



(54) **Sposób wytwarzania różowego barwnika cyrkonowo-żelazowego**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

09.04.2001 BUP 08/01

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

28.02.2006 WUP 02/06

(73) Uprawniony z patentu:

**Akademia Górniczo-Hutnicza
im. Stanisława Staszica, Kraków, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**Ewa Stobierska, Kraków, PL
Zofia Paszkiewicz, Kraków, PL
Anna Ślósarczyk, Kraków, PL**

(74) Pełnomocnik:

**Kopta Barbara, Akademia
Górniczo-Hutnicza, im. Stanisława Staszica**

(57) Sposób wytwarzania różowego barwnika cyrkonowo-żelazowego na drodze wysokotemperaturowej syntezy krzemianu cyrkonu z dwutlenku cyrkonu, krzemionki, związku zawierającego żelazo z udziałem mineralizatorów, **znamienny tym**, że sporządza się zestaw surowcowy z dwutlenku cyrkonu i dwutlenku krzemu w takiej ilości aby ich stosunek był mniejszy od 2 oraz tlenku żelaza, korzystnie $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ lub siarczanu żelaza oraz mineralizatorów azotanu amonu w ilości 0,8-2,5% wagowych i siarczanu amonu w ilości 2-5% wagowych w kompozycji z fluorkami i chlorkami, a następnie miesza się na sucho wszystkie składniki, nawilża się wodą w ilości 10-15% wagowych w stosunku do suchej masy, po czym suszy się, rozdrabnia i wypala w temperaturze 750-950°C w atmosferze utleniającej, przetrzymując w temperaturze końcowej przez okres 2-3 godzin.

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania różowego barwnika cyrkonowo-żelazowego znajdującego zastosowanie w przemyśle ceramicznym, zwłaszcza do barwienia mas na płytki ceramiczne typu gres porcellanato, do barwienia szkliw na fajansowe płytki ściennie, a także do barwienia szkliw na wyroby sanitarne.

Znany barwnik cyrkonowo-żelazowy powstaje w wyniku wysokotemperaturowej syntezy krzemianu cyrkonu z mieszaniny składników wyjściowych, takich jak dwutlenek cyrkonu i dwutlenek krzemu w odpowiednim stosunku wagowym. Jako związek wprowadzający żelazo stosować można siarczan żelaza lub tlenek żelaza. Mineralizatorami są substancje takie jak chlorek sodu, fluorki i inne. Z polskiego opisu patentowego nr 118 575 znany jest barwnik cyrkonowo-żelazowy składający się z tlenku cyrkonu, krzemionki, związku wprowadzającego żelazo w postaci siarczanu żelazawego oraz mineralizatorów, takich jak chlorek sodu i fluorki oraz azotan potasu zawiera w swym składzie dodatkowo siarczan magnezu w ilości 3-10% ciężarowych, chloran sodu w ilości 0,5-5% ciężarowych i stężony kwas solny w ilości 1,4-2,8% ciężarowych w stosunku do całego składu mineralnego barwnika.

Również z polskiego opisu patentowego nr 124 576 znany jest sposób otrzymywania różowego barwnika cyrkonowego, polegający na tym, że rozpuszczalną sól żelaza przeprowadza się w roztwór wodny, po czym do roztworu wprowadza się ciągle mieszając tlenek cyrkonu lub krzemionkę oraz roztwór węglanu sodowego. Następnie zawiesinę ogrzewa się w temperaturze około 60°C, po czym przemywa kilkakrotnie wodą przez dekantację i suszy. Z kolei wysuszony osad miesza się bądź z tlenkiem cyrkonu, bądź z krzemionką w zależności od tego, którego ze składników nie wprowadzono uprzednio do roztworu oraz ze znanymi mineralizatorami i dodatkami, a otrzymaną mieszaninę poddaje się końcowemu procesowi, tj. prażeniu w temperaturze 850-1000°C i mieleniu.

