

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

263 139

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 01.12.87
(21) PV 8712-37.G

(51) Int. Cl.⁴
C 04 B 33/14

(40) Zveřejněno 15.03.88
(45) Vydáno 15.01.90

(75)
Autor vynálezu

TROJAN MIROSLAV doc. ing. ČSc., PARDUBICE

(54)

Způsob přípravy hnědozeleného keramického pigmentu z minerálu zirkonu

Výchozí zirkon se rozkládá směsí hydroxidu draselného a sodného při teplotě nad 600 °C. Směs hydroxidů se použije jen v nejnutnějším množství -2,5 až 8 hmot. dílů na 10 dílů zirkonu. Alkalické ionty se ze směsi po rozkladu neodstraňují a naopak se zužítávají jako alkalická složka mineralizátoru při vlastní syntéze pigmentu. Halogenidová složka mineralizátoru se přidá ve formě kyselin fluorovodíkové a chlorovodíkové v množství alespoň po 0,2 hmot. dílech halogenvodíků. Směs se po přidání chromoforu v podobě alespoň 0,2 hmot. dílu oxidu chromitého vypálí při teplotách nad 600 °C na pigment.

Vynález se týká způsobu přípravy hnědozeleného keramického pigmentu zirkonového typu s obsahem chromu v podobě iontů chromu a oxidu chromitého; výchozí zirkoničitou surovinou k přípravě pigmentu je minerál zirkon.

Pigmenty zirkonového typu patří k nejstabilnějším pigmentům a používají se k vybarvování keramických glazur. Jejich základem je v procesu přípravy těchto pigmentů syntetizovaný křemičitan zirkoničitý s tetragonální, prostorově centrovanou strukturou odpovídající minerálu zirkonu. Křemičitan je sice nebarevný, ale při jeho syntéze lze do něj zachytit příměsi způsobující jeho vybarvení. Mohou to být jednak některé ionty zabudované do jeho struktury jako barvicí poruchy, nebo může dojít k vybarvení v důsledku tzv. vměstků, tj. intenzívně barevných částic některých sloučenin, jež do zirkonových výpalků při syntéze vrostly. Intenzívně zeleně zbarvený oxid chromitý sice sám o sobě působení roztavených keramických glazur částečně odolává, takže ho lze v případě některých glazur použít k jejich vybarvení přímo, avšak dodává jim tmavě zelený až šedozelený nepříznivý "studený" odstín; v případě jeho použití do vysokoteplotních glazur pak navíc dochází i k jeho částečné reakci s glazurou, doprovázenou ztrátou barevnosti. Barevné částice oxidu chromitého lze však v podobě vměstků zachytit do mikrokrystallů křemičitanu zirkoničitého se zirkonovou strukturou při jejich syntéze. Vrstvička křemičitanu pak při aplikaci chrání barvicí částice oxidu chromitého před agresivitou roztavené glazury.

Nepříznivý "studený" barevný odstín, dodaný částicemi oxidu chromitého zůstává však přesto zachován. Čs. autorské osvědčení 246 786 | odstraňuje uvedený nedostatek a umožňuje přípravu zirkonového pigmentu s obsahem nejen oxidu chromitého, ale také iontů chromu, který vykazuje odstín hnědozelený, jež je z hlediska použití k vybarvování keramických glazur příznivější ("teplejší"). Pigment podle vynálezu je totiž vybarvený nejen na vměstkovém principu (částicemi oxidu chromitého), ale současně i na principu barvicích poruch (ionty chromu ve vyšších mocenstvích). Jako výchozí zirkoničitá sloučenina je zde však použit ne vždy dostupný a cenově málo vhodný oxid zirkoničitý a jako mineralizátory syntézy pigmentu jsou použity některé ne zcela běžně dostupné anorganické sloučeniny.

Tyto nedostatky odstraňuje způsob přípravy hnědozeleného keramického pigmentu z minerálu zirkonu. Vyznačuje se tím, že se použije rozkladných produktů z minerálu zirkonu získaných z 10 hmot. dílů minerálu rozkladem při teplotě vyšší než 600°C, s výhodou při teplotě 750 až 950°C, pomocí 2,5 až 8 hmot. dílů, s výhodou 4 až 5,5 hmot. dílů, směsí hydroxidů, obsahující hydroxid draselný a sodný ve vzájemném hmotnostním poměru 4 až 0,5:1, s výhodou v hmotnostním poměru 2 až 1,3:1. Použité teploty rozkladu odpovídají teplotám běžně používaným v keramickém průmyslu, případně jsou dokonce nižší a přitom rozklad zirkonu proběhne do vysokého stupně (nad 90%). Jako taviva (směsí hydroxidů) lze s výhodou použít odpadních kalících lázní ze strojírenského průmyslu, jež jsou v podstatě směsí hydroxidu draselného a sodného v hmotnostním poměru přibližně 3:2. Tyto alkálie jsou podle vynálezu použity jen v relativně malých hmot. množstvích, takže lze potom z rozkladných produktů připravovat zirkonový pigment přímo, bez jinak většinou používané mezioperace jejich úpravy (obtížné vyluhování). Rozkladné produkty představují směs křemičitanů zirkoničito-didraselného, zirkoničito-disodného, zirkoničito-sodno-draselného, která je výhodná k syntéze pigmentu podle vynálezu. Draselné a sodné ionty v nich obsažené

jsou totiž schopné působit jako účinná alkalická složka mineralizátoru syntézy pigmentu. Halogenidové složky mineralizátoru se přidávají snadno v podobě halogenvodíkových kyselin. Proto se zchladlé produkty rozkladu, dále podle vynálezu, zkropí kyselinou fluorovodíkovou, s výhodou o koncentraci 15 až 25 hmot. % a v množství odpovídajícím alespoň 0,5 hmot. dílu, s výhodou 1,6 až 2 hmot. dílům fluorovodíku a dále se zkropí kyselinou chlorovodíkovou, s výhodou o koncentraci 12 až 22 hmot. % a v množství odpovídajícím alespoň 0,5 hmot. dílu, s výhodou 1,1 až 1,5 hmot. dílu chlorovodíku. Jelikož se s výhodou použijí kyseliny nižších koncentrací, tj. zředěné, lze využít i různých halogenvodíkových odpadních kyselin. Po zkropení kyselinami se dále ke směsi, která je stále v porézní a prakticky sypké podobě (zejména pracuje-li se za podmínek uvedených jako výhodných), přimísí podle vynálezu chromofor v množství 0,2 až 2,6 hmot. dílu oxidu chromitého. Lze také použít v odpovídajícím množství sloučeniny chromu, které kalcinací oxid chromitý poskytují; lze použít jak sloučeniny odvozené od trojmocného chromu, tj. chromité soli oxidických kyselin, tak i sloučeniny chromu šestimocného - oxid chromový, kyselinu chromovou či chromany. Směs se pak vypaluje při teplotách nad 600°C , s výhodou při teplotě 800 až 900°C . Pro syntézu pigmentu v žádaném hnědozeleném odstínu je důležité vyšší množství alkalických iontů přítomné v reakční směsi. Jednak vytváří větší množství alkalické taveninové fáze, do které částečně přecházejí ionty chromu z částíček oxidu chromitého a jednak přispívá ke vzniku většího množství poruch v zirkonové struktuře syntetizovaných mikrokrystallů křemičitanu zirkoničitého. Tyto dvě skutečnosti pak dovolují zabudování části chromu v podobě iontů chromu jako substitučních poruch ve struktuře křemičitanu (hnědý odstín), když druhá část chromu se zachycuje v podobě vměstků oxidu chromitého (zelený odstín). Výsledný barevný odstín pigmentu je potom hnědozelený. Produkt se po výpalu případně ještě vylouží vodou nebo zředěnou minerální kyselinou s výhodou za teplot nad 60°C .

Výhody způsobu přípravy hnědozeleného keramického pigmentu podle vynálezu:

