



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

257739

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.⁴

C 01 B 25/38

(22) Přihlášeno 12 01 87

(21) PV 187-87.Z

(40) Zveřejněno 15 10 87

(45) Vydáno 15 02 89

(75)

Autor vynálezu

TROJAN MIROSLAV doc. ing. CSc., PARDUBICE

(54) Způsob přípravy kondenzovaného fosforečnanu vápenatého s molárním poměrem P_2O_5/CaO rovným jedné

Způsob spočívá v kalcinaci směsi vápenaté sloučeniny s kyselinou fosforečnou, rychlostí menší než 30 °C/min na teplotu 300 až 900 °C, přičemž v prostoru kalcinované směsi se udržuje tenze vodní páry vyšší než 20 kPa. Řešení se může uplatnit ve fosforečnanové technologii a vzhledem k možnému použití produktu také v pigmentářském průmyslu při přípravách antikorozních nátěrových hmot a v agrochemii při přípravě hnojiv.

Vynález se týká způsobu přípravy kondenzovaného fosforečnanu vápenatého s molárním poměrem P_2O_5/CaO rovným jedné. Sumární vzorec této sloučeniny je $Ca(PO_3)_2$. Látka se vyznačuje termickou a chemickou stabilitou a může být použita jako antikoroziní pigment čs. autorské osvědčení č. 247 844 do nátěrových hmot či do různých vysokoteplotních materiálů, nebo jako hnojivo s dlouhodobou účinností. Dosavadní údaje o její termické přípravě vycházejí především ze způsobu kalcinace hydrátu dihydrogenfosforečnanu vápenatého, kdy lze za určitých podmínek kalcinace, dosud však přesněji nespecifikovaných, získat zmíněný produkt.

Takovýto způsob přípravy však vyžaduje použití výchozího fosforečnanu v čisté podobě, což je nevýhodou, neboť výchozí dihydrogenfosforečnan je třeba předem zdlouhavě připravovat. S technologickým využitím dihydrogenfosforečnanu vápenatého k přípravě zmíněného kondenzovaného fosforečnanu vápenatého proto nelze z uvedených důvodů počítat. Existuje však technologicky schůdnější možnost jeho termické přípravy - ze směsi sloučeniny vápenaté s těkavým aniontem a kyseliny fosforečné. Dosavadní údaje o podmínkách této přípravy jsou opět neúplné, vždy však údajně vzniká směs kondenzovaných fosforečnanů; vznikají totiž jako vedlejší produkty difosforečnany, vyšší lineární fosforečnany vápenaté a samostatnou kondenzací fosforečné složky pak také vznikají polyfosforečné kyseliny.

Tyto kyseliny způsobují snížení obsahu fosforečných aniontů, které by jinak mohly zkondenzovat na požadovaný vápenatý produkt, což je pak kompenzováno zůstatkem nezreagované-ho oxidu vápenatého z výchozí vápenaté suroviny a zvýšeným vznikem difosforečnanu divápenatého jako nečistoty. Příprava čistého produktu není proto způsoby podle dosavadních údajů zatím možná.

Tyto nedostatky odstraňuje způsob přípravy kondenzovaného fosforečnanu vápenatého s molárním poměrem P_2O_5/CaO rovným jedné podle vynálezu, jehož podstata spočívá v kalcinaci oxidu nebo hydroxidu nebo uhličitanu vápenatého nebo jejich směsi spolu s kyselinou fosforečnou, vyznačující se tím, že poměr fosforečnanových aniontů k vápenatým kationtům je vyjádřený molárním poměrem P_2O_5/CaO rovným 0,99 až 1,1:1, s výhodou 1 až 1,02:1, přičemž na vápenatou sloučeninu se působí kyselinou fosforečnou, s výhodou hmotnostní koncentrace 60 až 85 %. Získaná směs se s výhodou ponechá před kalcinací v klidu nejméně 30 minut a pak se začne zahřívat rychlostí menší než 30 °C/min, s výhodou rychlostí 2 až 5 °C/min na teplotu 300 až 900 °C, s výhodou na teplotu 375 až 600 °C, přičemž v prostoru kalcinované směsi se tenze vodní páry udržuje vyšší než 20 kPa, s výhodou 80 až 100 kPa.

Při přípravě produktu ze zcela čistých surovin by byl nejvhodnější molární poměr fosforečnanových a vápenatých iontů přesně odpovídající stechiometrii (tj. $P_2O_5/CaO = 1$). Podle čistoty použité kyseliny fosforečné (obsahu iontů kovů v ní) a podle čistoty vápenaté suroviny (příměsí kovů) je třeba poměr upravit v uvedeném rozsahu 0,99 až 1,1:1, přičemž nejvýhodnější je, je-li fosforečnanových aniontů jen malý přebytek (P_2O_5/CaO laž 1,02:1). 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 85 hmot. %. Ponechání směsi, obsahující fosforečnanové a vápenaté ionty, před kalcinací alespoň 30 min v klidu, je výhodné pro dostatečné proběhnutí úvodní reakce výchozí vápenaté sloučeniny s kyselinou fosforečnou; to je neutralizační reakce při použití hydroxidu vápenatého, či zejména pak rozkladné reakce uhličitanu vápenatého, neboť uvolňovaný oxid uhličitý a jím způsobené kypění směsi by vlastní kalcinací komplikovaly.

Zahřívání směsi rychlostí menší než 30 °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 nastávalo nežádoucí 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 zabránovat možnému štěpení meziproduktů.

