



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

249 029

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 24 04 85
(21) PV 3004-85

(51) Int. Cl. 4

G 01 G 25/00

(40) Zveřejněno 14 08 86

(45) Vydáno 01 09 88

(75)
Autor vynálezu

TROJAN MIROSLAV ing. CSc., PARDUBICE

(54)

Způsob přípravy modrozeleného zirkonového pigmentu z minerálu zirkonu

Způsob přípravy modrozeleného keramického pigmentu zirkonového typu, s obsahem iontů vanadu, z minerálu zirkonu tak, že výchozí zirkon se rozkládá směsí hydroxidů draselného a sodného při teplotě 650 až 1000 °C - 2,8 až 5,6 hmot. dílů na 10 dílů zirkonu. Rozklad tak proběhne s dostatečnou účinností a přitom není třeba alkalické ionty před vlastní přípravou pigmentu vypírat; ty pak působí jako alkalická složka mineralizátoru tvorby pigmentu. Halogenidová složka mineralizátoru se přidá ve formě kyseliny fluorovodíkové a chlorovodíkové v množství alespoň 1,2 hmot. dílu fluorovodíku a 0,5 chlorovodíku. Ke směsi, která je stále v tuhé fázi, se přidá oxid vanadičný nebo vanadičnan amonný a výpalem při teplotě 650 až 1000 °C se z ní získá modrozelený zirkonový pigment. Připravuje se kvalitní keramický pigment z levnější výchozí suroviny.

Vynález se týká způsobu přípravy modrozeleného keramického pigmentu zirkonového typu, s obsahem iontů vanadu, z minerálu zirkonu.

Zirkonové pigmenty se většinou připravují ze směsi oxidů zirkoničitého a křemičitého minerálního původu. Po přidání mineráлизátorů, kterými jsou nejčastěji alkalické halogenidy a chromoforu, jež je v případě modrých barevných odstínů oxid vanadičný nebo vanadičnan amonný, se výpalem získá modrý pigment. Jiný způsob přípravy zirkonových pigmentů vychází z levnějšího minerálu zirkonu. Zirkon je nebarevný a tak se musí nejprve rozložit na zirkoničitou a křemičitou složku a teprve z rozkladných produktů se po jejich další úpravě a přidání chromoforu připravuje barevný zirkonový pigment. Minerál zirkon je však tepelně i chemicky velmi stabilním materiálem. Postupy jeho rozkladu spočívají jednak v přímém rozkladu vysokými a těžko dostupnými teplotami a také pomocí plazmatu, což je sice z hlediska dalšího zpracování rozkladných produktů na pigment velmi výhodné, ale z energetického hlediska jde o operace neúměrně náročné. Dále lze minerál zirkon rozkládat chlorací v redukčním prostředí za vysokých teplot, což je operace opět energeticky a také konstrukčně velmi náročná. Navíc je třeba produkty rozkladu dále zpracovávat k získání pigmentářsky vhodného oxidu zirkoničitého, přičemž křemičitá složka z minerálu je oddělována a k vlastní přípravě pigmentu ji nelze využít. Třetím způsobem rozkladu minerálu zirkonu je alkalické tavení. V případě využití tohoto rozkladu v procesu přípravy zirkonových pigmentů se prakticky výhradně používá sody jako taviva. Tento postup však vyžaduje neúměrně velkou spotřebu sody vzhledem k množství rozkládaného zirkonu a také

poměrně vysokých teplot k docílení dostatečné účinnosti rozkladu. Zpravidla také vyžaduje další náročné zpracování rozkladných produktů tak, aby byly použitelné k vlastní přípravě zirkonových pigmentů. Spočívá většinou v obtížném loužení rozkladných produktů za horka vodou či za přídavku kyseliny sírové, k odstranění alkálií použitých k rozkladu, přičemž zirkoničitou a křemičitou složku je pak třeba opět z výluhů získávat, což opět proces přípravy pigmentu komplikuje. Navíc při této operaci dochází částečně či úplně ke ztrátám křemičité složky, takže je pak třeba směs pro přípravu pigmentu doplňovat minerálním oxidem křemičitým. Při některých postupech se rozkladné produkty po tavení se sodou nevytluhují, upravují se pouze přídavkem kyseliny sírové, dále se přidávají mineralizátory a chromofor a směs se přímo vypaluje na pigment. Jeho kvalita je však nízká, stupeň zregování na křemičitan zirkoničitý jako základu pigmentu je poměrně malý, barevné odstíny pigmentu jsou málo syté a nevýrazné. Navíc je třeba podrobit výpalek pigmentu dodatečnému intenzivnímu loužení, k odstranění velkého množství alkálií z rozkladu.

