

ČESKOSLOVENSKÁ  
SOCIALISTICKÁ  
REPUBLIKA  
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD  
PRO VYNÁLEZY

# POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

266 796

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl. <sup>4</sup>  
C 01 B 25/44

(21) PV 5314-88.M  
(22) Přihlášeno 27 07 88

(40) Zveřejněno 11 04 89  
(45) Vydáno 29 06 90

(75)  
Autor vynálezu

TROJAN MIROSLAV doc.ing.CSc., PARDUBICE,  
MAZAN PAVOL ing., LIPNÍK NAD BEČVOU

(54)

Způsob přípravy podvojných cyklo-tetra-  
fosforečnanů manganato-zinečnatých

(57)

Způsob spočívá v kalcinaci směsi oxidu, hydroxidu nebo uhličitanu manganatého a zinečnatého v množství odpovídajícím molárnímu poměru  $Mn/Zn = (2-x)/x$  a kyseliny fosforečné v množství odpovídajícím poměru  $P_2O_5/(Mn+Zn)$  rovnému hodnotě 0,95 až 1,4, přičemž rychlost ohřevu je menší než 30°C/min, na teplotu 250 až 800°C a v prostoru kalcinace je tenze páry vyšší než 20 kPa.

Vynález se týká způsobu přípravy podvojných cyklo-tetrafosforečnanů manganato-zinečnatých.

Podvojně cyklo-tetrafosforečnany manganato-zinečnaté jsou vyjádřeny vzorcem  $c-Mn_{2-x}Zn_xP_4O_{12}$ , kde  $x$  může být v rozmezí od hodnot blízkých se k nule až do hodnot blízkých se dvěma. Tyto sloučeniny se vyznačují vysokou termickou a chemickou stabilitou a jsou světle růžové až bílé (bezbarvé). Dosud jediný uváděný způsob přípravy těchto látek spočívá v jejich krystalizaci z chladnoucí taveniny, obsahující v potřebných množstvích fosforečnanové anionty spolu s manganatými a zinečnatými kationty. Tento způsob přípravy podvojných cyklo-tetrafosforečnanů manganato-zinečnatých je však vhodný především pro preparativní laboratorní účely. Lze tak sice připravit velmi čisté produkty, avšak pro širší technologické využití je jen málo vhodný. Při této metodě jsou totiž vysoké nároky na energii, neboť je třeba převádět výchozí směs do taveniny za vysokých teplot a tu pak je třeba navíc ponechat regulovaně (za stálého přehřívání) chladnout. Technologická realizace této metody je také komplikována nezbytností zajištění suché atmosféry nebo vakua v prostoru taveniny.

Uvedené nedostatky odstraňuje způsob přípravy podvojných cyklo-tetrafosforečnanů manganato-zinečnatých vzorce  $c-Mn_{2-x}Zn_xO_{12}$ , kde  $x$  může být v rozmezí od hodnot blízkých se k nule až do hodnot blízkých se dvěma, podle vynálezu vyznačující se tím, že oxid, hydroxid nebo uhličitán manganatý spolu s oxidem, hydroxidem nebo uhličitánem zinečnatým ve vzájemném poměru Mn/Zn odpovídajícím molárnímu vztahu  $(2-x)/x$  se kalcinuje s kyselinou fosforečnou ve výchozí směsi, kde množství fosforečnanových aniontů ke dvojmocným kationtům odpovídá molárnímu poměru  $P_2O_5/(Mn+Zn)$  rovnému hodnotě 0,95 až 1,4, s výhodou hodnotě 1 až 1,05, přičemž výchozí směs se připraví tím způsobem, že se na manganatou a zinečnatou sloučeninu působí kyselinou fosforečnou, s výhodou koncentrace 30 až 90 hmot. %  $H_3PO_4$  a výchozí směs se s výhodou ponechá dále alespoň 1 h volně reagovat, s výhodou za míchání a poté se začne zahřívát rychlostí menší než  $30^\circ C/min$ , s výhodou rychlostí 1 až  $8^\circ C/min$ , na teplotu 250 až  $800^\circ C$ , s výhodou na teplotu 400 až  $700^\circ C$ , přičemž v prostoru kalcinace je tenze vodní páry vyšší než 20 kPa s výhodou 60 až 100 kPa.

