

MINERALIZAČNÍ ÚČINKY HALOGENIDŮ ALKALICKÝCH KOVŮ PŘI SYNTÉZE $ZrSiO_4$

MIROSLAV TROJAN, ZDENĚK ŠOLC, MILAN KUHLER

Vysoká škola chemickotechnologická, 532 10 Pardubice

Došlo 13. 3. 1984

Při syntéze $ZrSiO_4$ z výchozích oxidů ZrO_2 a SiO_2 jsou nejčastěji jako mineralizátory používány halogenidy alkalických kovů. U mineralizátorů typu MX (M = Li, Na, K, Rb, Cs; X = F, Cl, Br, J) klesá jejich účinnost, posuzovaná z hlediska dosaženého výtěžku $ZrSiO_4$ v závislosti na teplotě výpalu, v řadě od Li k Cs a od F k J. Účinnější jsou kombinace alkalických halogenidů jako vícetrojčkových mineralizátorů — typu MF—MX — které při použití do výchozí směsi v celkovém množství 12 mol. %, poskytují 80—97% výtěžky. Jednotlivé kombinace přitom účinně působí v určitých teplotních intervalech, prakticky pokrývajících oblast od 650 do 1300 °C.

ÚVOD

Syntetický křemičitan zirkoničitý s krystalovou strukturou odpovídající minerálu zirkonu je základem moderních keramických pigmentů. Tyto tzv. zirkonové pigmenty se připravují zpravidla kalcinací směsi základních výchozích oxidů — zirkoničitého a křemičitého — spolu s mineralizátory a chromofory. Chromofory jsou ve výchozí směsi nositeli barvicích příměsí. Ty se v okamžiku tvorby křemičitanu buď zachycují do jeho struktury jako nenabitě barvicí mřížkové poruchy na místě zirkonia (V_{Zr}^{\pm} , Pr_{Zr}^{\pm}) [1, 2], nebo jako barvicí částice (α - Fe_2O_3 , Cd(S, Se)) vrůstají do vznikajících mikrokrystallků křemičitanu [3, 4], jsou jimi „obalovány“ a při aplikaci do roztavené glazury tak chráněny vůči jejímu agresivnímu prostředí. Mineralizátory jsou látky umožňující vznik křemičitanu se zirkonovou strukturou, a to zpravidla při teplotách podstatně nižších, než by odpovídalo teplotě reakce samotných výchozích oxidů [5]. Nejčastěji jsou v praxi k tomuto účelu používány halogenidy alkalických kovů. Je známo, že jejich mineralizační vlastnosti [6, 7] nejsou stejné, ale v ucelenější formě dosud není provedeno jejich posouzení. Jde o zhodnocení schopností těchto látek snížit teplotu reakce vedoucí ke vzniku křemičitanu zirkoničitého (s určením teplot začátku této reakce), spolu s kvantitativním podchycením zreagování směsi na produkt v závislosti na teplotě výpalu. Vyřešení tohoto úkolu by mělo praktický význam, neboť řízením teploty vzniku zirkonových pigmentů by bylo možné ovlivňovat nejen jejich kvalitu, ale i celkovou energetickou bilanci výpalů v pecích. Poskytlo by také možnost pokusit se o využití dalších barvicích příměsí k přípravě pigmentů s novými barvnými odstíny. V neposlední řadě by mělo význam i z teoretického hlediska, neboť by přispělo k dořešení otázek mechanismu reakcí probíhajících při tvorbě pigmentů tohoto typu.

V práci jsou sledovány a porovnávány mineralizační účinky jednotlivých dostupných halogenidů alkalických kovů (a některých jejich směsí) na reakce vedoucí ke vzniku čistého, nezbarveného křemičitanu zirkoničitého z oxidu zirkoničitého a křemičitého. Ve výchozích směsích tedy nebyly přítomny chromofory, aby se vyloučily jejich případné mineralizační účinky, jež by mohly výsledky zkreslovat. Použití jednotlivých alkalických halogenidů ve stejných molárních množstvích (nikoliv hmotnostních) vyplývá z navrženého mechanismu reakcí probíhajících při vzniku

ZrSiO₄. Podle prací [2, 3, 8] nepůsobí totiž mineralizátor pouze jako tavivo, ale podle autora [8] vstupují jeho halogenidové ionty přímo do reakcí. Tento návrh mechanismu byl autory práce doplněn tvrzením [2, 3] o stejné přímé účasti i alkalických iontů z mineralizátoru, na reakcích probíhajících při vzniku ZrSiO₄.

