

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

256245

(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴

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

(22) Přihlášeno 11 12 86

(21) PV 9227-86.X

(40) Zveřejněno 13 08 87

(45) Vydáno 15 12 88

(75)

Autor vynálezu

TROJAN MIROSLAV doc. ing. CSc., PARDUBICE

(54) Způsob přípravy cyklo-tetrafosforečnanu dinikelnatého

Způsob spočívá v kalcinaci směsi nikelnaté sloučeniny (oxidu, hydroxidu, uhličitanu, hydroxid-uhličitanu) s kyselinou fosforečnou (v molárním poměru P/Ni ve směsi 1,98 až 2,55:1), rychlostí menší než 30 °C/min na teplotu 320 až 1 250 °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 anti-korozních nátěrových hmot a v agrochemii při přípravě mikroprvkových hnojiv.

Vynález se týká přípravy cyklo-tetrafosforečnanu dinikelnatého. Cyklo-tetrafosforečnan dinikelnatý ($\text{C-Ni}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$) je látkou vyznačující se vysokou termickou a chemickou stabilitou s možným použitím jako antikoroziní žlutozelený pigment do nátěrových hmot, či jako mikro-prvkové hnojivo. Dosavadní údaje o jeho termické přípravě vycházejí především ze způsobu kalcinace dihydrátu dihydrogenfosforečnanu nikelnatého, kdy lze za určitých podmínek kalcinace, dosud však přesněji nespecifikovaných, získat produkt obsahující $\text{C-Ni}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$. Takovýto způsob přípravy cyklo-tetrafosforečnanu dinikelnatého však vyžaduje použití výchozího fosforečnanu v čisté podobě. Tato nutnost je přitom velkou nevýhodou, neboť výchozí dihydrogenfosforečnan je velmi obtížně připravitelnou látkou. S technologickým využitím dihydrogenfosforečnanu nikelnatého k přípravě cyklotetrafosforečnanu dinikelnatého proto nelze z uvedených důvodů počítat.

Existuje však technologicky schůdnější možnost termické přípravy cyklo-tetrafosforečnanu ze směsi sloučeniny nikelnaté s těkavým aniontem a kyseliny fosforečné. Dosavadní údaje o podmínkách této přípravy jsou opět neúplné; vždy však údajně vzniká směs kondenzovaných fosforečnanů, přičemž jedním z produktů je i cyklo-tetrafosforečnan dinikelnatý. Vedle něho vznikají difosforečnany, vyšší lineární fosforečnany nikelnaté a samostatnou kondenzací fosforečné složky také vznikají polyfosforečné kyseliny. Tyto kyseliny způsobují snížení obsahu fosforečných aniontů, které by jinak mohly zkondenzovat na nikelnaté produkty; toto snížení je pak kompenzováno zůstatkem nezreagovaného oxidu nikelnatého z výchozí nikelnaté suroviny, jako další nečistoty. Příprava čistého cyklotetrafosforečnanu dinikelnatého, nebo produktu s jeho vysokým obsahem, není proto způsoby podle dosavadních údajů možná.

Tyto nedostatky odstraňuje způsob přípravy cyklo-tetrafosforečnanu dinikelnatého podle vynálezu, jehož podstata spočívá v kalcinaci oxidu nebo hydroxidu nebo uhličitanu nebo hydroxidu-uhličitanu nikelnatého nebo jejich směsi spolu s kyselinou fosforečnou, vyznačující se tím, že molární poměr fosforečnanových aniontů k nikelnatým kationtům je 1,98 až 2,55:1 s výhodou 2,02 až 2,08:1, přičemž na nikelnatou sloučeninu se působí kyselinou fosforečnou s výhodou hmotnostní koncentrace 50 až 85 %. Získaná směs se s výhodou ponechá před kalcinací v klidu nejméně 30 min a nejvíce 24 h a pak se začne zahřívat rychlostí menší než 30 °C/min s výhodou rychlostí 2 až 5 °C/min na teplotu 320 až 1 250 °C s výhodou na teplotu 370 až 800 °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 dinikelnatého ze zcela čistých surovin by byl nejvhodnější molární poměr fosforečnanových a nikelnatých iontů přesně podle stechiometrie rovný 2:1. Podle čistoty použité kyseliny fosforečné (obsahu iontů kovů v ní) a podle čistoty nikelnaté suroviny (příměsí kovů) je třeba poměr upravit v uvedeném rozsahu 1,98 až 2,55:1, přičemž výhodnější je, je-li fosforečnanových aniontů malý přebytek (2,02 až 2,08:1) než naopak jejich výraznější nedostatek oproti stechiometrii. Koncentrace kyseliny fosforečné je z hlediska řízení kondenzačních reakcí a tím i výtěžku a čistý produkt 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 50 až 85 hmot. %. Ponechání směsi, obsahující fosforečnanové a nikelnaté ionty, před kalcinací alespoň 30 min v klidu, je výhodné pro dostatečné proběhnutí úvodní reakce výchozí nikelnaté sloučeniny s kyselinou fosforečnou; to je neutralizační reakce při použití hydroxidu nikelnatého, či zejména pak neutralizačně rozkladné reakce hydroxid-uhličitanu a rozkladné reakce uhličitanu nikelnatého při jejich použití, neboť uvolňovaný oxid uhličitý a jím způsobené kypění směsi by vlastní kalcinací komplikovaly.