Istotą wynalazku jest sposób wytwarzania różowego barwnika cyrkonowo-żelazowego, który polega na tym, że sporządza się zestaw surowcowy z dwutlenku cyrkonu i dwutlenku krzemu w takiej ilości, aby ich stosunek był mniejszy od 2 oraz tlenku żelaza, korzystnie $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ lub siarczanu żelaza oraz mineralizatorów, azotanu amonu w ilości 0,8-2,5% wagowych i siarczanu amonu w ilości 2-5% wagowych w kompozycji z fluorkami i chlorkami, a następnie miesza się na sucho wszystkie składniki, nawilża się wodą w ilości 10-15% wagowych w stosunku do suchej masy, po czym suszy się, rozdrabnia i wypala w temperaturze 750-950°C w atmosferze utleniającej, przetrzymując w temperaturze końcowej przez okres 2-3 godzin.

Barwnik otrzymany sposobem według wynalazku w zależności od użytego związku żelaza charakteryzuje się barwą od jasno różowej do ciemno różowej. W przypadku stosowania tlenku żelaza otrzymuje się mniej intensywny ale za to tańszy barwnik.

P r z y k ł a d 1

Sporządza się zestaw z surowców w następujących ilościach:

tlenek cyrkonu	36,0% wagowych
krzemionka	19,0% wagowych
uwodniony siarczan żelaza	20,0% wagowych
fluorek sodu	9,0% wagowych
chlorek sodu	4,0% wagowych
azotan amonu	1,5% wagowych
siarczan amonu	4,0% wagowych
fluorokrzmian sodu	6,5% wagowych

Siarczan żelaza rozdrabnia się wstępnie po czym surowce odważa się z dokładnością do 0,1 g. Następnie homogenizuje się je na sucho w pojemnikach zawierających kule porcelanowe, przy czym proporcja wsad : kule powinna wynosić 1:0,3. Zestaw nawilża się wodą w ilości 12% w stosunku do suchej masy, suszy się w temperaturze $105 \pm 5^\circ\text{C}$ i rozdrabnia do przejścia przez sito 0,5 mm. Zestaw wypala się w temperaturze 750-950°C w atmosferze utleniającej, zachowując postępowanie wzrostu temperatury równy 300°C/godzinę i przetrzymując w końcowej temperaturze przez 2-3 godzin.

P r z y k ł a d 2

Przygotowuje się zestaw gdzie w miejsce siarczanu żelaza wprowadza się $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Zestaw zawiera wagowo:

tlenek cyrkonu	36,0% wagowych
krzemionka	19,0% wagowych
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	20,0% wagowych

fluorek sodu	9,0% wagowych
chlerek sodu	4,0% wagowych
azotan amonu	1,5% wagowych
siarczan amonu	4,0% wagowych
fluorokrzemian sodu	6,5% wagowych

Zestaw homogenizuje się i postępuje dalej jak w przykładzie 1.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania różowego barwnika cyrkonowo-żelazowego na drodze wysokotemperaturowej syntezy krzemianu cyrkonu z dwutlenku cyrkonu, krzemionki, związku zawierającego żelazo z udziałem mineralizatorów, **znamienny tym**, że sporządza się zestaw surowcowy z dwutlenku cyrkonu i dwutlenku krzemu w takiej ilości aby ich stosunek był mniejszy od 2 oraz tlenku żelaza, korzystnie $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ lub siarczanu żelaza oraz mineralizatorów azotanu amonu w ilości 0,8-2,5% wagowych i siarczanu amonu w ilości 2-5% wagowych w kompozycji z fluorkami i chlorkami, a następnie miesza się na sucho wszystkie składniki, nawilża się wodą w ilości 10-15% wagowych w stosunku do suchej masy, po czym suszy się, rozdrabnia i wypala w temperaturze 750-950°C w atmosferze utleniającej, przetrzymując w temperaturze końcowej przez okres 2-3 godzin.

