



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

256243

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.⁴

C 01 B 25/37
C 09 D 5/08

(22) Přihlášeno 11 12 86

(21) PV 9225-86.T

(40) Zveřejněno 13 08 87

(45) Vydáno 15 12 88

(75)

Autor vynálezu

TROJAN MIROSLAV doc. ing. CSc., PARDUBICE

(54) Způsob přípravy cyklo-tetrafosforečnanu dikobaltnatého

Způsob spočívá v kalcinaci směsi kobaltnaté sloučeniny (oxidu, hydroxidu, uhličitanu, hydroxid-uhličitanu) s kyselinou fosforečnou (v molárním poměru P/Co ve směsi 1,95 až 2,45:1), rychlostí menší než 30 °C/min na teplotu 230 až 1 060 °C, přičemž v prostoru kalcinované směsi se udržuje tenze vodní páry vyšší než 10 kPa. Způsob se může uplatnit ve fosforečnanové technologii a vzhledem k možnému použití produktu také v pigmentářském průmyslu při přípravách antikoročních nátěrových hmot, dále při přípravách naglazurovaných barev v keramickém průmyslu a v agrochemii při přípravě mikroprvkových hnojiv.

Vynález se týká přípravy cyklo-tetrafosforečnanu dikobaltnatého. Cyklo-tetrafosforečnan dikobaltnatý ($\text{C-Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$) je látkou vyznačující se vysokou termickou a chemickou stabilitou s možným použitím jako antikoroziní intenzivně modrofialový pigment do nátěrových hmot, nebo jako naglazurová barva v keramice, či jako mikroprvkové hnojivo. Dosavadní údaje o jeho termické přípravě vycházejí především ze způsobu kalcinace dihydrátu dihydrogenfosforečnanu kobaltnatého, kdy lze za určitých podmínek kalcinace, dosud však přesněji nespecifikovaných, získat produkt obsahující $\text{C-Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$. Takovýto způsob přípravy cyklo-tetrafosforečnanu dikobaltnatého však vyžaduje použití výchozího fosforečnanu v čisté podobě. Tato nutnost je přitom velkou nevýhodou, neboť výchozí dihydrogenfosforečnan není běžně dostupnou chemikálií a jeho příprava v čisté podobě je surovinově náročnou (čistě suroviny, použití kyseliny fosforečné ve výrazném přebytku, její velký odpad) a navíc z časového hlediska dlouhodobou operací.

S technologickým využitím dihydrogenfosforečnanu kobaltnatého k přípravě cyklotetrafosforečnanu kobaltnatého proto nelze z uvedených důvodů počítat. Existuje však technologicky schůdnější možnost termické přípravy cyklo-tetrafosforečnanu ze směsi sloučeniny kobaltnaté s těkavým aniontem a kyseliny fosforečné nebo fosforečnanů amonných. Dosavadní údaje o podmínkách této přípravy jsou opět neúplné; vždy však údajně vzniká směs kondenzovaných fosforečnanů, přičemž jedním z produktů je i cyklo-tetrafosforečnan dikobaltnatý. Vedle něho vznikají difosforečnany, vyšší lineární fosforečnany kobaltnaté a samostatnou kondenzací fosforečné složky také vznikají polyfosforečné kyseliny. Tyto kyseliny způsobují snížení obsahu fosforečných aniontů, které by jinak mohly zkondenzovat na kobaltnaté produkty; toto snížení je pak kompenzováno zůstatkem nezreagovaného oxidu kobaltnatého z výchozí kobaltnaté suroviny, jako další nečistoty. Příprava čistého cyklo-tetrafosforečnanu dikobaltnatého, nebo produktu s jeho vysokým obsahem, není proto způsoby podle dosavadních údajů možná.

