



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

258931

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.⁴

C 01 G 25/00

(22) Přihlášeno 31 01 86

(21) PV 689-86.Q

(40) Zveřejněno 15 02 88

(45) Vydáno 14 04 89

(75)

Autor vynálezu

TROJAN MIROSLAV doc. ing. CSc., PARDUBICE

(54) Způsob přípravy šedého keramického pigmentu z minerálu zirkonu

Pigment je zirkonového typu s obsahem
vměstků částic oxidu manganického.
Připravuje se z rozkladných produktů získá-
ných rozkladem minerálu zirkonu směsí
hydroxidu draselného a sodného při teplotách
nad 600 °C. Alkalické ionty v rozkladných
produktech pak působí jako alkalická složka
mineralizátoru vlastní syntézy pigmentu.
Jako halogenidová složka se použije kyselina
fluorovodíková a chlorovodíková, jimiž
se zkrápí základní produkty. Po přimísení
chromoforu v podobě manganaté sloučeniny
se směs vypaluje při 600 až 1 000 °C na
šedý pigment.

Vynález se týká způsobu přípravy šedého keramického pigmentu s obsahem oxidu manganičitého; výchozí zirkoničitou surovinou pro přípravu pigmentu je minerál zirkon.

Základem zirkonových pigmentů používaných k vybarvování keramických glazur je syntetický křemičitan zirkoničitý se strukturou odpovídající minerálu zirkonu. Křemičitan je v čisté podobě nebarevný, ale při jeho syntéze do něho lze zachytit různé příměsi, které pak mohou soběvat jeho zabarvení.

Existují dvě skupiny "barvicích" příměsí. První představují ionty některých přechodných prvků, které se zabudovávají do zirkonové struktury jako barvicí poruchy. Jejich počet je však omezený a nejsou známy žádné, jež by křemičitanu dodávaly šedý odstín. Druhou skupinou jsou částice intenzívně barevných sloučenin, které jsou jako tzv. vměstky vrostlé do mikrokrystallů křemičitanu zirkoničitého, které vybarvují. Částice zmíněných sloučenin většinou nelze samostatně použít k vybarvování keramických glazur, neboť by při přímé aplikaci neodolaly agresivnímu prostředí jejich tavenin, reagovaly by se složkami glazur, což by vedlo k úplné, či výrazné ztrátě barevnosti.

Proto je třeba tyto částice chránit před agresivním prostředím roztavené glazury vrstvou křemičitanu zirkoničitého. Toho se dosáhne vrůstáním částic do syntézou vznikajících zirkonových mikrokrystallů. Takto vzniklými částicemi zirkonového pigmentu lze pak vybarvovat keramické glazury, včetně glazur vysokoteplotních s teplotou glazování okolo 1 300 °C. Počet barevných sloučenin, které lze takto využít k přípravě zirkonových pigmentů vměstkového typu, je však omezený.

Vybarvení mikrokrystallů křemičitanu vměstky tak, aby tyto byly aplikovatelné do glazur lze totiž dosáhnout jedině tehdy, jestliže "vrůstání" je skutečně účinné. K tomu dochází, jestliže barvicí sloučeniny jsou v podobě mikročástic, nejlépe vznikajících až v okamžiku syntézy zirkonových mikrokrystallů a slouží jako jakési zárodky pro jejich další růst.

Navíc je třeba aby vznik těchto mikročástic i jejich existence byly možné při vysoké teplotě v reakčním prostředí exotermního děje vzniku křemičitanu, které obsahuje agresivní taveninu s alkalickými a halogenidovými ionty. Velmi účinný je pak tento proces, jestliže reakce vzniku křemičitanu zirkoničitého běží pomaleji a křemičitan se vytváří na vměstcích v rovnoměrných, pravidelných a dostatečně silných vrstvičkách. Pro přípravu šedých zirkonových pigmentů vměstkového typu je zatím známe pouze použití některých spinelů a dále použití oxidu rutheničitého. Spinely jako vměstky však poskytují jen světle šedý odstín zirkonových pigmentů. Oxid rutheničitý zase není běžně dostupnou a levnou surovinou.

