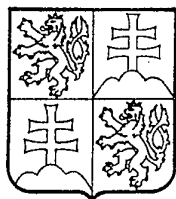


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

274 191

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁵
C 01 B 25/44

(21) PV 6006-89.N

(22) Přihlášeno 24 10 89

(40) Zveřejněno 14 08 90

(45) Vydáno 26 06 92

(75) Autor vynálezu TROJAN MIROSLAV doc. ing. CSc.,
PARDUBICE

(54) Způsob přípravy podvojných cyklo-tetra-
fosforečnanů zinečnato-nikelnatých

(57) Způsob spočívá v kalcinaci směsi oxidu, hydroxidu, uhličitanu nebo hydroxid-uhličitanu zinečnatého a nikelnatého (v množství odpovídajícím molárnímu poměru $Zn/Ni = (2-x)/x$) a kyseliny fosforečné (v množství odpovídajícím poměru $P_2O_5/(Zn+Ni)$ rovnému hodnotě 0,97 až 1,2), přičemž rychlost ohřevu je menší než 30 °C/min, na teplotu 260 až 810 °C a v prostoru kalcinace je tenze páry vyšší než 20 kPa.

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

Podvojně cyklo-tetrafosforečnany zinečnato-nikelnaté jsou vyjádřeny vzorcem $c\text{-Zn}_{2-x}\text{Ni}_x\text{P}_4\text{O}_{12}$, kde x může být v rozmezí od hodnot blízkých se nule až do hodnot blízkých se dvěma. Tyto sloučeniny se vyznačují vysokou termickou a chemickou stabilitou a žlutozelenou barevností. Dosud jediný uváděný způsob přípravy těchto látek spočívá v jejich krystalizaci z chladnoucí taveniny, obsahující v potřebných množstvích fosforečnanové aniony spolu se zinečnatými a nikelnatými kationty. Tento způsob přípravy podvojných cyklo-tetrafosforečnanů zinečnato-nikelnatých je však vhodný především pro preparativní laboratorní účely. Lze tak připravit sice velmi čisté produkty, avšak pro širší technologická využití, která nevyžadují zcela čisté produkty, je tento způsob jen málo vhodný. Při této metodě jsou totiž vysoké nároky na energii, protože je třeba převádět výchozí směs do taveniny za vysokých teplot a tu potom je třeba navíc ponechat regulovaně (za stálého přehřívání) chlazenout. Technologická realizace této metody je také komplikována nezbytností zajištění suché atmosféry nebo vakua v prostoru taveniny.

Uvedené nedostatky odstraňuje způsob přípravy podvojných cyklo-tetrafosforečnanů zinečnato-nikelnatých vzorce $c\text{-Zn}_{2-x}\text{Ni}_x\text{P}_4\text{O}_{12}$, 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, uhličitán nebo hydroxid-uhličitán zinečnatý spolu s oxidem, hydroxidem, uhličitánem nebo hydroxid-uhličitánem nikelnatým ve vzájemném poměru Zn/Ni odpovídajícím molárnímu vztahu $(2-x)/x$ se kalcinuje s kyselinou fosforečnou ve výchozí směsi, kde množství fosforečnanových aniontů ke dvojmocným kationtům odpovídá molárnímu poměru $\text{P}_2\text{O}_5/(\text{Zn}+\text{Ni})$ rovnému hodnotě 0.97 až 1.2; s výhodou hodnotě 1 až 1.04; přičemž výchozí směs se připraví tím způsobem, že se na zinečnatou a nikelnatou sloučeninu působí kyselinou fosforečnou s výhodou koncentrace 50 až 85 hmot. % H_3PO_4 a výchozí směs se s výhodou ponechá dále alespoň 2 h volně reagovat s výhodou za míchání a potom se začne zahřívát rychlostí menší než 30°C/min , s výhodou rychlostí 1 až 8°C/min ; na teplotu 260 až 810°C , s výhodou na teplotu 450 až 750°C , přičemž v prostoru kalcinace je tenze vodní páry vyšší než 20 kPa s výhodou 60 až 100 kPa.

