

(19)



URZĄD  
PATENTOWY  
RZECZYPOSPOLITEJ  
POLSKIEJ

(10) **PL 439410 A1**

(12)

## Opis zgłoszeniowy wynalazku (z daty zgłoszenia)

(21) Numer zgłoszenia: **439410**

(22) Data zgłoszenia: **2021.11.03**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2023.05.08 BUP 19/2023**

(51) MKP:

**C01B 33/10** (2006.01)

**C01B 33/20** (2006.01)

**B09B 3/00** (2022.01)

(71) Zgłaszający:

**POLITECHNIKA LUBELSKA, Lublin, PL**  
**AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA**  
**IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE,**  
**Kraków, PL**  
**UNIwersytet WARSZAWSKI,**  
**Warszawa, PL**

(72) Twórca(-y):

**MARIA RYBARCZYK, Brzozie, PL**  
**WOJCIECH FRANUS, Prawiedniki, PL**  
**TOMASZ BAJDA, Kraków, PL**  
**MONIKA MIERZWA-HERSZTEK, Kraków, PL**  
**ŁUKASZ DREWNIAK, Warszawa, PL**  
**ŁUKASZ DZIEWIT, Warszawa, PL**

(74) Pełnomocnik:

**Maciej Nowicki, Lublin, PL**

(54) Tytuł:

**Sposób wytwarzania materiału fluorokrzemianowego z grupy hieratytu z popiołów lotnych**

(57) Skróć opisu:

Przedmiotem zgłoszenia jest sposób wytwarzania materiału fluorokrzemianowego z grupy hieratytu z popiołów lotnych polegający na przygotowaniu mieszaniny, w której skład wchodzi: - popiół lotny w ilości od 15 do 25% masowych; - wodorotlenek potasu w ilości od 75 do 85% masowych. Następnie składniki poddaje się mieszanii do uzyskania jednolitej struktury. Otrzymaną mieszaninę pirolizuje się w piecu wysokotemperaturowym, w zakresie temperatur od 680 do 1020°C, z szybkością grzania 10°C/min z dwu godzinnym czasem pirolizy w temperaturze końcowej, z jednoczesnym przepływem gazu o składzie 0–20% dwutlenku węgla i 80–100% azotu. Otrzymany proszek wytrząsa się z 10–40% kwasem fluorowodorowym, wytrząsa w czasie 4–6 h, filtruje, przemywa osad wodą destylowaną do pH neutralnego i suszy uzyskując materiał fluorokrzemianowy z grupy hieratytu niezawierający zanieczyszczeń popiołowych.

## 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,  $V = 0,538,2$  nm<sup>3</sup> 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 współstrącenia 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<sup>-1</sup>. 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, Archipeląg Liparyjski, Sycylia, Włochy.

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

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 węglanu 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.

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.

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.

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.

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.

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  $\text{SiO}_2$ ,
- 15,10% wagowych  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,
- 7,18% wagowych  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,
- 2,85% wagowych  $\text{CaO}$ ,
- 1,45% wagowych  $\text{MgO}$ ,
- 0,34% wagowych  $\text{Na}_2\text{O}$ ,
- 2,65% wagowych  $\text{K}_2\text{O}$
- 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  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , wprowadzono do pieca rurowego „Northerm” i pirolizowano z szybkością grzania  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  w temperaturze  $800^\circ\text{C}$ , 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  $80^\circ\text{C}$  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 2.

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

- 51,30% wagowych  $\text{SiO}_2$ ,
- 25,93% wagowych  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,
- 0,57% wagowych  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,
- 3,15% wagowych  $\text{CaO}$ ,
- 0,56% wagowych  $\text{MgO}$ ,
- 0,14% wagowych  $\text{Na}_2\text{O}$ ,
- 3,16% wagowych  $\text{K}_2\text{O}$
- 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  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 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, uzyskany 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 SiO<sub>2</sub>,
- 25,93% wagowych Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,
- 0,57% wagowych Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,
- 3,15% wagowych CaO,
- 0,56% wagowych MgO,
- 0,14% wagowych Na<sub>2</sub>O,
- 3,16% wagowych K<sub>2</sub>O,
- 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 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 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, uzyskany 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	-

## Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania materiału fluorokrzemianowego z grupy hieratytu z popiołów lotnych **znamienny tym, 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, **po czym** 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, a następnie wytrząsa się z kwasem fluorowodorowym o stężeniu od 10 do 40%, korzystnie 40%, w czasie od 4 do 6 h oraz filtruje się a następnie przemywa osad wodą destylowaną do pH neutralnego i suszy uzyskując materiał fluorokrzemianowy z grupy hieratytu niezawierający zanieczyszczeń popiołowych.

2. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym, że** używa się popiołu lotnego wybranego z grupy obejmującej popiół lotny o składzie:

- od 36,68 do 51,30% wagowych  $\text{SiO}_2$ ,
- od 15,10 do 25,93% wagowych  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,
- od 0,57 do 7,18% wagowych  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,
- od 2,85 do 3,15% wagowych  $\text{CaO}$ ,
- od 0,56 do 1,45% wagowych  $\text{MgO}$ ,
- od 0,14 do 0,34% wagowych  $\text{Na}_2\text{O}$ ,
- do 2,65 do 3,16% wagowych  $\text{K}_2\text{O}$
- 33,75 do 15,19% wagowych LOI – straty prażenia.

3. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym, że** przed pirolizą mieszaninę miesza się w planetarnym młynie kulowym.

4. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym, że** mieszaninę pirolizuje się w temperaturze końcowej przez 2 h.

**Departament Biotechnologii i Chemii****SPRAWOZDANIE O STANIE TECHNIKI ZGŁOSZENIA NR P.439410**

Klasyfikacja zgłoszenia: C01B33/10 (2006.01); C01B33/20 (2006.01); B09B3/00 (2006.01);

Poszukiwania prowadzone w klasach:

**ICP:** C01B33/10; C01B33/20; C01B39/02; B09B3/00;**CPC:** C01B33/10; C01B33/103; C01B33/20; C01B39/02; B09B3/00;

Bazy komputerowe w których prowadzono poszukiwania: : krajowe UPRP

zagraniczne Espacenet, Depatisnet, epoquenet

Kategoria dokumentu	Dokumenty – z podaną identyfikacją	Odniesienie do zastrz.
Y	PL234361B1 (A1) • LUBELSKA POLIT [PL] • 2020-02-28 (cały dokument)	1-4
Y	CN102173721A (B) • NINGBO INST TECH ZHEJIANG UNIV • 2011-09-07 (cały dokument)	1-4
Y	PL230228B1 (A1) • POLITECHNIKA KRAKOWSKA IM TADEUSZA KOSCIUSZKI [PL] • 2018-10-31 (cały dokument)	1-4
Y	PL148396 (B)– Zakłady Chemiczne Tarnowskie Góry, Tarnowskie Góry, Polska – 1990.02.28 (cały dokument)	1-4

A – dokument określający ogólny stan techniki, który nie jest uważany za posiadający szczególne znaczenie,  
 E – dokument stanowiący wcześniejsze zgłoszenie lub patent, ale opublikowany w lub po dacie zgłoszenia,  
 L – dokument, który może poddawać w wątpliwość zastrzegane pierwszeństwo(-wa), lub przytoczony w celu ustalenia daty publikacji innego cytowanego dokumentu lub z innego szczególnego powodu,  
 O – dokument odnoszący się do ujawnienia ustnego przez zastosowanie, wystawienie lub ujawnienie w inny sposób,  
 P – dokument opublikowany przed datą zgłoszenia, ale później niż zastrzegana data pierwszeństwa,  
 T – dokument późniejszy, opublikowany po dacie zgłoszenia lub w dacie pierwszeństwa i niebędący w konflikcie ze zgłoszeniem, ale cytowany w celu zrozumienia zasad lub teorii leżących u podstaw wynalazku,  
 X – dokument o szczególnym znaczeniu; zastrzegany wynalazek nie może być uważany za nowy lub nie może być uważany za posiadający poziom wynalazczy, jeżeli ten dokument brany jest pod uwagę samodzielnie,  
 Y – dokument o szczególnym znaczeniu; zastrzegany wynalazek nie może być uważany za posiadający poziom wynalazczy, jeżeli ten dokument zostanie połączony z jednym lub kilkoma tego typu dokumentami, a takie połączenie będzie oczywiste dla znawcy,  
 & – dokument należący do tej samej rodziny patentowej.

Sprawozdanie wykonał:  
Agnieszka Sadowiecdata  
01.08.2022rmgr inż. Agnieszka Sadowiec  
Ekspert

/podpisano kwalifikowanym podpisem elektronicznym/

Pismo wydane w formie dokumentu elektronicznego

## Uwagi do zgłoszenia

Sprawozdanie zostało wykonane w oparciu o wersję zastrzeżeń patentowych z dnia 04.11.2020 r.