



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU 259970

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 26. 01. 87
(21) PV 518-87.W

(11) B₁

(51) Int. Cl.^A
G 01 B 25/44

(40) Zveřejněno
(45) Vydáno 10. 05. 89

(75)
Autor vynálezu

TROJAN MIROSLAV doc. ing. CSc., PARDUBICE

(54) Vysokoteplotní způsob přípravy mikrokrystalického kondenzovaného fosforečnanu vápenatého s mol. poměrem $P_2O_5/CaO = 1$

Řešení spočívá v kalcinaci výchozí sloučeniny typu dihydrogenfosforečnanu vápenatého, resp. výchozí směsi kyseliny fosforečné s hydrogenfosforečnanem či fosforečnanem vápenatým, nebo s oxidem, hydroxidem či uhličitánem vápenatým v množstvích odpovídajících mol. poměru P_2O_5/CaO rovnému 0,99 až 1,1, na teploty vyšší než 900 °C, kdy vzniká tavenina. Ta se prudkým ochlazením převede na sklovitý meziprodukt, který se opětovným zahřevem na teplotu alespoň 550 °C a nižší než 900 °C zrekrytaluje za vzniku mikrokrystalků kondenzovaného fosforečnanu vápenatého.

Vynález se týká vysokoteplotního způsobu přípravy mikrokryсталického kondenzovaného fosforečnanu vápenatého s mol. poměrem $P_2O_5/CaO = 1$.

Produkt podle vynálezu je sloučenina typu kondenzovaných fosforečnanů; jedná se o bezbarvou (bílou) sloučeninu s vysokou termickou a chemickou stabilitou s krystalovou strukturou v monoklinické soustavě.

Je navržena pro použití jako antikorozní termicky stabilní pigment a způsob její syntézy je založen na termickém zpracování směsi oxidu, hydroxidu, nebo uhličitanu vápenatého a kyseliny fosforečné, přičemž může být použito teplot pouze do teploty tání produktu - tj. do $900^\circ C$. Způsob je výhodný z energetického a technologického hlediska, avšak někdy je třeba připravit produkt s pravidelnými částicemi, tvořenými dobře vyvinutými mikrokrystalky, které jsou pro některá použití výhodnější. Jedná se např. o použití produktu pro experimentálně výzkumné práce, pro preparativní účely a také pro některá agrochemická použití a speciální pigmentářská použití.

Přípravu produktu s výše uvedenými vlastnostmi umožňuje vysokoteplotní způsob přípravy mikrokryсталického kondenzovaného fosforečnanu vápenatého podle vynálezu, vyznačující se tím, že dihydrogenfosforečnan vápenatý, nebo výchozí směs sestávající z hydrogenfosforečnanu vápenatého nebo z fosforečnanu vápenatého a kyseliny fosforečné, nebo výchozí směs sestávající z oxidu, hydroxidu, nebo uhličitanu vápenatého a kyseliny fosforečné, přičemž směsi obsahují jednotlivé složky v množstvích odpovídajících mol. poměru P_2O_5/CaO rovnému

0,99 až 1,1, s výhodou 1 až 1,01, se zahřívají, s výhodou tak, že rychlost ohřevu je menší než $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$ a tenze vodní páry v prostoru kalcinace je 50 až 100 kPa, na teplotu vyšší než 900°C , s výhodou vyšší než 950°C , kdy předtím vzniklé meziprodukty roztají, potom se tavenina prudce zchladí, s výhodou vlitím do vody nebo na chladnou desku z inertního materiálu, za vzniku dalšího meziprodktu v podobě homogenní amorfnní hmoty sklovitého charakteru, která se dále, s výhodou po rozemletí, opět zahřeje na teplotu alespoň 550°C a nižší než 900°C , s výhodou na teplotu vyšší než 620°C a nižší než 800°C , kdy nastane rekrystalizace meziprodktu spolu s přeskupením tetraedrů (PO_4) v aniontu, za vzniku mikrokrytalického kondenzovaného fosforečnanu vápenatého, který se s výhodou nakonec ještě rozmělní do formy jemnozrnných částic mikrokrytalického charakteru.

Při vysokoteplotním způsobu přípravy mikrokrytalického kondenzovaného fosforečnanu vápenatého s mol. poměrem $\text{P}_2\text{O}_5/\text{CaO} = 1$ lze vycházet ze surovin, u kterých je obsah fosforečných aniontů a vápenatých kationtů vyjádřený mol. poměrem $\text{P}_2\text{O}_5/\text{CaO}$ rovným jedné nebo se pohybuje v blízkosti jedné - 0,99 až 1,1, s výhodou 1 až 1,01. Je proto možné vyjít z dihydrogenfosforečnanu vápenatého (hydrátu či anhydridu), nebo ze směsi hydrogenfosforečnanu vápenatého nebo fosforečnanu vápenatého ("terciárního") (opět v hydrátové či anhydridové formě) a kyseliny fosforečné. Pro technologické použití, jako je syntéza produktu pro pigmentářské či agrochemické účely, je výhodnější vycházet ze směsi oxidu nebo hydroxidu nebo uhličitanu vápenatého (nebo jejich směsi) a z kyseliny fosforečné. Kyselinu lze použít v libovolné koncentraci, je však třeba počítat s tím, že z hlediska účinného proreagování výchozí směsi je výhodnější kyselina zředěnější, kdežto z hlediska energetických nároků na odpaření zředovací vody z kyseliny je vhodnější naopak kyselina vyšší koncentrace. Koncentraci kyseliny je proto třeba volit individuálně podle reaktivity výchozí vápenaté sloučeniny a podle energetických možností výrobce. Při použití kyseliny vysoké koncentrace může při vysokých rychlostech ohřevu vznikat nebezpečí samostatné kondenzace kyseliny fosforečné na vyšší polyfosforečné kyseliny a při vysokých teplotách dokonce až na

