu pozbawionego pozostałości popiołowej, bez konieczności stosowania zewnętrznego dodatku krzemu.

Heksafluorokrzemiany (fluorokrzemiany) to związki nieorganiczne, sole kwasu heksafluorokrzemowego (fluorokrzemowego). Substancje charakteryzują się krystaliczną budową, są rozpuszczalne w wodzie, oprócz fluorokrzemianów litowców i fluorokrzemianów baru.

Ogólny wzór chemiczny heksafluorokrzemianów ma postać:



gdzie: M – kation metalu alkalicznego.

Struktura hieratytu (HIE) o wzorze sumarycznym K_2SiF_6 charakteryzuje się szkieletem sześciennie-oktaedrycznym i oktaedrycznym, gdzie kationem metalu alkalicznego jest potas.

Według analizy Loehlina (1984) ma on grupę przestrzenną $Fm\bar{3}m$, przy $a_0 = 0,8134$ nm, $V = 0,538,2$ nm³ w temperaturze 295K. Długość wiązania Si-F wynosi 0,1683 nm.

Dotychczas znanych jest kilka sposobów wytwarzania materiałów heksafluorokrzemianowych z minerału kaolinitu ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$) lub z czystych odczynników chemicznych. Drogi syntezy obejmują kokryształizację i współstrącanie. Na przykład $K_2[MnF_6]$ w 40% kwasie fluorowodorowym z fluorkiem potasu można mieszać z SiO_2 rozpuszczonym w 40% kwasie fluorowodorowym w celu współstrącania hieratytu.

Znane są również metody wykorzystania skał wulkanicznych jako surowców do syntezy materiałów fluorokrzemianowych. W pracy Boer R.H., Beukes G.J., Meyeff F.M., Smith C.B., Fluoride precipitates in silicate wet-chemistry: implications on REE fractionation, Chemical Geology, 104, s. 93-98, 1993 zaprezentowano sposób rozpuszczania próbek dolerytu $HF-HNO_3-HClO_4$, w wyniku czego powstają osady hieratytu, ralstonitu i $NaUZr_2F_{12}$.

W literaturze naukowej również można odnaleźć doniesienia opisujące możliwość otrzymywania hieratytu wykorzystując odczynniki chemiczne lub surowce odpadowe jakimi są płyny szczelinujące. Zgodnie z pracą Balucan R.D., Turner L.G., Steel K.M., Acid-induced mineral alteration and its influence on the permeability and compressibility of coal, J. Nat. Gas Sci. Eng., 33, s. 973 – 987, 2016 podczas zanurzenia rdzenia węgla w 15-procentowym roztworze HF z 4-procentowym KCl nastąpiło zwiększenie przepuszczalności węgla do solanki z 0,10 do 0,45 mD i zmniejszyła się ściśliwość szczeliny z 0,020 do 0,006 bar⁻¹. Zwiększoną przepuszczalność i lepszą odporność na naprężenia przypisano odpowiednio rozpuszczaniu kaolinitu ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$) i wytrącaniu hieratytu (K_2SiF_6).

W pracy Gramaccioli C.M., Campostrini I., Demartinite, a new polymorph of K_2SiF_6 from La Fossa Crater, Vulcano, Aeolian Islands, Italy, Canad. Mineral., 45, s. 1275 – 1280, 2007 zaprezentowano demartinite jako nowy sześciokątny polimorf fluorokrzemianu potasu, znaleziony w fumarolu na obrzeżu krateru La Fossa na wyspie Vulcano, Archipelag Liparyjski, Sycylia, Włochy.

Zarówno minerał, jak i nazwę minerału zatwierdzono - Komisja ds. Nowych Minerałów i Nazw Minerałów IMA (nr 2006-034).

5 Zgodnie z pracą Singh V.S., Moharil S.V., Synthesis and characterization of K_2SiF_6 hexafluorosilicate, IOP Conf.Ser.: Mater. Sci. Eng., 1104, 012004, 2021 minerał hieratyty otrzymano z odczynników chemicznych o czystości analitycznej w wyniku zmieszania węgla potasu z kwasem krzemowym, po czym dodawano kroplami 48% kwas fluorowodorowy do całkowitego wydzielenia dwutlenku węgla. Nadmiar kwasu fluorowodorowego odparowano na płycie grzejnej.

Z aktualnego stanu wiedzy nie jest znany sposób wytwarzania materiału fluorokrzemianowego z grupy hieratyty otrzymany z popiołów lotnych.