Tyto nedostatky odstraňuje šedý zirkonový pigment podle vynálezu, který obsahuje vměstky oxidu manganičitého. Částice tohoto oxidu jsou intenzívně černé, avšak jejich zachycení do zirkonových mikrokrystallů nebylo dosud známo. Použití sloučenin manganu do nejčastěji používaných výchozích směsí pro syntézu zirkonových pigmentů, kdy se vychází z oxidu zirkoničitého a křemičitého, totiž nevede ke vzniku šedého pigmentu. Při výpalu těchto směsí není přechod sloučenin manganu na černé částice oxidu manganičitého, jež jsou v reakčním prostředí a za těchto teplot méně stabilní, účinně spojen s exotermním vznikem křemičitanu zirkoničitého, jímž by byly okamžitě obalovány a tím i dále chráněny v prostředí syntézy.

Proto příprava pigmentu podle vynálezu spočívá ve využití rozkladných produktů z minerálu zirkonu, které obsahují alkalicko-zirkoničité křemičitany. Ty pak umožňují syntézu křemičitanu zirkoničitého pomalejším a méně exotermním dějem. Postupem vhodným k získání těchto látek je rozklad minerálu zirkonu alkalickým tavením. Podle vynálezu se jako taviva používá směsí hydroxidu draselného a sodného.

Její rozhodující výhodou oproti ostatním alkalickým tavivům (např. sodě) je nízká spotřeba na jednotku zirkonu.

V rozkladných produktech je potom obsah alkálií velmi nízký a není třeba je před vlastní syntézou pigmentu obtížně vyluhovat. Naopak jich lze dokonce využít v dalším stupni (při syntéze pigmentu) jako alkalické složky mineralizátoru.

Podstata způsobu přípravy šedého keramického pigmentu z minerálu zirkonu podle vynálezu spočívá v tom, že se připraví z rozkladných produktů minerálu zirkonu, získaných ze 7 hmot. dílů minerálu rozkladem při teplotě vyšší než 600 °C, s výhodou při teplotě 750 až 900 °C, pomocí 2 až 5, s výhodou 3,2 až 4,5 hmot. dílů směsi hydroxidů obsahující hydroxid draselný a sodný ve vzájemném hmot. poměru 3 až 1:1, s výhodou v hmot. poměru 1,8 až 1,3:1. Použité teploty rozkladu odpovídají teplotám běžným v keramickém průmyslu resp. jsou nižší a přitom rozklad proběhne do vysokého stupně (nad 90 %). Jako taviva lze s výhodou použít odpadních kalicích lázní ze strojírenského průmyslu, jež jsou v podstatě směsí hydroxidu draselného a sodného v hmot. poměru přibližně 3:2. Tyto alkálie jsou podle vynálezu použity jen v relativně malých hmot. množstvích, takže lze z rozkladných produktů připravovat zirkonový pigment přímo, bez jejich obtížného vyluhování.

Navíc rozkladné produkty představují přímo směs křemičitanu zirkoničito-didraselného a křemičitanu zirkoničito-disodného, výhodou pro syntézu šedého zirkonového pigmentu podle vynálezu. V nich obsažené draselné a sodné ionty působí jako účinná alkalická složka mineralizátoru syntézy. Halogenidové složky mineralizátoru se přidávají v podobě halogenvodíkových kyselin. Proto se rozkladné produkty, dále podle vynálezu, po zchlazení, zkropí kyselinou fluorovodíkovou, s výhodou koncentrace 15 až 25 hmot. % v množství odpovídajícím alespoň 1 hmot. dílu, s výhodou 1,2 až 1,5 hmot. dílu fluorovodíku a dále zkropí kyselinou chlorovodíkovou, s výhodou koncentrace 12 až 22 hmot. %, v množství odpovídajícím alespoň 0,5, s výhodou 0,6 až 0,8 hmot. dílu chlorovodíku. Vzhledem k tomu, že s výhodou se používají kyseliny nižších koncentrací, tj. zředěné, lze využít i různých kyselin odpadních.