Uvedené nedostatky nemá způsob přípravy modrozeleného zirkonového pigmentu z minerálu zirkonu vyznačující se tím, že se 10 hmot. dílů zirkonu rozkládá při teplotě 650 až 1000 °C, s výhodou při teplotě 800 až 900 °C působením 2,8 až 5,6, s výhodou 4 až 4,6 hmot. dílů směsi hydroxidů, obsahující hydroxidy draselný a sodný ve vzájemném hmot. poměru 3 až 1 : 1, s výhodou 2 až 1,5 : 1. Rozklad proběhne do vysokého stupně (okolo 95 %), přičemž použité teploty rozkladu odpovídají dostupným a běžně v keramickém průmyslu používaným teplotám. Alkálie jsou k rozkladu použity jen v relativně malých množstvích, takže lze bez jejich obtížného odstraňování loužením, přímo z rozkladných produktů připravovat vlastní modrozelený zirkonový pigment. Jako rozkladné směsi hydroxidů lze použít i odpadních kalících lázní ze strojírenského průmyslu, pro něž není praktického využití a které obsahují hydroxid draselný a sodný zhruba v hmot. poměru 3 : 2. Rozkladné produkty představují směs křemičitanů zirkoničito-didraselného a zirkoničito-disodného, přičemž

v křemičitanech obsažené draselné a sodné ionty potom působí podle vynálezu jako alkalické složky mineralizátoru při vlastní syntéze pigmentu. Halogenidové složky mineralizátoru se přidávají v podobě kyselin fluorovodíkové a chlorovodíkové. Zchladlé rozkladné produkty se proto ztropí těmito kyselinami v množství odpovídajícím alespoň 1,2 , s výhodou 1,85 hmot. dílu fluorovodíku a v množství alespoň 0,5 , s výhodou 0,7 hmot. dílu chlorovodíku. Ke směsi, která je stále sypkým produktem se poté přimísí chromofor v množství 0,2 až 3, s výhodou 0,5 až 1,8 hmot. dílu oxidu vanadičného, nebo vanadičnanu amonného. Použitým množstvím chromoforu v uvedeném rozmezí lze regulovat modrozelený odstín pigmentu od převládajícího modrého (0,2 až 0,7 hmot. dílu chromoforu) až do převládajícího zeleného odstínu (1 až 3 hmot. díly chromoforu). Směs se vypaluje při teplotě 750 až 900 °C na modrozelený pigment, který se před aplikací do keramické glazury případně vylouží vodou nebo zředěnou minerální kyselinou. Jelikož je obsah zbytků mineralizátoru ve výpalku poměrně nízký, zejména při použití rozkladné směsi hydroxidů ve spodní polovině uvedeného rozmezí, není třeba operaci loužení provádět a produkt je možné aplikovat přímo do keramické glazury. Je použitelný i do glazur s vysokou teplotou glazování - okolo 1300 °C -, které kvalitně vybarvuje, aniž by došlo v průběhu glazování ke změně původního barevného odstínu pigmentu.

Výhody způsobu podle vynálezu:

- použité teploty rozkladu jsou příznivé a odpovídají teplotám běžně dostupným v keramickém průmyslu
- spotřeba alkalického taviva potřebného k rozkladu je nízká a navíc lze s úspěchem použít odpadní kalící lázně ze strojrenství, obsahující hydroxid draselný a sodný
- dosažený stupeň rozkladu minerálu je vysoký - okolo 95 %
- způsob nevyžaduje náročnou operaci loužení rozkladných produktů a zpracování výluhů na zirkoničitou a křemičitou složku k přípravě pigmentu
- alkalické ionty v rozkladných produktech se využívají jako alkalická složka mineralizátoru při vlastní přípravě pigmentu