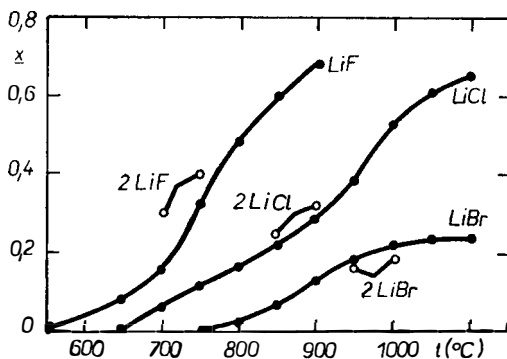
EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Výchozí směsi byly připravovány z oxidů — zirkoničitého a křemičitého — používaných v technologii výroby zirkonových pigmentů: ZrO₂-7 firmy Goldschmidt a SiO₂ dovážený rovněž z NSR [1, 2, 3]. Používané mineralizátory byly jednak typu MX (M = Li⁺, Na⁺, K⁺, Rb⁺, Cs⁺; X = F⁻, Cl⁻, Br⁻, J⁻) a jednak vícesložkového typu MF—MX. Množství základních oxidů ve výchozí směsi bylo 88 mol. % (44 % ZrO₂ a 44 % SiO₂) a mineralizátoru 12 mol. %. Při použití vícesložkových mineralizátorů byl vzájemný molární poměr obou alkalických halogenidů roven jedné (směsi obsahovaly 6 mol. % MF a 6 mol. % MX). Tato složení byla odvozena od směsí používaných v technologické praxi při přípravě pigmentů zirkonového typu [1, 2, 3]. Byly také připraveny výchozí směsi s použitím jednotlivých halogenidů alkalických kovů ve dvojnásobných množstvích, které byly kalcinovány při několika zvolených teplotách. Složení těchto směsí bylo 24 mol. % MX, 38 mol. % ZrO₂ a 33 mol. % SiO₂.

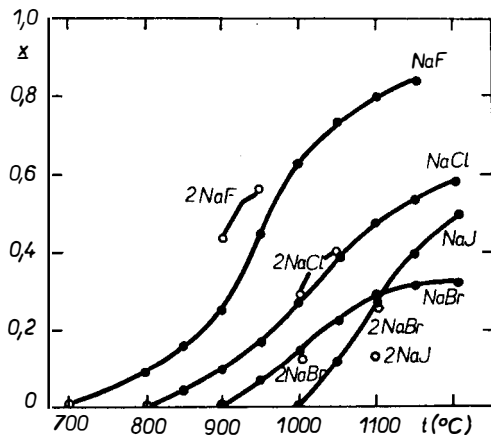
Komponenty výchozích směsí byly po navážení promísены vždy stejným způsobem (15 min. roztírání v achátové misce). Navážky směsí o hmotnosti 20 g pak byly volně vysypány do platinových kelímků, zakryty víčky a vypalovány v elektrické peci na různé teploty v rozmezí 550—1300 °C; náběh teploty v peci byl 10 °C/min s výdrží na příslušné teplotě 3 h. Po zchladnutí byly výpalky louženy vodou za horka (2 × 200 ml dest. vody, 10 min. var) k odstranění vodorozpustných složek. V usušené tuhé fázi pak byla rentgenovou difrakční analýzou zjišťována přítomnost ZrSiO₄ se zirkonovou strukturou [9]. Byly tak vybrány vzorky, u nichž došlo ke vzniku křemičitanu, a v těch byl kvantitativně stanovován podíl ZrO₂ zreagovaný na ZrSiO₄, pomocí metody spočívající v opakovaném loužení směsí kyseliny fluorovodíkové a sírové za horka [10].

VÝSLEDKY A JEJICH DISKUSE

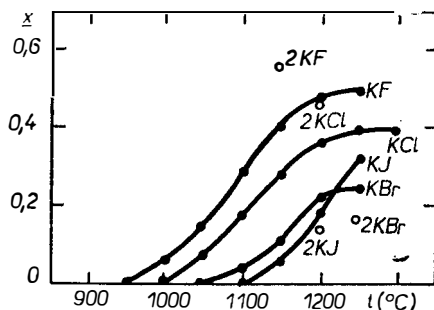
Stupně zreagování ZrO₂ na ZrSiO₄ (jako molární zlomky x vzniklého ZrSiO₄) ve vypálených směsích, s použitím mineralizátorů typu MX, jsou v závislosti na teplotě výpalu znázorněny na obrázcích 1 až 3.