Poté se ke směsi, která je stále sypká, přimísí chromoform v množství 0,1 až 5, s výhodou 1 až 2 hmot. dílů manganatého sloučeniny s výhodou uhličitanu manganatého. Lze využít i různých odpadních sloučenin manganatých či kalů; je však třeba, aby obsahovaly mangan ve dvojmocném stavu. Přítomnost i malých množství manganu čtyřmocného a výšemocného, výsledný šedý odstín pigmentu výrazně snižuje. Porušuje totiž podmínku vzniku barvicích mikročástic oxidu manganičitého při výpalu, v okamžiku průběhu syntézy křemičitanu zirkoničitého.

Směs rozkladných produktů, zkropená kyselinami a s přidaným chromoforem se pak podle vynálezu dále vypalují při teplotě 600 až 1 000 °C, s výhodou při teplotě 700 až 850 °C. Po výpalu se případně ještě vylouží vodou nebo minerální kyselinou, s výhodou za teplot nad 60 °C. Vzhledem k tomu, že však obsah alkálií ve výpalu není vysoký, není třeba promývání provádět a lze výpalek přímo aplikovat do keramické glazury.

Konečným produktem způsobu podle vynálezu je šedý keramický pigment tvořený mikrokrystalky křemičitanu zirkoničitého se zirkonovou strukturou, v nichž jsou vrostlé černé částice oxidu manganičitého, které jim dodávají intenzivně šedý odstín. Částice oxidu manganičitého jsou zcela obaleny vrstvičkou tepelně i chemicky vysoce stabilního křemičitanu zirkoničitého. To je chrání při aplikaci do keramických glazur před agresivním prostředím roztavené glazury. Šedého pigmentu lze proto použít k docílení šedého odstínu v keramických glazurách, včetně glazur vysokoteplotních, s teplotou glazování okolo 1 300 °C.

Množstvím oxidu manganičitého v pigmentu lze regulovat šedý odstín pigmentu a tím i glazury od světle šedého až po intenzivně šedý a šedočerný.

Výhody způsobu přípravy šedého keramického pigmentu podle vynálezu:

- kvalita pigmentu je vysoká jak z hlediska stability, stupně zreagování na křemičitan zirkoničitý (80 až 90 %), tak také z hlediska intenzity šedého odstínu, kterou lze regulovat množstvím přidaného chromoformu od světle šedého až po šedočerný,

- k přípravě pigmentu se používá levnější základní výchozí suroviny - minerálu zirkonu,
- teploty rozkladu minerálu i vlastní syntézy pigmentu jsou příznivé a odpovídají (nebo jsou nižší) teplotám používaným při syntézách keramických pigmentů a v keramickém průmyslu obecně,
- spotřeba alkalického taviva k rozkladu je nízká a lze s úspěchem využít odpadní kalici lázně ze strojírenství, obsahující hydroxid draselný a sodný; alkalické ionty v rozkladných produktech se navíc využívají jako alkalická složka mineralizátoru při vlastní syntéze pigmentu,
- jako halogenidovou složku mineralizátoru syntézy pigmentu lze použít i odpadní zředěné kyseliny,
- jako chromoformu lze použít různých manganatých odpadů,
- docílený stupeň rozkladu minerálu je vysoký (okolo 90 %) a výtěžnost celé přípravy pigmentu podle vynálezu je rovněž vysoká (představuje 80 až 90 % hmotnosti výchozího zirkonu),
- příprava pigmentu nevyžaduje náročnou operaci loužení produktů rozkladu minerálu s obtížným zpracováním výluhů na zirkoničitou a křemičitou složku,
- veškeré meziprodukty a produkty jsou v tuhé fázi a v sypké podobě, takže manipulace s nimi i vlastní výpal pigmentu jsou z tohoto hlediska jednoduchými operacemi.