Vzájemný poměr manganatých a zinečnatých sloučenin se ve výchozí směsi volí podle požadavku na obsah manganatých a zinečnatých kationtů v produktu. Obsah zinečnatých kationtů ( $x$ ) se může pohybovat v rozmezí od hodnot blízkých se k nule až do hodnot blízkých se dvěma. Hodnot nula ani dvě nemůže být použito, neboť pak by se totiž nejednalo o podvojný produkt, ale o čistý cyklo-tetrafosforečnan dimanganatý  $c-Mn_2P_4O_{12}$ , resp. o čistý cyklo-tetrafosforečnan dizinečnatý  $c-Zn_2P_4O_{12}$ . Množství kyseliny fosforečné ve výchozí směsi, vyjádřené molárním poměrem  $P_2O_5/(Mn+Zn)$ , by v případě zpracování zcela čistých surovin bylo nejvhodnější použít přesně podle stechiometrie (tj. uvedený poměr rovný jedné). Avšak podle čistoty použité kyseliny fosforečné (obsah kovů v ní) a podle čistoty manganaté a zinečnaté suroviny (příměsí kovů) je třeba poměr upravit v uvedeném rozsahu 0,95 až 1,4, přičemž výhodnější je, je-li fosforečnanových aniontů malý přebytek (1 až 1,05) 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 30 až 90 hmot. %. Ponechání směsi obsahující fosforečnanové, manganaté a

zinečnaté ionty před kalcinací alespoň 1 h samovolně reagovat, je výhodné pro dostatečné proběhnutí úvodní reakce výchozí manganaté a zinečnaté sloučeniny s kyselinou fosforečnou, to je neutralizační reakce při použití hydroxidů, či zejména pak rozkladné reakce uhličitánů, nebož uvolňovaný oxid uhličitý a jím způsobené kypění směsi by vlastní kalcinaci komplikovaly. Z toho důvodu je také výhodné míchání reagujících výchozí směsi. Zahřívání směsi rychlostí menší než  $30^{\circ}\text{C}/\text{min}$  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 meziproductů 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 zahřevu 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 meziproductů. Spodní nutná hranice teploty kalcinace ( $250^{\circ}\text{C}$ ) je dána teplotou pozvolného vzniku prvních částíček podvojných cyklo-tetrafosforečnanů manganato-zinečnatých. Horní hranice teplotní oblasti kalcinace ( $800^{\circ}\text{C}$ ) souvisí s termickou stabilitou podvojných cyklo-tetrafosforečnanů manganato-zinečnatých, neboť některé při této teplotě nekongruentně tají. Výhodná teplota kalcinace v rozmezí  $400$  až  $700^{\circ}\text{C}$  je dána tím, že podvojně cyklo-tetrafosforečnany vznikají při teplotě nad  $400^{\circ}\text{C}$  již s dostatečnou rychlostí a zprvu se tvořící amorfni produkty přecházejí na mikrokrystalky, jež jsou z hlediska uvažovaného použití, jeho nejvhodnější formou. Horní hranice této výhodné teplotní oblasti ( $700^{\circ}\text{C}$ ) je pak dána tím, že při této teplotě již reakce vzniku podvojných cyklo-tetrafosforečnanů 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 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  $60$  kPa, kdy je její působení v uvedeném směru dostatečné. Horní hranice pro výhodnou tenzi vodní 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 ev. jako vyčištění získaného produktu při jeho potřebě v čisté podobě. Působením uvedených kyselin se odstraní všechny nežádoucí vedlejší produkty i ev. zbytky výchozí směsi, které tak přejdou do roztoku. Podvojně cyklo-tetrafosforečnany manganato-zinečnaté působení těchto kyselin odolávají. Jestliže se podvojně cyklo-tetrafosforečnany manganato-zinečnaté připravovaly za podmínek podle vynálezu uvedených jako s výhodou, není třeba toto čištění provádět.

Způsob umožňuje přípravu podvojných cyklo-tetrafosforečnanů manganato-zinečnatých za technologicky schůdných podmínek s dostatečnou výtěžností a s dostatečnou čistotou produktu. Dovoluje i použití méně kvalitních surovin - zředěné a méně čisté kyseliny fosforečné a méně čisté manganaté a zinečnaté sloučeniny.

V dalším jsou uvedeny příklady přípravy podvojných cyklo-tetrafosforečnanů manganato-zinečných způsobem podle vynálezu.