Obr. 1. Mineralizátory typu LiX (●) a 2 LiX (○) — stupně zreagování ZrO₂ na ZrSiO₄ v závislosti na teplotě výpalu výchozích směsí (x — molární zlomek vzniklého ZrSiO₄).



Obr. 2. Mineralizátory typu NaX (●) a $2NaX$ (○) — (dále jako u obr. 1).



Obr. 3. Mineralizátory typu KX (●) a $2KX$ (○) — (dále jako u obr. 1).

Při nejnižších teplotách působí halogenidy lithné (obr. 1). S mineralizátorem LiF dochází k reakci vzniku $ZrSiO_4$ již od teplot pod $600^\circ C$, s $LiCl$ okolo $700^\circ C$ a $LiBr$ od $800^\circ C$ (bromid však celkově poskytuje jen poměrně nízké výtěžky křemičitanu).

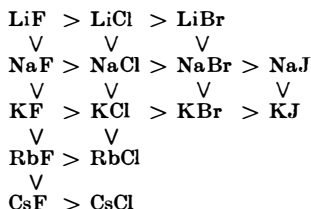
Působení halogenidů sodných (obr. 2) je posunuto oproti lithným o $150\text{--}200^\circ C$ k vyšším teplotám výpalu. NaF se začíná uplatňovat od $750^\circ C$, $NaCl$ od $850^\circ C$ a $NaBr$ od $950^\circ C$. NaJ umožňuje reakci vzniku $ZrSiO_4$ od $1050^\circ C$, avšak již od $1100^\circ C$ poskytuje vyšší výtěžky než bromid.

Počáteční teploty působení draselných halogenidů jako mineralizátorů (obr. 3) jsou posunuty o dalších $200\text{--}250^\circ C$ k vyšším hodnotám; stupně zreagování ZrO_2 na $ZrSiO_4$ jsou však poměrně nízké.

Při výpalech směsí s dostupnými halogenidy rubidnými a cesnými (fluoridy a chloridy) byla zaznamenána ve výpalech jen malá množství $ZrSiO_4$ při teplotách $1250\text{--}1300^\circ C$ (x do $0,1\text{--}0,15$), zejména pak při použití fluoridů. Vyšších teplot výpalu nebylo možné použít, neboť se již blížily teplotám varu těchto sloučenin a docházelo k jejich silnému těkání ze směsí.

Posuzované halogenidy alkalických kovů lze seřadit podle jejich schopnosti snížit teplotu reakcí vedoucích ke vzniku $ZrSiO_4$ (tabulka I).

Tabulka I

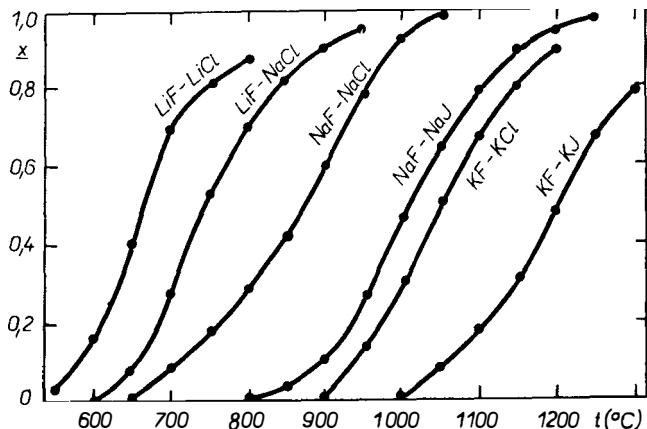
Schopnost halogenidů alkalických kovů snížit teplotu vzniku $ZrSiO_4$ 

Navrhované mechanismy reakcí vzniku $ZrSiO_4$, jako základu zirkonových pigmentů [2, 3, 8], ukazují na oddělené posuzování mineralizačních účinků alkalické a halogenidové části těchto sloučenin. V případě halogenidové části klesá mineralizační schopnost od fluoridu k jodidu a u alkalické části pak od lithia k cesiu. Ve stejném smyslu klesá i elektronegativita příslušného halogenu a roste iontový poloměr alkalického kovu [12] (podobně roste i iontový poloměr halogenidových iontů). Potvrzují se tedy závěry autorů [8, 11] o největších mineralizačních účincích pro reakce vzniku $ZrSiO_4$ těch alkalických halogenidů, které byly odvozeny od halogenu s nejvyšší elektronegativitou a od alkalického kovu s nejmenším iontovým poloměrem.