Tyto nedostatky odstraňuje způsob přípravy cyklo-tetrafosforečnanu dikobaltnatého podle vynálezu, jehož podstata spočívá v kalcinaci oxidu nebo hydroxidu nebo uhličitanu nebo hydroxid-uhličitanu kobaltnatého nebo jejich směsi spolu s kyselinou fosforečnou, vyznačující se tím, že molární poměr fosforečnanových aniontů ke kobaltnatým kationtům je 1,95 až 2,45:1 s výhodou 2 až 2,05:1, přičemž na kobaltnatou sloučeninu se působí kyselinou fosforečnou s výhodou hmotnostní koncentrace 50 až 70 %. Získaná směs se s výhodou ponechá před kalcinací v klidu nejméně 3 h a pak se začne zahřívat rychlostí menší než $30^\circ\text{C}/\text{min}$ s výhodou rychlostí 2 až $5^\circ\text{C}/\text{min}$ na teplotu 230 až $1\,060^\circ\text{C}$ s výhodou na teplotu 295 až 700°C , přičemž v prostoru kalcinované směsi se tenze vodní páry udržuje vyšší než 10 kPa s výhodou 60 až 100 kPa. Pro přípravu cyklo-tetrafosforečnanu dikobaltnatého ze zcela čistých surovin by byl nejvhodnější molární poměr fosforečnanových a kobaltnatých iontů přesně podle stechiometrie rovný 2:1. Podle čistoty použité kyseliny fosforečné (obsahu iontů kovů v ní) a podle čistoty kobaltnaté suroviny (příměsí kovů) je třeba poměr upravit v uvedeném rozsahu 1,95 až 2,45:1, přičemž výhodnější je, je-li fosforečnanových aniontů malý přebytek (2 až 2,05:1) 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 50 až 70 hmot. %. Ponechání směsi, obsahující fosforečnanové a kobaltnaté ionty, před kalcinací alespoň 3 h v klidu, je výhodné pro dostatečné proběhnutí úvodní reakce výchozí kobaltnaté sloučeniny s kyselinou fosforečnou; to je neutralizační reakce při použití hydroxidu kobaltnatého, či zejména pak neutralizačně rozkladné reakce hydroxid-uhličitanu a rozkladné reakce uhličitanu kobaltnatého při jejich použití, neboť uvolňovaný oxid uhličitý a jím způsobené kypění směsi by vlastní kalcinací komplikovaly. 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 meziproduktů za uvolňování fosforečné 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 (230°C) je dána teplotou pozvolného vzniku prvních částecí cyklo-tetrafosforečnanu dikobaltnatého. Horní hranice teplotní oblasti kalcinace ($1\,060^{\circ}\text{C}$) souvisí s tepelnou stabilitou cyklo-tetrafosforečnanu, který při této teplotě taje za rozpadu tetrafosforečnanových cyklů a jejich přechodu na vyšší lineární fosforečnany. Výhodná teplota kalcinace v rozmezí 295 až 700°C je dána tím, že cyklo-tetrafosforečnan vzniká při teplotě nad 295°C již dostatečnou rychlostí a zprvu se tvořící amorfní produkt přechází na mikrokrystalky, jež jsou z hlediska uvažovaného použití, jeho nejvhodnější formou.

Horní hranice této výhodné teplotní oblasti (700°C) je pak dána tím, že při této teplotě již reakce vzniku cyklo-tetrafosforečnanu proběhly (pokud bylo použito výhodných rychlostí ohřevu) a to i při vyšších tencích vodní páry v prostoru kalcinace. 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 zabráňuje také vzniku nežádoucích neporézní krusty na povrchu částecí 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 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.

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 1 až 15% . Tato operace se provádí jako ev. vyčištění získaného produktu při jeho potřebě ve zcela čisté podobě, např. pro analytické či preparativní účely. Působením uvedených kyselin se odstraní všechny nežádoucí vedlejší produkty i ev. zbytky výchozí směsi, které tak přejdou do roztoku. Cyklo-tetrafosforečnan dikobaltnatý působení těchto kyselin odolává a je tak po loužení kyselinou a po promytí vodou a usušení ve zcela čisté podobě. Jestliže se cyklo-tetrafosforečnan dikobaltnatý připravuje pro použití k pigmentářským účelům či jako mikroprvkové hnojivo a zejména jestli se připravoval za podmínek podle vynálezu uvedených jako s výhodou, není třeba toto čištění provádět.

