



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(21) Numer zgłoszenia: **306327**

(51) IntCl⁶:
C03C 3/091

(22) Data zgłoszenia: **16.12.1994**

(54)

Szkło mikroporowate

(43) **Zgłoszenie ogłoszono:**
24.06.1996 BUP 13/96

(45) **O udzieleniu patentu ogłoszono:**
27.02.1998 WUP 02/98

(73) **Uprawniony z patentu:**
Akademia Górniczo-Hutnicza
im. Stanisława Staszica, Kraków, PL

(72) **Twórcy wynalazku:**
Leszek Stoch, Wieliczka, PL
Bernadeta Procyk, Kraków, PL

(74) **Pełnomocnik:**
Kopta Barbara, Akademia Górniczo-Hutni-
cza im. Stanisława Staszica

(57) 1. Szkło mikroporowate, składające się z SiO_2 , B_2O_3 , Na_2O i Al_2O_3 , **znamiennie tym**, że zawiera tlenki metali trójwartościowych wprowadzanych wraz z tlenkami alkaliów i/lub tlenkami metali ziem alkalicznych w stosunku molowym 1:1 względem tlenku metalu trójwartościowego ponad ilość potrzebną do związania B_2O_3 w proporcji 1:3.

2. Szkło według zastrz. 1, **znamiennie tym**, że jako tlenki metali trójwartościowych zawiera Al_2O_3 w ilości 5 - 20% mas. i/lub Fe_2O_3 w ilości do 3% mas.

Szkło mikroporowate

Zastrzeżenia patentowe

1. Szkło mikroporowate, składające się z SiO_2 , B_2O_3 , Na_2O i Al_2O_3 , **znamiennie tym**, że zawiera tlenki metali trójwartościowych wprowadzanych wraz z tlenkami alkaliów i/lub tlenkami metali ziem alkalicznych w stosunku molowym 1:1 względem tlenku metalu trójwartościowego ponad ilość potrzebną do związania B_2O_3 w proporcji 1:3.
2. Szkło według zastrz. 1, **znamiennie tym**, że jako tlenki metali trójwartościowych zawiera Al_2O_3 w ilości 5 - 20% mas. i/lub Fe_2O_3 w ilości do 3% mas.
3. Szkło mikroporowate, składające się z SiO_2 , B_2O_3 i Na_2O , **znamiennie tym**, że zawiera tlenki metali czterowartościowych w ilości 0,1 - 10% masowych i/lub tlenki metali o zmiennej wartościowości w ilości do 3% masowych, przy czym wprowadzane są one wraz z tlenkami alkaliów i/lub tlenkami metali ziem alkalicznych w takim przeliczeniu aby proporcje ilościowe odpowiadały wzorowi $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$.
4. Szkło według zastrz. 3, **znamiennie tym**, że jako tlenki metali czterowartościowych zawiera TiO_2 i/lub ZrO_2 .
5. Szkło według zastrz. 3, **znamiennie tym**, że jako tlenki metali o zmiennej wartościowości zawiera MnO , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , CuO , V_2O_5 i inne.

* * *

Przedmiotem wynalazku jest szkło mikroporowate, krzemionkowe o dużej ilości porów otwartych, znajdujące zastosowanie jako sita molekularne, filtry, sorbenty, katalizatory, środki osuszające.

