

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

266 786

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁴
C 01 B 25/44

(21) PV 5027 - 88.J

(22) Přihlášeno 13 07 88

(40) Zveřejněno 11 04 89

(45) Vydáno 29 06 90

(75)

Autor vynálezu

TROJAN MIROSLAV doc. ing. CSc.,
PARDUBICE

(54)

Vysokoteplotní způsob přípravy
podvojných cyklo-tetrafosforečnanů
hořečnato-vápenatých

(57) Řešení spočívá v kalcinaci výchozí směsi sestávající ze sloučenin hořečnatých a vápenatých typu dihydrogenfosforečnanů, resp. výchozí směsi kyseliny fosforečné s hydrogenfosforečnanem či fosforečnanem hořečnatých a vápenatým, nebo s oxidem, hydroxidem, uhličitánem, či hydroxid-uhličitánem hořečnatým a vápenatým v množstvích odpovídajících mol. poměru $Mg/Ca = (2 - x)/x$ a $P_2O_5/(Mg + Ca)$ rovnému 0,98 až 1,15 na teploty vyšší než 870 °C, kdy vzniká tavenina. Ta se prudkým ochlazením převede na sklovitý meziprodukt, který se opětovným záhřevem na teplotu alespoň 550 °C a nižší než 870 °C zrekrytalizuje za vzniku podvojných cyklo-tetrafosforečnanů hořečnato-vápenatých mikrokrytalického charakteru.

Vynález se týká vysokoteplotního způsobu přípravy podvojných cyklo-tetrafosforečnanů hořečnatu-vápenatých.

Podvojně cyklo-tetrafosforečnany hořečnatu-vápenaté vzorce $c-Mg_{2-x}Ca_xP_4O_{12}$, kde $x \in (0; 1)$ jsou sloučeniny typu kondenzovaných fosforečnanů s cyklickým aniontem, tvořeným čtyřmi vzájemně spojenými tetraedry (PO_4). Jedná se o bílé (bezbarvé) sloučeniny s vysokou termickou a chemickou stabilitou, s krystalovou strukturou v monoklinické soustavě. Autorem tohoto vynálezu jsou tyto sloučeniny uvedeny jako nové látky a dále je autorem navrhován způsob jejich syntézy, který je založen na termickém zpracování směsi oxidu, hydroxidu, uhličitanu, nebo hydroxiduhličitanu hořečnatého a vápenatého a kyseliny fosforečné, přičemž může být použito pouze teplot, kdy ještě nedochází k tání produktu - tj. do $870^\circ C$. Způsob je výhodný z energetického a technologického hlediska, avšak někdy je třeba připravit produkty s pravidelnými částicemi tvořenými dobře vyvinutými mikrokrystalky $c-Mg_{2-x}Ca_xP_4O_{12}$, které jsou pro některé použití výhodnější. Jedná se např. o použití produktů pro experimentálně výzkumné práce a pro preparativní účely.

Přípravu produktu s výše uvedenými vlastnostmi části umožňuje podle vynálezu vysokoteplotní způsob přípravy podvojných cyklo-tetrafosforečnanů hořečnatu-vápenatých vzorce $c-Mg_{2-x}Ca_xP_4O_{12}$, kde $x \in (0; 1)$, vyznačující se tím, že výchozí směs sestávající z dihydrogenfosforečnanů, hydrogenfosforečnanů, fosforečnanů, nebo oxidů, hydroxidů, uhličitánů či hydroxid-uhličitánů hořečnatých a vápenatých v takových množstvích, že mol. poměr Mg/Ca odpovídá vztahu $(2 - x)/x$ a jednak z kyseliny fosforečné v takovém množství, že fosforečné anionty jsou vůči dvojmocným kationtům ve směsi v mol. poměru $P_2O_5/(Mg + Ca)$ rovným hodnotě 0,98 až 1,15, s výhodou 1 až 1,01, se zahřívá, s výhodou tak, že rychlost ohřevu je menší než $20^\circ C/min$ a tenze vodní páry v prostoru kalcinátu je 40 až 100 kPa, na teplotu vyšší než $870^\circ C$, s výhodou vyšší než $1160^\circ C$, kdy předtím vzniklé meziprodukty roztají a poté se tavenina zchladí, s výhodou vlitím do vody nebo na chladnou desku z inertního materiálu, za vzniku dalšího meziprodktu v podobě homogenní amorfni hmoty sklovitého charakteru, která se dále, s výhodou po rozemletí opět zahřeje na teplotu alespoň $550^\circ C$ a nižší než $870^\circ C$, s výhodou na teplotu vyšší než $700^\circ C$ a nižší než $800^\circ C$, kdy nastane rekrytalizace meziprodktu spolu s přeskupením tetraedrů (PO_4) v aniontu za vzniku podvojných cyklo-tetrafosforečnanů hořečnatu-vápenatých, který se nakonec ještě s výhodou rozmělní do formy jemnozrnných částí mikrokrytalického charakteru.

