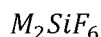


Sposób wytwarzania materiału fluorokrzemianowego z grupy hieratytu z wodnego roztworu
odpadowego po produkcji hieratytu syntetycznego z popiołów lotnych

5 Przedmiotem wynalazku jest wykorzystanie wodnego roztworu odpadowego po produkcji hieratytu z 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.

10 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.

15 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.

20 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 zmieszać z SiO_2 rozpuszczonym w 40% kwasie fluorowodorowym w celu współstrącania hieratytu.

25 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 $NaUZr_2F_{12}$.

30 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 35 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 hieratyt 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.

10 Z aktualnego stanu wiedzy nie jest znany sposób wytwarzania materiału fluorokrzemianowego z grupy hieratytu otrzymanych z wodnego roztworu odpadowego po produkcji hieratytu syntetycznego z popiołów lotnych.

15 Celem wynalazku jest wytwarzanie materiału fluorokrzemianowego z grupy hieratytu po konwersji popiołów lotnych do aktywowanych faz, z wodnego roztworu odpadowego po produkcji hieratytu syntetycznego z popiołów lotnych

20 Istotą sposobu wytwarzania materiału fluorokrzemianowego z grupy hieratytu z wodnego roztworu odpadowego po produkcji hieratytu syntetycznego z popiołów lotnych jest to, że przygotowuje się mieszaninę, w której skład wchodzi:

- popiół lotny w ilości od 20 do 25% masowych;
- wodorotlenek potasu w ilości od 75 do 80% masowych,

Następnie prowadzi się mieszanie popiołu lotnego z wodorotlenkiem potasu do uzyskania jednolitej struktury, pirolizuje się w atmosferze mieszaniny gazowej o składzie od 0 do 20% dwutlenku węgla i od 25 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 się, przemywa osad wodą destylowaną do pH neutralnego i suszy uzyskując materiał fluorokrzemianowy z grupy hieratytu, niezawierający zanieczyszczeń popiołowych. Korzystnie przed 30 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. Wodny roztwór odpadowy po produkcji hieratytu syntetycznego z popiołów lotnych (filtrat), pochodzący z wytrząsania materiału w kwasie fluorowodorowym, miesza się ze stałym chlorkiem potasu w ilości od 5 do 10% masowo-objętościowych (% m/v). Następnie składniki poddaje się intensywnemu wymieszaniu w temperaturze pokojowej, w czasie od 60 do 120 minut. Otrzymaną mieszaninę filtruje 35 się i uzyskany osad przemywa się wodą destylowaną do pH neutralnego. Następnie, osad suszy się. Korzystnie po operacji mieszania, mieszaninę umieszcza się w łaźni ultradźwiękowej na czas 60 minut. Korzystnie po operacji mieszania mieszaninę poddaje się procesowi starzenia w czasie do 8h.

Korzystnym skutkiem zastosowania wynalazku jest otrzymanie materiału fluorokrzemianowego z grupy hieratytu niezawierającego zanieczyszczeń popiołowych. Kolejną zaletą wynalazku jest zagospodarowanie wodnego roztworu odpadowego po produkcji hieratytu syntetycznego z popiołów lotnych.

5

Wyniki pomiarów sposobu wytwarzania materiału fluorokrzemianowego z wodnego roztworu odpadowego po produkcji hieratytu syntetycznego z popiołów lotnych zostały przedstawione w poszczególnych tabelach:

10 Tab. 1 – wykaz odległości międzypłaszczyznowych d_{hkl} dla materiału fluorokrzemianowego uzyskanego sposobem przedstawionym w pierwszym przykładzie wykonania;

Tab. 2 – wykaz odległości międzypłaszczyznowych d_{hkl} dla materiału fluorokrzemianowego uzyskanego sposobem przedstawionym w drugim przykładzie wykonania;

Przykład 1.

