



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

Patent dodatkowy
do patentu nr _____

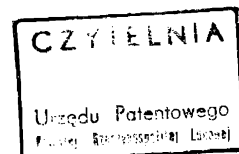
Int. Cl.³ C09C 3/00

Zgłoszono: 80 12 29 (P. 228802)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 82 07 05

Opis patentowy opublikowano: 1985 11 30



Twórcy wynalazku: Rajmund Chojnacki, Henryk Pieczarowski, Zbigniew Sadowski,
Janusz M. Szymański

Uprawniony z patentu: Instytut Szkła i Ceramiki,
Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania spinelowych barwników ceramicznych

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania spinelowych barwników ceramicznych służących do barwienia szklivi i mas ceramicznych.

Barwniki spinelowe stanowią związki jednego lub kilku tlenków pierwiastków z grupy metali przejściowych np.: Fe, Co, Cr, Mn, V i Cu z Al_2O_3 i/lub SiO_2 . Dotychczas znany jest sposób, polegający na wymieszaniu drobno zmielonego zestawu surowcowego, składającego się z tlenków i lub soli np.: węglanów, azotanów pierwiastków z grupy metali przejściowych Al_2O_3 i/lub SiO_2 , mineralizatorów np.: NaCl, NaF, H_3BO_3 i/lub modyfikatorów np.: ZnO, MgSO_4 , CaO, wyprężeniu w temperaturze 1373–1573 K, rozdrobnieniu uzyskanego spieku, a po wymyciu mineralizatorów i wysuszeniu poddaniu go procesowi deaglomeracji cząstek.

W skład zestawu przeważnie wchodzi 20–30% tlenków względnie mieszaniny tlenków z solami i 15–70% tlenku glinu lub krzemionki. Taki wieloskładnikowy zestaw surowcowy jest trudny do ujednolodnienia, a proces ujednolodniania niedogodny ze względu na powstające pyły. Dla przeprowadzenia procesu syntezy, który jest związany z procesami dyfuzji w fazie stałej, stosuje się wysokie temperatury i długie okresy wyżarzania.

Stwierdzono według wynalazku, że jakość barwników spinelowych można znacznie poprawić i sposób ich wytwarzania uprościć, jeżeli w procesie wyprężania surowca tlenkowego użyje się surowiec tlenkowy ujednolodniony w procesach przemysłowych. Takim surowcem tlenkowym w procesie wytwarzania barwników spinelowych jest zdeaktywowana masa katalizatorów, stosowanych w procesach katalitycznych, zwłaszcza w procesach katalizy heterogennej, np.: w procesach syntezy butadienu z butanów, hydrodealkilacji pochodnych alkilowych benzenu, reformowania benzyn, hydroodsiarczania olejów napędowych i innych frakcji pochodzenia karbo i petrochemicznego oraz w innych procesach katalitycznych, będąca produktem odpadowym w tych procesach. Zdeaktywowane masy tych katalizatorów zawierają kompozycję tlenków stosowanych do wytwarzania barwników spinelowych tj.: tlenków metali np.: Fe, Co, Cr, Ni, V i Cu oraz Al_2O_3 lub SiO_2 jako nośniki tych tlenków, osadzonych na ich powierzchni i mogą być stosowane, jak wykazały badania jako podstawowy surowiec tlenkowy do wytwarzania barwników spinelowych.

Wysoką jednorodność masy katalizatora zapewniają warunki technologiczne jego wytwarzania, które w początkowym okresie produkcji polegają zwykle na mieszaniu roztworów uzyskanych

z rozpuszczenia w wodzie różnych soli oraz przemysłowe warunki jego eksploatacji, polegające na ogrzewaniu katalizatora w temperaturze zależnej od procesu tj. przeważnie 527–1073 K w czasie od 2500–40 000 godzin, pod ciśnieniem 5–70 atm. w atmosferze redukcyjnej, najczęściej wodoru, a okresowo co kilka miesięcy przez około 150 godzin w atmosferze utleniającej. Warunki te wpływają na ujednorodnienie masy poprzez migrację jonów w masie.

W przypadku gdy zdeaktywowany katalizator sam w sobie zawiera pełną kompozycję reagentów, koniecznych do wytworzenia barwnego produktu o żądanej barwie, wówczas stanowi on pełną kompozycję zestawu surowcowego. Natomiast w przypadku, gdy kompozycja ta jest niewystarczająca stosuje się dodatki modyfikujące barwę.

