

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

243379

(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴

C 01 G 25/00

(22) Přihlášeno 26 03 85
(21) PV 2150-85

(40) Zveřejněno 31 08 85

(45) Vydáno 15 09 87

(75)

Autor vynálezu

TROJAN MIROSLAV ing. CSc.; TAUFER IVAN doc. ing. CSc., PARDUBICE

(54) Způsob přípravy žlutého zirkonového pigmentu z minerálu zirkonu

Způsob přípravy žlutého keramického pigmentu zirkonového typu s obsahem iontů praseodymu z minerálu zirkonu.

Výchozí minerál se podrobuje alkalickému rozkladu směsí hydroxidů draselného a sodného při teplotě 700 až 1 000 °C. Směs hydroxidů se použije jen v nejnutnějším množství, aby rozklad proběhl s dostatečnou účinností a přitom nebylo třeba alkalické ionty s výpalou vypírat. Tyto ionty pak jsou při vlastní přípravě pigmentu využity jako alkalická složka mineralizátoru. Halogenidová složka mineralizátoru se přidá ve formě odpovídajícího množství kyseliny fluorovodíkové a chlorovodíkové. K produktu, který je stále v tuhé fázi se dále přimísí chromofor a výpalem na 800 až 1 000 °C se připraví žlutý zirkonový pigment.

Vynález má být použit v keramickém průmyslu, neboť umožňuje přípravu kvalitního keramického pigmentu z levnější výchozí suroviny.

243379

Vynález se týká způsobu přípravy žlutého keramického pigmentu zirkonového typu s minerálem zirkonu.

Zirkonové pigmenty se nejčastěji připravují ze směsi výchozích minerálních oxidů - zirkoničitého a křemičitého, které se vypalují spolu s mineralizátory a chromofory. Druhý způsob vychází z levnějšího minerálu zirkonu, který je však třeba v prvním stupni nejprve rozložit na zirkoničitou a křemičitou složku.

Teprve z produktů jeho rozkladu, případně po jejich dalším zpracování, se ve druhém stupni připravuje pigment. Zirkon je tepelně a chemicky velmi stabilní látkou. Existující postupy jeho rozkladu vycházejí jednak z alkalického tavení minerálu, dále z chlorace v redukčním prostředí za vysokých teplot, nebo z přímého rozkladu vysokými teplotami či pomocí plazmatu.

Všechny tyto postupy mají však nevýhody. Způsoby přímého rozkladu vysokou teplotou či plazmatem jsou sice, z hlediska dalšího zpracování rozkladných produktů na pigment, velmi jednoduché, ale z energetického hlediska jsou neúměrně náročnými operacemi.

Podobně je tomu i u rozkladu zirkonu v redukčním prostředí ve spojení s chlorací. Zde navíc přistupuje nutnost zpracování produktu na pigmentářsky vhodný oxid zirkoničitý, nehledě k tomu, že křemičitá složka z minerálu, i když je podstatně levnější než zirkoničitá, je oddělována ve formě nevyužitelné v druhém stupni k přípravě zirkonového pigmentu.

V případě alkalického rozkladu zirkonu na zirkoničitou a křemičitou složku, jako součásti přípravy zirkonových pigmentů, se prakticky výhradně používá sody. Postupy však vyžadují použití neúměrně velkých množství sody vzhledem k množství rozkládaného minerálu a poměrně vysokých teplot k docílení dostatečného stupně rozkladu zirkonu.

Navíc zpravidla vyžadují další zpracování rozkladných produktů do formy použitelné k přípravě zirkonových pigmentů. Většinou se produkty rozkladu podrobují obtížnému loužení vodou za horka, nejčastěji za přídavku kyseliny sírové.

Nutnost získání zirkoničité a křemičité složky z výluhů opět proces přípravy pigmentu komplikuje. U křemičité složky přitom často dochází ke ztrátám takže je třeba do směsi pro přípravu pigmentu přidávat ještě oxid křemičitý.