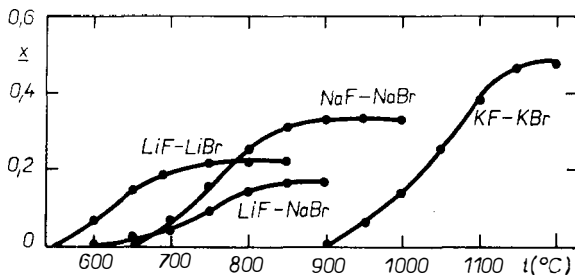
Nižší výtěžky $ZrSiO_4$ i při vyšších teplotách výpalu u směsí s bromidy a jodidy mohou být způsobeny zvýšeným těkáním těchto halogenidů, neboť teploty výpalu se již blíží jejich teplotám varu; u draselných solí to platí i pro chlorid a částečně i fluorid.

Alkalické halogenidy byly v připravených směsích vždy ve stejných molárních množstvích (12 mol. %), ale jejich hmotnostní množství stoupala od fluoridů k jodidům. Tím stoupalo i množství během výpalu vznikající kapalné fáze — taveniny halogenidů. Vliv hmotnostního množství na stupeň zreagování ukázaly výpaly směsí s dvojnásobným množstvím mineralizátoru — typ 2 MX. V případě fluoridů se vždy výtěžek $ZrSiO_4$ zdatelně zvýšil, u chloridů se zvýšil jen velmi málo a u bromidů a zejména jodidů se naopak snížil. U směsí s bromidy a jodidy je tedy zřejmé již množství vznikající taveniny příliš velké, vzniku $ZrSiO_4$ nenapomáhá a naopak pravděpodobně podporuje rozklad již vzniklého produktu.

Na základě zhodnocení mineralizačních účinků jednotlivých alkalických halogenidů byly tyto dále vzájemně kombinovány do vícesložkových mineralizátorů typu MF—MX. Cílem bylo dosáhnout jednak co nejnižší teploty reakce tvorby $ZrSiO_4$ a dále vyšších stupňů zreagování směsi na křemičitan; ty jsou totiž většinou při použití mineralizátorů typu MX pro praktickou přípravu pigmentů nedostačující. Zároveň pak bylo snahou vybrat a ověřit vhodné dvojice alkalických halogenidů, které by byly použitelné jako mineralizátory pro vedení reakcí vzniku $ZrSiO_4$ při různých teplotách výpalu. Stanovené stupně zreagování vypálených směsí s použitím mineralizátorů typu MF—MX jsou uvedeny na obr. 4 a 5. Vícesložkové mineralizátory (s výjimkou kombinací MF—MBr) se ukázaly, z hlediska dosažených výtěžků $ZrSiO_4$ jako velmi účinné (obr. 4). Při nejnižších teplotách (600—700 °C) působí mineralizátor LiF—LiCl, při 650—800 °C pak směs LiF—NaCl. Vysoce účinným mineralizátorem je směs NaF—NaCl, působící v intervalu 700—1000 °C a umožňující dosažení vysokého výtěžku $ZrSiO_4$. Směs NaF—NaJ dává podobné výsledky při teplotách 900—1150 °C. Z draselných mineralizátorů se osvědčily směsi KF—KCl a KF—KJ, působící v intervalech 950—1200 °C a 1050—1300 °C. Směsi



Obr. 4. Mineralizátory typu MF—MX — (dále jako u obr. 1).



Obr. 5. Mineralizátory typu MF—MBr — (dále jako u obr. 1).

fluoridů s bromidy však prakticky ve všech případech neposkytly uspokojivé výsledky; k zahájení reakcí vedoucích ke vzniku křemičitanu sice došlo většinou již při 600–700 °C, ale výtěžky ZrSiO₄ byly i při vyšších teplotách výpalu jen poměrně malé.

Z Á V Ě R

Mineralizační účinky halogenidů alkalických kovů, posuzované z hlediska schopnosti snížit teplotu reakce ZrO₂ a SiO₂ za vzniku ZrSiO₄, klesají od fluoridů k jodidům a v případě alkalických iontů klesají od lithných k cesným. Lithné halogenidy umožňují zahájení reakce vzniku křemičitanu se zirkonovou strukturou, při teplotách nejnižších — 600–750 °C, sodné halogenidy pak při teplotách 750–1000 °C a draselné při 1000–1150 °C. V těchto teplotních intervalech pak vždy nejdříve působí fluoridy, následují chloridy, bromidy a u horní hranice intervalů působí jodidy. V případě halogenidů (fluoridů) rubidných a cesných byly první malé podíly ZrSiO₄ zaznamenány teprve při teplotách výpalu 1250–1300 °C. V řadě halogenidů alkalických kovů tedy klesá mineralizační schopnost v soulase s klesající elektropozitivitou halogenu a stoupajícím iontovým poloměrem kovu [8, 11]. Stupně zreagování ZrO₂ na ZrSiO₄ však nejsou při použití jednotlivých halogenidů jako mineralizátorů dostačující pro technologickou přípravu zirkonových pigmentů.

