



СОЮЗ СОВЕТСКИХ СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ РЕСПУБЛИК
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ ПО ИЗОБРЕТЕНИЯМ И ОТКРЫТИЯМ
ПРИ ГОСУДАРСТВЕННОМ КОМИТЕТЕ СССР ПО НАУКЕ И ТЕХНИКЕ
(ГОСКОМИЗОБРЕТЕНИЙ)

АВТОРСКОЕ СВИДЕТЕЛЬСТВО

№

1608114

На основании полномочий, предоставленных Правительством СССР, Госкомизобретений выдал настоящее авторское свидетельство на изобретение:

"Способ получения гидрофосфата марганца моногидрата"

Автор (авторы): Копилевич Владимир Абрамович, Щегров Леонид Николаевич, Гафарова Альмира Файзрахмановна, Бекметова Нина Хусаиновна и Фоменко Вениамин Васильевич

Заявитель: УКРАИНСКАЯ СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННАЯ АКАДЕМИЯ И
КАