



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

247850

(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴

C 01 B 33/20,
C 01 G 25/00

/22/ Přihlášeno 29 08 85
/21/ PV 6184-85

(40) Zveřejněno 12 06 86

(45) Vydáno 15 12 87

(75)

Autor vynálezu

TROJAN MIROSLAV ing. CSc., PARDUBICE

(54) Způsob přípravy křemičitanu zirkoničitého

Způsob přípravy křemičitanu zirkoničitého se strukturou odpovídající minerálu zirkonu využívá výhodného složení mineralizátorů, které jsou použity v relativně malých množstvích a přitom umožňují syntézu křemičitanu už při nízkých teplotách výpalu okolo 600 °C. Produktem jsou pravidelné mikrokrystalky se zanedbatelným obsahem nežádoucích příměsí, takže jsou výhodné pro přípravu žáruvzdorných materiálů, nebo jako kalivo do keramických glazur. Řešení může mít použití v technologii žáruvzdorných hmot a v keramickém průmyslu.

Vynález se týká způsobu přípravy křemičitanu zirkoničitého se zirkonovou strukturou.

Křemičitan zirkoničitý se strukturou odpovídající minerálu zirkonu se používá především jako vysoce stabilní žáruvzdorný materiál. Další použití má jako kalivo do keramických glazur. V obou případech je třeba používat křemičitanu, který je dostatečně čistý.

Například při jeho použití ke konstrukci sklářských van nesmí většinou obsahovat některé oxidy kovů, které by způsobovaly případné zabarvení připravovaného skla $/\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{TiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3$ atd./ . Stejně nevhodné jsou tyto příměsi při jeho použití k zakalování /zneprůhledňování/ keramických glazur, kdy je požadován pouze nebarevný bílý odstín.

Obsah alkálií jako dalších možných nečistot v syntetickém křemičitanu zirkoničitém zase snižuje jeho tepelnou stabilitu, což je nevýhodné v obou případech použití, zejména při teplotách nad $1\,200\text{ }^\circ\text{C}$. Při těchto využitích křemičitanu jsou dále poměrně vysoké nároky kladeny na jeho mikrokryсталický charakter, jemnozrnnost a nejvíce pravidelnost jeho částecek.

Výhodou je, pokud částčky křemičitanu vyhovují těmto požadavkům vznikají už při jeho vlastní syntéze a není třeba je upravovat dalšími mechanickými operacemi, které by vzhledem k jejich tvrdosti a soudržnosti byly energeticky i technologicky poměrně náročné. Syntetický křemičitan zirkoničitý se připravuje z oxidu zirkoničitého a křemičitého.

Syntéza z čistých oxidů však probíhá až od teplot okolo $1\,400\text{ }^\circ\text{C}$ a s jen velmi nízkou výtěžností. Jedním ze způsobů zvýšení účinnosti přípravy křemičitanu zirkoničitého je použití mineralizátorů, které navíc snižují i teplotu syntézy. Nejběžnějšími mineralizátory jsou alkalické halogenidy, které podle typu halogenidů a jejich množství umožňují syntézu při teplotách 750 až $1\,150\text{ }^\circ\text{C}$.

Vzhledem k požadavkům na konečný produkt /čistota, jemnozrnnost/ je třeba vést syntézu křemičitanu při co nejnižších teplotách. Za teplot okolo $1\,000\text{ }^\circ\text{C}$ lze sice například s halogenidy sodnými dosáhnout dostatečné výtěžnosti syntézy, avšak produkt je hrubozrnnějšího charakteru a obsahuje ve své struktuře poměrně velké množství sodných iontů, které pak snižují jeho vysokoteplotní stabilitu nehledě na velkou energetickou náročnost takovéto přípravy.

S mineralizátory typu alkalických halogenidů, které pracují při nižších teplotách v uvedeném intervalu, jako jsou např. halogenidy litné, zase nelze dosavadními způsoby dosáhnout dostatečné výtěžnosti reakcí probíhajících při přípravě křemičitanu. To je, vzhledem k surovinové náročnosti na výchozí oxid zirkoničitý a vzhledem k velmi nesnadnému oddělování nezreagovaného podílu výchozích oxidů od produktu velkou nevýhodou těchto mineralizátorů.

Uvedené nedostatky odstraňuje způsob přípravy křemičitanu zirkoničitého podle vynálezu, vyznačující se tím, že se směs o hmot. složení 50 až 65% , s výhodou 55 až 60% oxidu zirkoničitého, 23 až 30% , s výhodou 25 až $27,5\%$ oxidu křemičitého, 3 až 10% , s výhodou 5 až 7% hexafluorokřemičitanu disodného, $0,5$ až 5% , s výhodou $1,5$ až 3% hydroxidu litného, 0 až 5% , s výhodou $0,5$ až 2% chloridu sodného a 3 až 15% , s výhodou 4 až 7% oxidu nebo amonné soli šestimocného molybdenu, nebo šestimocného wolframu, zahřívá rychlostí 1 až $40\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, s výhodou 5 až $15\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ na teplotu vyšší než $550\text{ }^\circ\text{C}$, s výhodou 580 až $680\text{ }^\circ\text{C}$.