Znane dotąd szkła mikroporowate są szklami sodowo-boro-krzemianowymi, którym nadaje się postać mikroporowatą wykorzystując zjawisko od mieszanania czyli rozdział faz w stanie szklistym. Szkła bazowe, z których wytwarza się szkła mikroporowate mają skład mieszczący się w granicach 55 - 75% masowych SiO_2 , 10 - 35% mas. B_2O_3 i 5 - 10% masowych Na_2O , czasem do 4% mas. Al_2O_3 . Szkła te ogrzewa się w temperaturze 500 - 750°C, co powoduje wydzielenie się szklistego boranu sodu w postaci kropeł połączonych ze sobą, tkwiących w masie szkła podstawowego, które zawiera ponad 95% SiO_2 . Wytrącony boran sodu wymywa się przy pomocy wodnych roztworów kwasów lub zasad. Wolne przestrzenie powstałe po wymyciu boranów tworzą system otwartych kanałów w szkłe podstawowym. Otrzymane w ten sposób szkło mikroporowate ma następujący skład: 95 - 98% masowych SiO_2 , 2,5 - 3,5% mas. B_2O_3 i 0,3 - 0,6% mas. Na_2O . Znany z polskiego opisu patentowego nr 158 967 sposób otrzymywania szkieł o kontrolowanej porowatości, polega na tym, że obrobioną termicznie masę szklaną poddaje się w znany sposób trawieniu roztworem kwasu lub kwasu i zasady, po czym uzyskany produkt dotrawia się ponownie roztworem alkaliów lub kwasem fluorowodorowym albo mieszaniną fluorków z kwasami mineralnymi, przy czym proces ponownego dotrawiania prowadzi się do otrzymania produktu o gęstości nasypowej 0,18 - 0,49 g/cm³. Przykładowo wytopioną masę szklaną o składzie 62% SiO_2 , 28,5% B_2O_3 , 7,5 Na_2O i 2% Al_2O_3 wygrzano w temperaturze 585°C przez 16 godzin, a następnie poddano procesowi trawienia 3 N HNO_3 w temperaturze 585°C przez 25 godzin.

Uzyskany porowaty produkt po przepłukaniu i wysuszeniu poddano dodatkowemu trawieniu w 5% roztworze HF w temperaturze 20°C przez 6 minut.

Celem wynalazku jest otrzymanie szkieł mikroporowatych, których właściwości fizyczne i chemiczne można regulować poprzez wprowadzanie w ich skład różnych pierwiastków chemicznych.

Istota wynalazku polega na tym, że szkło bazowe, składające się z SiO_2 , B_2O_3 i Na_2O zawiera tlenki metali trójwartościowych wprowadzane wraz z tlenkami alkaliów i/lub tlenkami

metali ziem alkalicznych w stosunku molowym 1:1 względem tlenku trójwartościowego, ponad ilość potrzebną do związania B_2O_3 w proporcji 1:3. Alkalie i metale ziem alkalicznych uzupełniają ładunek kationów metali trójwartościowych do 4, co jest potrzebne, by mogły one zostać wbudowane w strukturę szkła mikroporowatego jako podstawniki czterowartościowego krzemu. Jako tlenki metali trójwartościowych wprowadza się Al_2O_3 w ilości 5 - 20% masowych i/lub Fe_2O_3 w ilości do 3% mas.

W rozwiązaniu alternatywnym szkło mikroporowate zawiera tlenki metali czterowartościowych, wykazujących silniejsze wiązanie z tlenem niż krzem, zwłaszcza TiO_2 i/lub ZrO_2 w ilości 0,1 - 10% masowych i/lub tlenki metali o zmiennej wartościowości w ilości do 3% masowych, takie jak MnO , Cr_2O_3 , CuO , V_2O_5 i in., przy czym równocześnie do szkła wprowadza się tlenki metali alkalicznych i/lub tlenki metali ziem alkalicznych i tlenek boru w takim przeliczeniu aby ich proporcje ilościowe odpowiadały wzorowi $Na_2O \cdot 3B_2O_3$.

Wprowadzenie do szkła pierwiastków, zgodnie z wynalazkiem, umożliwia regulowanie jego właściwości fizycznych i chemicznych, w tym właściwości ich powierzchni jak na przykład właściwości katalityczne i sorpcyjne. Natomiast pierwiastki przechodzące do rozpuszczalnej fazy boranowej dają możliwość regulowania szybkości jej ługowania, a tym samym wpływu na wielkość, kształt oraz ilość powstających porów otwartych. Szkła według wynalazku posiadają lepszą zdolność do formowania w postaci płytek, włókien, prętów lub innych dowolnych kształtów.

