



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

257747

(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴

C 01 B 25/44

(22) Přihlášeno 16 01 87

(21) PV 315-87.I

(40) Zveřejněno 15 10 87

(45) Vydáno 15 02 89

(75)

Autor vynálezu

TROJAN MIROSLAV doc. ing. CSc., PARDUBICE,
MAZAN PAVOL ing., LIPNÍK nad Bečvou

(54) Způsob přípravy podvojných cyklo-tetrafosforečnanů manganato-vápenatých

Způsob spočívá v kalcinaci směsi oxidu, hydroxidu, nebo uhličitanu manganatého a vápenatého, přičemž rychlost ohřevu je menší než 45 °C/min, na teplotu 285 až 840 °C a v prostoru kalcinace jsou vodní páry vyšší než 20 kPa. Řešení může mít použití v chemii a technologii fosforečných sloučenin, v technologii výroby pigmentů pro antikorozi náterové hmoty a v agrochemii při přípravě mikroprvkových hnojiv.

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

Podvojně cyklo-tetrafosforečnany manganato-vápenaté jsou vyjádřeny vzorcem $\text{c-Mn}_{2-x}\text{Ca}_x\text{-P}_4\text{O}_{12}$, kde x může být v rozmezí do hodnot blížících se nule až do hodnoty jedna. Tyto sloučeniny se vyznačují vysokou termickou a chemickou stabilitou a jejich použití může být jako antikoroziní hygienicky a ekologicky nezávadné antikoroziní pigmenty do nátěrových hmot či do různých vysokoteplotních materiálů, neboť jako mikroprvková hnojiva s protrahovanou účinností. Dosud jediný uváděný způsob přípravy těchto látek spočívá v jejich krystalizaci z chladnoucí taveniny, obsahující v potřebných množstvích fosforečnanové anionty spolu s manganatými a vápenatými kationty. Tento způsob přípravy podvojných cyklo-tetrafosforečnanů manganato-vápenatých je však vhodný především pro preparativní laboratorní účely. Lze tak sice připravit velmi čisté produkty, avšak pro širší technologické využití k přípravě produktů pro pigmentářské či agrochemické účely, které nevyžadují zcela čisté produkty, je tento způsob jen málo vhodný.

Jsou totiž vysoké energetické nároky při této metodě, 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 komplikovaná nezbytností zajištění suché atmosféry nebo vakua v prostoru taveniny.

Uvedené nedostatky odstraňuje způsob přípravy podvojných cyklo-tetrafosforečnanů manganato-vápenatých vzorce $\text{c-Mn}_{2-x}\text{Ca}_x\text{P}_4\text{O}_{12}$, kde x může být v rozmezí od hodnot blížících se k nule až do hodnoty jedna, podle vynálezu, vyznačující se tím, že oxid, hydroxid, nebo uhličitán manganatý spolu s oxidem, hydroxidem, nebo uhličitánem vápenatým ve vzájemném poměru Mn/Ca odpovídajícím molárně vztahu $(2-x)/x$ se kalcinuje s kyselinou fosforečnou ve výchozí směsi, kde množství fosforečnanových aniontů vůči dvojmocným kationtům odpovídá molárnímu poměru $\text{P}_2\text{O}_5/(\text{Mn}+\text{Ca})$ rovnému hodnotě 0,95 až 1,35, s výhodou hodnotě 1 až 1,04, přičemž výchozí směs se připraví tím způsobem, že se na manganatou a vápenatou sloučeninu působí kyselinou fosforečnou, s výhodou koncentrace 30 až 85 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 zahřívat rychlostí menší než $45^\circ\text{C}/\text{min}$, s výhodou rychlostí 1 až $8^\circ\text{C}/\text{min}$ na teplotu 285 až 840°C , s výhodou na teplotu 360 až 650°C , přičemž v prostoru kalcinace je tenze vodní páry vyšší než 20 kPa, s výhodou 60 až 100 kPa.

Vzájemný poměr manganatých a vápenatých sloučenin ve výchozí směsi se volí podle požadavku na obsah manganatých a vápenatých kationtů v produktu. Obsah vápenatých kationtů (x) se může pohybovat v rozmezí od hodnot blížících se k nule až do hodnoty rovné obsahu manganatých iontů ($x = 1$). Hodnoty nula nemůže být použito, neboť pak by se totiž nejdenalo o podvojný produkt, ale o čistý cyklo-tetrafosforečnan dimanganatý $\text{c-Mn}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$. Hodnotu $x = 1$ nelze zase překročit, neboť podvojně cyklo-tetrafosforečnany manganaté, s obsahem vápníku vyšším než odpovídá vzorci $\text{c-MnCaP}_4\text{O}_{12}$ není možné připravit.

