

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU 267 049

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(21) PV 6272 - 88.B
(22) Přihlášeno 21 09 88

(40) Zveřejněno 12 05 89
(45) Vydáno 30 06 90

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁴
C 01 B 25/44

(75)

Autor vynálezu

TROJAN MIROSLAV doc. ing. CSc., PARDUBICE
PALME JAN ing., KARVINÁ

(54)

Způsob vysokoteplotní přípravy podvojných
cyklo-tetrafosforečnanů manganato-
-nikelnatých

(57) Řešení spočívá v kalcinaci výchozí směsi sestávající ze sloučenin manganatých a nikelnatých typu dihydrogenfosforečnanů, resp. směsi kyseliny fosforečné s hydrogenfosforečnany, či fosforečnany manganatými a nikelnatými nebo s oxidy, hydroxidy či uhličitany manganatými a nikelnatými v množstvích odpovídajících mol. poměru $Mn/Ni = \frac{(2-x)}{x}$ a $P_2O_5/(Mn+Ni)$ rovnému 0,97 až 1,15 na teploty vyšší než 950 °C, kdy vzniká tavenina. Ta se prudkým ochlazením převede na sklovitý meziprodukt, který se opětovným záhřevem na teplotu alespoň 460 °C a nižší než 950 °C zrekrystalizuje za vzniku mikrokrystallů podvojných cyklo-tetrafosforečnanů manganato-nikelnatých.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob vysokoteplotní přípravy podvojných cyklo-tetrafosforečnanů manganato-nikelnatých vzorce $c\text{-Mn}_{2-x}\text{Ni}_x\text{P}_4\text{O}_{12}$, kde $x \in (0; 2)$, vyznačující se tím, že výchozí směs sestávající jednak z dihydrogenfosforečnanů, hydrogenfosforečnanů, fosforečnanů, nebo oxidů, hydroxidů či uhličitánů manganatých a nikelnatých v takových množstvích, že molární poměr Mn/Ni odpovídá vztahu $(2-x)/x$ a jednak z kyseliny fosforečné v takovém množství, že fosforečné anionty jsou vůči dvojmocným kationtům ve směsi v mol. poměru $\text{P}_2\text{O}_5/(\text{Mn}+\text{Ni})$ rovným hodnotě 0,97 až 1,15, s výhodou 1 až 1,04, se zahřívá, s výhodou tak, že rychlost ohřevu je menší než $40^\circ\text{C}/\text{min}$ a tenze vodní páry v prostoru kalcinátu je 40 až 100 kPa, na teplotu vyšší než 950°C , s výhodou vyšší než 1250°C , kdy předtím vzniklé meziprodukty roztají a poté se tavenina prudce ochladí, 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 460°C a nižší než 950°C , s výhodou na teplotu vyšší než 600°C a nižší než 900°C , kdy nastane rekrytalizace meziprodktu spolu s přeskupením tetraedrů (PO_4) v aniontu za vzniku podvojných cyklo-tetrafosforečnanů manganato-nikelnatých, který se nakonec ještě s výhodou rozmělní do formy jemnozrnných částic mikrokrystalického 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 10 %.

tice mikrokryсталického charakteru. Pokud byl sklovitý produkt před rekrystalizací rozemlet, je závěrečné rozmělnění produktů velmi snadné.

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 získaných produktů při jejich 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. Podvojně cyklo-tetrafosforečnany manganato-nikelnaté působení těchto kyselin odolávají.

Výhodami způsobu podle vynálezu jsou vysoká výtěžnost a vysoká čistota produktů, které lze ještě navíc loužením dočistit. Další výhodou je mikrokryсталický jemnozrný charakter částic produktů, kterou jsou pravidelné a povrchově velmi dobře vyvinuté. Jsou proto vhodné pro některá speciálnější použití.

Příklad 1

Směs 100 g hydrogenfosforečnanu manganatého (47 % P_2O_5 , 36,4 % Mn) a 102,4 g hydrogenfosforečnanu nikelnatého (46 % P_2O_5 , 38 % Ni) spolu s 262 g kyseliny fosforečné hmot. koncentrace 50 % H_3PO_4 byla kalcinována rychlostí 10 °C/min a přitom byla tenze vodní páry v prostoru kalcinátu udržována až do teploty 480 °C vyšší než 85 kPa, na teplotu 1250 °C. Vzniklá tavenina byla prudce ochlazená vlitím do vody. Získaný sklovitý meziprodukt byl oddělen, osušen a rozemlet za sucha. Poté byl zahřát na teplotu 680 °C a po zchlazení rozetřen. Produkt obsahoval 98,5 % podvojných cyklo-tetrafosforečnanů manganato-nikelnatých vzorce $c-MnNiP_4O_{12}$ a bylo ho získáno 289 g; byl ve formě pravidelných jemných mikrokryсталků.

Příklad 2

Směs 100 g uhličitanu manganatého (47 % Mn) a 34,9 % uhličitanu nikelnatého (48 % Ni) spolu se 347 g kyseliny fosforečné hmot. koncentrace 65 % H_3PO_4 byla kalcinována rychlostí 5 °C/min a přitom byla tenze vodní páry v prostoru kalcinátu udržována až do teploty 500 °C vyšší než 80 kPa, na teplotu 1300 °C. Vzniklá tavenina byla prudce zchlazená vlitím na korundovou desku. Zchladlý sklovitý meziprodukt byl za sucha rozemlet a potéž byl zahřát na teplotu 630 °C a po zchlazení rozetřen. Bylo získáno 249 g produktu, který obsahoval více než 98 % podvojných cyklo-tetrafosforečnanů manganato-nikelnatých vzorce $c-Mn_{1,5}Ni_{0,5}P_4O_{12}$ v mikrokryсталické jemnozrné podobě.