Przykład I.

SiO_2 - 53,8% mas.

B_2O_3 - 35,3% mas.

Na_2O - 9,9% mas.

Al_2O_3 - 1,0% mas.

Szkło wytworzono znanym sposobem z mieszanki surowcowej o składzie (na 100 g szkła): piasek kwarcowy - 54,0 g, kwas borowy - 74,0 g, soda bezwodna 17,8 g, tlenek glinu 1,0 g. Zestaw topiono w temperaturze $1500^\circ C$ i odprężano w temperaturze $520^\circ C$. Następnie szkło poddawano obróbce termicznej w zakresie temperatur 500 - $700^\circ C$ w czasie 2-24 godzin. Po obróbce szkło rozdrabniano i wydzielono z niego frakcję o uziarnieniu 1,0-2,0 mm. Otrzymany w ten sposób granulaty szklane poddawano działaniu 1n HCl w temperaturze $90^\circ C$ przez 4 godziny w celu wyługowania rozpuszczalnych boranów sodu. Po zakończeniu obróbki chemicznej granulaty posiadały powierzchnię właściwą $400 m^2/g$ i średnicę porów 36 Å.

Przykład II.

Z mieszanki surowcowej o składzie: 59 g piasku kwarcowego, 64,5 g kwasu borowego, 14,0 g sody bezwodnej, 3,2 g dwutlenku tytanu, wytopiono w temperaturze $1500^\circ C$ szkło o składzie:

SiO_2 - 58,3% mas.

B_2O_3 - 30,7% mas.

Na_2O - 7,8% mas.

TiO_2 - 3,2% mas.

Odprężone w temperaturze $520^\circ C$ szkło poddano obróbce termicznej w temperaturze $575^\circ C$ w czasie 24 h. Z otrzymanego szkła formowano znanym sposobem cienkościenne rurki. Otrzymany wyrób ogrzano w temperaturze $575^\circ C$ przez 24 godziny, w celu wywołania zjawiska odmieszania. Następnie rurki poddano procesowi ługowania w 1n HCl przez 2 h, po czym wypłukano i wysuszone. Otrzymano mikroporowate rurki o średnicy porów 65 Å i powierzchni właściwej $200 m^2/g$.

Przykład III.

Z zestawu surowcowego o składzie: 61,8 g piasku kwarcowego, 56,2 g kwasu borowego, 14,9 g sody bezwodnej i 2,9 g dwutlenku cyrkonu wytopiono szkło zawierające:

SiO_2 - 61,5% mas.

B_2O_3 - 26,8% mas.

Na_2O - 8,8% mas.

ZrO_2 - 2,9% mas.

Z otrzymanego szkła formowano płytki szklane o grubości 0,5 - 2,0 mm, które wygrzano w temperaturze 700°C przez 24 h. Następnie płytki ługowano w 3 n HCl przez 15 minut, po czym przemywano i suszono. Otrzymano mikroporowate płytki o średnicy porów 40 Å i powierzchni właściwej 100 m²/g.

Przykład IV.

Wytopiono szkło o składzie:

CaO - 20% mas.

MgO - 2% mas.

Al₂O₃ - 12% mas.

Fe₂O₃ - 3% mas.

B₂O₃ - 12% mas.

SiO₂ - 51% mas.

Szkło zostało wytopione z mieszanki surowcowej złożonej z piasku kwarcowego, wapienia, krzemianowego popiołu lotnego, wodorotlenku glinu, kwasu borowego i dolomitu. Szkło topiono w temperaturze 1530°C i formowano z niego włókna ciągłe lub krótkie. Otrzymane włókno ogrzewano w temperaturze 840°C dla zapoczątkowania rozdziału faz, a następnie podniesiono temperaturę do 860°C. Po obróbce termicznej włókno trawiono w roztworze kwasu solnego, a następnie płukano i suszono. Otrzymano włókno o średnicy por 45 nm i powierzchni właściwej 520 m²/g.