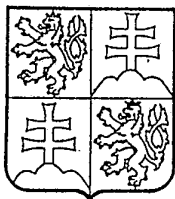


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

273 032

(11)

(13) 81

(51) Int. Cl.⁵
C 01 B 25/44

(21) PV 2898-89.E

(22) Přihlášeno 15 05 89

(40) Zveřejněno 13 06 90

(45) Vydáno 20 12 91

(75) Autor vynálezu

TROJAN MIROSLAV doc. Ing. CSc., PARDUBICE

(54)

Způsob přípravy podvojných cyklo-tetra-
fosforečnanů manganato-kobaltnatých

(57)

Řešení spočívá v kalcinaci směsi oxidu, hydroxidu, uhličitanu, resp. hydroxid-uhličitanu manganato-kobaltnatého v množství odpovídajícím molárnímu poměru $Mn/Co = (2-x)/x$ a kyseliny fosforečné v množství odpovídajícím poměru $P_2O_5/(Mn+Co)$ rovnému hodnotě 0,93 až 1,4, přičemž rychlost ohřevu je menší než 30 °C/min, na teplotu 240 až 950 °C a v prostoru kalcinace je tenze páry vyšší než 20 kPa.

Vynález se týká způsobu přípravy podvojných cyklo-tetrafosforečnanů manganato-kobalt-natých.

Podvojný cyklo-tetrafosforečnan manganato-kobaltnatý jsou vyjádřeny vzorcem $\text{c-Mn}_{2-x}\text{Co}_x\text{P}_4\text{O}_{12}$, kde x může v rozmezí od hodnot blízkých se nule až do hodnot blízkých se dvěma. Tyto sloučeniny se vyznačují vysokou termickou a chemickou stabilitou a jsou nadřizalové. Dosud jediný uváděný způsob přípravy těchto látek spočívá v jejich krystalizaci z chladnoucí taveniny, obsahující v potřebných množstvích fosforečnanové anionty spolu s manganatými a kobaltnatými kationty. Tento způsob přípravy podvojných cyklo-tetrafosforečnanů manganato-kobaltnatých 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, protože je třeba převést výchozí směs do taveniny za vysokých teplot a tu potom 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-kobaltnatých vzorce $\text{c-Mn}_{2-x}\text{Co}_x\text{P}_4\text{O}_{12}$, 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 kobaltnatým ve vzájemném poměru Mn/Co odpovídajícím molárnímu vztahu $(2-x)/x$ se kalcinuje s kyselinou fosforečnou ve výchozí směsi, kde množství fosforečnanových aniontů ke dvojnásobným kationtům odpovídá molárnímu poměru $\text{P}_2\text{O}_5/(\text{Mn}+\text{Co})$ rovnému hodnotě 0,93 až 1,4, a výhodou hodnotě 1 až 1,05, přičemž výchozí směs se připraví tím způsobem, že se na manganatu a kobaltnatou sloučeninu působí kyselinou fosforečnou, s výhodou koncentrace 30 až 90 hmot. % H_3PO_4 , výchozí směs se s výhodou ponechá dále alespoň 1 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 240 až 950 °C, s výhodou na teplotu 350 až 700 °C, přičemž v prostoru kalcinace je tenze vodní páry vyšší než 20 kPa, s výhodou 40 až 100 kPa.

Vzájemný poměr manganatých a kobaltnatých sloučenin ve výchozí směsi se volí podle požadavku na obsah manganatých a kobaltnatých kationtů v produktu. Obsah kobaltnatých 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 použita, protože potom by se totiž nejednalo o podvojný produkt, ale o čistý cyklo-tetrafosforečnan dimanganatý $\text{c-Mn}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ respektive o čistý cyklo-tetrafosforečnan dikobaltnatý $\text{c-Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$. Množství kyseliny fosforečné ve výchozí směsi, vyjádřené molárním poměrem $\text{P}_2\text{O}_5/(\text{Mn}+\text{Co})$, 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 kobaltnaté suroviny (příměsí kovů) je třeba poměr upravit v uvedeném rozsahu 0,93 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, která navíc má charakter řídké suspenze. Její kalcinace potom přináší technické problémy oproti kalcinaci směsi menšího objemu, která by byla v podobě tuh nebo pastovité, která vzniká, je-li použita kyselina fosforečná koncentrace v uvedeném výhodném rozsahu 30 až 90 hmot. %. Ponechání směsi obsahující fosforečnanové, manganaté a kobaltnaté ionty před kalcinací alespoň 1 h samovolně reagovat, je výhodné pro dostatečné proběhnutí úvodní reakce výchozí manganaté a kobaltnaté 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 reagující výchozí směsi. Zahřívání