Příklad 3

Směs 50 g oxidu manganatého (s obsahem 77 % Mn) a 232,9 g hydroxid-uhličitanu nikelnatého (s obsahem 53 % Ni) spolu se 740 g kyseliny fosforečné koncentrace 75 hmot. % H_3PO_4 , byla kalcinována rychlostí 8 °C/min a přitom byla tenze vodní páry v prostoru kalcinátu udržována až do teploty 450 °C vyšší než 75 kPa, na teplotu 1300 °C. Vzniklá tavenina byla prudce zchlazená vlitím do vody. Získaný sklovitý meziprodukt byl oddělen, usušen a rozemlet za sucha. Poté byl zahřát na teplotu 700 °C. Bylo tak získáno 611 g produktu, který obsahoval 99 % podvojných cyklo-tetrafosforečnanů manganato-nikelnatých vzorce $c-Mn_{0,5}Ni_{1,5}P_4O_{12}$ v mikrokryсталické podobě.

roků na odpaření zředovací vody z kyseliny je vhodnější naopak kyselina vyšší koncentrace. Koncentraci kyseliny je proto třeba volit individuálně podle reaktivity výchozích sloučenin manganatých a nikelnatých a podle energetických možností případného 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. Aby podíl podvojných cyklo-tetrafosforečnanů, které jsou v této fázi také meziproduktem, byl co nejvyšší a aby nebezpečí samostatné kondenzace fosforečné složky a tím případné její ztráty těkáním byly co nejmenší, je výhodné vést zahřívání rychlostí menší než 10 °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 jednotlivé kondenzační reakce vzniku meziproductů poněkud zpomaluje, umožňuje jejich kvantitativnější průběh; zabránuje také vzniku nežádoucí neporézní krusty na povrchu částíček v kalcinované směsi, která by bránila průběhu dehydratačních reakcí. Konečná teplota kalcinace v této fázi přípravy produktu podle vynálezu musí být vyšší než 950 °C, neboť to je nejvyšší teplota, kdy některé příslušné meziproducty tají; vzhledem k požadavku rychlého a spolehlivého roztavení kalcinátu, který může obsahovat i výše tající látky, je výhodné volit teplotu vyšší, tj. nad 1250 °C. Meziproduct taje nekongruentně, za rozpadu tetrafosforečnanových cyklů a spojování vzniklých krátkých fosforečnanových řetězců do řetězců dlouhých, k čemuž přispívá i přítomnost alespoň stopových množství vodní páry v prostoru taveniny. Poté je třeba taveninu prudce zchladit, s výhodou vlitím do vody nebo na chladnou desku z inertního materiálu (kovového či keramického). Tím vznikne další meziproduct, který představuje homogenní amorfni hmotu sklovitého charakteru, obsahující anionty ve formě dlouhých řetězců. Takto získaná kusová sklovitá hmota se po zchlazení a event. oschnutí s výhodou rozele za sucha a opět zahřeje tak, aby došlo k rekrystalizaci meziproductu za přeskupení tetraedrů (PO_4) v aniontu, za vzniku mikrokrystallků podvojných cyklo-tetrafosforečnanů manganato-nikelnatých, vzorce $\text{c-Mn}_{2-x}\text{Ni}_x\text{P}_4\text{O}_{12}$ / $x \in (0; 2)$ /. Přitom se uvolňují malá množství vody vázané chemicky ve sklovitém meziproductu. Proto je snadnější vedení průběhu termické rekrystalizace, je-li sklovitý meziproduct předem za sucha rozemlet. Spodní hranice teploty tohoto opětovného záhřevu je 460 °C a odpovídá nejnižší teplotě rekrystalizace manganato-nikelnatých meziproductů. Této teploty sice stačí pouze dosáhnout, neboť rekrystalizační děj je exotermní a jakmile se rozběhne, běží již dále samovolně, avšak výhodná teplotní oblast pro rekrystalizaci jsou teploty vyšší než 600 °C a nižší než 900 °C, kdy rekrystalizace sklovitého meziproductu nastane vždy při jakékoliv rychlosti ohřevu a jakékoliv konzistenci meziproductu (práškový, kusový, či zcela kompaktní) a nevzniká při tom nebezpečí roztavení konečného produktu, které by vzhledem ke své nekongruentnosti opět vedlo ke vzniku sklovitého meziproductu. Nelze tedy při rekrystalizaci překročit hranici 950 °C, která odpovídá nejnižší teplotě tání podvojných produktů a sice teplotě tání $\text{c-Mn}_{2-x}\text{Ni}_x\text{P}_4\text{O}_{12}$, kdy x se blíží 0. Konečné produkty - podvojně cyklo-tetrafosforečnany manganato-nikelnaté - se po zchlazení s výhodou ještě rozmělní (pomletím, rozetřením) na pravidelné jemnozrnné čás-