



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

257743

(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴

C 01 B 25/44

(22) Přihlášeno 14 01 87

(21) PV 242-87.H

(40) Zveřejněno 15 10 87

(45) Vydáno 15 02 89

(75)

Autor vynálezu

TROJAN MIROSLAV doc. ing. CSc., PARDUBICE,
MAŽAN PAVOL ing., LIPNÍK nad Bečvou

(54) **Způsob přípravy podvojných cyklo-tetrafosforečnanů
zinečnato-vápenatých**

Způsob spočívá v kalcinaci směsi oxidu, hydroxidu, nebo uhličitanu zinečnatého a vápenatého a kyseliny fosforečné, přičemž rychlost ohřevu je menší než 50 °C/min, na teplotu 270 až 730 °C a v prostoru kalcinace je tenze vodní páry vyšší než 10 kPa. Řešení může najít použití v chemii a technologii fosforečných sloučenin, v technologii výroby pigmentů k přípravě mikroprvkových hnojiv.

Vynález se týká způsobu přípravy cyklo-tetrafosforečnanů zinečnato-vápenatých.

Podvojně cyklo-tetrafosforečnany zinečnato-vápenaté soli jsou vyjádřeny vzorcem $\text{c-Zn}_{2-x}\text{Ca}_x\text{P}_4\text{O}_{12}$, kde x může být v rozmezí od hodnot blízkých se nule až do hodnoty jedna. Tyto látky se vyznačují vysokou termickou a chemickou stabilitou s možným použitím jako antikoroziní pigmenty do nátěrových hmot, dále do různých vysokoteplotních materiálů či jako mikroprvková hnojiva s dlouhodobou účinností. Zatím jediný uváděný způsob přípravy těchto látek spočívá v krystalizaci produktů z chladnoucí taveniny, obsahující v potřebném množství fosforečnanové anionty a dále zinečnaté a vápenaté kationty.

Tento způsob je vhodný pro preparativní laboratorní účely přípravy podvojných sloučenin v čisté podobě. K širšímu technologickému využití syntézy podvojných produktů pro pigmentářské či agrochemické účely, kdy není třeba produktů zcela čistých, však je tento způsob jen málo vhodný. Energetické nároky této metody jsou vysoké, vzhledem k nutnosti převedení výchozí směsi do taveniny a zejména pak z důvodů jejího regulovaného chladnutí. Stejně tak proces komplikuje nezbytné zajišťování suché atmosféry nebo vakua v prostoru chladnoucí taveniny.

Uvedené nedostatky odstraňuje způsob přípravy podvojných cyklo-tetrafosforečnanů zinečnato-vápenatých vzorce $\text{c-Zn}_{2-x}\text{Ca}_x\text{P}_4\text{O}_{12}$, kde x může být v rozmezí od hodnot blízkých se k nule až do hodnoty jedna, podle vynálezu, vyznačující se tím, že oxid, hydroxid nebo uhličitán zinečnatý spolu s oxidem, hydroxidem nebo uhličenem vápenatým ve vzájemném poměru Zn/Ca odpovídajícím molární vztahu $(2-x)/x$ se kalcinují s kyselinou fosforečnou ve výchozí směsi, kde množství fosforečnanových aniontů vůči dvojmocným kationtům odpovídá molárnímu poměru $\text{P}_2\text{O}_5/(\text{Zn} + \text{Ca})$ rovnému hodnotě 0,97 až 1,3, s výhodou hodnotě 1 až 1,03, přičemž výchozí směs se připraví tím způsobem, že se na zinečnatou a vápenatou sloučeninu působí kyselinou fosforečnou, s výhodou koncentrace 35 až 90 hmot. % H_3PO_4 a výchozí směs se s výhodou ponechá alespoň 1 h volně reagovat s výhodou za míchání a poté se začne zahřívat rychlostí menší než 50°C/min , s výhodou rychlostí 1 až 10°C/min , na teplotu 270 až 730°C , s výhodou na teplotu 340 až 600°C , přičemž v prostoru kalcinace je tenze vodní páry vyšší než 10 kPa, s výhodou 65 až 100 kPa.

Vzájemný poměr zinečnatých a vápenatých sloučenin resp. zinečnatých a vápenatých iontů ve výchozí směsi se volí podle požadavku na jejich obsah v produktu, přičemž množství vápenatých kationtů (x) se může pohybovat v rozmezí od hodnot blízkých se k nule až do hodnoty rovné obsahu zinečnatých iontů ($x = 1$). Hodnoty nula nelze použít, neboť v tom případě by se již nejednalo o přípravu podvojných produktů, ale o přípravu čistého cyklo-tetrafosforečnanu dizinečnatého $\text{c-Zn}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$. Horní hranice molárního obsahu vápníku - hodnoty jedna - dosáhnout lze, ale nelze ji překročit z toho důvodu, že podvojně produkty cyklo-tetrafosforečnanového typu s obsahem vápníku vyšším než odpovídá vzorci $\text{c-Zn-CaP}_4\text{O}_{12}$ již není možné připravit.