- k přípravě pigmentu se použije levnější základní výchozí suroviny - minerálu zirkonu,
- spotřeba alkalického taviva k rozkladu je nízká a lze s úspěchem využít kalící lázeň ze strojírenství, obsahující hydroxid draselný a sodný; alkalické ionty v rozkladných produktech se navíc zužitkovávají jako alkalická složka mineralizátoru při vlastní syntéze pigmentu,
- celková příprava pigmentu nevyžaduje náročné mezioperace úpravy rozkladných produktů,
- jako halogenidovou složku mineralizátoru syntézy pigmentu použít i odpadní zředěné kyseliny,
- pracuje-li se za podmínek uvedených jako výhodných jsou veškeré meziprodukty a produkty v tuhé fázi a v sypké podobě, takže manipulace s nimi i vlastní výpal pigmentu jsou z tohoto hlediska jednoduchými operacemi,
- teploty rozkladu minerálu i vlastní syntézy pigmentu jsou příznivé a odpovídají (nebo jsou nižší) teplotám používaným v keramickém průmyslu,
- 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),
- kvalita pigmentu je vysoká jak z hlediska stability, vysokého stupně zreagování na křemičitan zirkoničitý (až 80%), tak také z hlediska intenzity barevného odstínu, který lze navíc ještě regulovat množstvím chromoforu používaného ve směsi.

Příklad 1

70 g minerálu zirkonu (s obsahem 96% křemičitanu zirkoničitého) bylo rozkládáno směsí hydroxidů obsahující 21 g hydroxidu draselného a 14 g hydroxidu sodného za teploty 850°C po dobu 2 h. Rozklad proběhl z 92%. Po zchladnutí byly rozkladné produkty zkropeny 56 g kyseliny fluorovodíkové 20% hmot. koncentrace a 47 g kyseliny chlorovodíkové 17% hmot. koncentrace.

Ke směsi bylo dále přimíseno 12 g oxidu chromitého a směs byla vypalována na 800°C po dobu 2 h. Výpalek byl promyt zředěnou kyselinou chlorovodíkovou za varu a zbylá tuhá fáze představovala 65 g pigmentu s obsahem 78% křemičitanu zirkoničitého, který po aplikaci v množství 6 hmot. % do vysokoteplotní křemičitanové glazury při 1300°C vytavoval tuto do hnědozeleného odstínu.

Příklad 2

100 g minerálu zirkonu (s obsahem 94% křemičitanu zirkoničitého) bylo rozkládáno pomocí 45 g upotřebené kalící lázně ze strojírenského průmyslu, obsahující hydroxid draselný a hydroxid sodný v hmot. poměru 3:2 za teploty 900°C po dobu 1 h. Rozklad proběhl z 94%. Po zchladnutí byly rozkladné produkty zkropeny 42 g kyseliny fluorovodíkové 38% hmot. koncentrace a 33 g kyseliny chlorovodíkové 35 % hmot. koncentrace. Ke zkropeným rozkladným produktům bylo dále přimíseno 16 g oxidu chromitého, směs byla vypalována při 900°C po dobu 1 h a výpalek byl promyt za horka vodou. Zbylá tuhá fáze představovala 94 g pigmentu s obsahem 75% křemičitanu zirkoničitého, který po aplikaci v množství 10 % do vysokoteplotní křemičitanové glazury vykazoval po glazování při 1300°C hnědozelený odstín.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

263 139

Způsob přípravy hnědozeleného keramického pigmentu z minerálu zirkonu, vyznačující se tím, že se použije rozkladných produktů z minerálu zirkonu, získaných z 10 hmot. dílů minerálu rozkladem při teplotě vyšší než 600°C , s výhodou při teplotě 750 až 950°C , pomocí 2,5 až 8 hmot. dílů, s výhodou 4 až 5,5 hmot. dílu, směsi hydroxidů, obsahující hydroxid draselný a sodný ve vzájemném hmotnostním poměru 4 až 0,5:1, s výhodou v hmot. poměru 2 až 1,3:1, přičemž po rozkladu se zchladlé produkty zkropí kyselinou fluorovodíkovou, s výhodou o koncentraci 15 až 25 hmot. % a v množství odpovídajícím alespoň 0,5 hmot. dílu, s výhodou 1,6 až 2 hmot., dílům fluorovodíku a dále se zkropí kyselinou chlorovodíkovou, s výhodou o koncentraci 12 až 22 hmot. % a v množství odpovídajícím alespoň 0,5 hmot. dílu, s výhodou 1,1 až 1,5 hmot. dílu, chlorovodíku, ^{nebo} ke směsi se přidá 0,2 až 2,6 hmot. dílu, s výhodou 1,5 až 2 hmot. díly, oxidu chromitého a směs se vypaluje při teplotách nad 600°C , s výhodou při teplotě 800 až 900°C a po vypalu se případně ještě vylouží vodou nebo minerální kyselinou, s výhodou za teplot nad 60°C .