Vzájemný poměr zinečnatých a nikelnatých sloučenin ve výchozí směsi se volí podle požadavku na obsah zinečnatých 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, protože potom by se totiž nejednalo o podvojný produkt, ale o čistý cyklo-tetrafosforečnan dizinečnatý $c\text{-Zn}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$, respektive o čistý cyklo-tetrafosforečnan dinikelnatý $c\text{-Ni}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$. Množství kyseliny fosforečné ve výchozí směsi, vyjádřené molárním poměrem $\text{P}_2\text{O}_5/(\text{Zn}+\text{Ni})$, 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 zinečnaté a nikelnaté suroviny (příměsi kovů) je třeba poměr upravit v uvedeném rozsahu 0.97 až 1.2; 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 nebo pastovité, která vzniká, je-li použita kyselina fosforečná koncentrace v uvedeném výhodném rozsahu 50 až 85 hmot. %. Ponechání směsi obsahující fosforečnanové, zinečnaté a nikelnaté ionty před kalcinací alespoň 2 h samovolně reagovat, je výhodné pro dostatečné proběhnutí úvodní reakce výchozí zinečnaté a nikelnaté sloučeniny s kyselinou fosforečnou; to je neutralizační reakce při použití hydroxidů, nebo zejména potom rozkladné reakce uhličitánů, protože uvolňovaný oxid uhličitý a jím způsobené kypění směsi by vlastní kalcinací komplikovaly. Z toho důvodu je také výhodné míchání reagujících výchozí směsi. Zahřívání směsi 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, která by potom 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 určitým zvýšením 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°C) je dána teplotou pozvolného vzniku prvních částecek podvojných cyklo-tetrafosforečnanů zinečnato - nikelnatých. Horní hranice teplotní oblasti kalcinace (810°C) souvisí s termickou stabilitou podvojných cyklo-tetrafosforečnanů zinečnato-nikelnatých; některé při této teplotě nekongruentně tají. Výhodná teplota kalcinace v rozmezí 450 až 750°C je dána tím, že podvojně cyklo-tetrafosforečnany vznikají při teplotě nad 450°C již s dostatečnou rychlostí a zprvu se tvořící amorfni produkty přecházejí na mikrokrystalky, které jsou z hlediska uvažovaného použití jeho nejvhodnější formou. Horní hranice této výhodné teplotní oblasti (750°C) je potom 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 částecek 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 eventuálně jako vyčištění získaného produktu při jeho potřebě v čisté podobě. Působením uvedených kyselin se odstraní všechny nežádoucí vedlejší produkty i eventuální zbytky výchozí směsi, které tak přejdou do roztoku. Podvojně cyklo-tetrafosforečnany zinečnato-nikelnaté působení těchto kyselin odolávají. Jestliže se podvojně cyklo-tetrafosforečnany zinečnato-nikelnaté připravovaly za podmínek podle vynálezu uvedených jako s výhodou, není třeba toto čištění provádět.

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

V dalším jsou uvedeny příklady přípravy podvojných cyklo-tetrafosforečnanů zinečnato-nikelnatých způsobem podle vynálezu.

Příklad 1

100 g uhličitanu zinečnatého (s obsahem 47% Zn) a $76,9\text{ g}$ uhličitanu nikelnatého (s obsahem 53% Ni) bylo smícháno s 475 g kyseliny fosforečné hmotnostní koncentrace 60%

H_3PO_4 a ponecháno za občasného míchání 3 h samovolně reagovat. Potom byla směs zahřívána rychlostí $5\text{ }^\circ\text{C/min}$ na teplotu $650\text{ }^\circ\text{C}$ s výdrží 1 h na této teplotě. Tenze vodní páry v prostoru kalcinované směsi byla udržována 85 až 95 kPa. Bylo získáno 335 g produktu, který obsahoval 93 % podvojného cyklo-tetrafosforečnanu zinečnato-nikelnatého vzorce $\text{c-ZnNiP}_4\text{O}_{12}$.

Příklad 2

100 g kaše hydroxidu zinečnatého (s obsahem 35 % Zn) a 17.1 g hydroxid-uhličitanu nikelnatého (s obsahem 59 % Ni) bylo opatrně smícháno s 188 g kyseliny fosforečné koncentrace 75 hmot. % H_3PO_4 a ponecháno za občasného míchání 2 h samovolně reagovat. Potom byla směs zahřívána rychlostí $8\text{ }^\circ\text{C/min}$ na teplotu $580\text{ }^\circ\text{C}$ s výdrží 1 h na této teplotě. Tenze vodní páry v prostoru kalcinované směsi byla udržována 75 až 85 kPa. Bylo získáno 164 g produktu, který byl dále čištěn loužením kyselinou chlorovodíkovou koncentrace 4 hmot. % HCl. Po promytí vodou a usušení při $110\text{ }^\circ\text{C}$ bylo získáno 158 g produktu s obsahem 96.5 % $\text{c-Zn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{P}_4\text{O}_{12}$.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob přípravy podvojných cyklo-tetrafosforečnanů zinečnato-nikelnatých vzorce $\text{c-Zn}_{2-x}\text{Ni}_x\text{P}_4\text{O}_{12}$, kde x může být v rozmezí od hodnot blízkých se k nule až do hodnot blízkých se dvěma, vyznačující se tím, že oxid, hydroxid, uhličitan nebo hydroxid-uhličitan zinečnatý spolu s oxidem, hydroxidem, uhličitanem nebo hydroxid-uhličitanem nikelnatým ve vzájemném poměru Zn/Ni odpovídajícím molárně vztahu $(2-x)/x$, se kalcinují s kyselinou fosforečnou ve výchozí směsi, kde množství fosforečnanových aniontů vůči dvojmocným kationtům odpovídá molárnímu poměru $\text{P}_2\text{O}_5/(\text{Zn}+\text{Ni})$ rovnému hodnoty 0.97 až 1.2, s výhodou hodnotě 1 až 1.04, přičemž výchozí směs se připraví tím způsobem, že se na zinečnatou a nikelnatou sloučeninu působí kyselinou fosforečnou s výhodou koncentrace 50 až 85 hmot. % H_3PO_4 a výchozí směs se s výhodou ponechá alespoň 2 h volně reagovat, s výhodou za míchání, a potom se začne zahřívát rychlostí menší než $30\text{ }^\circ\text{C/min}$, s výhodou rychlostí 1 až $8\text{ }^\circ\text{C/min}$, na teplotu 260 až $820\text{ }^\circ\text{C}$, s výhodou na teplotu 450 až $750\text{ }^\circ\text{C}$, přičemž v prostoru kalcinace je tenze vodní páry vyšší než 20 kPa, s výhodou 60 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 0,5 až 10 %.