V případě, že by bylo použito většího množství vápenaté sloučeniny do výchozí směsi, než odpovídá zmíněné hodnotě, vznikaly by vedle podvojných cyklo-tetrafosforečnanů ve zvýšené míře také vedlejší produkty typu kondenzovaných fosforečnanů vápenatých. Vzájemný poměr fosforečnanových aniontů ke dvojmocným kationtům ve výchozí směsi by byl, při použití zcela čistých surovin, nejvhodnější podle stechiometrie rovný jedné. Podle čistoty použité kyseliny fosforečné (obsahu iontů kovů v ní) a podle čistoty zinečnaté a vápenaté suroviny (příměsí kovů) je třeba poměr vyjádřený jako molární $\text{P}_2\text{O}_5/(\text{Zn} + \text{Ca})$ upravit v uvedeném rozsahu 0,97 až 1,3:1, přičemž výhodnější je, je-li fosforečnanových aniontů pouze malý přebytek (1 až 1,3:1) než naopak jejich výraznější nedostatek oproti stechiometrii.

Koncentrace kyseliny fosforečné je z hlediska řízení kondenzačních reakcí a tím i výtěžku a čistoty produktu výhodnější nižší; tato nižší koncentrace způsobuje však zase zvýšení energetických nároků na odpaření přebytečné vody a zvětšuje objem výchozí směsi, jež navíc má charakter řídké suspenze. Její kalcinace potom přináší technické problémy, oproti kalcinaci směsi menšího objemu, která by byla v podobě pastovitě až tuhé jež vzniká, je-li použita kyselina fosforečná koncentrace v uvedeném výhodném rozsahu 35 až 90 hmot. %.

Ponechání směsi, obsahující fosforečnanové, zinečnaté a vápenaté ionty, před kalcinací alespoň 1 h volně reagovat, je výhodné pro dostatečné proběhnutí úvodní reakce výchozích zinečnatých a vápenatých sloučenin s kyselinou fosforečnou; to je neutralizační reakce při použití hydroxidů, či zejména pak rozkladné reakce při použití uhličitánů, neboť uvolňovaný oxid uhličitý a jím způsobené kypění směsi by vlastní kalcinaci komplikovaly. Proto je výhodné směs při proreagování míchat. Zahřívání směsi rychlostí menší než $50\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ se volí proto, aby jednotlivé dehydratační a kondenzační reakce postupně probíhající ve směsi mohly při teplotách (nebo v jejich blízkosti), při kterých k nim dochází, proběhnout co nejpomaleji a tím s co nejvyšším výtěžkem.

Jinak by docházelo k nežádoucímu štěpení meziproductů za uvolňování fosforečné složky, jež by pak kondenzovala samostatně na polyfosforečné kyseliny a tím znečišťovala hlavní produkt a snižovala jeho výtěžek. Při volbě velmi nízké rychlosti ohřevu je zase třeba počítat s neúměrným prodloužením doby přípravy produktu a tím i určitým zvýšením materiálových a energetických nároků. Navíc bude v tomto případě i obtížnější udržovat v prostoru kalcinované směsi dostatečnou tenzi vodní páry a tím zabránit možnému štěpení meziproductů. Spodní nutná hranice teploty kalcinace ($270\text{ }^{\circ}\text{C}$) je dána teplotou pozvolného vzniku prvních částíček podvojných cyklo-tetrafosforečnanů.

Horní hranice teplotní oblasti kalcinace ($730\text{ }^{\circ}\text{C}$) zase souvisí s termickou stabilitou podvojných cyklo-tetrafosforečnanů, které nad touto teplotou nekongruentně tají. Výhodná teplota kalcinace v rozeznání 340 až $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ je dána tím, že podvojný cyklo-tetrafosforečnan vznikající při teplotě nad $340\text{ }^{\circ}\text{C}$ již dostatečnou rychlostí a zprvu se tvořící amorfni produkty přecházejí na mikrokrystalky, jež jsou z hlediska uvažovaného použití, jeho nejvhodnější formou. Horní hranice této výhodné teplotní oblasti ($600\text{ }^{\circ}\text{C}$) je pak dána tím, že při této teplotě již reakce vzniku podvojných cyklo-tetrafosforečnanů proběhly (pokud bylo použito výhodných rychlostí ohřevu) a to i při vyšších obsazích vápníku v produktu a při vyšších tenzích vodní páry v prostoru, takže další kalcinace je zbytečná.

Udržování tenze vodní páry v prostoru kalcinované směsi vyšší než 10 kPa je nutné pro zabránění vzniku nežádoucích vedlejších kondenzačních produktů a zabránění odštěpování a samostatné kondenzace fosforečné složky. Přítomná vodní pára jednotlivé kondenzační reakce poněkud zpomaluje, umožňuje jejich kondenzační reakce poněkud zpomaluje, umožňuje jejich kvantitativnější průběh a zabráňuje také vzniku nežádoucích neporézních krust na povrchu částíček kalcinované směsi, která by bránila kvantitativnímu průběhu dehydratačních reakcí.