Způsob umožňuje přípravu cyklo-tetrafosforečnanu dikobaltnatého za technologicky schůdných podmínek, s dostatečnou výtěžností a s dostatečnou čistotou produktu. Dovoluje použití i méně kvalitních surovin - zředěné a méně čisté kyseliny fosforečné i méně čisté kobaltnaté sloučeniny. Za podmínek přípravy produktu podle vynálezu označených v předmětu vynálezu jako výhodné, lze připravit prakticky čistý cyklo-tetrafosforečnan dikobaltnatý. V případě získání méně čistého produktu jej lze způsobem podle vynálezu vyčistit.

P ř í k l a d 1

100 g uhlíčitanu kobaltnatého (s obsahem 49% Co) bylo smícháno s 332 g kyseliny fosforečné koncentrace $50\text{ hmot. \% H}_3\text{PO}_4$ a ponecháno v kliču 5 h . Poté byla směs zahřívána rychlostí 3°C/min na teplotu 450°C s výdrží 3 h na této teplotě. Tenze vodní páry v prostoru kalcinované směsi byla udržována 80 až 95 kPa . Bylo získáno 183 g produktu, který obsahoval více než 98% cyklo-tetrafosforečnanu dikobaltnatého.

P ř í k l a d 2

100 g hydroxid-uhličitanu kobaltnatého (s obsahem 57 % Co) bylo smícháno s 298 g kyseliny fosforečné koncentrace 65 hmot. % H_3PO_4 a po 4 h ponechání v klidu byla směs zahřívána rychlostí 5 °C/min na teplotu 500 °C s výdrží 3 h na této teplotě. Tenze páry v prostoru kalcinované směsi byla udržována 70 až 85 kPa. Produkt po kalcinaci obsahoval více než 96 % cyklo-tetrafosforečnanu dikobaltnatého. Loužením za horka kyselinou chlorovodíkovou koncentrace 10 hmot. % HCl, promytím vodou a usušením při 150 °C bylo získáno 201 g čistého cyklo-tetrafosforečnanu dikobaltnatého.

P ř í k l a d 3

100 g kaše odpadního hydroxidu kobaltnatého s obsahem 28 % Co bylo smícháno se 236 g odpadní kyseliny fosforečné s obsahem 40 hmot. % H_3PO_4 a směs byla zahřívána rychlostí 1 °C/min na teplotu 350 °C, s výdrží 4 h na této teplotě. Tenze vodní páry byla v prostoru kalcinované směsi udržována na 50 až 60 kPa. Produkt obsahoval 90 % cyklo-tetrafosforečnanu dikobaltnatého a byl dále za horka loužen kyselinou sírovou 15 % hmot. koncentrace, promyt vodou a sušen při 200 °C. Bylo získáno 92 g čistého cyklo-tetrafosforečnanu dikobaltnatého.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob přípravy cyklo-tetrafosforečnanu dikobaltnatého kalcinací oxidu nebo hydroxidu nebo uhličitanu nebo hydroxid-uhličitanu kobaltnatého nebo jejich směsi spolu s kyselinou fosforečnou vyznačující se tím, že molární poměr fosforečnanových aniontů ke kobaltnatým kationtům je 1,95 až 2,45:1 s výhodou 2 až 2,05:1 a na kobaltnatou sloučeninu se působí kyselinou fosforečnou, s výhodou hmotnostní koncentrace 50 až 70 %, přičemž získaná směs obsahující kobaltnaté a fosforečnanové ionty se s výhodou ponechá před kalcinací v klidu alespoň 3 h a poté se začne zahřívát rychlostí menší než 30 °C/min, s výhodou rychlostí 2 až 5 °C/min, na teplotu 230 až 1 060 °C, s výhodou na teplotu 295 až 700 °C, přičemž v prostoru kalcinované směsi je tenze vodní páry vyšší než 10 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 1 až 15 %.