



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

266 787

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁴
C 01 B 25/44

(21) PV 5028 - 88.L

(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
kademnato-vápenatých

(57) Řešení spočívá v kalcinaci výchozí směsi sestávající ze sloučenin kademnatých a vápenatých typu dihydrogenfosforečnanů, resp. výchozí směsi kyseliny fosforečné s hydrogenfosforečnany či fosforečnany kademnatými a vápenatými nebo s oxidy, hydroxidy či uhličitany kademnatými a vápenatými v množstvích odpovídajících molárnímu poměru $\text{Cd/Ca} = (2-x)/x$ a $\text{P}_2\text{O}_5/(\text{Ca}+\text{Ca})$ rovnému 0,99 až 1,15, na teploty vyšší než 800 °C, kdy vzniká tavenina. Ta se prudkým ochlazením převede na sklovitý meziprodukt, který se opětovným zahřevem na teplotu alespoň 450 °C a nižší než 750 °C zrekrytalizuje za vzniku mikrokrystalů podvojných cyklo-tetrafosforečnanů kademnato-vápenatých.

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

Podvojně cyklo-tetrafosforečnany kadmato-vápenaté $\text{c-Cd}_{2-x}\text{Ca}_x\text{P}_4\text{O}_{12}$, kde $x \in (0; 0,7)$ jsou sloučeniny typu kondenzovaných fosforečnanů s cyklickým aniontem, tvořeným čtyřmi vzájemně spojenými tetraedry (PO_4). Jedná se o téměř 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 nebo uhličitanu kadmato-vápenatého a kyseliny fosforečné, přičemž může být použito pouze teplot, kdy ještě nedochází k tání produktů, tj. do 750°C . Existují však tzv. vysokoteplotní způsoby přípravy podvojných cyklo-tetrafosforečnanů, kdy kationty jsou jednak některý z iontů dvojmocných kovů - Zn, Mn, Co, Mg - a jednak ionty vápenaté. Tyto produkty jsou navrhovány pro speciální pigmentové použití. Při těchto způsobech se vychází z fosforečné suroviny, která často obsahuje, i když v malých množstvích, kadmato, hygienicky a ekologicky problematické ionty; je proto důležité znát možnosti vzniku produktů, za zmíněných vysokoteplotních podmínek, do nichž by byly kadmato ionty vázány v nerozpustné, ekologicky nezávadné formě.

Tento problém řeší podle vynálezu vysokoteplotní způsob přípravy podvojných cyklo-tetrafosforečnanů kadmato-vápenatých vzorce $\text{c-Cd}_{2-x}\text{Ca}_x\text{P}_4\text{O}_{12}$, kde $x \in (0; 0,7)$, vyznačující se tím, že výchozí směs sestávající jednak z dihydrogenfosforečnanů, hydrogenfosforečnanů nebo oxidů, hydroxidů či uhličitanů kadmato-vápenatých a vápenatých v takových množstvích, že molární poměr Cd/Ca odpovídá vztahu $(2-x)/x$ a jednak z kyseliny fosforečné v takovém množství, že fosforečné anionty jsou vůči dvojmocným kationtům ve směsi v molárním poměru $\text{P}_2\text{O}_5/(\text{Cd}+\text{Ca})$ rovným hodnotě 0,99 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 750°C , s výhodou vyšší než 800°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 450°C a nižší než 750°C , s výhodou na teplotu vyšší než 550°C a nižší než 700°C , kdy nastane rekrytalizace meziproductu spolu s přeskupením tetraedrů (PO_4) v aniontu za vzniku podvojných cyklo-tetrafosforečnanů kadmato-vápenatých, který se nakonec ještě s výhodou rozmělní do formy jemnozrnných částic mikrokrytalického charakteru.

Při vysokoteplotním způsobu přípravy podvojných cyklo-tetrafosforečnanů kadmato-vápenatých lze vycházet ze surovin, u kterých je obsah fosforečnanových aniontů a příslušných dvojmocných kationtů vyjádřený molárním poměrem $\text{P}_2\text{O}_5/(\text{Cd}+\text{Ca})$ rovným jedné, nebo se pohybuje v blízkosti jedné - 0,99 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 produktů $\text{c-Cd}_{2-x}\text{Ca}_x\text{P}_4\text{O}_{12}$ ve zcela čisté podobě. Pro technologické použití je výhodnější vycházet ze směsi oxidů nebo hydroxidů nebo uhličitanů kadmato-vápenatých a vápenatých 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 kademnaté 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 vytékat 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 teplotách zhruba o 100 až 200 °C vyšších přechází na produkt, který z větší či menší části odpovídá podvojným cyklo-tetrafosforečnanům kademnato-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 pro jednotlivé kondenzační reakce vzniku meziproductů poněkud zpomaluje a umožňuje jejich kvantitativnější průběh; zabraňuje také vzniku nežádoucích 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 750 °C, neboť to je nejnižší teplota, kdy některé meziproducty tají. Vzhledem k požadavku rychlého roztavení kalcinátu, který může obsahovat i jiné výšetající látky, je výhodné volit teplotu vyšší, nad 800 °C. Meziproduct taje nekongruentně, za rozpadu tetrafosforčnanových řetězců do řetězců dlouhých, k čemuž přispívá i přítomnost alespoň stopových množství vodní páry v prostoru taveniny. Poté je třeba taveninu prudce ochladit, 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 ochlazení a event. oschnutí s výhodou rozele za sucha a opět se zahřeje tak, aby došlo k rekrytalizaci meziproductu za přeskupení tetraedrů (PO_4) v aniontu, za vzniku mikrokrytalů podvojných cyklo-tetrafosforečnanů kademnato-vápenatých, vzorce $c-Cd_{2-x}Ca_xP_4O_{12}$ ($x \in (0; 0,7)$). Přitom se uvolňují malá množství vody vázaná chemicky ve sklovitém meziproductu. Proto je snadnější vedení průběhu termické rekrytalizace, je-li sklovitý meziproduct předem za sucha rozemlet. Spodní hranice teploty tohoto opětového zahřevu je 450 °C a odpovídá nejnižší teplotě rekrytalizace kademnato-vápenatých produktů. Této teploty sice stačí dosáhnout, neboť rekrytalizační děj je exotermní a jakmile se rozběhne, běží již dále samovolně, avšak výhodná teplotní oblast pro rekrytalizaci jsou teploty vyšší než 550 °C a nižší než 700 °C, kdy rekrytalizace 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 rekrytalizaci překročit hranici 750 °C, která odpovídá nejnižší teplotě tání podvojných produktů a sice teplotě tání $c-Cd_{1,3}Ca_{0,7}P_4O_{12}$.