Jestliže by se použilo většího množství vápenaté sloučeniny do výchozí směsi než odpovídá hodnotě $x = 1$, vznikly by ve zvýšené míře vedle podvojných cyklo-tetrafosforečnanů také vedlejší produkty typu kondenzovaných fosforečnanů vápenatých. Množství kyseliny fosforečné ve výchozí směsi, vyjádřené molárním poměrem $\text{P}_2\text{O}_5/(\text{Mn}+\text{Ca})$, by v případě použití 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 vápenaté suroviny (příměsí kovů) je třeba poměr upravit v uvedeném rozsahu 0,95 až 1,35, 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 však zase způsobuje 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 85 hmot. %. Ponechání směsi, obsahující fosforečnanové, manganaté a vápenaté ionty, před kalcinací alespoň 1 h volně reagovat je výhodné pro dostatečné proběhnutí úvodní reakce výchozí manganaté a vápenaté 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 tohoto důvodu je také výhodné míchání směsi. Zahřívání směsi rychlostí menší než 45 °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 ohřevu 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 (285 °C) je dána teplotou pozvolného vzniku prvních částic podvojných cyklo-tetrafosforečnanů manganato-vápenatých. Horní hranice teplotní oblasti kalcinace (840 °C) souvisí s tepelnou stabilitou podvojných cyklo-tetrafosforečnanů, které nad touto teplotou nekongruentně tají. Výhodná teplota kalcinace v rozmezí 360 až 650 °C je dána tím, že podvojně cyklo-tetrafosforečnany vznikají při teplotě nad 360 °C již 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 (650 °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 tencích vodní páry v prostoru kalcinace a při vyšších obsazích vápenaté složky ($x = 1$).

Udržování tenze vodní páry v prostoru kalcinované směsi vyšší než 10 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 nežádoucích neporézní krusty na povrchu částic 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 páry v prostoru kalcinované směsi - 100 kPa - je dána především nutností zvýšených konstrukčních, materiálových i 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 jako ev. 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-vápenaté působení těchto kyselin odolávají. Jestliže se podvojně cyklo-tetrafosforečnany připravují pro použití k pigmentářským účelům či jako mikroprvková hnojiva 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-vápenatých za technologicky schůdných podmínek, s dostatečnou výtěžností a s dostatečnou čistotou produktů. Dovoluje použití i méně kvalitních surovin - zžeděné a méně čisté kyseliny fosforečné i méně čisté manganaté sloučeniny. Za podmínek přípravy produktu podle vynálezu označených v předmětu vynálezu jako výhodné, lze připravit téměř čisté produkty. V případě získání méně čistých produktů je lze způsobem podle vynálezu vyčistit.

V dalším jsou uvedeny příklady způsobu přípravy podvojných cyklo-tetrafosforečnanů manganato-vápenatých podle vynálezu.

P ř í k l a d 1

100 g oxidu manganatého (s obsahem 77 % Mn) a 208 g kaše hydroxidu vápenatého (s obsahem 27 % Ca) bylo smícháno s 860 g kyseliny fosforečné hmot. koncentrace 65 % H_3PO_4 a ponecháno za občasného míchání 3 h samovolně reagovat. Poté byla směs zahřívána rychlostí 5 °C/min na teplotu 550 °C s výdrží 3 h na této teplotě. Tenze vodní páry v prostoru kalcinované směsi byla udržována 85 až 96 kPa. Bylo získáno 615 g produktu, který obsahoval 93 % podvojného cyklo-tetrafosforečnanu manganato-vápenatého vzorce $\text{c-MnCaP}_4\text{O}_{12}$.

P ř í k l a d 2

100 g uhličitanu manganatého (s obsahem 48 % Mn) a 43,8 g uhličitanu vápenatého (s obsahem 40 % Ca) bylo opatrně smícháno s 577 g kyseliny fosforečné koncentrace 40 hmot. % H_3PO_4 a ponecháno za občasného míchání 6 h samovolně reagovat. Poté byla směs zahřívána rychlostí 7 °C/min na teplotu 530 °C s výdrží 2 h na této teplotě. Tenze vodní páry v prostoru kalcinované směsi byla udržována 75 až 85 kPa. Bylo získáno 286 g produktu, jež byl dále čištěn loužením kyselinou chlorovodíkovou koncentrace 3 hmot. % HCl . Po promytí vodou a usušení při 150 °C bylo získáno 245 g produktu s obsahem 96,5 % $\text{c-Mn}_{1,5}\text{Ca}_{0,5}\text{P}_4\text{O}_{12}$.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob přípravy podvojných cyklo-tetrafosforečnanů manganato-vápenatých vzorce $\text{c-Mn}_{2-x}\text{Ca}_x\text{P}_4\text{O}_{12}$, kde x může být v rozmezí od hodnot vyšších než nula až do hodnoty jedna, podle vynálezu, vyznačující se tím, že oxid, hydroxid, nebo uhličitan manganatý spolu s oxidem, hydroxidem, nebo uhličitanem vápenatým ve vzájemném poměru Mn/Ca odpovídajícím molárně vztahu $(2-x)/x$ se kalcinuje s kyselinou fosforečnou ve výchozí směsi, kde množství fosforečnanových aniontů vůči dvojmocným kationtům odpovídá molárnímu poměru $\text{P}_2\text{O}_5/(\text{Mn}+\text{Ca})$ rovnému hodnotě 0,95 až 1,35, s výhodou hodnotě 1 až 1,04, přičemž výchozí směs se připraví tak, že se na manganatou a vápenatou sloučeninu působí kyselinou fosforečnou, s výhodou koncentrace 30 až 85 hmot. % H_3PO_4 , a výchozí směs se s výhodou ponechá dále alespoň 1 h reagovat, s výhodou za míchání, a poté se začne zahřívát rychlostí menší než 45 °C/min, s výhodou rychlostí 1 až 8 °C/min, na teplotu 285 až 840 °C, s výhodou na teplotu 360 až 650 °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 %.