P ř í k l a d 1

70 g minerálu zirkonu (s obsahem 96 % křemičitanu zirkoničitého) bylo rozkládáno směsí hydroxidů, obsahující 24 g hydroxidu draselného a 16 g hydroxidu sodného za teploty 800 °C po dobu 2 h. Rozklad proběhl z 93 %. Po zchlazení byly rozkladné produkty zkropeny 55 g kyseliny fluorovodíkové 20 % hmot. koncentrace a 33 g kyseliny chlorovodíkové 17 % hmot. koncentrace. Ke směsi bylo dále přimíseno 8,5 g uhličitanu manganatého a směs byla vypalována na 800 °C po dobu 2 h. Výpalek byl promyt zředěnou kyselinou chlorovodíkovou za varu a zbylá tuhá fáze představovala 60,5 g šedého zirkonového pigmentu s obsahem 91 % křemičitanu zirkoničitého. Pigment byl aplikován v množství 10 hmot. % do vysokoteplotní keramické glazury s teplotou glazování 1 300 °C, které dodával tentýž šedý odstín.

P ř í k l a d 2

100 g minerálu zirkonu (s obsahem 94 % křemičitanu zirkoničitého) bylo rozkládáno pomocí 43 g upotřebené kalici lázně ze strojírenství, obsahující hydroxid draselný a hydroxid sodný v hmot. poměru 3:2, za teploty 900 °C po dobu 1 h. Rozklad proběhl z 94 %. Po zchlazení byly rozkladné produkty zkropeny 40 g kyseliny fluorovodíkové 38 % hmot. koncentrace a 22 g kyseliny chlorovodíkové 35 % hmot. koncentrace. Bylo k ním dále přimíseno 6 g hydroxidu manganatého a směs vypalována při 800 °C po dobu 1 h. Výpalek byl promyt vodou za varu a zbylá fáze představovala 87 g šedého zirkonového pigmentu, obsahujícího 83 % křemičitanu zirkoničitého. Pigment byl aplikován v množství 6 hmot. % do boritokřemičitanové glazury s teplotou glazování 1 040 °C, které dodával tentýž šedý odstín.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob přípravy šedého keramického pigmentu z minerálu zirkonu, vyznačující se tím, že se použije rozkladných produktů z minerálu zirkonu, získaných ze 7 hmot. dílů minerálu rozkladem při teplotě vyšší než 600 °C, s výhodou při teplotě 750 až 900 °C, pomocí 2 až 5, s výhodou 3,2 až 4,5 hmot. dílů směsi hydroxidů, obsahující hydroxid draselný a sodný, ve vzájemném hmotnostním poměru 3 až 1:1, s výhodou v hmot. poměru 1,8 až 1,3:1 a zkropených po zchladnutí kyselinou fluorovodíkovou, s výhodou koncentrace 15 až 25 hmot. %, v množství odpovídajícím alespoň 1 hmot. dílu, s výhodou 1,2 až 1,5 hmot. dílu fluorovodíku a dále zkropených kyselinou chlorovodíkovou, s výhodou koncentrace 12 až 22 hmot. %, v množství odpovídajícím alespoň 0,5, s výhodou 0,6 až 0,8 hmot. dílům chlorovodíku, přičemž se k rozkladným produktům přidá 0,1 až 5, s výhodou 1 až 2 hmot. dílů manganaté sloučeniny, s výhodou uhličitanu a vypalují se při teplotě 600 až 1 000 °C, s výhodou při teplotě 700 až 850 °C a po výpalu se případně ještě vylouží vodou nebo minerální kyselinou, s výhodou za teplot nad 60 °C.