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 5 %. 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 cyklo-tetrafosforečnan kademnato-vápenatý působení těchto kyselin odolává.

Výhodami způsobu podle vynálezu jsou vysoká výtěžnost a vysoká čistota produktů, které lze ještě navíc loužením dočistit. Další výhodou je mikrokryсталický jemnozrnný charakter čistého produktu. Mikrokryštálky jsou pravidelné a povrchově velmi dobře vyvinuté.

V dalším jsou uvedeny příklady použití způsobu podle vynálezu.

Příklad 1

Směs 100 g hydrogenfosforečnanu kademnatého (34 % P_2O_5 , 53,9 % Cd) a 35,2 g hydrogenfosforečnanu vápenatého (52,12 % P_2O_5 , 29,4 % Ca) spolu s 86 g kyseliny fosforečné hmotnostní koncentrace 85 % H_3PO_4 byla kalcinována rychlostí 10 °C/min a přitom byla tenze vodní páry v prostoru kalcinátu udržována až do teploty 400 °C vyšší než 80 kPa, na teplotu 850 °C. Vzniklá tavenina byla prudce ochlazena vlitím do vody. Získaný sklovitý meziprodukt byl oddělen a osušen a rozemlet za sucha. Poté byl zahřát na teplotu 580 °C a po zchlazení rozetřen. Produkt obsahoval 94,9 % podvojných cyklo-tetrafosforečnanů kademnato-vápenatých $c-Cd_{1,3}Ca_{0,7}P_4O_{12}$ a bylo ho získáno 186 g; byl ve formě pravidelných jemných mikrokryštálků.

Příklad 2

Směs uhličitanu kademnatého (59 % Cd) a 5,84 g uhličitanu vápenatého (40 % Ca) spolu se 289 g kyseliny fosforečné hmotnostní koncentrace 40 % H_3PO_4 , byla kalcinována rychlostí 8 °C/min a přitom byla tenze vodní páry v prostoru kalcinátu udržována až do teploty 430 °C vyšší než 75 kPa, na teplotu 900 °C. Vzniklá tavenina byla prudce zchlazena vlitím na korundovou desku. Zchladlý sklovitý meziprodukt byl za sucha rozemlet a poté byl zahřát na teplotu 600 °C a po zchlazení rozetřen. Bylo získáno 158 g produktu, který obsahoval více než 95 % podvojných cyklo-tetrafosforečnanů kademnato-vápenatých vzorce $c-Cd_{1,8}Ca_{0,2}P_4O_{12}$ v mikrokryсталické jemnozrnné podobě.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Vysokoteplotní způsob přípravy podvojných cyklo-tetrafosforečnanů kademnato-vápenatých vzorce $\text{c-Cd}_{2-x}\text{Ca}_x\text{P}_4\text{O}_{12}$, kde $x \in (0,7)$, vyznačující se tím, že výchozí směs sestávající jednak z dihydrogenfosforečnanů, hydrogenfosforečnanů, fosforečnanů nebo oxidů, hydroxidů či uhličitánů kademnatých a vápenatých v takových množstvích, že molární poměr Cd/Ca odpovídá vztahu $(2-x)/x$ a jednak z kyseliny fosforečné v takovém množství, že fosforečné anionty jsou vůči dvojmocným kationtům ve směsi v molárním poměru $\text{P}_2\text{O}_5/(\text{Cd}+\text{Ca})$ rovným hodnotě 0,99 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 750°C , s výhodou vyšší než 800°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 450°C a nižší než 750°C , s výhodou na teplotu vyšší než 650°C a nižší než 700°C , kdy nastane rekrytalizace meziprodktu spolu s přeskupením tetraedrů (PO_4) v aniontu za vzniku podvojných cyklo-tetrafosforečnanů kademnato-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 5 %.