

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

267 050

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁴
C 01 B 25/44

(21) PV 6273 - 88.D
(22) Přihlášeno 21 09 88

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

(75)
Autor vynálezu

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

(54)

Způsob přípravy podvojných
cyklo-tetrafosforečnanů
manganato-nikelnatých

(57) Řešení spočívá v kalcinaci směsi oxidu, hydroxidu nebo uhličitanu manganatého a nikelnatého v množství odpovídajícím molárnímu poměru $Mn/Ni = (2-x)/x$ a kyseliny fosforečné v množství odpovídajícím poměru $P_2O_5/(Mn+Ni)$ rovnému hodnotě 0,965 až 1,25, přičemž rychlost ohřevu je menší než 40 °C/min, na teplotu 260 až 950 °C a v prostoru kalcinace je tenze vodní páry vyšší než 20 kPa.

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

Podvojně cyklo-tetrafosforečnany manganato-nikelnaté jsou vyjádřeny vzorcem $c\text{-Mn}_{2-x}\text{Ni}_x\text{P}_4\text{O}_{12}$, 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 intenzivní barevností. Dosud jediný uváděný způsob přípravy těchto látek spočívá v jejich krystalizaci z chladnoucí taveniny, obsahující v potřebných množstvích fosforečnanové anionty spolu s manganatými a nikelnatými kationty. Tento způsob přípravy podvojných cyklo-tetrafosforečnanů manganato-nikelnatých je však vhodný především pro preparativní laboratorní účely. Lze tak sice připravit velmi čisté produkty, avšak pro širší technologické využití je tento způsob 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-nikelnatých vzorce $c\text{-Mn}_{2-x}\text{Ni}_x\text{P}_4\text{O}_{12}$, 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, uhličitánem nebo hydroxid-uhličitánem nikelnatým ve vzájemném poměru Mn/Ni odpovídajícím molárně vztahu $(2-x)/x$ se kalcinuje s kyselinou fosforečnou ve výchozí směsi, kde množství fosforečnanových aniontů ke dvojnásobným kationtům odpovídá molárnímu poměru $\text{P}_2\text{O}_5/(\text{Mn}+\text{Ni})$ rovnému hodnotě 0,965 až 1,25 s výhodou hodnotě 1 až 1,04, přičemž výchozí směs se připraví, tím způsobem, že se na manganatou a nikelnatou sloučeninu působí kyselinou fosforečnou, s výhodou koncentrace 30 až 90 hmot. % H_3PO_4 a výchozí směs se s výhodou ponechá dále alespoň 2 h volně reagovat, s výhodou za míchání a poté se začne zahřívát rychlostí menší než $40^\circ\text{C}/\text{min}$, s výhodou rychlostí 1 až $10^\circ\text{C}/\text{min}$, na teplotu 260 až 950°C , s výhodou na teplotu 380 až 700°C , přičemž v prostoru kalcinace je tenze vodní páry vyšší než 20 kPa, s výhodou 60 až 100 kPa.

Vzájemný poměr manganatých a nikelnatých sloučenin ve výchozí směsi se volí podle požadavku na obsah manganatých a nikelnatých kationtů v produktu. Obsah nikelnatých 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 čisté cyklo-tetrafosforečnany - $c\text{-Mn}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ a $c\text{-Ni}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$. Množství kyseliny fosforečné ve výchozí směsi, vyjádřené molárním poměrem $\text{P}_2\text{O}_5/(\text{Mn}+\text{Ni})$, 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 iontů kovů v ní) a podle čistoty manganaté a nikelnaté suroviny (příměsí kovů) je třeba poměr upravit v uvedeném rozsahu 0,965 až 1,25, přičemž výhodnější je, je-li fosforečnanových aniontů malý přebytek (1 až 1,04) 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 nikelnaté ionty před kalcinací alespoň 2 h samovolně reagovat, je výhodné pro dostatečné proběhnutí úvodní reakce výchozí manganaté a nikelnaté sloučeniny s kyselinou fosforečnou, to je neutralizační reakce při použití hydroxidů, či zejména pak rozkladné reakce uhličitánů, neboť uvolňovaný oxid uhličitý a jím způsobené kypění směsi by vlastní kalcinaci komplikovaly. Z toho důvodu je také výhodné míchání reagující výchozí směsi. Zahřívání směsi rychlostí menší než $40\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 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 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 záněvu 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 ($260\text{ }^{\circ}\text{C}$) je dána teplotou pozvolného vzniku prvních částíček podvojných cyklo-tetrafosforečnanů manganato-nikelnatých. Horní hranice teplotní oblasti kalcinace ($950\text{ }^{\circ}\text{C}$) souvisí s termickou stabilitou podvojných cyklo-tetrafosforečnanů manganato-nikelnatých, z nichž některé při této teplotě mohou již nekongruentně tát. Výhodná teplota kalcinace v rozmezí 380 až $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ je dána tím, že podvojně cyklo-tetrafosforečnany vznikají při teplotě nad $380\text{ }^{\circ}\text{C}$ 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 ($700\text{ }^{\circ}\text{C}$) 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 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 zabraňuje 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 vhodnou 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-nikelnaté působení těchto kyselin odolávají. Jestliže se podvojně cyklo-tetrafosforečnany manganato-nikelnaté připravují pro technologické použití a zejména jestli se připravovaly za podmínek podle vynálezu uvedených jako s výhodou, není třeba toto čištění provádět.

Způsob umožňuje přípravu podvojných cyklo-tetrafosforečnanů manganato-nikelnatých 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 nikelnaté sloučeniny. Za podmínek přípravy produktu podle vynálezu uvedených v předmětu vynálezu jako výhodné, lze připravit téměř čisté podvojně cyklo-tetrafosforečnany manganato-nikelnaté. V případě získání méně čistých produktů je lze způsobem podle vynálezu vyčistit.

Příklad 1

100 g uhličitanu manganatého (s obsahem 47 % Mn) a 104,6 g uhličitanu nikelnatého (s obsahem 48 % Ni) bylo smícháno s 565 g kyseliny fosforečné hmotnostní koncentrace 60 % H_3PO_4 a ponecháno za občasného míchání 4 h samovolně reagovat. Poté byla směs zahřívána rychlostí 5 °C/min na teplotu 500 °C s výdrží 1 h na této teplotě. Tenze vodní páry v prostoru kalcinované směsi byla udržována 80 až 90 kPa. Bylo získáno 376 g produktu, který obsahoval 95 % podvojněho cyklo-tetrafosforečnanu manganato-nikelnatého vzorce $c-MnNiP_4O_{12}$.

Příklad 2

100 g oxidu manganatého (s obsahem 77 % Mn) a 50,8 g hydroxid-uhličitanu nikelnatého (s obsahem 54 % Ni) bylo opatrně smícháno s 493 g kyseliny fosforečné koncentrace 75 hmot. % H_3PO_4 a ponecháno za občasného míchání 3 h samovolně reagovat. Poté byla směs zahřívána rychlostí 10 °C/min na teplotu 430 °C s výdrží 2 h na této teplotě. Tenze vodní páry v prostoru kalcinované směsi byla udržována 90 až 100 kPa. Bylo získáno 412 g produktu, jež byl dále čištěn loužením kyselinou chlorovodíkovou koncentrace 3 hmot. % HCl. Po promytí vodou a usušení při 120 °C bylo získáno 399 g produktu s obsahem 98,5 % $c-Mn_{1,5}Ni_{0,5}P_4O_{12}$.