#### Příklad 1

100 g uhličitanu manganatého (s obsahem 47% Mn) a 36,6 g uhličitanu zinečnatého (s obsahem 51% Zn) bylo smícháno s 376 g kyseliny fosforečné hmotnostní koncentrace 60%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  a ponecháno za občasného míchání 2 h samovolně reagovat. Poté byla směs zahřívána rychlostí  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  na teplotu  $450^\circ\text{C}$  s výdrží 2 h na této teplotě. Tenze vodní páry v prostoru kalcinované směsi byla udržována 85 až 95 kPa. Bylo získáno 258 g produktu, který obsahoval 95% podvojného cyklo-tetrafosforečnanu manganato-zinečnatého vzorce  $\text{c-Mn}_{1,5}\text{Zn}_{0,5}\text{P}_4\text{O}_{12}$ .

#### Příklad 2

50 g oxidu manganatého (s obsahem 77% Mn) a 382 g kaše hydroxidu zinečnatého (s obsahem 36% Zn) bylo opatrně smícháno s 694 g kyseliny fosforečné koncentrace 80 hmot. %  $\text{H}_3\text{PO}_4$  a ponecháno za občasného míchání 1 h samovolně reagovat. Poté byla směs zahřívána rychlostí  $7^\circ\text{C}/\text{min}$  na teplotu  $500^\circ\text{C}$  s výdrží 1 h na této teplotě. Tenze vodní páry v prostoru kalcinované směsi byla udržována 75 až 85 kPa. Bylo získáno 650 g produktu, jež byl dále čištěn loužením kyselinou chlorovodíkovou koncentrace 4 hmot. %  $\text{HCl}$ . Po promytí vodou a osušení při  $110^\circ\text{C}$  bylo získáno 645 g produktu s obsahem 91%  $\text{c-Mn}_{0,5}\text{Zn}_{1,5}\text{P}_4\text{O}_{12}$ .

#### Příklad 3

100 g uhličitanu manganatého (s obsahem 47% Mn) a 155,4 g kaše hydroxidu zinečnatého (s obsahem 36% Zn) bylo opatrně smícháno s 399 g kyseliny fosforečné koncentrace 85 hmot. %  $\text{H}_3\text{PO}_4$  a ponecháno za občasného míchání 3 h samovolně reagovat. Poté byla směs zahřívána rychlostí  $8^\circ\text{C}/\text{min}$  na teplotu  $550^\circ\text{C}$  s výdrží 1 h na této teplotě. Tenze vodní páry v prostoru kalcinované směsi byla udržována 80 až 90 kPa. Bylo získáno 402 g produktu, jež obsahoval 94% podvojného cyklo-tetrafosforečnanu manganato-zinečnatého vzorce  $\text{c-MnZnP}_4\text{O}_{12}$ .

### PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob přípravy podvojných cyklo-tetrafosforečnanů manganato-zinečných vzorce  $\text{c-Mn}_{2-x}\text{Zn}_x\text{P}_4\text{O}_{12}$ , kde  $x$  může být v rozmezí od hodnot blížících se k nule až do hodnot blížících se dvěma, vyznačující se tím, že oxid, hydroxid nebo uhličitan manganatý spolu s oxidem, hydroxidem nebo uhličitanem zinečnatým ve vzájemném poměru Mn/Zn odpovídajícím molární vztahu  $(2-x)/x$ , se kalcinují s kyselinou fosforečnou ve výchozí směsi, kde množství fosforečnanových aniontů vůči dvojmocným kationtům odpovídá molárnímu poměru  $\text{P}_2\text{O}_5/(\text{Mn}+\text{Zn})$  rovnému hodnotě 0,95 až 1,4, s výhodou hodnotě 1 až 1,05, přičemž výchozí směs se připraví tím způsobem, že se na manganatou a zinečnatou sloučeninu působí kyselinou fosforečnou, s výhodou koncentrace 30 až 90 hmot. %  $\text{H}_3\text{PO}_4$  a výchozí směs se s výhodou ponechá alespoň 1 h volně reagovat, s výhodou za míchání a poté se začne zahřívát rychlostí menší než  $30^\circ\text{C}/\text{min}$ , s výhodou rychlostí 1 až  $8^\circ\text{C}/\text{min}$ , na teplotu 250 až  $800^\circ\text{C}$ , s výhodou na teplotu 400 až  $700^\circ\text{C}$ , přičemž v prostoru kalcinace je tenze vodní páry vyšší než 20 kPa, s výhodou 60 až 100 kPa.

266796

2. Způsob podle bodu 1 vyznačující se tím, že se na produkt po kalcinaci působí kyselinou chlorovodíkovou, sírovou, dušičnou nebo fosforečnou, s výhodou hmotnostní koncentrace 0,5 až 10%.