

مرور اجمالی بر کاربردهای اسید فسفریک و عوامل اتصال فسفاتی



صنعت نسوز
The First Specific Periodical
Journal of Refractory Industry

محسن امین^۱، حسن بداعی^۲، محمدحمید وکیل‌نژاد^۳*

۱- مدیر طراحی محصول و کنترل کیفیت - شرکت دانش بنیان گروه پاترون

۲- مدیر تحقیق و توسعه - شرکت دانش بنیان گروه پاترون

۳- کارشناس تحقیق و توسعه - شرکت دانش بنیان گروه پاترون و دانشجوی کارشناسی ارشد

مهندسی نانوفناوری - نانومواد دانشگاه علم و صنعت ایران

پست الکترونیک نویسنده مسئول: h.vakilnejad@patron.group

۱- مقدمه

اگرچه اسید فسفریک (H_3PO_4) به تنهایی دارای خواص چسبندگی نیست، ولی در واکنش با اکسیدهای فلزی، نمک‌هایی را تشکیل می‌دهد که خود به عنوان اتصال دهنده عمل میکنند. دیرگدازهایی که در آنها از چسب‌های فسفاتی استفاده میشود به عنوان "دیرگدازهای اتصال فسفاتی" شناخته میشوند. به طور کلی، یون $(PO_4)^{3-}$ در H_3PO_4 به عنوان رادیکال اسیدی شناخته میشود. اسید فسفریک و دیگر فسفات‌ها در برگیرنده رادیکال‌های دیگری مانند $(P_2O_7)^{4-}$ ، $(P_n O_{3n+1})^{(n+2)-}$ ، $(PO_3)^-$ هستند.

۲- تعریف اسید فسفریک

اسید فسفریک به نام‌های مختلف وجود دارد که در جدول ۱ نشان داده شده است. اما استفاده از اسید ارتوفسفریک یا H_3PO_4 عمومیت بیشتری دارد. بنابراین عموماً در به کار بردن نام اسید فسفریک منظور اسید ارتوفسفریک یا H_3PO_4 می‌باشد.

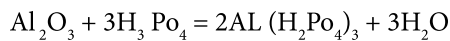
۳- خواص مهم اسید فسفریک

اسید فسفریک خالص دارای دانسیته $1/88 \text{ g/cm}^3$ است. اسید فسفریک در بازار به صورت محلول آبی ۵۰ تا ۸۵ درصد به فروش میرسد. هر کدام از این نوع اسید فسفریک‌ها خواص منحصر به فرد خود را دارند. به عنوان مثال اسید فسفریک ۸۵ درصد دارای نقطه ذوب 21°C و چگالی $1/68 \text{ g/cm}^3$ می‌باشد و مقدار P_2O_5 در آن در حدود ۶۲ درصد است، در حالیکه اسید فسفریک ۸۰ درصد، نقطه

ذوب 5°C ، چگالی $1/63 \text{ g/cm}^3$ و درصد P_2O_5 در آن ۵۸ درصد است.

۴- واکنش میان اسید فسفریک و اکسیدها یا هیدروکسیدها

اسید فسفریک با اکسیدها یا هیدروکسیدها واکنش می‌کند و با تشکیل نمک باعث ایجاد اتصال در دیرگدازها می‌گردد. اسید فسفریک و هیدروکسید آلومینیوم $Al(OH)_3$ در دمای اتاق واکنش می‌دهند و تشکیل نمک می‌دهند ولی واکنش میان اسید فسفریک و آلومینا در دمای اتاق به آهستگی اتفاق می‌افتد و برای تکمیل واکنش باید دما افزایش یابد. بنابراین هنگامی که دما افزایش می‌یابد، اسید فسفریک دی‌هیدراته شده و با آلومینا واکنش میدهد تا مونوآلومینیوم فسفات^۲ تشکیل می‌گردد:



این واکنش در دمای بالای 127°C شروع گردیده و تا دمای 427°C ادامه می‌یابد. در دمای بین 732°C تا 1327°C ، ارتو آلومینیوم فسفات یا $AlPO_4$ شکل می‌گیرد. بنابراین در دیرگدازهای آلومینایی این واکنش اتفاق می‌افتد و باعث ایجاد پیوند خواهد شد.