10

Celem wynalazku jest wytwarzanie materiału fluorokrzemianowego z grupy hieratyty po konwersji popiołów lotnych do aktywowanych faz, pirolizowanych w atmosferze bez dostępu powietrza, następnie wytrząsanych z użyciem kwasu fluorowodorowego.

15

Istotą sposobu wytwarzania materiału fluorokrzemianowego z grupy hieratyty z popiołów lotnych jest to, że przygotowuje się mieszaninę, w której skład wchodzi:

- popiół lotny w ilości od 15 do 25% masowych;
- wodorotlenek potasu w ilości od 75 do 85% masowych.

20

Następnie prowadzi się mieszanie do uzyskania jednolitej struktury, pirolizuje się w atmosferze mieszaniny gazowej o składzie od 0 do 20% dwutlenku węgla i od 80 do 100% azotu, w temperaturze od 680 do 1020°C. W dalszej kolejności strukturę wytrząsa się z kwasem fluorowodorowym o stężeniu od 10 do 40%, korzystnie 40%, wytrząsa w czasie od 4 do 6 h, filtruje, przemywa osad wodą destylowaną do pH neutralnego i suszy uzyskując materiał fluorokrzemianowy z grupy hieratyty, niezawierający zanieczyszczeń popiołowych.

25

Korzystnie przed operacją mieszania popiół lotny poddaje się operacji odseparowania cząstek magnetycznych, a następnie mieszania w planetarnym młynie kulowym do 3 h, przy szybkości pracy od 380 do 420 obr./min.

30

Korzystnym skutkiem zastosowania wynalazku jest otrzymanie materiału fluorokrzemianowego z grupy hieratyty niezawierającego zanieczyszczeń popiołowych. Kolejną zaletą wynalazku jest zagospodarowanie popiołów lotnych.

Przykład 1.

W zlewce szklanej odważono 10g (20% mas.) popiołu lotnego o składzie:

- 36,68% wagowych SiO_2 ,
- 15,10% wagowych Al_2O_3 ,
- 5 – 7,18% wagowych Fe_2O_3 ,
- 2,85% wagowych CaO ,
- 1,45% wagowych MgO ,
- 0,34% wagowych Na_2O ,
- 2,65% wagowych K_2O
- 10 – 33,75% wagowych LOI – straty prażenia.

Następnie dodano 40g (80% mas.) wodorotlenku potasu, po czym mieszaninę wprowadzono do młyna planetarnego „Mono PULVERISETTE 6” mieląc przez okres 10 min przy szybkości pracy 400 obr./min. Zmieloną mieszaninę umieszczono w pojemniku wykonanym z Al_2O_3 , wprowadzono do pieca rurowego „Northerm” i pirolizowano z szybkością grzania $10^\circ\text{C}/\text{min}$ w temperaturze 800°C , z jednoczesnym przepływem gazu o składzie 20% dwutlenku węgla i 80% azotu, z szybkością przepływu 150l/h. Temperaturę końcową utrzymywano przez 2 h. Otrzymany proszek wytrząsano z 10% kwasem fluorowodorowym w ilości 100ml, wytrząsano w czasie 6 h, filtrowano z użyciem lejka plastikowego z papierowym sączkiem ilościowym średnim (typ: 389), następnie przemywano wodą destylowaną osad do pH neutralnego. Otrzymany osad suszono w temperaturze 80°C przez 24h, w suszarce próżniowej „Vacucell”.

Uzyskany materiał poddano badaniom. Na zarejestrowanym wykazie odległości międzypłaszczyznowych, uzyskanym techniką dyfrakcji rentgenowskiej aparatem X’Pert Pro MPD firmy Panalytical według procedury zawartej w instrukcji obsługi, odnotowano odległości międzypłaszczyznowe charakterystyczne dla struktury hieratytu (Tab.).

25

Przykład 2.

W zlewce szklanej odważono 7,5g (15% mas.) popiołu lotnego z odseparowanymi cząstkami magnetycznymi, o składzie:

- 51,30% wagowych SiO_2 ,
- 30 – 25,93% wagowych Al_2O_3 ,
- 0,57% wagowych Fe_2O_3 ,
- 3,15% wagowych CaO ,
- 0,56% wagowych MgO ,
- 0,14% wagowych Na_2O ,
- 35 – 3,16% wagowych K_2O
- 15,19% wagowych LOI – straty prażenia.

