

RZECZPOSPOLITA  
POLSKA



Urząd Patentowy  
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **220446**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **396442**

(51) Int.Cl.  
**C01B 33/24 (2006.01)**  
**C04B 14/04 (2006.01)**

(22) Data zgłoszenia: **27.09.2011**

(54)

**Sposób wytwarzania syntetycznego wolastonitu**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

**02.04.2013 BUP 07/13**

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

**30.10.2015 WUP 10/15**

(73) Uprawniony z patentu:

**AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA  
IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE,  
Kraków, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**MARTA BŁAŻEWICZ, Kraków, PL  
JOANNA PODPORSKA, Kraków, PL  
TERESA GUMUŁA, Kraków, PL**

(74) Pełnomocnik:

**rzecz. pat. Patrycja Rosół**

**PL 220446 B1**

## Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania wolastonitu, który znajduje zastosowanie, jako surowiec w przemyśle ceramicznym.

Wolastonit ( $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ) jest minerałem z grupy krzemianów, naturalnie występującym w przyrodzie. Z uwagi na ograniczony dostęp do wysokiej czystości surowca, wolastonit wytwarzany jest syntetycznie różnymi metodami, typowymi dla technologii materiałów ceramicznych.

Dotychczas wolastonit wytwarza się na drodze hydrotermalnej syntezy uwodnionych krzemianów wapnia.

Z polskiego zgłoszenia patentowego P.333 510 znany jest sposób wytwarzania syntetycznego wolastonitu, stosowanego głównie w przemyśle ceramicznym oraz gumowym i tworzyw sztucznych. Sposób wytwarzania syntetycznego wolastonitu polega na tym, że surowiec krzemionkowy o wysokiej reaktywności, korzystnie ziemię krzemionkową, miesza się z surowcem wapniowym o wysokiej reaktywności, korzystnie kredą jeziorną, dobierając skład mieszanki tak, by stosunek wagowy  $\text{SiO}_2 : \text{CaO}$  wynosił około 52 : 48, przy niedopuszczalnym nadmiarze CaO. Mieszkankę poddaje się procesowi syntezy hydrotermalnej, korzystnie w autoklawie. Otrzymany w ten sposób uwodniony krzemian wapnia wypraża się w temperaturze co najmniej  $800^\circ\text{C}$  do całkowitego wyeliminowania wody.

Znany jest również sposób otrzymywania wolastonitu w wysokotemperaturowej reakcji krzemionki i węglanu wapnia. Sposób ten wymaga bardzo drobnego zmielenia surowców i ich wygrzewania w temperaturze  $1300^\circ\text{C}$  lub kilkukrotnego naprzemiennego wygrzewania połączonego z przemianem otrzymanego produktu. Z polskiego opisu patentowego nr 152 911 znany jest sposób wytwarzania syntetycznego wolastonitu przez bezpośrednie spiekanie, w temperaturze  $1200^\circ\text{C}$ – $1300^\circ\text{C}$ , mieszaniny siarczanu wapnia i surowca krzemionkowego, przy czym stosunek molowy  $\text{CaO} : \text{SiO}_2$  w mieszaninie surowcowej wynosi od 1:1 do 1:1,5.

Z polskiego opisu patentowego nr 155 842 znany jest sposób wytwarzania syntetycznego produktu wolastonitowego z odpadów przemysłowych, który polega na tym, że odpad wapniowy zawierający w swym składzie ponad 48% masowych związków wapnia i korzystnie co najmniej 90% masowych frakcji poniżej  $10\ \mu\text{m}$ , miesza się z odpadem krzemowym, zawierającym ponad 45% masowych związków krzemu i korzystnie co najmniej 95% masowych frakcji poniżej  $85\ \mu\text{m}$ , oraz ewentualnie miesza się z wapnem i/lub kamieniem wapiennym, po czym mieszkankę wypala się w temperaturze od  $677^\circ\text{C}$  do  $1177^\circ\text{C}$  w czasie od 10 sekund do 110 minut.

Wolastonit można również uzyskać metodą zol-żel, polegającą na niskotemperaturowym otrzymaniu materiałów nieorganicznych lub organiczno-nieorganicznych (tzw. hybrydowych) z prekursorów metaloorganicznych. W wyniku polikondensacji otrzymuje się żel, który po obróbce termicznej zostaje przetworzony w materiał ceramiczny, którego jednym ze składników jest wolastonit.

Istota sposobu wytwarzania syntetycznego wolastonitu w postaci proszku polega na tym, że do polimeru krzemooorganicznego P o stosunku molowym C/Si w strukturze polimeru od 1 do 7 i stosunku molowym O/Si w zakresie od 1 do 3, korzystnie polimeru z grupy polisiloksanów, wprowadza się ceramiczny dodatek nieaktywny, korzystnie w postaci krzemionki  $\text{SiO}_2$  oraz ceramiczny dodatek aktywny CA, korzystnie wodorotlenek wapnia  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , tlenek wapnia CaO, w stosunku wagowym P: $\text{SiO}_2$ :CA w granicach 5–44 : 1–3 : 2–8. Następnie jednorodną mieszaninę poddaje się obróbce termicznej w temperaturze od  $600^\circ\text{C}$  do  $1600^\circ\text{C}$  w czasie co najmniej 2 h w atmosferze pozbawionej tlenu. Otrzymany proszek wollastonitu rozdrabnia się w celu uzyskania odpowiedniej frakcji ziarnowej.