oxid fosforečný, který pak může ze směsi vytěkávat, a porušovat tak nepříznivě vzájemný poměr fosforečnanových aniontů a vápenatých kationtů v kalcinátu, resp. tavenině. Prvním meziproductem typu kondenzovaných fosforečnanů, který v průběhu kalcinace vzniká, je dihydrogendifosforečnan vápenatý ($\text{CaH}_2\text{P}_2\text{O}_7$) při teplotách okolo 200 °C. Ten pak při teplotách zhruba o 150 až 200 °C vyšších přechází na další meziproduct. Aby podíl tohoto meziproductu byl co nejvyšší a aby nebezpečí samostatné kondenzace fosforečné složky, a tím případně její ztráty těkáním, byly co nejmenší, je výhodné vést zahřívání rychlostí menší než 15 °C/min, za přítomnosti vodní páry s tenzí 50 až 100 kPa. Udržování tenze vodní páry v prostoru kalcinátu alespoň 50 kPa je výhodné pro zabránění vzniku nežádoucích vedlejších produktů, zejména zabránění odštěpování a samostatné kondenzací fosforečné složky. Přítomná vodní pára jednotlivé kondenzační reakce vzniku meziproductů poněkud zpomaluje a umožňuje jejich kvantitativnější průběh; zabráňuje také vzniku nežádoucí neporézní krusty na povrchu částec v kalcinované směsi, která by bránila průběhu dehydratačních reakcí. Konečná teplota kalcinace v této fázi přípravy produktu podle vynálezu musí být vyšší než 900 °C, neboť to je teplota, kdy příslušný meziproduct taje. Vzhledem k požadavku rychlého roztavení kalcinátu, který může obsahovat i jiné výšetající látky, je výhodné volit teplotu alespoň o 50 °C vyšší, tj. 950 °C. Meziproduct taje nekongruentně za spojování vzniklých krátkých fosforečnanových řetězců do řetězců dlouhých, k čemuž přispívá i přítomnost alespoň stopových množství vodní páry v prostoru taveniny. Potom je třeba taveninu prudce zchladit, s výhodou vlitím do vody nebo na chladnou desku z inertního materiálu (kovového či keramického). Tím vznikne další meziproduct, který představuje homogenní amorfní hmotu sklovitého charakteru, obsahující anionty ve formě dlouhých řetězců. Takto získaná kusová sklovitá hmota se po zchladnutí a event. oschnutí s výhodou rozele za sucha a opět se zahřeje tak, aby došlo k rekrytalizaci meziproductu spolu s přeskupením tetraedrů (PO_4) v aniontu, za vzniku mikrokrystalků kondenzovaného fosforečnanu vápenatého. Přitom se uvolňují malá množství vody, vázané chemicky ve sklovitém meziproductu. Proto

je snadnější vedení průběhu termické rekrytalizace je-li sklovitý meziprodukt předem za sucha rozemlet. Spodní hranice teploty tohoto opětného zahřevu je 550°C a odpovídá nejnižší teplotě rekrytalizace vápenatých meziproduktů. Této teploty sice stačí pouze dosáhnout, neboť rekrytalizační děj je exotermní a jakmile se rozběhne, běží již dále samovolně, avšak výhodná teplotní oblast pro rekrytalizaci jsou teploty vyšší než 620°C a nižší než 800°C , kdy rekrytalizace sklovitého meziproduktu nastane vždy, při jakékoliv rychlosti ohřevu a jakékoliv konzistenci meziproduktu (práškový, kusový či zcela kompaktní) a nevzniká přitom nebezpečí roztavení konečného produktu, které by vzhledem ke své nekongruentnosti opět vedlo ke vzniku sklovitého meziproduktu. Proto nelze při rekrytalizaci překročit hranici 900°C , která odpovídá teplotě tání rekrytalizační vzniklého produktu. Ten se po zchladnutí s výhodou ještě rozmělní (pomletím, rozetřením) na pravidelné jemnozrnné částice mikrokrytalického charakteru. Pokud byl sklovitý produkt před rekrytalizací rozemlet, je závěrečné rozmělnění produktu velmi snadné.