Při vysokoteplotním způsobu přípravy podvojných cyklo-tetrafosforečnanů hořečnatu-vápenatých, lze vycházet ze surovin, u kterých je obsah fosforečných aniontů a příslušných dvojmocných kationtů vyjádřený mol. poměrem $P_2O_5/(Mg + Ca)$ rovným jedné, nebo se pohybuje v blízkosti jedné - 0,98 až 1,15 s výhodou 1 až 1,01. Je proto možné vyjít ze směsi dihydrogenfosforečnanů (dihydrátů či anhydridů), nebo ze směsi hydrogenfosforečnanů nebo fosforečnanů ("terciárních") (opět v hydrátové či anhydridové formě) a kyseliny fosforečné. Výchozí suroviny typu fosforečnanů jsou však pro širší technologické použití méně vhodné, neboť vyžadují přípravu předem, která sama o sobě není jednoduchou operací, takže se hodí spíše jen pro přípravu menších množství produktu $c-Mg_{2-x}Ca_xP_4O_{12}$ ve zcela čisté podobě. Pro technologické použití, jako je syntéza podvojných cyklo-tetrafosforečnanů pro pigmentářské či agrochemické účely je výhodnější vycházet ze směsi oxidů, nebo hydroxidů, nebo uhličitánů, nebo hydroxid-uhličitánů hořečnatých a vápenatých (nebo jejich směsí) 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 kyseliny zředěnější, kdežto z hlediska energetických nároků na odpaření zředovací vody z kyseliny je vhodnější naopak kyseliny vyšší koncentrace. Koncentraci kyseliny je

proto třeba volit individuálně podle reaktivity výchozí hořečnaté a vápenaté sloučeniny a podle energetických možností výrobce. Při použití kyseliny vysoké koncentrace může být 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 se směsí vytěkávat a porušovat tak nepříznivě vzájemný poměr fosforečnanových aniontů a dvojmocných kationtů v kalcinátu, resp. tavenině. Prvním meziproduktem typu kondenzovaných fosforečnanů, který v průběhu kalcinace vzniká, je dihydrogendifosforečnan při teplotách okolo 200 °C. Ten pak při teplotách zhruba o 100 až 200 °C vyšších přechází na produkt, který z větší či menší části odpovídá podvojným cyklo-tetrafosforečnanům hořečnato-vápenatým. Aby podíl podvojných cyklo-tetrafosforečnanů, které jsou v této fázi také meziproduktem, byl co nejvyšší a aby nebezpečí samostatné kondenzace fosforečné složky, a tím případně její ztrátytékáním byly co nejmenší, je výhodné vést zahřívání rychlostí menší než 20 °C/min, za přítomnosti vodní páry s tenzí 40 až 100 kPa. Udržování tenze vodní páry v prostoru kalcinátu alespoň 40 kPa je výhodné pro zabránění vzniku nežádoucích vedlejších produktů, zejména zabránění odštěpování a samostatné kondenzace fosforečné složky. Přítomná vodní pára jednotlivé kondenzační reakce vzniku meziproductů poněkud zpomaluje, umožňuje jejich kvantitativnější průběh; zabráňuje také vzniku nežádoucí neporézní krusty na povrchu částicek v kalcinované směsi, která by bránila průběhu dehydratačních reakcí. Konečná teplota kalcinace v této fázi přípravy produktu podle vynálezu musí být vyšší než 870 °C, což je nejnižší teplota, kdy některé meziproducty tají. Vzhledem k požadavku rychlého roztavení kalcinátu, který může obsahovat i jiné výšetající látky, je výhodné volit teplotu nad 1160 °C. Meziproduct tak je nekongruentně, za rozpadu tetrafosforečnanových cyklů a spojování vzniklých krátkých fosforečnanových řetězců do řetězců dlouhých, k čemuž přispívá i přítomnost alespoň stopových množství vodní páry v prostoru taveniny. Poté 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 rozeemele za sucha a opět zahřeje tak, aby došlo k rekrytalizaci meziproductu za přeskupení tetraedrů (PO_4) v aniontu, za vzniku mikrokrytalů podvojných cyklo-tetrafosforečnanů hořečnato-vápenatých vzorce $\text{c-Mg}_{2-x}\text{Ca}_x\text{P}_4\text{O}_{12}$ ($x \in (0; 1)$). Přitom se uvolňují malá množství vody vázané chemicky ve sklovitém meziproductu. Proto je snadnější vedení průběhu termické rekrytalizace, je-li sklovitý meziproduct předem za sucha rozemlet. Spodní hranice teploty tohoto opětného zahřevu je 560 °C a odpovídá nejnižší teplotě rekrytalizace meziproductů. 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 700 °C a nižší než 800 °C, kdy rekrytalizace sklovitého meziproductu nastane vždy, při jakékoliv rychlosti ohřevu a jakékoliv konzistenci meziproductu (práškový, kusový či zcela kompaktní) a nevznikne přitom nebezpečí roztavení konečného produktu, které by vzhledem ke své nekongruentnosti opět vedlo ke vzniku sklovitého meziproductu. Nelze tedy při rekrytalizaci překročit hranici 870 °C, která odpovídá nejnižší teplotě tání podvojných cyklo-tetrafosforečnanů a sice teplotě tání $\text{c-MgCaP}_4\text{O}_{12}$. Konečné produkty - podvojně cyklo-tetrafosforečnany hořečnato-vápenaté - se po zchladnutí s výhodou ještě rozmělní (pomletím, rozetřením) na pravidelné jemnozrnné částice mikrokrytalického charakteru. Pokud byl sklovitý produkt ještě před rekrytalizací rozemlet, je závěrečné rozmělnění produktů 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 hmot. koncentrace 0,5 až 10%. Tato operace se provádí jako ev. vyčištění získaných produktů při jejich potřebě ve zcela čisté podobě, například pro analytické či preparativní účely. Působením uvedených kyselin se odstraní všechny nežádoucí vedlejší produkty i ev. zbytky výchozí směsi, které tak přejdou do roztoku. Podvojně cyklo-tetrafosforečnany hořečnato-vápenaté působení těchto kyselin odolávají.

