



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

266 450

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁴
C 01 B 25/44

(21) PV 4476-88.H

(22) Přihlášeno 27 06 88

(40) Zveřejněno 11 04 89

(45) Vydáno 27.7.1990

(75)
Autor vynálezu

TROJAN MIROSLAV doc. ing. CSc., PARDUBICE,
MAZAN PAVOL ing., LIPNÍK NAD BĚČVOU

(54)

Způsob přípravy podvojných cyklo-tetrafosforečnanů
kademnato-hořečnatých

(57) Způsob spočívá v kalcinaci směsi oxidu, hydroxidu, uhličitanu nebo hydroxid-uhličitanu kademnatého a hořečnatého (v množství odpovídajícím molárnímu poměru $Cd/Mg = (2-x)/x$) a kyseliny fosforečné (v množství odpovídajícím poměru $P_2O_5/(Cd+Mg)$ rovnému hodnotě 0,95 až 1,3), přičemž rychlost ohřevu je menší než $50^\circ C/min$, na teplotu 250 až $750^\circ C$ a v prostoru kalcinace je tenze páry vyšší než 15 kPa.

Vynález se týká způsobu přípravy podvojných cyklo-tetrafosforečnanů kademnato-hořečnatých.

Podvojně cyklo-tetrafosforečnany kademnato-hořečnaté jsou vyjádřeny vzorcem $c\text{-Cd}_{2-x}\text{Mg}_x\text{P}_4\text{O}_{12}$, kde x může být v rozmezí od hodnot blížících se nule až do hodnot blížících se dvěma. Tyto sloučeniny se vyznačují vysokou termickou a chemickou stabilitou, jsou bílé resp. bezbarvé a jejich význam spočívá především v tom, že představují stabilní produkty, do kterých se váže ekologicky problematické kadmium při přípravě produktů typu kondenzovaných fosforečnanů. Dosud jediný uváděný způsob přípravy těchto látek spočívá v jejich krystalizaci z chladnoucí taveniny, obsahující v potřebných množstvích fosforečnanové anionty spolu s kademnatými a hořečnatými kationty. Tento způsob přípravy podvojných cyklo-tetrafosforečnanů kademnato-hořečnatých je však vhodný především pro preparativní laboratorní účely. Lze tak sice připravit velmi čisté produkty, avšak pro širší technologické využití k vázání kadmia do produktů, jež se vyznačují nerozpustností a chemickou a termickou stabilitou bez ohledu na jejich případnou čistotu, je tento způsob jen málo vhodný. Při této metodě jsou totiž

vysoké nároky na energii, neboť je třeba převádět výchozí směs do taveniny za vysokých teplot a tu pak je třeba navíc ponechat regulovaně (za stálého přehřívání) chladnout. Technologická realizace této metody je také komplikována nezbytností zajištění suché atmosféry nebo vakua v prostoru taveniny.

Uvedené nedostatky odstraňuje způsob přípravy podvojných cyklo-tetrafosforečnanů kademnatohořečnatých vzorce $c-Cd_{2-x}Mg_xP_4O_{12}$, kde x může být v rozmezí od hodnot blízkých se k nule až do hodnot blízkých se dvěma, podle vynálezu, vyznačující se tím, že oxid, hydroxid, uhličitán nebo hydroxid-uhličitán kademnatý spolu s oxidem, hydroxidem, uhličitánem nebo hydroxid-uhličitánem hořečnatým ve vzájemném poměru Cd/Mg odpovídajícím molárně vztahu $(2-x)/x$ se kalcínuje s kyselinou fosforečnou ve výchozí směsi, kde množství fosforečnanových aniontů ke dvojmocným kationtům odpovídá molárnímu poměru $P_2O_5/(Cd+Mg)$ rovnému hodnotě 0,95 až 1,30, s výhodou hodnotě 1 až 1,04, přičemž výchozí směs se připraví tím způsobem, že se na kademnatou a hořečnatou sloučeninu působí kyselinou fosforečnou, s výhodou koncentrace 20 až 90 hmot. % H_3PO_4 , a výchozí směs se s výhodou ponechá dále alespoň 2 h volně reagovat, s výhodou za míchání a poté se začne zahřívat rychlostí menší než $50\text{ }^{\circ}\text{C/min}$, s výhodou rychlostí 0,5 až $8\text{ }^{\circ}\text{C/min}$, na teplotu 250 až $750\text{ }^{\circ}\text{C}$, s výhodou na teplotu 350 až $650\text{ }^{\circ}\text{C}$, přičemž v prostoru kalcinace je tenze vodní páry vyšší než 15 kPa, s výhodou 65 až 100 kPa.