Existují i postupy, doporučující zpracovat rozkladné produkty po tavení se sodou, pouze přídavkem kyseliny sírové, takže zůstávají prakticky v tuhé formě a po doplnění mineralizátory a chromofory se z nich přímo vypaluje pigment.

Jeho kvalita je však nízká, jak z hlediska stupně zreagování na křemičitan zirkoničitý, tak z hlediska barevnosti. Navíc je třeba výpalek pigmentu dodatečně intenzivně loužit k odstranění velkého množství sodných solí.

Uvedené nedostatky nemá způsob přípravy žlutého zirkonového pigmentu z minerálu zirkonu vyznačující se tím, že se minerál zirkon rozkládá tavením se směsí, obsahující hydroxid draselný a hydroxid sodný v hmot. poměru 3 až 1 : 1, s výhodou v hmot. poměru 2 až 1,5 : 1, tím způsobem, že se na 10 hmot. dílů zirkonu použije 3 až 6 hmot. dílů, s výhodou 4 až 4,5 hmot. dílů této směsi.

Jako směsi hydroxidů k rozkladu lze použít i odpadních kalických lázní ze strojírenského průmyslu, obsahujících hydroxid draselný a sodný zhruba v hmotnostním poměru 3 : 2, které jsou zatím bez možnosti praktického použití.

Vlastní rozkladné tavení se provádí při 700 až 1 000 °C s výhodou při 800 až 900 °C. Alkálie byly k rozkladu použity jen v relativně malých množstvích, takže lze bez jejich

odstranění loužením přímo z rozkladných produktů připravit žlutý zirkonový pigment. Rozklad navíc proběhl za teplot běžně používaných v technologii keramických pigmentů a přitom do vysokého stupně.

Produkty rozkladu představují směs křemičitanu zirkoničito-díraselného a křemičitanu zirkoničito-disodného. Po doplnění rozkladných produktů chromoforem a halogenidovými ionty jako složkami mineralizátoru, přičemž alkalickými složkami mineralizátoru jsou přítomné draselné a sodné ionty obsažené v křemičitanech, lze výpalem přímo připravit žlutý zirkonový pigment.

Zchladlé rozkladné produkty se proto zkontrolují kyselinou fluorovodíkovou v množstvích 0,85 až 2,3, s výhodou 1,2 až 1,6 hmot. dílu fluorovodíku a 0,5 až 1,3, s výhodou 0,7 až 0,9 hmot. dílu chlorovodíku, přidá se 0,4 až 1,6, s výhodou 0,9 až 1,1 hmot. dílu oxidu praseodymu, nebo praseodymité soli oxidické kyseliny a směs se vypaluje při teplotě 800 až 1 000 °C, s výhodou při teplotě 880 až 920 °C na žlutý zirkonový pigment.

Obsah zbytků mineralizátoru je ve výpalku poměrně nízký, takže je možné produkt přímo použít k aplikaci do keramické glazury, včetně glazur s vysokou teplotou glazování okolo 1 300 °C.

Ke zvýšení kvality pigmentu ho však lze před aplikací vyloužit vodou nebo zředěnou minerální kyselinou.

Výhody způsobu podle vynálezu:

- teploty rozkladu jsou příznivé a odpovídají teplotám běžně používaným v keramickém průmyslu
- množství alkalického taviva potřebné k rozkladu je nízké a lze s úspěchem použít odpadní kalici lázně ze strojírnosti obsahující hydroxid draselný a sodný
- dosažený stupeň rozkladu minerálu zirkonu je vyšší než 95 %
- způsob nevyžaduje obtížnou operaci zpracování rozkladných produktů loužením
- při vlastní přípravě pigmentu se již nepřidávají alkalické složky mineralizátoru, neboť se využívají alkalické ionty v rozkladných produktech
- teploty výpalu pigmentu jsou příznivé a odpovídají teplotám výpalu pigmentu při jejich přípravě z oxidu zirkoničitého a křemičitého
- kvalita pigmentu je co do stupně zreagování na křemičitan zirkoničitý (okolo 85 %) i barevnosti pigmentu srovnatelná s pigmenty připravovanými ze směsí minerálního oxidu zirkoničitého a křemičitého
- výťažnost postupu podle vynálezu je vysoká a dovoluje připravit pigment v množství odpovídajícím více než 80 % hmotnosti výchozího zirkonu

V dalších jsou uvedeny příklady použití vynálezu.