Sposób według wynalazku polega na tym, że zdeaktywowaną masę w ilości 70–100% wagowych katalizatora, zawierającą tlenki metali, jak podano wyżej oraz Al_2O_3 lub SiO_2 , niezbędne do uzyskania żądanej barwy produktu, lub z dodatkiem H_3BO_3 w ilości 0–10% wagowych, ZnO w ilości 0–10% wagowych, Fe_2O_3 w ilości 0–15% lub z dodatkiem różnych soli np.: ZnCl_2 w ilości 0–15% wagowych CaCO_3 w ilości 0–20% wagowych, NaCl w ilości 0–15% wagowych wypraża się w temperaturze 1373–1573 K, po czym uzyskany produkt rozdrabnia się. Uzyskane sposobem według wynalazku barwniki wykazują czyste barwy niebieskie od jasno do intensywnie niebieskiej oraz odcienie zieleni i beżu.

Zaletą wynalazku jest wyeliminowanie żmudnych procesów ujednorodniania masy oraz wykorzystanie odpadowego produktu przemysłowego, jakim są zdeaktywowane masy katalizatorów. Wynalazek wyjaśniają bliżej przykłady jego wykonania.

Przykład I. 100 kg zdeaktywowanego katalizatora typu $\text{CoO} \cdot \text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ wyprażono w temperaturze 1553–1573 K przez 1 godzinę. Otrzymany spiek rozdrobniono na sucho i dodano go w ilości 3% do szkliwa i masy ceramicznej. Uzyskano barwę niebieską szkliwa i masy.

Przykład II. 100 kg zdeaktywowanego katalizatora typu $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ wyprażono w temperaturze 1533 K przez 1 godzinę, następnie zmielono na mokro i wysuszono. Otrzymany barwnik dodano do szkliwa i masy w ilości 2%. Uzyskano szkliwo i masę w kolorze pastelowo zielonym, przy temperaturze wypalania 1373 K, a jasno beżowym, przy temperaturze wypalania 1573 K.

Przykład III. 50 kg zdeaktywowanego katalizatora typu $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ i 50 kg zdeaktywowanego katalizatora typu $\text{Co} \cdot \text{MnO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ lekko nawilżono wodą, a następnie rozdrobniono i ujednorodniono w kołogniocie. Ujednorodniony zestaw wyprażono w temperaturze 1553 K przez 1 godzinę. Uzyskany spiek po rozdrobnieniu w młynie kulowym wysuszono, po czym dodano po 3% do szkliw na płytki okładzinowe i do szkliw na wyroby sanitarne. Szkliwa zostały zabarwione na kolor beżowy, przy czym powierzchnie szkliw odznaczały się wysoką jakością.

Przykład IV. Do 100 kg zdeaktywowanego katalizatora typu $\text{Co} \cdot \text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ rozdrobnionego w moździerzu mechanicznym do uziarnienia 0% pozostałości na sicie o boku oczka $60 \mu\text{m}$ dodano 5 kg chlorku sodu, 5 kg kwasu bornego technicznego oraz 10 kg węglanu wapnia. Całą masę proszków mieszano wstępnie w mieszadle typu V, a następnie w mieszadle szybkoobrotowym. Tak przygotowaną mieszaninę prażono w temperaturze 1373 K przez 1 godzinę, a następnie rozdrobniono w młynie kulowym na mokro. Uzyskano barwnik do szkliw i mas ceramicznych o intensywnym niebieskim kolorze.

Przykład V. Do 100 kg zdeaktywowanego katalizatora typu $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ rozdrobnionego w młynie kulowym na sucho do uziarnienia 0% pozostałości na sicie o boku oczka $60 \mu\text{m}$ dodano 5 kg chlorku sodu, 5 kg kwasu bornego technicznego, 10 kg tlenku żelazowo-żelazowego i 16 kg chlorku cynku. Mieszaninę tę po ujednorodnieniu prażono w temperaturze 1553 K przez 1 godzinę, a następnie rozdrobniono w młynie kulowym na mokro. Uzyskano barwnik do szkliw i mas ceramicznych w kolorze beżowym.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania spinelowych barwników ceramicznych do barwienia szkliw i mas ceramicznych, będących związkami tlenków metali np. Fe, Co, Cr, Ni, V i Cu z Al_2O_3 i/lub SiO_2 , **znamienny tym**, że zdeaktywowaną masę katalizatora, stosowanego w procesach katalitycznych, ujednorodnioną w procesie jego wytwarzania i eksploatacji, zawierającą tlenki tych metali osadzone na nośniku, zwłaszcza Al_2O_3 i/lub SiO_2 , w ilości 70–100% wagowych z dodatkiem H_3BO_3 w ilości 0–10% wagowych, ZnO w ilości 0–10% wagowych, Fe_2O_3 w ilości 0–15% wagowych lub z

dotatktem róónnych soli np: ZnCl_2 w iloóci 0–15% wagowych, CaCO_3 w iloóci 0–20% wagowych, NaCl w iloóci 0–15% wagowych wypraóza sió w temperaturze 1373–1573 K, po czym uzyskany produkt rozdrabnia sió.