Při výpalu směsi se jako první začínají uplatňovat výrazně mineralizační účinky oxidu molybdenového a wolframového, resp. molybdenanu a wolframanu amonného. Ty reagují už při teplotách pod $500\text{ }^\circ\text{C}$ s částí oxidu zirkoničitého za vzniku meziprojektu molybdenanu /wolframanu/ zirkoničitého. Ten se při teplotě 500 až $550\text{ }^\circ\text{C}$ rozpadá a přitom se zpět opět uvolňuje oxid zirkoničitý, avšak ve vysoce reaktivní podobě, který okamžitě vstupuje do reakce s reaktivnější částí křemičité složky přítomné ve směsi. Tou je tetrafluorid křemičitý uvolňovaný z hexafluorokřemičitanu disodného ve formě vysoce reaktivní plynné fáze, která jako pohyblivá složka

putuje k zmíněným reaktivním částech oxidu zirkoničitého. Tím se rozbíhá mírně exotermní reakce syntézy křemičitanu zirkoničitého. Hlavní část křemičité složky, přítomné ve směsi v podobě oxidu křemičitého, je potom do pohyblivé a reaktivní formy převáděna působením hydroxidu litného.

Ten při teplotách okolo 550 °C umožňuje přechod oxidu křemičitého do reaktivní sklovité taveniny křemičitanu litného, která pak atakuje další zrna zirkoničitého oxidu a reakce proběhne v celé vypalované směsi. Část litných iontů ve výchozí směsi lze nahradit ionty sodnými v podobě přísadku chloridu sodného.

Ten je totiž schopen, při již dostatečně rozběhnuté reakci vzniku křemičitanu zirkoničitého, být rovněž potřebné účinnou složkou, převádějící oxid křemičitý na pohyblivý a reaktivní křemičitan sodný. Navíc může chlorid sodný, svojí chloridovou složkou, podpořit i přechod části oxidu křemičitého do formy vysoce reaktivního plynného tetrachloridu křemičitého.

Získaný výpalek má po zchlazení malou soudržnost a lze ho snadno rozmělnit. Podle vynálezu se případně dále vylouží vodou, nebo s výhodou zředěnou minerální kyselinou s výhodou za horka. V případě použití syntetizovaného křemičitanu zirkoničitého jako kaliva do keramických glazur není jeho loužení nutné.

Při použití k přípravě žáruvzdorných hmot se tímto loužením odstraní vodorozpustné složky zbylé ve směsi /zbytky mineralizátorů a jejich meziprodukty/. Přitom se při loužení výpalek rozpadne na primární částice tvořené jednotlivými mikrokrystalky křemičitanu zirkoničitého, což zjednodušuje jejich případné další mechanické zpracování na žáruvzdornou hmotu. Jestliže se k loužení použije např. zředěné kyseliny chlorovodíkové za horka, získá se produkt velmi čistý.

Výhody způsobu podle vynálezu spočívají v tom, že způsob umožňuje syntézu křemičitanu zirkoničitého s výhodnými vlastnostmi pro použití ke keramickým a žáruvzdorným účelům; soudržnost výpalku je velmi malá a lze jej snadno rozmělnit; produkt ve výpalku lze snadno vyčistit loužením; způsob má vysokou výtěžnost hlavního produktu /nad 90 %/ takže je efektivní z hlediska využití výchozích surovin; proces je oproti jiným způsobům energeticky výhodný a nízká teplota syntézy snižuje únik agresivních plynných zplodin do prostoru vypalovací pece.

P ř í k l a d 1

100 g oxidu zirkoničitého minerálního původu /čištěný baddeleyit/, 46 g oxidu křemičitého, 10 g hexafluorokřemičitanu disodného, 3,5 g hydroxidu litného, 3 g chloridu sodného a 10 g oxidu molybdenového bylo smícháno za sucha a vypalováno rychlostí 15 °C/min na teplotu 580 °C s výdrží 1 h na této teplotě. Výpalek byl po zchlazení vyloužen zředěnou kyselinou chlorovodíkovou za horka. Získaný produkt obsahuje 98 % křemičitanu zirkoničitého v podobě jemnozrnných mikrokrystalků a je vhodný pro přípravu žáruvzdorných hmot.

P ř í k l a d 2

58 g syntetického oxidu zirkoničitého, 27 g oxidu křemičitého, 6 g hexafluorokřemičitanu disodného, 3 g hydroxidu litného a 6 g parawolframanu amonného bylo smícháno za sucha a vypalováno rychlostí 10 °C/min na teplotu 610 °C s výhodou 1,5 h na této teplotě. Výpalek obsahuje 90,5 % křemičitanu zirkoničitého a je přímo vhodný k použití jako pkalivo kalivo k zakalování všech druhů keramických glazur.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob přípravy křemičitanu zirkoničitého, vyznačující se tím, že se směs o hmot. složení 50 až 65 %, s výhodou 55 až 60 % oxidu zirkoničitého, 23 až 30 %, s výhodou 25 až 27,5 % oxidu křemičitého, 3 až 10 %, s výhodou 5 až 7 % hexafluorokřemičitanu disodného, 0,5 až 5 %, s výhodou 1,5 až 3 % hydroxidu litného, 0 až 5 %, s výhodou 1 až 2 % chloridu sodného a 3 až 15 %, s výhodou 4 až 7 % oxidu nebo amonné soli šestimocného molybdenu, nebo šestimocného wolframu, vypaluje rychlostí 1 až 40 °C/min, s výhodou rychlostí 5 až 15 °C/min na teplotu nižší než 550 °C, s výhodou 580 až 680 °C a výpalek se případně vylouží vodou, nebo s výhodou zředěnou minerální kyselinou, s výhodou za horka.