



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

258283

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.⁴

C 01 B 25/44

(22) Přihlášeno 05 02 87

(21) PV 730-87.U

(40) Zveřejněno 12 11 87

(45) Vydáno 14 04 89

(75)

Autor vynálezu

TROJAN MIROSLAV doc. ing. CSc., PARDUBICE

(54) Vysokoteplotní způsob přípravy podvojných cyklo-tetrafosforečnanů manganato-vápenatých

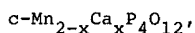
Řešení se týká chemie speciálních anorganických látek a řeší způsob vysokoteplotní syntézy podvojných cyklo-tetrafosforečnanů manganato-vápenatých vzorce $\text{c-Mn}_{2-x}\text{Ca}_x\text{P}_4\text{O}_{12}$, kde $x \in (0; 1)$. Spočívá v kalcinaci výchozí směsi sestávající ze sloučenin manganatých a vápenatých typu dihydrogenfosforečnanů, resp. výchozí směsi kyseliny fosforečné s hydrogenfosforečnany, či fosforečnany manganatými a vápenatými, nebo s oxidy, hydroxidy či uhličitany manganatými a vápenatými v množstvích odpovídajících mol. poměru $\text{Mn/Ca} = (2-x)/x$ a $\text{P}_2\text{O}_5/(\text{Mn} + \text{Ca})$ rovnému 0,99 až 1,1, na teploty vyšší než 950 °C, kdy vzniká tavenina. Ta se prudkým ochlazením převede na sklovitý meziprodukt, který se opětovným záhřevem na teplotu alespoň 550 °C a nižší než 840 °C zrekrytaluje za vzniku mikrokrystallů podvojných cyklo-tetrafosforečnanů manganato-vápenatých.

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

Podvojně cyklo-tetrafosforečnany manganato-vápenaté $c\text{-Mn}_{2-x}\text{Ca}_x\text{P}_4\text{O}_{12}$, kde $x \in (0; 1)$ jsou sloučeniny typu kondenzovaných fosforečnanů s cyklickým aniontem, tvořeným čtyřmi vzájemně spojenými tetraedry (PO_4). Jedná se o téměř bezbarvé (narůžovělé) sloučeniny s vysokou termickou a chemickou stabilitou s krystalovou strukturou v monoklinické soustavě. Tyto sloučeniny jsou nové látky a jsou také navrženy pro použití jako antikorozi termicky stabilní pigmenty.

Způsob jejich syntézy je založena na termickém zpracování směsi oxidu, hydroxidu, nebo uhličitanu manganatého a vápenatého a kyseliny fosforečné, přičemž může být použito pouze teplot, kdy ještě nedochází k tání produktů tj. do 840°C . Způsob je výhodný z energetického a technologického hlediska, avšak někdy je třeba připravit produkty s pravidelnými částicemi tvořenými dobře vyvinutými mikrokrystalky $c\text{-Mn}_{2-x}\text{Ca}_x\text{P}_4\text{O}_{12}$, které jsou pro některá použití výhodnější. Jedná se např. o použití produktů pro experimentálně výzkumné práce, pro preparativní účely a také pro některá agrochemická a pigmentářská použití.

Přípravu produktu s výše uvedenými vlastnostmi částic umožňuje podle vynálezu vysokoteplotní způsob přípravy podvojných cyklo-tetrafosforečnanů manganato-vápenatých vzorce



