



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

263 137

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 01.12.87
(21) PV 8710-87.Č

(51) Int. Cl.⁴
C 04 B 33/14

(40) Zveřejněno 16.08.88
(45) Vydáno 15.01.90

(75)
Autor vynálezu

TROJAN MIROSLAV doc. ing. CSc., PARDUBICE

(54)

Způsob přípravy zelenomodrého keramického pigmentu
z minerálu zirkonu

Výchozí zirkon se rozkládá směsí hydroxidů draselného a sodného při teplotě nad 600 °C. Směs hydroxidů se použije jen v nejnižším množství -2,5 až 8 hmot. dílů na 10 dílů zirkonu. Alkalické ionty se ze směsi po rozkladu neodstraňují a naopak se zužitkují jako alkalická složka mineralizátoru při vlastní syntéze pigmentu. Halogenidová složka mineralizátoru se přidá ve formě kyselin fluorovodíkové a chlorovodíkové v množstvích alespoň po 0,5 hmot. dílech halogenvodíků. Po přidání chromoforu v podobě alespoň 0,5 hmot. dílu oxid-hydroxidu chromitého a chromanu olovnatého ve vzájemném hmotnostním poměru 1 až 10 : 3, se směs vypálí při teplotách nad 600 °C na zelenomodrý pigment.

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

Pigmenty zirkonového typu jsou vysoce termicky, chemicky i barevně stabilní prostředky k vybarvování všech druhů keramických glazur. Jsou tvořeny mikrokrystalky křemičitanu zirkoničitého se strukturou v tetragonální, prostorově centrované soustavě, odpovídající minerálu zirkonu. Tyto mikrokrystalky jsou pak zbarveny různými příměsemi, které jsou v nich zachyceny na dvojím principu. Je to princip poruchový, kdy je zbarvení způsobeno ionty některých přechodných prvků, které jsou ve struktuře křemičitanu jako substituční poruchy, a princip vměstkový, kdy jsou do mikrokrystalků křemičitanu mechanicky vrostlé částice některých intenzívně barevných sloučenin. Modrý zirkonový pigment je již znám delší dobu. Je zbarvený na poruchovém principu substitučními nenabitými poruchami čtyřmocného vanadu na místě zirkonia (V_{Zr}^X). Je také znám modrozelený zirkonový pigment zbarvený rovněž na poruchovém principu ionty vanadu ve dvojím mocenství - jednak ve čtyřmocné formě (V_{Zr}^X - modrý odstín) a ve formě pětímocné (V_{Zr}^+ - zelený odstín). Příprava tohoto pigmentu z oxidu zirkoničitého, jako výchozí zirkoničité sloučeniny řeší

čs. autorské osvědčení č.240 733 a přípravu z minerálu zirkonu čs. autorské osvědčení č.249 029. Zirkono-

vý pigment se zbarvením zelenomodrým založeném na jasně modrém odstínu se složkami odstínu zeleného však dosud není znám. Navíc příprava barevně podobného modrozeleného zirkonového pigmentu podle AO 240 733 vyžaduje jako výchozí zirkoničitou sloučeninu oxid zirkoničitý, který není vždy dostupný a cenově je méně vhodný; stejně jako v případě druhého postupu (AO 249 029) pak vyžaduje vhodnou sloučeninu dalšího v pigmentářské praxi ne zcela běžného prvku - vanadu.

Tyto nedostatky odstraňuje a získání barevně zajímavého produktu umožňuje způsob přípravy zelenomodrého keramického pigmentu z minerálu zirkonu podle vynálezu, 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. Použité teploty rozkladu odpovídají teplotám běžně používaným v keramickém průmyslu, případně jsou dokonce nižší, přitom rozklad zirkonu proběhne do vysokého stupně (nad 90%). Jako taviva (směsi hydroxidů) lze s výhodou použít odpadních kalčích 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 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 a 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 pak snadno přidají v podobě halogenvodíkových kyselin. Proto se zchladlé produkty rozkladu podle vynálezu dále zkropí kyseli-

nou 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. Ten je tvořen oxid-hydroxidem chromitým spolu s chromanem olovnatým ve vzájemném hmotnostním poměru 1 až 10:3, s výhodou 3,5 až 4,5:3. Chromoforu se do směsi použije v množství 0,5 až 5 hmot. dílů, s výhodou v množství 2,3 až 3 hmot. díly, a směs se vypaluje při teplotách nad 600°C, s výhodou při teplotě 700 až 900°C. Při vzniku mikrokrystalků křemičitanu zirkoničitého se do jejich struktury zachycují jednak ionty chromu a olova a dále do nich v malé míře mechanicky vrůstají částice oxidu chromitého jako vměstky. Ionty chromu jsou ve vyšším mocenství (Cr^{VI}) a způsobují modré zabarvení produktu. Jejich náboj, který je vyšší, než mají ionty zirkonia, jež ve struktuře nahrazuje, je vhodně kompenzován vstupem iontů olova s nižším mocenstvím do struktury křemičitanu. Malý podíl vměstků oxidu chromitého pak dodává mikrokrystalkům pigmentu odstín nazelenalý, takže výsledný odstín produktu je zelenomodrý. Po výpalu se zchladlý produkt případně ještě vylouží vodou nebo minerální kyselinou, s výhodou za teplot nad 60°C.

Výhody způsobu přípravy zelenomodrého 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 odpadní 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 meziperace úpravy rozkladných produktů,
 - jako halogenidovou složku mineralizátoru syntézy pigmentu používá i odpadní zředěné kyseliny,
 - pracuje-li se za podmínek podle vynálezu, jsou veškeré meziprodukty a produkty v tuhé fázi a v sypké podobě (zejména pracuje-li se za podmínek uvedených jako výhodných), 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 použitého 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 8,5 g oxid-hydroxidu chromitého a 7 g chromanu olovnatého a směs vypalována při 750°C po dobu 2,5 h. Výpalek byl promyt zředěnou kyselinou chlorovodíkovou za varu a zbylá tuhá fáze představovala 61 g pigmentu s obsahem 77% křemičitanu zirkoničitého. Pigment byl aplikován v množství 6 hmot. % do vysokoteplotní křemičitano- vé keramické glazury, kterou po glazování při 1300°C vybarvoval do zelenomodrého zbarvení.

Příklad 2

263 137

100 g minerálu zirkonu (s obsahem 94% křemičitanu zirkoničitého) bylo rozkládáno pomocí 45 g upotřebené kalici 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 14 g oxid-hydroxidu chromitého a 10,5 g chromanu olovnatého, směs se vypalovala při 800°C po dobu 1,5 h a výpalek byl za horka promyt vodou. Zbylá tuhá fáze představovala 89 g pigmentu s obsahem 76% křemičitanu zirkoničitého. Pigment byl v množství 10 hmot. % aplikován do boritokřemičitanové glazury, které po glazování při 1040°C dodával zelenomodré zbarvení.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Způsob přípravy zelenomodrého 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, načež ke směsi se přidá 0,5 až 5 hmot. dílů, s výhodou 2,3 až 3 hmot. díly, chromoforu, který je tvořen oxid-hydroxidem chromitým a chromanem olovnatým ve vzájemném hmot. poměru 1 až 10:3, s výhodou 3,5 až 4,5:3, a směs se vypaluje při teplotách nad 600°C, s výhodou při teplotě 750 až 900°C, a po výpalu se případně ještě vylouží vodou nebo minerální kyselinou, s výhodou za teplot nad 60°C.