Podstata způsobu podle vynálezu dále spočívá v tom, že se na produkt po kalcinaci působí kyselinou chlorovodíkovou, sírovou, dusičnou nebo fosforečnou s výhodou hmotnostní koncentrace 0,5 až 10 %. Tato operace se provádí jako ev. vyčištění získaného produktu při jeho potřebě ve zcela čisté podobě, např. pro analytické či preparativní účely. Působením uvedených kyselin se odstraní všechny nežádoucí vedlejší produkty i ev. zbytky výchozí směsi, které tak přejdou do roztoku. Mikrokrytalický kondenzovaný fosforečnan vápenatý působení těchto kyselin odolává a je tak po loužení kyselinami a po promytí vodou a usušení ve zcela čisté podobě.

Výhodami způsobu podle vynálezu jsou vysoká výtěžnost a vysoká čistota produktu, který lze ještě navíc loužením dočistit. Další výhodou je mikrokrytalický jemnozrnný charakter částic produktu, které jsou pravidelné a povrchově velmi dobře vyvinuté. Jsou proto vhodné pro některá speciálnější použití.

V dalším jsou uvedeny příklady použití způsobu podle vynálezu.

Příklad 1

Směs 100 g hydrogenfosforečnanu vápenatého (52,2 % P_2O_5 , 29,4 % Ca) a 85,5 g kyseliny fosforečné hmot. koncentrace 85 % H_3PO_4 byla kalcinována rychlostí 10 °C/min a přitom byla tenze vodní páry v prostoru kalcinátu udržována až do teploty 500 °C vyšší než 80 kPa, na teplotu 950 °C. Vzniklá tavenina byla prudce ochlazena vlitím do vody. Získaný sklovitý meziprodukt byl oddělen, osušen a rozemlet za sucha. Potom byl zahřát na teplotu 630 °C a po zchladnutí rozetřen. Produkt obsahoval 98,8 % kondenzovaného fosforečnanu vápenatého s mol. poměrem $P_2O_5/CaO = 1$; bylo ho získáno 147 g a byl ve formě pravidelných jemných mikrokrystalků.

Příklad 2

Směs 100 g uhličitanu vápenatého (40 % Ca) a 494 g kyseliny fosforečné hmot. koncentrace 40 % H_3PO_4 byla kalcinována rychlostí 8 °C/min a přitom byla tenze vodní páry v prostoru kalcinátu udržována až do teploty 520 °C vyšší než 85 kPa, na teplotu 980 °C. Vzniklá tavenina byla prudce zchlazena vlitím na korundovou desku. Zchladlý sklovitý meziprodukt byl za sucha rozemlet a potom byl zahřát na teplotu 650 °C a po zchladnutí rozetřen. Bylo získáno 202 g produktu, který obsahoval více než 98 % kondenzovaného fosforečnanu vápenatého s mol. poměrem $P_2O_5/CaO = 1$ v mikrokryсталické jemnozrnné podobě.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Vysokoteplotní způsob přípravy mikrokrystallického kondenzovaného fosforečnanu vápenatého s mol. poměrem $P_2O_5/CaO = 1$, vyznačující se tím, že dihydrogenfosforečnan vápenatý, nebo výchozí směs sestávající z hydrogenfosforečnanu vápenatého nebo z fosforečnanu vápenatého a kyseliny fosforečné nebo výchozí směs sestávající z oxidu, hydroxidu nebo uhličitanu vápenatého a kyseliny fosforečné, přičemž směsi obsahují jednotlivé složky v množstvích odpovídajících mol. poměru P_2O_5/CaO rovnému 0,99 až 1,1, s výhodou 1 až 1,01, se zahřívají, s výhodou tak, že rychlost ohřevu je menší než $15\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ a tenze vodní páry v prostoru kalcinace je 50 až 100 kPa, na teplotu vyšší než $900\text{ }^{\circ}\text{C}$, s výhodou vyšší než $950\text{ }^{\circ}\text{C}$, kdy předtím vzniklé meziproducty roztají a potom se tavenina prudce zchladí, s výhodou vlitím do vody nebo na chladnou desku z inertního materiálu, za vzniku dalšího meziproductu v podobě homogenní amorfnní hmoty sklovitého charakteru, která se dále, s výhodou po rozemletí, opět zahřeje na teplotu alespoň $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ a nižší než $900\text{ }^{\circ}\text{C}$, s výhodou na teplotu vyšší než $620\text{ }^{\circ}\text{C}$ a nižší než $800\text{ }^{\circ}\text{C}$, kdy nastane rekrystalizace meziproductu spolu s přeskupením tetraedrů (PO_4) v aniontu, za vzniku kondenzovaného fosforečnanu vápenatého s mol. poměrem $P_2O_5/CaO = 1$, který se s výhodou nakonec ještě rozmělní do formy jemnozrnných částic mikrokrystallického charakteru.
2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se na produkt po kalcinaci působí kyselinou chlorovodíkovou, sírovou, dusičnou nebo fosforečnou, s výhodou hmotnostní koncentrace 0,5 až 10 %.