



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

256885

(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴

C 01 B 25/37
C 09 D 5/08

(22) Přihlášeno 15 12 86

(21) PV 9327-86.B

(40) Zveřejněno 13 08 87

(45) Vydáno 16 01 89

(75)

Autor vynálezu

TROJAN MIROSLAV doc. ing. CSc., BRANDOVÁ DAGMAR ing., CSc., PARDUBICE

(54) Způsob přípravy cyklo-tetrafosforečnanu dikademnatého

Řešení se týká chemie speciálních anorganických látek a řeší způsob, přípravy cyklo-tetrafosforečnanu dikademnatého. Způsob spočívá v kalcinaci směsi kademnaté sloučeniny (oxidu, hydroxidu, uhličitanu) s kyselinou fosforečnou (v molárním poměru P/Cd ve směsi 1,98 až 2,40:1), rychlostí menší než 20 °C/min na teplotu 270 až 790 °C, přičemž v prostoru kalcinované směsi se udržuje tenze vodní páry vyšší než 20 kPa. Řešení se může uplatnit ve fosforečnanové technologii.

Vynález se týká přípravy cyklo-tetrafosforečnanu dikademnatého. Cyklo-tetrafosforečnan dikademnatý ($s\text{-Cd}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$) je látkou vyznačující se vysokou termickou a chemickou stabilitou. Tato látka může být použita v preparativní chemii a technologii jako přípravek, u něhož je tato stabilita užitečná.

Dále může být použito ve vynálezu uvedeného způsobu přípravy, k vázání kademnatých iontů do nerozpustné, a tím i ekologicky nezávadné sloučeniny. Dosavadní údaje o termické přípravě $c\text{-Cd}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ vycházejí především ze způsobu kalcinace dihydrátu dihydrogenfosforečnanu kademnatého, kdy lze za určitých podmínek kalcinace, dosud však přesněji nespecifikovaných, získat produkt obsahující $c\text{-Cd}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$. Takovýto způsob přípravy cyklo-tetrafosforečnanu dikademnatého však vyžaduje použití výchozího fosforečnanu v čisté podobě. Tato nutnost je přitom velkou nevýhodou, neboť výchozí dihydrogenfosforečnan není běžně dostupnou chemikálií a jeho příprava v čisté podobě je surovinově náročnou (čistě suroviny, použití kyseliny fosforečné v přebytku a tím vznikající její velký odpad) a navíc z časového hlediska dlouhodobější operací.

S technologickým využitím dihydrogenfosforečnanu kademnatého k přípravě cyklotetrafosforečnanu dikademnatého proto nelze z uvedených důvodů počítat. Existuje však technologicky schůdnější možnost termické přípravy cyklo-tetrafosforečnanu ze směsi sloučeniny kademnaté s těžkým aniontem a kyseliny fosforečné, k níž však mezitím neexistují přesnější údaje. Vzniká však údajně pouze směs kondenzovaných fosforečnanů, přičemž jedním z produktů je i cyklo-tetrafosforečnan dikademnatý. Vedle něho vznikají difosforečnany, vyšší lineární fosforečnany kademnaté a samostatnou kondenzací fosforečné složky také vznikají polyfosforečné kyseliny.

Tyto kyseliny způsobují snížení obsahu fosforečných aniontů, které by jinak mohly zkondenzovat na kademnaté produkty; toto snížení je pak kompenzováno zůstatkem nezreagovaného oxidu kademnatého z výchozí kademnaté suroviny, jako další nečistoty. Příprava čistého cyklo-tetrafosforečnanu dikademnatého, nebo produktu s jeho vysokým obsahem, není proto způsoby podle dosavadních údajů možná.

Tyto nedostatky odstraňuje způsob přípravy cyklo-tetrafosforečnanu dikademnatého podle vynálezu, jehož podstata spočívá v kalcinaci oxidu nebo hydroxidu nebo uhličitanu kademnatého nebo jejich směsi spolu s kyselinou fosforečnou, vyznačující se tím, že molární poměr fosforečnanových aniontů ke kademnatým kationtům je 1,98 až 2,40:1 s výhodou 2,01 až 2,06:1, přičemž na kademnatou sloučeninu se působí kyselinou fosforečnou s výhodou hmotnostní koncentrace 60 až 90 %. Získaná směs se s výhodou ponechá před kalcinací v klidu nejméně 30 minut a pak se začne zahřívat rychlostí menší než 20 °C/min s výhodou rychlostí 2 až 5 °C/min na teplotu 270 až 790 °C s výhodou na teplotu 330 až 650 °C, přičemž v prostoru kalcinované směsi se tenze vodní páry udržuje vyšší než 20 kPa s výhodou 70 až 100 kPa.

Pro přípravu cyklo-tetrafosforečnanu dikademnatého ze zcela čistých surovin by byl nejvhodnější molární poměr fosforečnanových a kademnatých iontů přesně podle stechiometrie rovný 2:1. Podle čistoty použité kyseliny fosforečné (obsah iontů kovů v ní) a podle čistoty kademnaté suroviny (příměsi kovů) je třeba poměr upravit v uvedeném rozsahu 1,98 až 2,40:1, přičemž výhodnější je, je-li fosforečnanových aniontů malý přebytek (2,01 až 2,06:1) 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 tuhé či pastovité, jež vzniká, je-li použita kyselina fosforečná koncentrace v uvedeném výhodném rozsahu 60 až 90 hmot. %. Ponechání směsi, obsahující fosforečnanové a kademnaté ionty, před kalcinací alespoň 30 minut v klidu, je výhodné pro dostatečné proběhnutí úvodní reakce výchozí kademnaté sloučeniny s kyselinou fosforečnou; to je neutrali-

začnící reakce při použití hydroxidu kademnatého, či zejména pak rozkladné reakce uhličitanu kademnatého při jeho použití, neboť uvolňovaný oxid uhličitý a jím způsobené kypění směsi by vlastní kalcinaci komplikovaly. Zahřívání směsi rychlostí menší než 20 °C/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 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 neúměrným prodloužením doby přípravy produktu a tím i určité zvýšení 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 meziproduktů.