vání směsi rychlostí menší než $30\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ 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 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 meziproduktů. Spodní nutná hranice teploty kalcinace ($240\text{ }^{\circ}\text{C}$) je dána teplotou pozvolného vzniku prvních částic podvojných cyklo-tetrafosforečnanů manganato-kobaltnatých. Horní hranice teplotní oblasti kalcinace ($950\text{ }^{\circ}\text{C}$) souvisí s termickou stabilitou podvojných cyklo-tetrafosforečnanů manganato-kobaltnatých, protože některé při této teplotě nekongruentně tají. Výhodná teplota kalcinace v rozmezí $350\text{ až }700\text{ }^{\circ}\text{C}$ je dána tím, že podvojně cyklo-tetrafosforečnany vznikají při teplotě nad $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ a 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 ($700\text{ }^{\circ}\text{C}$) 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 neperzní krusy na povrchu částic kalcinované směsi, která by bránila kvantitativnímu průběhu dehydratačních reakcí. Výhodné je udržovat tenzi vodní páry nad 40 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 brzdění kondenzačních a dehydratačních reakcí v důsledku tenze vodní páry nad 100 kPa by opět neúměrně prodlužovalo dobu přípravy produktu.

Podstatu způsobu podle vynálezu dále spočívá v tom, že se na produkt po kalcinaci působí kyselinou chlorovodíkovou, sírovou, dusičnou nebo fosforečnou, s výhodou hmotnostní koncentrace $0,5\text{ až }10\%$. 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 manganato-kobaltnaté působení těchto kyselin odolávají. Jestliže se podvojně cyklo-tetrafosforečnany manganato-kobaltnaté připravovaly za podmínek podle vynálezu uvedených jako s výhodou, není třeba toto čištění provádět.

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

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

Příklad 1

100 g uhličitanu manganátého (s obsahem 47% Mn) a $34,3\text{ g}$ uhličitanu kobaltnatého (s obsahem 49% Ca) bylo smícháno s 380 g kyseliny fosforečné hmotností koncentrace 60%

H_3PO_4 a ponecháno za občasného míchání 2h samovolně reagovat. Potom byla směs zahřívána rychlostí $5^\circ\text{C}/\text{min}$ na teplotu 42°C s výdrží 2 h na této teplotě. Tenze vodní páry v prostoru kalcinované směsi byla udržována 85 až 95 kPa. Bylo získáno 248 g produktu, který obsahoval 95 % podvojného cyklo-tetrafosforečnanu manganato-kobaltnatého vzorce $\text{c-Mn}_{1,5}\text{Co}_{0,5}\text{P}_4\text{O}_{12}$.

Příklad 2

50 g oxidu manganatého (s obsahem 77 % Mn) a 217,4 g hydroxid-uhličitanu kobaltnatého (s obsahem 57 % Co) bylo opatrně smícháno s 800 g kyseliny fosforečné koncentrace 70 hmot. % H_3PO_4 a ponecháno za občasného míchání 1 h samovolně reagovat. Potom byla směs zahřívána rychlostí $7^\circ\text{C}/\text{min}$ na teplotu 450°C s výdrží 1 h na této teplotě. Tenze vodní páry v prostoru kalcinované směsi byla udržována 75 až 85 kPa. Bylo získáno 615 g produktu, který byl dále čištěn loužením kyselinou chlorovodíkovou koncentrace 4 hmot. % HCl . Po promytí vodou a usušení při 110°C bylo získáno 604 g produktu s obsahem 97 % $\text{c-Mn}_{0,5}\text{Co}_{1,5}\text{P}_4\text{O}_{12}$.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob přípravy podvojných cyklo-tetrafosforečnanů manganato-kobaltnatých vzorce $\text{c-Mn}_{2-x}\text{Co}_x\text{P}_4\text{O}_{12}$, kde x může být v rozmezí od hodnot blízkých se k nule až do hodnot blízkých se dvěma, vyznačující se tím, že oxid, hydroxid nebo uhličitan manganatý spolu s oxidem, hydroxidem, uhličitanem nebo hydroxid-uhličitanem kobaltnatým ve vzájemném poměru Mn/Co odpovídajícím molárně vztahu $(2-x)/x$, se kalcinují s kyselinou fosforečnou ve výchozí směsi, kde množství fosforečnanových aniontů vůči dvojmocným kationtům odpovídá molárnímu poměru $\text{P}_2\text{O}_5/(\text{Mn}+\text{Co})$ rovnému hodnotě 0,94 až 1,3, s výhodou hodnotě 1 až 1,05, přičemž výchozí směs se připraví tím způsobem, že se na manganatou a kobaltnatou sloučeninu působí kyselinou fosforečnou, s výhodou koncentrace 30 až 90 hmot. % H_3PO_4 , a výchozí směs se s výhodou ponechá alespoň 1 h volně reagovat, s výhodou za míchání, a potom se začne zahřívát rychlostí menší než $30^\circ\text{C}/\text{min}$, s výhodou na teplotu 350 až 700°C , přičemž v prostoru kalcinace je tenze vodní páry vyšší než 20 kPa, s výhodou 40 až 100 kPa.
2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se na produkt po kalcinaci působí kyselinou chlorovodíkovou, síravou, dusičnou nebo fosforečnou, s výhodou hmotností koncentrace 0,5 až 10 %.