Vzájemný poměr kademnatých a hořečnatých sloučenin ve výchozí směsi se volí podle požadavku na obsah kademnatých a hořečnatých kationtů v produktu. Obsah hořečnatých kationtů (x) se může pohybovat v rozmezí od hodnot blízkých se k nule až do hodnot blízkých se dvěma. Hodnot nula ani dvě nemůže být použito, neboť by se již nejednalo o podvojný produkt, ale o čistý cyklo-tetrafosforečnan dikademnatý $c-Cd_2P_4O_{12}$, resp. o čistý cyklo-tetrafosforečnan dihořečnatý $c-Mg_2P_4O_{12}$. Množství kyse-

liny fosforečné ve výchozí směsi, vyjádřené molárním poměrem $P_2O_5/(Cd+Mg)$, by v případě zpracování zcela čistých surovin bylo nejvhodnější použít přesně podle stechiometrie (tj. uvedený poměr rovný jedné). Avšak podle čistoty použité kyseliny fosforečné (obsah iontů kovů v ní) a podle čistoty kademnaté a hořečnaté suroviny (příměsí kovů) je třeba poměr upravit v uvedeném rozsahu 0,95 až 1,30, přičemž výhodnější je, je-li fosforečnanových aniontů malý přebytek (1 až 1,04) 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 tuhé či pastovité, jež vzniká, je-li použita kyselina fosforečná koncentrace v uvedeném výhodném rozsahu 20 až 90 hmot. %. Ponechání směsi obsahující fosforečnanové, kademnaté a hořečnaté ionty před kalcinací alespoň 2 h samovolně reagovat, je výhodné pro dostatečné proběhnutí úvodní reakce výchozí kademnaté a hořečnaté sloučeniny s kyselinou fosforečnou, to je neutralizační reakce při použití hydroxidů, či zejména pak rozkladné reakce uhličitánů, neboť uvolňovaný oxid uhličitý a jím způsobené kypění směsi by vlastní kalcinací komplikovaly. Z toho důvodu je také výhodné míchání reagující výchozí směsi. 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 nežádoucímú štěpení meziproduktů 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 záhřevu je zase třeba počítat s ne-
úměrným prodloužením doby přípravy produktu a tím i určité
zvýšení materiálových a energetických nároků. Navíc bude
v tomto případě i obtížnější udržovat v prostoru kalcino-
vané směsi dostatečnou tenzi vodní páry a tím zabránovat
možnému štěpení meziproduktů. Spodní nutná hranice teplo-
ty kalcinace (250°C) je dána teplotou pozvolného vzniku
prvních částecek podvojných cyklo-tetrafosforečnanů kadem-
nato-hořečnatých. Horní hranice teplotní oblasti kalcinace
(750°C) souvisí s termickou stabilitou podvojných cyklo-
-tetrafosforečnanů kademnato-hořečnatých, které při této
teplotě nekongruentně tají. Výhodná teplota kalcinace v roz-
mezí 350 až 650°C je dána tím, že podvojně cyklo-tetrafos-
forečnany vznikají při teplotě nad 350°C již s dostateč-
nou rychlostí a zprvu se tvořící amorfnní produkty přecháze-
jí na mikrokrystalky, jež jsou z hlediska uvažovaného po-
užití jeho nejvhodnější formou. Horní hranice této výhod-
né teplotní oblasti (650°C) je pak dána tím, že při této
teplotě již reakce vzniku podvojných cyklo-tetrafosforeč-
nanů proběhly (pokud bylo použito výhodných rychlostí ohře-
vu), a to i při vyšších tenzích vodní páry v prostoru kal-
cinace. Udržování tenze vodní páry v prostoru kalcinované
směsi vyšší než 15 kPa je nutné pro zabránění vzniku nežá-
doucích vedlejších kondenzačních produktů a zabránění od-
štěpování a samostatné kondenzace fosforečné složky. Pří-
tomná vodní pára jednotlivé kondenzační reakce poněkud
zpomaluje, umožňuje jejich kvantitativnější průběh a za-
braňuje také vzniku nežádoucí neporézní krusty na povrchu
částecek kalcinované směsi, která by bránila kvantitativní-
mu průběhu dehydratačních reakcí. Výhodné je udržovat tenzi
vodní páry nad 65 kPa , kdy je její působení v uvedeném smě-
ru dostatečné. Horní hranice pro výhodnou tenzi vodní páry
v prostoru kalcinované směsi - 100 kPa - je dána především
nutností zvýšených konstrukčních, materiálových a energe-
tických nároků na kalcinační zařízení a vedení kalcinace,
při použití vyšších tlaků než je tlak atmosférický. Navíc

zvýšené brzdění kondenzačních a dehydratačních reakcí v důsledku tenze vodní páry nad 100 kPa by opět neuměrně 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 ev. jako vyčištění získaného produktu při jeho potřebě v čisté podobě. Působením uvedených kyselin se odstraní všechny nežádoucí vedlejší produkty i ev. zbytky výchozí směsi, které tak přejdou do roztoku. Podvojně cyklo-tetrafosforečnany kademnatohorečnaté působení těchto kyselin odolávají. Jestliže podvojně cyklo-tetrafosforečnany kademnatohorečnaté vznikají jako produkt vázání kadmia z výchozí fosforečné suroviny či jestli se připravovaly za podmínek podle vynálezu uvedených jako s výhodou, není třeba toto čištění provádět.