Spodní nutná hranice teploty kalcinace (300°C) je dána teplotou pozvolného vzniku prvních částec produktu. Horní hranice teplotní oblasti kalcinace (900°C) souvisí s termickou stabilitou kondenzovaného fosforečnanu vápenatého, který při této teplotě nekongruentně taje. Výhodná teplota kalcinace v rozmezí 375 až 600°C je dána tím, že produkt vzniká při teplotě nad 375°C již dostatečnou rychlostí a zprvu se tvořící amorfni produkt přechází na mikrokrystalky, jež jsou z hlediska uvažovaného použití, jeho nejvhodnější formou. Horní hranice této výhodné teplotní oblasti (600°C) je pak dána tím, že při této teplotě již reakce vzniku produktu proběhly (pokud bylo použito výhodných rychlostí ohřevu) a to i při vyšších tenzích vodní páry v prostoru kalcinace, takže další kalcinace je zbytečná.

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 zabráňuje také vzniku nežádoucí neporézní krusty na povrchu částec kalcinované směsi, která by bránila kvantitativnímu průběhu dehydratačních reakcí. Výhodné je udržovat tenzi vodní páry nad 80 kPa , kdy je její působení v uvedeném poměru dostatečné. Horní hranice pro výhodnou tenzi vodní páry v prostoru kalcinované směsi - 100 kPa - je dána především tím, že při jejím event. překročení se výrazně zvyšují konstrukční, materiálové a energetické nároky 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 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 tak přejdou do roztoku.

Kondenzovaný fosforečnan vápenatý s mol. poměrem $\text{P}_2\text{O}_5/\text{CaO}$ rovným jedné působení těchto kyselin odolává a je tak po loužení kyselinami a po promytí vodou a usušení ve zcela čisté podobě. Jestliže se produkt připravuje pro použití k pigmentářským účelům či jako dlouhodobě působící hnojivo a zejména jestli se připravoval za podmínek podle vynálezu uvedených jako s výhodou, není třeba toto čištění provádět.

Způsob umožňuje přípravu kondenzovaného fosforečnanu vápenatého s mol. poměrem $\text{P}_2\text{O}_5/\text{CaO}$ rovným jedné za technologicky schůdných podmínek, s dostatečnou výtěžností a s dostatečnou čistotou produktu. Dovoluje použití i méně kvalitní zředěné a méně čisté kyseliny fosforečné; za podmínek přípravy produktu podle vynálezu označených v předmětu vynálezu jako výhodné, lze připravit prakticky čistý produkt. V případě získání méně čistého produktu jej lze způsobem podle vynálezu vyčistit.

P ř í k l a d 1

100 g uhličitanu vápenatého (s obsahem 40% Ca) bylo smícháno s 398 g kyseliny fosforečné koncentrace $50\text{ hmot.}\% \text{ H}_3\text{PO}_4$ 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 70 až 85 kPa. Bylo získáno 198 g produktu, který obsahoval 98 % kondenzovaného fosforečnanu vápenatého (s mol. poměrem $P_2O_5/CaO = 1$).

P ř í k l a d 2

100 g kaše hydroxidu vápenatého s obsahem 27 % Ca bylo opatrně smícháno se 192 g kyseliny fosforečné koncentrace 70 hmot. % H_3PO_4 a po 1 h ponechání v klidu byla směs zahřívána rychlostí 5 °C/min na teplotu 600 °C s výdrží 3 h na této teplotě. Tenze vodní páry v prostoru kalcinované směsi byla udržována 85 až 98 kPa. Produkt po kalcinaci obsahoval více než 97 % kondenzovaného fosforečnanu vápenatého s mol. poměrem P_2O_5/CaO rovným jedné. Loužením za horka kyselinou chlorovodíkovou koncentrace 5 hmot. % HCl, promytím vodou a usušením při 150 °C bylo získáno 236 g čistého produktu.

P ř í k l a d 3

100 g oxidu vápenatého s obsahem 71 % Ca bylo smícháno se 417 g kyseliny fosforečné s obsahem 85 hmot. % H_3PO_4 a směs byla zahřívána rychlostí 2 °C/min na teplotu 350 °C, s výdrží 3 h na této teplotě. Tenze vodní páry byla v prostoru kalcinované směsi udržována na 60 70 kPa. Produkt obsahoval 98,5 % kondenzovaného fosforečnanu vápenatého (s mol. poměrem P_2O_5/CaO rovným jedné) a bylo ho získáno 356 g.

P Ř E D M Ě T V Ý N Ā L E Z U

1. Způsob přípravy kondenzovaného fosforečnanu vápenatého s mol. poměrem P_2O_5/CaO rovným jedné kalcinací oxidu nebo hydroxidu nebo uhličitanu vápenatého nebo jejich směsi spolu s kyselinou fosforečnou, vyznačující se tím, že poměr fosforečnanových aniontů k vápenatým kationtům vyjádřený mol. poměrem P_2O_5/CaO je 0,99 až 1,1, s výhodou 1 až 1,02:1, a na vápenatou sloučeninu se působí kyselinou fosforečnou, s výhodou hmotnostní koncentrace 60 až 85 % načež se získaná směs obsahující vápenaté a fosforečnanové ionty se s výhodou ponechává před kalcinací v klidu alespoň 30 min a poté se začne zahřívát rychlostí menší než 30 °C/min, s výhodou rychlostí 2 až 5 °C/min, na teplotu 300 až 900 °C, s výhodou na teplotu 375 až 900 °C, přičemž v prostoru kalcinované směsi je tenze vodní páry vyšší než 20 kPa, s výhodou 80 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 %.