Następnie dodano 42,5g (85% mas.) wodorotlenku potasu, po czym mieszaninę wprowadzono do młyna planetarnego Mono PULVERISETTE 6 mieląc przez okres 10 min przy szybkości pracy 420 obr./min. Zmieloną mieszaninę umieszczono w pojemniku wykonanym z Al_2O_3 , wprowadzono do

pieca rurowego Northerm i pirolizowano z szybkością grzania 10°C/min w temperaturze 1020°C, z jednoczesnym przepływem gazu o składzie 18% dwutlenku węgla i 82% azotu, z szybkością przepływu 150l/h. Temperaturę końcową utrzymywano przez 2 h. Otrzymany proszek wytrząsano z 10% kwasem fluorowodorowym w ilości 100ml, wytrząsano w czasie 6 h, filtrowano z użyciem lejka plastikowego z papierowym sączkiem ilościowym średnim (typ: 389), następnie przemywano wodą destylowaną osad do pH neutralnego. Otrzymany osad suszono w temperaturze 80°C przez 24h, w suszarce próżniowej „Vacucell”.

Uzyskany materiał poddano badaniom. Na zarejestrowanym wykazie odległości międzypłaszczyznowych, uzyskanym techniką dyfrakcji rentgenowskiej aparatem X’Pert Pro MPD firmy Panalytical według procedury zawartej w instrukcji obsługi, odnotowano odległości międzypłaszczyznowe charakterystyczne dla struktury hieratytu (Tab.).

Przykład 3.

W zlewce szklanej odważono 12,5g (25% mas.) popiołu lotnego o składzie:

- 51,30% wagowych SiO₂,
- 25,93% wagowych Al₂O₃,
- 0,57% wagowych Fe₂O₃,
- 3,15% wagowych CaO,
- 0,56% wagowych MgO,
- 0,14% wagowych Na₂O,
- 3,16% wagowych K₂O,
- 15,19% wagowych LOI – straty prażenia,

dodano 37,5g (75% mas.) wodorotlenku potasu i następnie mieszaninę wprowadzono do młyna planetarnego Mono PULVERISETTE 6 mieląc przez okres 3 godzin przy szybkości pracy 420 obr./min.

Zmieloną mieszaninę umieszczono w pojemniku wykonanym z Al₂O₃, wprowadzono do pieca rurowego Northerm i pirolizowano z szybkością grzania 10°C/min w temperaturze 680°C, z jednoczesnym przepływem gazu o składzie 100% azotu, z szybkością przepływu 150l/h. Temperaturę końcową utrzymywano przez 2 h. Otrzymany proszek wytrząsano z 10% kwasem fluorowodorowym w ilości 100ml, wytrząsano w czasie 6 h, filtrowano z użyciem lejka plastikowego z papierowym sączkiem ilościowym średnim (typ: 389), następnie przemywano wodą destylowaną osad do pH neutralnego. Otrzymany osad suszono w temperaturze 80°C przez 24h, w suszarce próżniowej „Vacucell”.

Uzyskany materiał poddano badaniom. Na zarejestrowanym wykazie odległości międzypłaszczyznowych, uzyskanym techniką dyfrakcji rentgenowskiej aparatem X’Pert Pro MPD firmy Panalytical według procedury zawartej w instrukcji obsługi, odnotowano odległości międzypłaszczyznowe charakterystyczne dla struktury hieratytu (Tab.).

Tab. Odczytane wartości zarejestrowane na wykazie odległości międzypłaszczyznowych, uzyskanym techniką dyfrakcji rentgenowskiej w przykładach wykonania

1 przykład	2 przykład	3 przykład
odległości międzypłaszczyznowe d_{hkl} [Å]		
4,69900	4,69900	4,70070
2,87386	4,06895	2,87949
2,45122	2,87799	2,45566
2,34738	2,45442	2,03400
2,03321	2,34827	1,86953
1,86541	2,03370	1,81900
1,81909	1,86634	1,66071
1,65925	1,81874	1,56579
1,56429	1,66100	1,42014
1,43782	1,56542	1,28600
1,37388	1,43800	-
1,35523	1,37505	-
1,28535	1,35572	-
1,22584	1,28615	-

RZECZNIK PATENTOWY

Maciej Nowicki
mgr inż. Maciej Nowicki
Nr wp. 3476