Teprve použití vícesložkových mineralizátorů typu MF—MX (X = Cl⁻, J⁻) umožnilo dosáhnout lepších výsledků. Podařilo se zkombinovat a ověřit dvojice halogenidů alkalických kovů, které pokrývají účinným mineralizačním působením určité teplotní oblasti. Mineralizátor LiF—LiCl působí v intervalu 650—750 °C, LiF—NaCl 750—850 °C, NaF—NaCl 800—1000 °C, NaF—NaJ 950—1150 °C, KF—KCl 1000 až 1200 °C a KF—KJ v intervalu 1050—1300 °C.

Literatura

- [1] Trojan M., Šolc Z.: *Silikáty* 28, 222 (1984).
- [2] Trojan M.: *Sb. věd. prací Vys. Škola Chem. Technol. Pardubice*, 45, 287 (1982).
- [3] Trojan M.: *Sb. věd. prací Vys. Škola Chem. Technol. Pardubice* 46, 211 (1983).
- [4] Broll A., Beyer H. A., Kleinschmit P.: *Chem. Zeitung* 101, 319 (1977).
- [5] Batchelor R. W.: *Trans. J. Brit. Ceram. Soc.* 73, 297 (1974).
- [6] USA pat. 2 441 447 (1948) a 3 025 178 (1962).
- [7] Hibino T., Miura E., Sekiya H.: *Kogyo Kagaku Zashi* 70, 288 (1967).
- [8] Eppler R. A.: *Amer. Ceram. Soc. Bull.* 56, 213 (1977).
- [9] Mirkin L. I.: *Spravočník po rentgenostrukturnomu analizu polikristallov*. Gos. izd. fiz.-mat.-lit., Moskva 1961.
- [10] Šolc Z., Trojan M.: *Anorganické pigmenty pro keramiku, závěr. zpráva FÚ 134 VŠCHT Pardubice*, 1980.
- [11] Weyl A.: *Ceram. Age* 60 (1952) 28.
- [12] Volf M.: *Chemie skla*. SNTL, Praha 1978.

THE MINERALIZING EFFECTS OF ALKALI METAL HALOGENIDES IN THE SYNTHESIS OF ZrSiO₄

Miroslav Trojan, Zdeněk Šolc, Milan Kuchler

Institute of Chemical Technology, 532 10 Pardubice

In the synthesis of zirconium silicate, which is the basis of zirconium ceramic pigments, use is often made of alkali metal halogenides (MX) as mineralizers. In a number of alkali metal halogenides, the ability to decrease the reaction temperature of ZrO₂ with SiO₂ decreases from fluoride to iodide and from lithium to cesium, in agreement with the decreasing electronegativity of the halogen and with the increasing ionic radius of the metal (Figs. 1—3). However, in most instances the individual alkali halogenides (type MX) failed to achieve a degree of combining ZrO₂ to ZrSiO₄ which would be satisfactory for practice. Better results were obtained with multicomponent mineralizers of the MF—MX type (Figs. 4—5). The authors succeeded in verifying the couples of alkali metal halogenides which are effective within various temperature ranges. The effective temperature ranges of the individual couples are as follows: LiF—LiCl — 650 to 750 °C, LiF—NaCl — 750 to 850 °C, NaF—NaCl — 800 to 1000 °C, NaF—NaI — 950 to 1150 °C, KF—KCl — 1000 to 1200 °C and KF—KI — 1050 to 1300 °C (Fig. 4).

Fig. 1. Type LiX (●) and 2 LiX (○) mineralizers — the degree of reacting of ZrO₂ to ZrSiO₄ in terms of firing temperature of the initial mixtures (x — is the molar fraction of the ZrSiO₄ produced).

Fig. 2. Type NaX (●) and 2 NaX (○) mineralizers — (the same as in Fig. 1).

Fig. 3. Type KX (●) and 2 KX (○) mineralizers — (the same as in Fig. 1).

Fig. 4. Type MF—MX mineralizers — (the same as in Fig. 1).

Fig. 5. Type MF—MBr mineralizers — (the same as in Fig. 1).