kde $x \in (0; 1)$, vyznačující se tím, že výchozí směs, sestávající jednak z dihydrogenfosforečnanů, hydrogenfosforečnanů, nebo oxidů, hydroxidů, či uhličitánů manganatých a vápenatých v takových množstvích, že mol. poměr Mn/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 $\text{P}_2\text{O}_5/(\text{Mn} + \text{Ca})$ rovným hodnotě 0,99 až 1,1, 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 950°C , s výhodou vyšší než 1000°C , kdy předtím vzniklé meziproducty roztají a poté se tavenina prudce zchladí, s výhodou vlitím do vody nebo na chladnou desku z inertního materiálu, za vzniku dalšího meziproductu v podobě homogenní amorfni hmoty sklovitého charakteru, která se dále, s výhodou po rozemletí, opět zahřeje na teplotu alespoň 550°C a nižší než 840°C , s výhodou na teplotu vyšší než 650°C a nižší než 800°C , kdy nastane rekrytalizace meziproductu spolu s přeskupením tetraedrů (PO_4) v aniontu za vzniku podvojných cyklo-tetrafosforečnanů manganato-vápenatých, který se nakonec ještě s výhodou rozmělní do formy jemnozrnných částic mikrokrytalického charakteru.

Při vysokoteplotním způsobu přípravy podvojných cyklo-tetrafosforečnanů manganato-vápenatých lze vycházet ze surovin, u kterých je obsah fosforečných aniontů a příslušných dvojmocných kationtů vyjádřený mol. poměrem $\text{P}_2\text{O}_5/(\text{Mn} + \text{Ca})$ rovným jedné, nebo se pohybuje v blízkosti jedné - 0,99 až 1,1, s výhodou 1 až 1,01.

Je proto možné vyjít ze směsi dihydrofosforečnanů (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 produktů $c\text{-Mn}_{2-x}\text{Ca}_x\text{P}_4\text{O}_{12}$ 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 manganatých (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 kyselina zředěnější, kdežto z hlediska energetických nároků na odpaření zředovací vody z kyseliny je vhodnější naopak kyselina vyšší koncentrace.

Koncentraci kyseliný je proto třeba volit individuálně podle reaktivity výchozí manganaté sloučeniny (vápenaté sloučeniny jsou vůči kyselině reaktivnější) 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 vytěkavat 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 podvojný dihydrogendifosforečnan při teplotách okolo 200 °C. Ten pak při vysokých teplotách zhruba o 100 až 200 °C vyšších přechází na produkt, který z větší či menší části odpovídá podvojným cyklo-tetrafosforečnanům manganato-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 ztráty těkáním 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, zmožňuje jejich kvantitativnější průběh; zabraňuje 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 950 °C, neboť to je nejvyšší teplota, kdy příslušné meziproducty tají.

Vzhledem k požadavku rychlého roztavení kalcinátu, který může obsahovat i jiné výšetažící látky, je výhodné volit teplotu vyšší, nad 1 000 °C. Meziproduct taje nekongruentně, za spojování tetrafosforečnanových 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 amorfni 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 rekrystalizaci meziproductu za přeskupení tetraedrů (PO_4) v aniontu, za vzniku mikrokrystallků podvojných cyklo-tetrafosforečnanů manganato-vápenatých, vzorce $\text{c-Mn}_{2-x}\text{Co}_x\text{P}_4\text{O}_{12}$ ($x \leq 0; 1 >$). Přitom se uvolňují malá množství vody vázané chemicky ve sklovitém meziproductu.

Proto je snadnější vedení průběhu termické rekrystalizace, je-li sklovitý meziproduct předem za sucha rozelet. Spodní hranice teploty tohoto opětového zahřevu je 550 °C a odpovídá nejnižší teplotě rekrystalizace manganato-vápenatých meziproductů. Této teploty sice stačí dosáhnout, neboť rekrystalizační děj je exotermní a jakmile se rozběhne, běží již dále samovolně, avšak výhodná teplotní oblast pro rekrystalizaci jsou teploty vyšší než 650 °C a nižší než 800 °C, kdy rekrystalizace sklovitého meziproductu nastane vždy, při jakékoliv rychlosti ohřevu a jakékoliv konzistenci meziproductu (práškový, kusový či zcela kompaktní) a nevzniká přitom nebezpečí roztavení konečného produktu, které by vzhledem ke své nekongruentnosti opět vedlo ke vzniku sklovitého meziproductu.