Výhodné je neponechávat výchozí směs v klidu déle než 24 hod, neboť poté tato rychle samovolně přechází na práškové produkty s nízkým obsahem vody, jež by byly pro vedení kondenzačních reakcí při kalcinaci nevýhodné. Zahřívání směs 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 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 (320°C) je dána teplotou pozvolného vzniku prvních částíček cyklo-tetrafosforečnanu dinikelnatého. Horní hranice teplotní oblasti kalcinace ($1\,250^{\circ}\text{C}$) souvisí s tepelnou stabilitou cyklo-tetrafosforečnanu, který při této teplotě taje za rozpadu tetrafosforečnanových cyklů a jejich přechodu na vyšší lineární fosforečnany. Výhodná teplota kalcinace v rozmezí 370 až 800°C je dána tím, že cyklo-tetrafosforečnan vzniká při teplotě nad 370°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 (800°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, 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 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 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 1 až 15% . 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. Cyklo-tetrafosforečnan dinikelnatý působení těchto kyselin odolává a je tak po loužení kyselinami a po promytí vodou a usušení ve zcela čisté podobě. Jestliže se cyklo-tetrafosforečnan dinikelnatý 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 dinikelnatého 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 nikelnaté sloučeniny. Za podmínek přípravy produktu podle vynálezu označených v předmětu vynálezu jako výhodné, lze připravit prakticky čistý cyklo-tetrafosforečnan dinikelnatý. V případě získání méně čistého produktu jej lze způsobem podle vynálezu vyčistit.

P ř í k l a d 1

100 g uhličitanu nikelnatého (s obsahem 49 % Ni) bylo smícháno s 241 g kyseliny fosforečné koncentrace 70 hmot. % H_3PO_4 a ponecháno v klidu 2 h. Poté byla směs zahřívána rychlostí 3 °C/min na teplotu 550 °C s výdrží 3 h na této teplotě. Tenze, vodní páry v prostoru kalcinované směsi byla udržována 80 až 95 kPa. Bylo získáno 180 g produktu, který obsahoval více než 96 % cyklotetrafosforečnanu dinikelnatého.

P ř í k l a d 2

100 g hydroxid-uhličitanu nikelnatého (s obsahem 53 % Ni) bylo smícháno s 280 g kyseliny fosforečné koncentrace 65 hmot. % H_3PO_4 a po 1 h ponechání v klidu byla směs zahřívána rychlostí 5 °C/min na teplotu 650 °C s výdrží 3 h na této teplotě. Tenze páry v prostoru kalcinované směsi byla udržována 70 až 85 kPa. Produkt po kalcinaci obsahoval více než 94 % cyklo-tetrafosforečnanu dinikelnatého. Loužením za horka kyselinou chlorovodíkovou koncentrace 10 hmot. % HCl, promytím vodou a usušením při 150 °C bylo získáno 193 g čistého cyklo-tetrafosforečnanu dinikelnatého.

P ř í k l a d 3

100 g oxidu nikelnatého s obsahem 78 % Ni bylo smícháno s 313 g kyseliny fosforečné s obsahem 85 hmot. % H_3PO_4 a směs byla zahřívána rychlostí 2 °C/min na teplotu 500 °C, s výdrží 3 h na této teplotě. Tenze vodní páry byla v prostoru kalcinované směsi udržována na 60 až 70 kPa. Produkt obsahoval 93 % cyklo-tetrafosforečnanu dinikelnatého a byl dále za horka loužen kyselinou sírovou 5 % hmot. koncentrace, promyt vodou a sušen při 200 °C. Bylo získáno 285 g čistého cyklo-tetrafosforečnanu dinikelnatého.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob přípravy cyklo-tetrafosforečnanu dinikelnatého kalcinací oxidu nebo hydroxidu nebo uhličitanu nebo hydroxid-uhličitanu nikelnatého nebo jejich směsi spolu s kyselinou fosforečnou vyznačující se tím, že molární poměr fosforečnanových aniontů k nikelnatým kationtům je 1,98 až 2,55:1, s výhodou 2,02 až 2,08:1 a na nikelnatou sloučeninu se působí kyselinou fosforečnou, s výhodou hmotnostní koncentrace 50 až 85 %, přičemž získaná směs obsahující nikelnaté a fosforečnanové ionty se s výhodou ponechá před kalcinací v klidu alespoň 30 min, ale méně než 24 hod a poté se začne zahřívát rychlostí menší než 30 °C/min, s výhodou rychlostí 2 až 5 °C/min, na teplotu 320 až 1 250 °C, s výhodou na teplotu 370 až 800 °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 1 až 15 %.