P ř í k l a d 1

70 g minerálu zirkonu (s obsahem 94 % křemičitanu zirkoničitého) bylo rozkládáno 30 g směsí hydroxidu draselného a sodného (hmot. poměr KOH/NaOH roven 2) za teploty 900 °C po dobu 2 h.

Po zchladnutí byla směs opatrně přelita 25 g kyseliny fluorovodíkové 38% koncentrace a 15 g kyseliny chlorovodíkové 35% koncentrace. Dále k ní bylo přimíseno 7,5 g oxidu praseodymu (Pr_2O_3) a směs byla vypalována při 900 °C po dobu 2 h.

Výpalek byl vyloučen zředěnou kyselinou chlorovodíkovou za horka. Bylo získáno 58,9 g žlutého zirkonového pigmentu, který obsahoval 86,2 % křemičitanu zirkoničitého. Pigment byl aplikován v množství 5 % hmotnosti vysokoteplotní keramické glazury s teplotou glazování 1 280 °C, kterou vybarvil do žlutého odstínu.

P ř í k l a d 2

100 g minerálu zirkonu (s obsahem 96 % křemičitanu zirkoničitého) bylo rozkládáno 42 g upotřebené kalící lázně ze strojírenství, obsahující hydroxid draselný a sodný v hmot. poměru 3 : 2, za teploty 850 °C po dobu 2 h.

Zchladlá směs byla přelita 40 g kyseliny fluorovodíkové 38% koncentrace a 20 g kyseliny chlorovodíkové 35% koncentrace a poté bylo přimíseno 9 g oxidu praseodymu (Pr_6O_{11}). Směs byla vypalována při 850 °C po dobu 2 h.

Po schladnutí byl výpalek promyt vodou za horka a zbylá tuhá fáze představovala 83 g žlutého zirkonového pigmentu obsahujícího 82 % křemičitanu zirkoničitého. Pigment byl aplikován v množství 6 % hmotnosti do boritokřemičitanové glazury s teplotou glazování 1 050 °C, kterou vybarvoval do žlutého odstínu.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Způsob přípravy žlutého zirkonového pigmentu z minerálu zirkonu vyznačující se tím, že se minerál zirkon rozkládá tavením se směsí hydroxidů obsahující hydroxid draselný a hydroxid sodný v hmot. poměru 3 až 1 : 1, s výhodou v hmot. poměru 2 až 1,5 : 1, tím způsobem, že se na 10 hmot. dílů zirkonu použije 3 až 6 hmot. dílů, s výhodou 4 až 4,5 hmot. dílů této směsi a rozklad se provádí při 700 až 1 000 °C, s výhodou při 850 až 950 °C, načež se schladlé rozkladné produkty skropí kyselinou fluorovodíkovou a chlorovodíkovou v množstvích 0,85 až 2,3, s výhodou 1,2 až 1,6 hmot. dílů fluorovodíku a 0,5 až 1,3 s výhodou 0,7 až 0,9 hmot. dílů chlorovodíku, přidá se 0,4 až 1,6, s výhodou 0,9 až 1,1 hmot. dílu oxidu praseodymu nebo praseodymité soli oxidické kyseliny a směs se vypaluje při teplotě 800 až 1 000 °C, s výhodou při teplotě 880 až 920 °C na žlutý zirkonový pigment, který se před aplikací do keramické glazury případně vyloučí vodou, nebo zředěnou minerální kyselinou.