Spodní nutná hranice teploty kalcinace (270 °C) je dána teplotou pozvolného vzniku prvních částíček cyklo-tetrafosforečnanu dikademnatého. Horní hranice teplotní oblasti kalcinace (790 °C) souvisí s tepelnou stabilitou cyklotetrafosforečnanu, který při této teplotě taje za rozpadu tetrafosforečnanových cyklů a jejich přechodu na vyšší lineární fosforečnany. Výhodná teplota kalcinace v rozmezí 330 až 650 °C je dána tím, že cyklo-tetrafosforečnan vzniká při teplotě nad 330 °C již dostatečnou rychlostí a zprvu se tvoří amorfní produkt přechází na mikrokrystalky, jež jsou z hlediska uvažovaného použití, jeho nejvhodnější formou. Horní hranice této výhodné teplotní oblasti (650 °C) je pak dána tím, že při této teplotě již reakce vzniku cyklo-tetrafosforečnanu proběhly (pokud bylo použito výhodných rychlostí ohřevu) a to i při vyšších tenzích vodní páry v prostoru kalcinace.

Udržování tenze vodní páry v prostoru kalcinované směsi vyšší než 20 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 kvantitativnější průběh a zabraňuje také vzniku nežádoucích neporézní krusty na povrchu částíček kalcinované směsi, která by bránila kvantitativnímu průběhu dehydratačních reakcí. Výhodné je udržovat tenzi vodní páry nad 70 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 atmosférický. Navíc zvýšené brždění 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 ve zcela čisté podobě, např. pro analytické či preparativní účely. Působením uvedených kyselin se odstraní všechny nežádoucí vedlejší produkty i ev. zbytky výchozí směsi, které pak přejdou do roztoku. Cyklo-tetrafosforečnan dikademnatý působení těchto kyselin odolává a je tak po loužení kyselinami a po promytí vodou a usušení ve zcela čisté podobě. Jestliže se cyklo-tetrafosforečnan dikademnatý připravuje pro použití k pigmentářským účelům či jako mikroprvkové hnojivo a zejména jestli se připravoval za podmínek podle vynálezu uvedených jako s výhodou, není třeba toto čištění provádět.

Způsob umožňuje přípravu cyklo-tetrafosforečnanu dikademnatého za technologicky schůdných podmínek, s dostatečnou výtěžností a s dostatečnou čistotou produktu. Dovoluje použití i méně kvalitních surovin - zředěné a méně čisté kyseliny fosforečné i méně čisté kademnaté sloučeniny. Za podmínek přípravy produktu podle vynálezu označených v předmětu vynálezu jako výhodné, lze připravit prakticky čistý cyklo-tetrafosforečnan dikademnatý. V případě získání méně čistého produktu jej lze způsobem podle vynálezu vyčistit.

P ř í k l a d 1

100 g uhličitanu kademnatého (s obsahem 66 % Cd) bylo smícháno se 197 g kyseliny fosforečné koncentrace 60 hmot. % H_3PO_4 a ponecháno v klidu 2 h. Poté byla směs zahřívána rychlostí 3 °C/min na teplotu 500 °C s výdrží 3 h na této teplotě. Tenze vodní páry v prostoru kalcinované směsi byla udržována 80 až 95 kPa. Bylo získáno 160 g produktu, který obsahoval více než 98 % cyklo-tetrafosforečnanu dikademnatého.

P ř í k l a d 2

100 g oxidu kademnatého (s obsahem 85 % Cd) bylo smícháno se 176 g kyseliny fosforečné koncentrace 85 hmot. % H_3PO_4 a po 1 h ponechání v klidu byla směs zahřívána rychlostí 5 °C/min na teplotu 550 °C s výdrží 2 h na této teplotě. Tenze páry v prostoru kalcinované směsi byla udržována 70 až 85 kPa. Produkt po kalcinaci obsahoval více než 98 % cyklo-tetrafosforečnanu dikademnatého. Loužením za horka kyselinou chlorovodíkovou koncentrace 10 hmot. % HCl, promytím vodou a usušením při 160 °C bylo získáno 203 g čistého cyklo-tetrafosforečnanu dikademnatého.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob přípravy cyklo-tetrafosforečnanu dikademnatého kalcinací oxidu nebo hydroxidu uhličitanu kademnatého nebo jejich směsi spolu s kyselinou fosforečnou, vyznačující se tím, že molární fosforečnanových aniontů ke kademnatým kationtům je 1,98 až 2,40:1, s výhodou 2,01 až 2,06:1 a na kademnatou sloučeninu se působí kyselinou fosforečnou s výhodou hmotnostní koncentrace 60 až 90 %, přičemž získaná směs obsahující kademnaté a fosforečnanové ionty se s výhodou ponechá před kalcinací v klidu alespoň 30 min a poté se začne zahřívát rychlostí menší než 20 °C/min, s výhodou rychlostí 2 až 5 °C/min, na teplotu 270 až 790 °C, s výhodou na teplotu 330 až 650 °C, přičemž v prostoru kalcinované směsi je tenze vodní páry vyšší než 20 kPa, s výhodou 70 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 %.