Sposób według wynalazku jest wydajny i tani, pozwala na prowadzenie procesu w stosunkowo niskiej temperaturze, bez konieczności korzystania ze skomplikowanych urządzeń ciśnieniowych. Sposób ten możliwy jest do zastosowania na skalę przemysłową. Wykorzystanie preceramów do otrzymania wolastonitu pozwala uniknąć skomplikowanych procesów wytwarzania proszkowych surowców ceramicznych, formowania wyrobów i konieczności prowadzenia wieloetapowego wysokotemperaturowego procesu. Sposób wg wynalazku pozwala ponadto na pełną kontrolę stechiometrii produktów, uzyskanie produktów o wysokiej czystości chemicznej, homogeniczności i pozwala łatwo modyfikować ich skład chemiczny.

### Przykład 1

Polimer polimetylofenylosiloksanowy o stosunku molowym C/Si = 3,14 i stosunku molowym O/Si = 1,42 miesza się z wypełniaczem nieaktywnym  $\text{SiO}_2$  oraz wypełniaczem aktywnym  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , przy czym stosunek wagowy polimeru do  $\text{SiO}_2$  i do  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  wynosi 17 : 2 : 5. Tak przygotowaną mieszaninę poddaje się sieciowaniu, polegającym na przetrzymaniu jej w  $140^\circ\text{C}$  przez 6 dni. Następnie

usieciowaną kompozycję poddaje się obróbce termicznej, ogrzewając ją od temperatury 600°C do temperatury 1000°C przez 11,5 h, ze średnim wzrostem temperatury 35°C na godzinę, w piecu z atmosferą ochronną argonu, po czym schładza do temperatury pokojowej.

Uzyskany proszek wolastonitu rozdrabnia się w celu uzyskania odpowiedniej frakcji ziarnowej.

#### Przykład 2

Usieciowany polimer polimetylofenylosiloksanowy o stosunku molowym C/Si = 4,87 i stosunku molowym O/Si = 2,00 miesza się z wypełniaczem nieaktywnym SiO<sub>2</sub> oraz wypełniaczem aktywnym Ca(OH)<sub>2</sub>, przy czym stosunek wagowy polimeru do SiO<sub>2</sub> i do Ca(OH)<sub>2</sub> wynosi 44 : 2 : 5. Tak przygotowaną mieszaninę poddaje się sieciowaniu jak w przykładzie 1.

Następnie usieciowaną kompozycję poddaje się obróbce termicznej, ogrzewając ją od temperatury 600°C do temperatury 1100°C przez 5 h, ze średnim wzrostem temperatury 100°C na godzinę, w piecu z atmosferą ochronną argonu, po czym schładza do temperatury pokojowej.

Uzyskany proszek wolastonitu rozdrabnia się w celu uzyskania odpowiedniej frakcji ziarnowej.

#### Przykład 3

Usieciowany polimer polimetylosiloksanowy o stosunku molowym C/Si = 1,14 i stosunku molowym O/Si = 1,54 miesza się z wypełniaczem nieaktywnym SiO<sub>2</sub> oraz wypełniaczem aktywnym CaO, przy czym stosunek wagowy polimeru do SiO<sub>2</sub> i do CaO wynosi 7:2:5. Tak przygotowaną mieszaninę poddaje się sieciowaniu jak w przykładzie 1.

Następnie usieciowaną kompozycję poddaje się obróbce termicznej, ogrzewając ją od temperatury 600°C do temperatury 1300°C przez 7 h, ze średnim wzrostem temperatury 100°C na godzinę, w piecu z atmosferą ochronną azotu, po czym schładza do temperatury pokojowej.

Uzyskany proszek wolastonitu rozdrabnia się w celu uzyskania odpowiedniej frakcji ziarnowej.

## Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania syntetycznego wolastonitu w postaci proszku, **znamienny tym**, że do polimeru krzemoorganicznego P o stosunku molowym C/Si od 1 do 7 i stosunku molowym O/Si w zakresie od 1 do 3, korzystnie polimeru z grupy polisiloksanów, wprowadza się ceramiczny dodatek nieaktywny, korzystnie w postaci krzemionki SiO<sub>2</sub> oraz ceramiczny dodatek aktywny CA, korzystnie wodorotlenek wapnia Ca(OH)<sub>2</sub>, tlenek wapnia CaO, w stosunku wagowym P: SiO<sub>2</sub>:CA w granicach 5–44 : 1-3 : 2–8, a następnie jednorodną mieszaninę poddaje się obróbce termicznej w temperaturze od 600°C do 1600°C w czasie co najmniej 2 h w atmosferze pozbawionej tlenu.