Způsob umožňuje přípravu podvojných cyklo-tetrafosforečnanů kademnatohorečnatých za technologicky schůdných podmínek, s dostatečnou výtěžností a s dostatečnou čistotou produktu. Dovoluje i použití méně kvalitních surovin-zředěné a méně čisté kyseliny fosforečné a méně čisté kademnaté sloučeniny. Za podmínek přípravy produktu podle vynálezu uvedených v předmětu vynálezu jako výhodné, lze připravit téměř čisté podvojně cyklo-tetrafosforečnany kademnatohorečnaté. V případě získání méně čistých produktů je lze způsobem podle vynálezu vyčistit.

V dalším jsou uvedeny příklady přípravy podvojných cyklo-tetrafosforečnanů kademnatohorečnatých způsobem podle vynálezu.

Příklad 1

100 g uhličitanu kademnatého (s obsahem 66 % Cd) a 49,2 g uhličitanu hořečnatého (s obsahem 29 % Mg) bylo

smícháno s 361 g kyseliny fosforečné hmotnostní koncentrace 65 % H_3PO_4 a ponecháno za občasného míchání 3 h samovolně reagovat. Poté byla směs zahřívána rychlostí $8\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ na teplotu $450\text{ }^\circ\text{C}$ s výdrží 2 h na této teplotě. Tenze vodní páry v prostoru kalcinované směsi byla udržována 85 až 95 kPa. Bylo získáno 289 g produktu, který obsahoval 95 % podvojného cyklo-tetrafosforečnanu kademnato-hořečnatého vzorce $\text{c-CdMgP}_4\text{O}_{12}$.

Příklad 2

100 g hydroxidu kademnatého (s obsahem 76 % Cd) a 15,7 g hydroxid-uhličitanu hořečnatého (s obsahem 35 % Mg) bylo opatrně smícháno s 397 g kyseliny fosforečné koncentrace 45 hmot. % H_3PO_4 a ponecháno za občasného míchání 2 h samovolně reagovat. Poté byla směs zahřívána rychlostí $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ na teplotu $420\text{ }^\circ\text{C}$ s výdrží 2 h na této teplotě. Tenze vodní páry v prostoru kalcinované směsi byla udržována 75 až 85 kPa. Bylo získáno 240 g produktu, jež byl dále čištěn loužením kyselinou chlorovodíkovou koncentrace 4 hmot. % HCl . Po promytí vodou a usušení při $120\text{ }^\circ\text{C}$ bylo získáno 223 g produktu s obsahem 98 % $\text{c-Cd}_{1,5}\text{Mg}_{0,5}\text{P}_4\text{O}_{12}$.

Příklad 3

50 g oxidu kademnatého (s obsahem 85 % Cd) a 115 g kaše hydroxidu hořečnatého (s obsahem 24 % Mg) bylo opatrně smícháno s 302 g kyseliny fosforečné koncentrace 85 hmot. % H_3PO_4 a ponecháno za občasného míchání 4 h samovolně reagovat. Poté byla směs zahřívána rychlostí $3\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ na teplotu $500\text{ }^\circ\text{C}$ s výdrží 1 h na této teplotě. Tenze vodní páry v prostoru kalcinované směsi byla udržována 80 až 90 kPa. Bylo získáno 279 g produktu, jež obsahoval 96,5 % podvojného cyklo-tetrafosforečnanu kademnato-hořečnatého vzorce $\text{c-Cd}_{0,5}\text{Mg}_{1,5}\text{P}_4\text{O}_{12}$.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob přípravy podvojných cyklo-tetrafosforečnanů kademnato-hořečnatých vzorce $\text{c-Cd}_{2-x}\text{Mg}_x\text{P}_4\text{O}_{12}$, kde x může být v rozmezí od hodnot blížících se k nule až do hodnot blížících se dvěma, vyznačující se tím, že oxid, hydroxid, uhličitán nebo hydroxid-uhličitán kademnatý spolu s oxidem, hydroxidem, uhličitánem nebo hydroxid-uhličitánem hořečnatým ve vzájemném poměru Cd/Mg odpovídajícím molárně vztahu $(2-x)/x$, se kalcinují s kyselinou fosforečnou ve výchozí směsi, kde množství fosforečnanových aniontů vůči dvojmocným kationtům odpovídá molárnímu poměru $\text{P}_2\text{O}_5/(\text{Cd}+\text{Mg})$ rovnému hodnotě 0,95 až 1,30, s výhodou hodnotě 1 až 1,04, přičemž výchozí směs se připraví tím způsobem, že se na kademnatou a hořečnatou sloučeninu působí kyselinou fosforečnou, s výhodou koncentrace 20 až 90 hmot. % H_3PO_4 , a výchozí směs se s výhodou ponechá alespoň 2 h volně reagovat, s výhodou za míchání a poté se začne zahřívat rychlostí menší než 50°C/min , s výhodou rychlostí 0,5 až 8°C/min , na teplotu 250 až 750°C , s výhodou na teplotu 350 až 650°C , přičemž v prostoru kalcinace je tenze vodní páry vyšší než 15 kPa, s výhodou 60 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 %.