۵- نقش اسید فسفریک در دیرگدازهای

آلومینوسیلیکاتی

در دیرگدازهای آلومینوسیلیکاتی که در بردارنده SiO_2 می‌باشد، در دماهای اولیه سیلیس با اسید فسفریک واکنش نمی‌کند و تنها

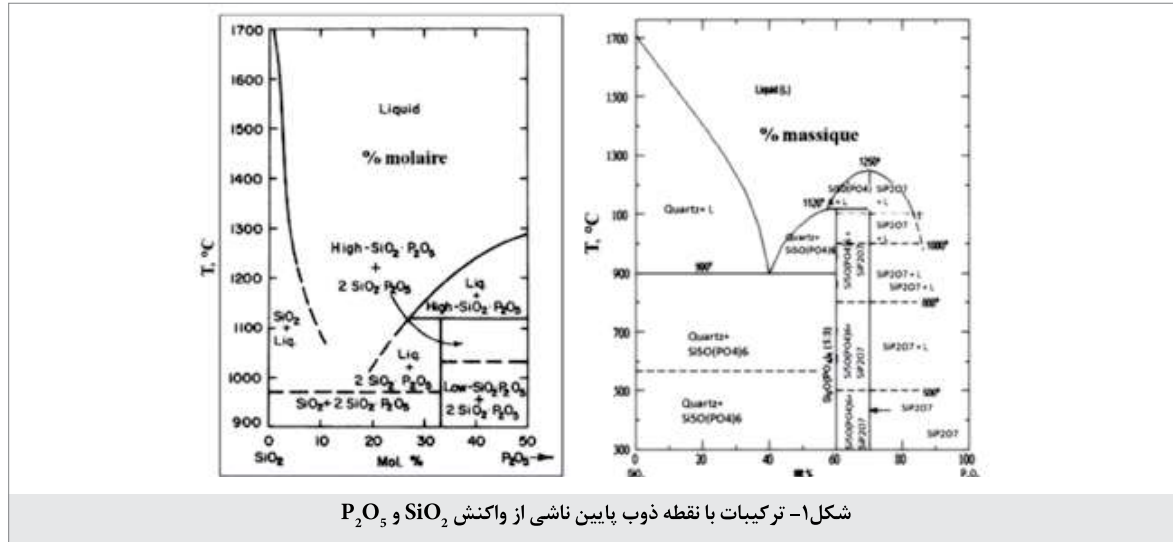
جدول ۱- انواع اسید فسفریک و خواص آنها

خواص	فرمول شیمیایی	نام
دمای ذوب 27°C ، کریستال بیرنگ	H_3PO_2	اسید هیپو فسفری
دمای ذوب 72°C ، کریستال بیرنگ	H_3PO_3	اسید فسفری
اسید چهار ظرفیتی	$H_4P_2O_6$	اسید هیپو فسفریک
بیرنگ و شیشه ای	$(HPO_3)_n$	اسید متافسفریک
دمای ذوب 61°C ، کریستال‌های سوزنی شکل یا شیشه ای جامد	$H_4P_2O_7$	اسید پیروفسفریک
دمای ذوب 43°C ، بیرنگ، کریستال شفاف	H_3PO_4	اسید ارتوفسفریک

2. MAP = $Al(H_2PO_4)_3$

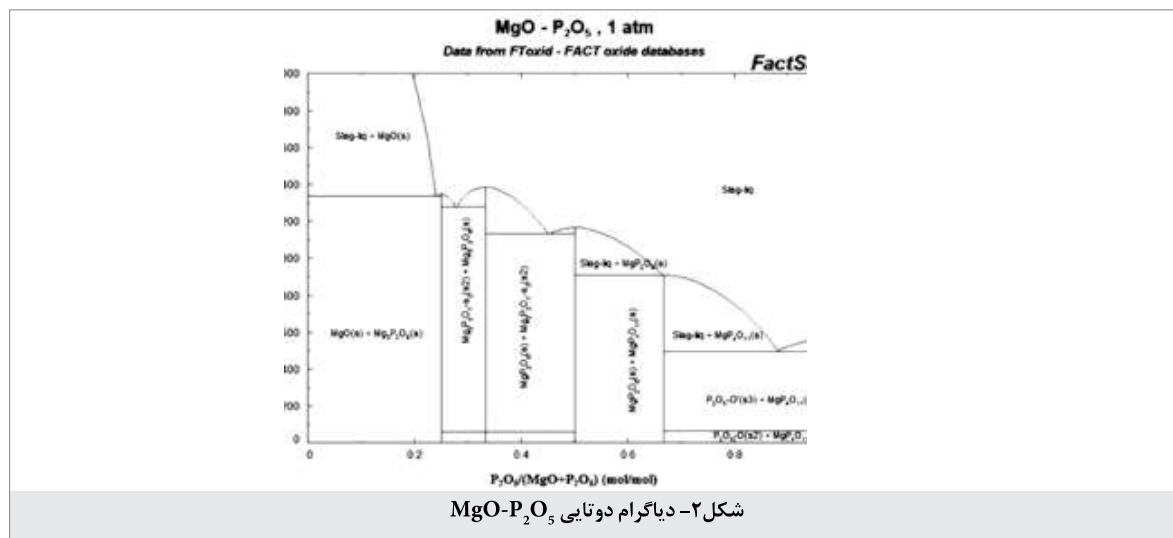
1. Phosphate-Bonded Refractories

نسوزندگی پایین برای مواد دیرگداز مناسب نیستند که در شکل ۱ نشان داده شده است. $Al(H_2PO_4)_3$ تشکیل می‌گردد. ولی در دمای بین $1100^\circ C$ تا $1300^\circ C$ ترکیباتی مانند $P_2O_5 \cdot SiO_2$ و $P_2O_5 \cdot 2SiO_2$ به همراه فاز مایع تشکیل می‌گردد. بنابراین ترکیبات $P_2O_5-SiO_2$ به دلیل