Výhodami způsobu podle vynálezu jsou vysoká výtěžnost a vysoká čistota produktů, které lze ještě navíc loužením dočistit. Další výhodou je mikrokrytalický jemnozrný 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 hořečnatého (59% P_2O_5 , 20,2% Mg) a 113,3 hydrogenfosforečnanu vápenatého (52,2% P_2O_5 , 29,4 % Ca) spolu se 193,6 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 85 kPa, na teplotu 1160 °C. Vzniklá tavenina byla prudce ochlazená vlitím do vody. Získaný sklovitý meziprodukt byl oddělen a osušen a rozemlet za sucha. Poté byl zahřát na teplotu 700 °C a po zchladnutí rozetřen. Produkt obsahoval 98,0% podvojných cyklo-tetrafosforečnanů hořečnato-vápenatých $c-MgCaP_4O_{12}$ a bylo ho získáno 322,5 g; byl ve formě pravidelných jemných mikrokrystallů.

Příklad 2

Směs 100 g uhličitanu hořečnatého (29% Mg) a 39,85 g uhličitanu vápenatého (40% Ca) spolu s 787 g kyseliny fosforečné hmot. koncentrace 40% H_3PO_4 byla kalcinována rychlostí 5 °C za minutu a přitom byla tenze vodní páry v prostoru kalcinátu udržována až do teploty 550 °C vyšší než 80 kPa, na teplotu 1200 °C. Vzniklá tavenina byla prudce zchlazená vlitím na korundovou desku. Zchladlý sklovitý meziprodukt byl za sucha rozemlet a poté byl zahřát na teplotu 780 °C a po zchladnutí rozetřen. Bylo získáno 299 g produktu, který obsahoval více než 99% podvojných cyklo-tetrafosforečnanů hořečnato-vápenatých vzorce $c-Mg_{1,5}Ca_{0,5}P_4O_{12}$ v mikrokrytalické jemnozrné podobě.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Vysokoteplotní způsob přípravy podvojných cyklo-tetrafosforečnanů hořečnato-vápenatých vzorce $c\text{-Mg}_{2-x}\text{Ca}_x\text{P}_4\text{O}_{12}$, kde $x \in (0;1)$, vyznačující se tím, že výchozí směs sestávající jednak z dihydrogenfosforečnanů, hydrogenfosforečnanů, fosforečnanů nebo oxidů, hydroxidů, uhličitánů či hydroxiduhličitánů hořečnatých a vápenatých v takových množstvích, že mol. poměr Mg/Ca odpovídá vztahu $(2-x)/x$ a jednak z kyseliny fosforečné v takovém množství, že fosforečné anionty jsou vůči dvojmocným kationtům ve směsi v mol. poměru $\text{P}_2\text{O}_5/(\text{Mg}+\text{Ca})$ rovným hodnotě 0,98 až 1,15, s výhodou 1 až 1,01, se zahřívá, s výhodou tak, že rychlost ohřevu je menší než $20^\circ\text{C}/\text{min}$ a tenze vodní páry v prostoru kalcinátu je 40 až 100 kPa, na teplotu vyšší než 870°C ; s výhodou vyšší než 1160°C , kdy předtím vzniklé meziprodukty roztají a poté se tavenina prudce zchladí, s výhodou vlitím do vody nebo na chladnou desku z inertního materiálu, za vzniku dalšího meziprodktu v podobě homogenní amorfni hmoty sklovitého charakteru, která se dále, s výhodou po rozemletí, opět zahřeje na teplotu alespoň 550°C a nižší než 870°C , s výhodou na teplotu vyšší než 700°C a nižší než 800°C , kdy nastane rekrystalizace meziprodktu spolu s přeskupením tetraedrů (PO_4) v aniontu za vzniku podvojných cyklo-tetrafosforečnanů hořečnato-vápenatých, který se nakonec ještě s výhodou 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%.