- tu, takže již není třeba ji přidávat
- veškeré meziprodukty - rozkladné produkty i konečná směs pro přípravu pigmentu - jsou v tuhé fázi a v sypké formě, takže veškerá manipulace i vlastní výpal na pigment jsou z tohoto hlediska jednoduchými operacemi
 - teploty výpalu pigmentu jsou příznivé a odpovídají teplotám výpalu pigmentu modrého odstínu při jeho přípravě z minerálních oxidů zirkoničitého a křemičitého
 - kvalita pigmentu je vysoká co do stupně zreagování na křemičitan zirkoničitý (90 až 95 %) i z hlediska barevnosti, kdy odpovídá módnímu modrozelenému odstínu
 - barevnost pigmentu lze regulovat množstvím přidaného chromoforu, v barevných odstínech od převládajícího modrého přes modrozelený, až po převládající zelený odstín
 - výtěžnost postupu podle vynálezu je vysoká a dovoluje připravit pigment v množstvích odpovídajících 80 až 90 % hmotnosti použitého výchozího minerálu zirkonu

Příklad 1

100 g minerálu zirkonu (s obsahem 96 % křemičitanu zirkoničitého) bylo rozkládáno 43 g směsí hydroxidu draselného a sodného (hmot. poměr KOH/NaOH roven 1,7) za teploty 900 °C po dobu 2 h. Rozklad proběhl z 94 %. Po zchlazení byly rozkladné produkty opatrně přelity 70 g kyseliny fluorovodíkové 20 % hmot. koncentrace a 36 g kyseliny chlorovodíkové 17 % hmot. koncentrace a bylo k nim dále přimíseno 5 g oxidu vanadičného a směs byla vypalována při 850 °C po dobu 1 h. Výpalek byl promyt vodou za horka a zbylá tuhá fáze představovala 87 g modrozeleného zirkonového pigmentu, s převažující modrou složkou barevného odstínu, obsahujícího 91 % křemičitanu zirkoničitého. Pigment byl aplikován v množství 6 % hmot. do vysokoteplotní keramické glazury s teplotou glazování 1280 °C, kterou vybarvoval do téhož modrozeleného barevného odstínu.

Příklad 2

249 029

100 g minerálu zirkonu (s obsahem 94 % křemičitanu zirkoničitého) bylo rozkládáno 40 g upotřebené kalící lázně ze strojírenství, obsahující hydroxid draselný a sodný v hmot. poměru 3 : 2, za teploty 850 °C po dobu 3 h. Zchladlé rozkladné produkty byly přelity 38 g kyseliny fluorovodíkové 38 % hmot. koncentrace a 22 g kyseliny chlorovodíkové 35 % hmot. koncentrace a bylo k nim dále přimíseno 18 g vanadičnanu amonného a směs byla vypalována při 800 °C po dobu 1 h. Výpalek byl vyloužen zředěnou kyselinou chlorovodíkovou za horka a zbylá tuhá fáze představovala 84 g modrozeleného zirkonového pigmentu, s převažující zelenou složkou barevného odstínu, obsahujícího 93 % křemičitanu zirkoničitého. Pigment byl aplikován v množství 5 % hmot. do boritokřemičitanové glazury s teplotou glazování 1050 °C, kterou vybarvoval do téhož modrozeleného barevného odstínu.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

249 029

Způsob přípravy modrozeleného zirkonového pigmentu z minerálu zirkonu vyznačující se tím, že se 10 hmot. dílů zirkonu rozkládá při teplotě 650 až 1000 °C, s výhodou při teplotě 800 až 900 °C působením 2,8 až 5,6 , s výhodou 4 až 4,6 hmot. dílů směsi hydroxidů, obsahující hydroxidy draselný a sodný ve vzájemném hmot. poměru 3 až 1 : 1, s výhodou 2 až 1,5 : 1 a zchladlé rozkladné produkty se zkropí kyselinou fluorovodíkovou v množství odpovídajícím alespoň 1,2 , s výhodou 1,85 hmot. dílu fluorovodíku a kyselinou chlorovodíkovou v množství alespoň 0,5 , s výhodou 0,7 hmot. dílu chlorovodíku, přidá se 0,2 až 3,0 s výhodou 0,5 až 1,8 hmot. dílu oxidu vanadičného, nebo vanadičnanu amonného a směs se vypaluje při teplotě 650 až 1000 °C, s výhodou při teplotě 750 až 900 °C na modrozelený pigment, který se před aplikací do keramické glazury případně vylouží vodou nebo zředěnou minerální kyselinou.