Nelze tedy při rekrystalizaci překročit hranici 840 °C, která odpovídá nejnižší teplotě tání podvojných produktů a sice teplotě tání $\text{c-MnCaP}_4\text{O}_{12}$. Konečné produkty - podvojně cyklo-tetrafosforečnany manganato-vápenaté - se po zchladnutí s výhodou ještě rozmělní (pomletím, rozetřením) na pravidelné jemnozrnné částice mikrokrystallického charakteru. Pokud byl sklovitý produkt před rekrystalizací rozelet, 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 hmotnostní

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 přejdou do roztoku. Podvojně cyklotetrafosforečnaný manganato-vápenatý 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 jemnozrnný charakter částic produktu, které jsou pravidelné a povrchově velmi dobře vyvinuté. Jsou proto vhodné pro některá speciálnější použití.

P ř í k l a d 1

Směs 100 g hydrogenfosforečnanu manganatého (47 % P_2O_5 , 36,4 % Mn) a 90,3 g hydrogenfosforečnanu vápenatého (52,12 % P_2O_5 , 29,4 % Ca) spolu se 154 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 480 °C vyšší než 80 kPa, na teplotu 980 °C. Vzniklá tavenina byla prudce ochlazena vlitím do vody. Získaný sklovitý meziprodukt byl oddělen, osušen a rozemlet za sucha. Poté byl zahříván na teplotu 680 °C a po zchlazení roztřen. Produkt obsahoval 98,9 % podvojných cyklo-tetrafosforečnanů manganatovápenatých $c-MnCaP_4O_{12}$ a bylo ho získáno 275 g; byl ve formě pravidelných jemných mikrokrystallků.

P ř í k l a d 2

Směs 100 g uhličitanu manganatého (48 % Mn) a 29,2 g uhličitanu vápenatého (40 % Ca) spolu se 576 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 530 °C vyšší než 75 kPa, na teplotu 1 000 °C. Vzniklá tavenina byla prudce zchlazena vlitím na korundovou desku. Zchladlý sklovitý meziprodukt byl za sucha rozemlet a poté byla zahřát na teplotu 700 °C a po zchlazení roztřen. Bylo získáno 249 g produktu, který obsahoval více než 98 % podvojných cyklo-tetrafosforečnanů manganato-vápenatých vzorce $c-Mn_{1,5}Ca_{0,5}P_4O_{12}$ v mikrostatičké jemnozrnné podobě.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Vysokoteplotní způsob přípravy podvojných cyklo-tetrafosforečnanů manganato-vápenatých vzorce $c-Mn_{2-x}Ca_xP_4O_{12}$, kde $x \in (0; 1)$, vyznačující se tím, že výchozí směs sestávající jednak z dihydrogenfosforečnanů, hydrogenfosforečnanů, fosforečnanů, nebo oxidů, hydroxidů či uhličitanů manganatých a vápenatých v takových množstvích, že mol. poměr Mn/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 $P_2O_5/(Mn + Ca)$ rovným hodnotě 0,99 až 1,1, s výhodou 1 až 1,01, se zahřívá tak, že rychlost ohřevu je menší než 20 °C/min a tenze vodní páry v prostoru kalcinátu je 40 až 100 kPa, na teplotu vyšší než 950 °C, s výhodou vyšší než 1 000 °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 meziproduktu v podobě homogenní amorfni hmoty sklovitého charakteru, která se dále, s výhodou po rozemletí, opět zahřeje na teplotu alespoň 550 °C a nižší než 840 °C, s výhodou na teplotu vyšší než 650 °C a nižší než 800 °C, kdy nastane krystalizace meziproduktu spolu s přeskupením tetraedrů (PO_4) v aniontu za vzniku podvojných cyklo-tetrafosforečnanů manganato-vápenatých, který se nakonec ještě s výhodou rozmělní do formy jemnozrnných částic mikrokrytalického 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 %.