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

- 36,68% wagowych SiO_2 ,
- 15,10% wagowych Al_2O_3 ,
- 7,18% wagowych Fe_2O_3 ,
- 2,85% wagowych CaO ,
- 20 – 1,45% wagowych MgO ,
- 0,34% wagowych Na_2O ,
- 2,65% wagowych K_2O
- 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 1020°C , z jednoczesnym przepływem gazu o składzie 20% dwutlenku węgla i 80% azotu, z szybkością przepływu 150l/h. Temperaturę utrzymywano przez 2 h. Otrzymany proszek wytrząsano z 10% kwasem fluorowodorowym w ilości 250ml, wytrząsano w czasie 6 h, filtrowano z użyciem lejka plastikowego z papierowym sączkiem ilościowym średnim (typ: 389), następnie wodą destylowaną przemywano osad hieratyту syntetycznego do pH neutralnego. W następnej kolejności, w pojemniku plastikowym odmierzone 200ml wodnego roztworu odpadowego po produkcji hieratyту syntetycznego z popiołów lotnych, dodano 10g chlorku potasu, po czym mieszaninę wytrząsano w czasie 2 godzin, filtrowano z użyciem lejka 30 plastikowego z papierowym sączkiem ilościowym średnim (typ: 389), przemywano osad wodą destylowaną do pH neutralnego. Otrzymany osad suszono w temperaturze 80°C przez 24h, w suszarce próżniowej „Vacu-cell”. Uzyskany materiał poddano badaniom. Na zarejestrowanym wykazie odległości międzypłaszczyznowych (Tab.), uzyskanym techniką dyfrakcji rentgenowskiej aparatem X’Pert Pro 35

MPD firmy Panalytical według procedury zawartej w instrukcji obsługi, odnotowano odległości międzypłaszczyznowe charakterystyczne dla struktury hieratytu.

Przykład 2.

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

- 51,30% wagowych SiO_2 ,
- 25,93% wagowych Al_2O_3 ,
- 0,57% wagowych Fe_2O_3 ,
- 3,15% wagowych CaO ,
- 10 – 0,56% wagowych MgO ,
- 0,14% wagowych Na_2O ,
- 3,16% wagowych K_2O ,
- 15,19% wagowych LOI – straty prażenia,

15 dodano 37,5g (75% mas.) wodorotlenku potasu i następnie 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 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ w temperaturze 680°C , z jednoczesnym przepływem gazu o składzie 100% azotu, z szybkością przepływu 150l/h. Temperaturę utrzymywano przez 2 h. Otrzymany proszek wytrząsano z 40% kwasem fluorowodorowym w ilości 100ml, wytrząsano

20 w czasie 4 h, filtrowano z użyciem lejka plastikowego z papierowym sączkiem ilościowym średnim (typ: 389), następnie wodą destylowaną przemywano osad do pH neutralnego. W pojemniku plastikowym odmierzone 100ml wodnego roztworu odpadowego po produkcji hieratytu (filtrat) syntetycznego z popiołów lotnych, dodano 10g chlorku potasu i następnie mieszaninę wytrząsano w

25 czasie 1 godziny, a potem pojemnik plastikowy z zawartością umieszczono w łaźni ultradźwiękowej „Fisherbrand” na czas 1 godziny. Po czym roztwór pozostawiono na 8 h w temperaturze pokojowej, filtrowano z użyciem lejka plastikowego z papierowym sączkiem ilościowym średnim (typ: 389), przemywano osad wodą destylowaną 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 (Tab.), uzyskanym techniką dyfrakcji

30 rentgenowskiej aparatem X'Pert Pro MPD firmy Panalytical według procedury zawartej w instrukcji obsługi, odnotowano odległości międzypłaszczyznowe charakterystyczne dla struktury hieratytu.

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

Przykład 1	Przykład 2
Odległości międzypłaszczyznowe d_{hkl} [Å]	
4,70070	4,70070
2,88114	2,87860
2,45643	2,45643
2,03555	2,03550
1,86974	1,86974
1,82116	1,82116
1,66231	1,66231
1,56692	1,56690
1,43938	1,43930
1,37642	1,37640
1,35691	1,35691
1,28738	1,28738
1,22767	1,22767

RZECZNIK PATENTOWY

Maciej Nowicki
mgr inż. Maciej Nowicki
Nr wp. 3476