Výhodné je udržovat tenzi vodní páry nad 65 kPa , kdy je její působení v uvedeném směru dostatečné. Horní hranice pro výhodnou tenzi páry v prostoru kalcinované směsi - 100 kPa - je dána především nutností zvýšených konstrukčních, materiálových a energetických nároků na kalcinační zařízení a vedení kalcinace, při použití vyšších tlaků než je tlak atmosferický. Navíc zvýšené brzdění kondenzačních a dehydratačních reakcí v důsledku tenze vodní páry nad 100 kPa by opět neúměrně prodlužovalo dobu přípravy produktu.

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 v čisté nádobě. Působením uvedených kyselin se odstraní všechny nežádoucí vedlejší produkty i ev. zbytky výchozí směsi, které pak přejdou do roztoku. Podvojný cyklo-tetrafosforečnan zinečnatý-vápenatý působení těchto kyselin odolává. Jestliže se podvojný cyklo-tetrafosforečnan připravuje pro použití k pigmentářským účelům či jako mikroprvkové hnojivo a zejména jestli se připravovaly za podmínek podle vynálezu uvedených jako s výhodou, není třeba toto čištění provádět.

Způsob umožňuje přípravu podvojných cyklo-tetrafosforečnanů zinečnatých-vápenatých za technologicky schůdných podmínek, s dostatečnou výtěžností a dostatečnou čistotou produktu. Dovoluje použití i méně kvalitní zředěné a méně čisté kyseliny fosforečné. Za podmínek přípra-

vy produktu podle vynálezu označených v předmětu vynálezu jako výhodné, lze připravit téměř čisté produkty; v případě získání méně čistého produktu jej lze způsobem podle vynálezu vyčistit.

P ř í k l a d 1

100 g oxidu zinečnatého (s obsahem 79 % Zn) a 179,4 g kaše hydroxidu vápenatého (s obsahem 27 % Ca) bylo smícháno s 684 g kyseliny fosforečné, hmot. koncentrace 70 % H_3PO_4 a ponecháno za občasného promíchání 5 h samovolně reagovat. Poté byla směs zahřívána rychlostí 3 °C/min na teplotu 560 °C s výdrží 2 h na této teplotě. Tenze vodní páry v prostoru kalcinované směsi byla udržována 85 až 95 kPa. Bylo získáno 510 g produktu, který obsahoval 87 % podvojného cyklo-tetrafosforečnanu zinečnato-vápenatého vzorce $\text{c-ZnCaP}_4\text{O}_{12}$.

P ř í k l a d 2

100 g uhličitanu zinečnatého (s obsahem 51 % Zn) a 26,05 g uhličitanu vápenatého (s obsahem 40 % Ca) bylo opatrně smícháno s 460 g kyseliny fosforečné koncentrace 45 hmot. % H_3PO_4 a ponecháno za občasného míchání 10 h samovolně reagovat. Poté byla směs zahřívána rychlostí 5 °C/min na teplotu 500 °C s výdrží 3 h na této teplotě. Tenze vodní páry v prostoru kalcinované směsi byla udržována 70 až 85 kPa. Bylo získáno 235 g produktu, který byl dále čištěn loužením kyselinou chlorovodíkovou koncentrace 2 hmot. % HCl. Po promytí vodou a usušení při 140 °C bylo získáno 220 g produktu s obsahem 95 % $\text{c-Zn}_{1,5}\text{Ca}_{0,5}\text{P}_4\text{O}_{12}$.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob přípravy podvojných cyklo-tetrafosforečnanů zinečnato-vápenatých vzorce $\text{c-Zn}_{2-x}\text{Ca}_x\text{P}_4\text{O}_{12}$, kde x může být v rozmezí od hodnot vyšších než nula až do hodnoty jedna, vyznačující se tím, že oxid, hydroxid, nebo uhličitan zinečnatý spolu s oxidem, hydroxidem, nebo uhličitanem vápenatým ve vzájemném poměru Zn/Ca odpovídajícím molárně vztahu $(2 - x)/x$, se kalcinují ve výchozí směsi s kyselinou fosforečnou, kde množství fosforečnanových aniontů vůči dvojmocným kationtům odpovídá molárnímu poměru $\text{P}_2\text{O}_5/(\text{Zn} + \text{Ca})$ rovnému hodnotě 0,97 až 1,3, s výhodou hodnotě 1 až 1,03, přičemž výchozí směs se připraví tak, že se na zinečnatou a vápenatou sloučeninu působí kyselinou fosforečnou, s výhodou koncentrace 35 až 90 hmot. % H_3PO_4 , a výchozí směs se s výhodou ponechá dále alespoň 1 h volně reagovat s výhodou za míchání a poté se začne zahřívát rychlostí menší než 50 °C/min, s výhodou rychlostí 1 až 10 °C/min na teplotu 270 až 730 °C, s výhodou na teplotu 340 až 600 °C, přičemž v prostoru kalcinace je tenze vodní páry vyšší než 10 kPa, s výhodou 65 až 100 kPa.

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 %.