۶- واکنش اسید فسفریک با اکسید منیزیم یا هیدروکسید منیزیم

اسید فسفریک به سرعت با هیدروکسید منیزیم و اکسید منیزیم (منیزیا) واکنش می‌کند و تشکیل $Mg(H_2PO_3)_2$ می‌دهد، ولی پیوندزایی آن ضعیف است. همچنین اسید فسفریک با منیزیا تشکیل فازهای دما پایین می‌دهد که باعث افت خواص نسوزندگی همانند استحکام خمشی گرم می‌گردد که در شکل ۲ نشان داده شده است.



۷- فسفات آلومینیوم

داده و استحکام آن افت نخواهد کرد. یکی از راه‌هایی که می‌توان سرعت واکنش مونوآلومینیوم فسفات در دمای پایین را تشدید کرد استفاده از عامل گیرشکننده است که معمولاً این عامل منیزیا (MgO) است.

منیزیا باعث تشکیل فازهای به نقطه ذوب پایین مثل $Mg_3(PO_4)_2$ با نقطه ذوب $1357^\circ C$ و $Mg(PO_3)_2$ با نقطه ذوب $1165^\circ C$ می‌گردد که باعث افت خواص دمای بالای دیرگدازهای حاوی مونوآلومینیوم فسفات می‌گردد. همچنین منیزیا باعث شکستن اتصالات سه بعدی مونوآلومینیوم فسفات می‌گردد. در نتیجه هرچند در دمای پایین این ماده به عنوان عامل گیرشکننده و افزایش‌دهنده سرعت واکنش عمل می‌کند ولی در دماهای بالا باعث افت نسوزندگی خواهد شد.

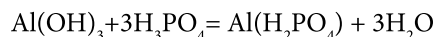
منابع:

- [1] Hand book of refractory practice 2005 / published by Harbison – walker Refractories Company.
[2] Technology of monolithic refractories published and distributioned by Plibrico Japan Company.

ترکیب شیمیایی فسفات آلومینیوم بسیار پیچیده است و بسیاری از آنها هنوز ناشناخته‌اند. مهمترین ترکیب فسفات آلومینیوم که بیشترین کاربرد را در تولید فرآورده‌های دیرگداز دارد " مونوآلومینیوم فسفات " یا به اختصار MAP با فرمول شیمیایی $Al(H_2PO_4)_3$ است. دلیل استفاده بیشتر از MAP در میان دیگر ترکیبات فسفات آلومینیوم، انحلالپذیری بیشتر در آب، استحکام اتصال بالا و پایداری مناسب آن می‌باشد.

۷-۱- تولید مونوآلومینیوم فسفات (MAP)

مونوآلومینیوم فسفات از طریق واکنش بین اسید فسفریک و هیدروکسید آلومینیوم در دمای بین $100^\circ C$ تا $200^\circ C$ به دست می‌آید:



در واقعیت تولید مونوآلومینیوم فسفات به صورت استوکیومتری که نسبت مولی دقیق $Al_2O_3/P_2O_5 = 0.33$ داشته باشد، دشوار است. نسبت مولی واقعی محصول تولید شده مونوآلومینیوم فسفات بین $0/3$ تا $0/35$ می‌باشد. محصول تولیدی مونوآلومینیوم فسفات می‌تواند توسط اسپری درایر خشک گردیده و به صورت پودر حاصل گردد، که بلافاصله هنگامی که در تماس با آب قرار می‌گیرد به دلیل خاصیت آب دوستی، به صورت محلول در می‌آید.

۷-۲- خواص مونوآلومینیوم فسفات

ماهیت محلول مونوآلومینیوم فسفات اسیدی است و pH آن در حدود $1/4$ است. مونوآلومینیوم فسفات در دمای اتاق به سرعت سخت نمیشود و زمانی که حرارت می‌بیند در دمای حدود $100^\circ C$ ، بخشی از آب ساختاری خود را از دست داده و سخت می‌گردد. اما این اتصال زمانی که در تماس با هوا قرار می‌گیرد افت می‌کند، زیرا رطوبت هوا را مجدداً جذب کرده و استحکام کاهش می‌یابد. برای اینکه از این اتفاق جلوگیری گردد، دیرگدازی که اتصال آن مونوآلومینیوم فسفات است را باید تا دمای بالای $350^\circ C$ حرارت داد. زیرا در بالای $350^\circ C$ ، خاصیت آب دوستی خود را از دست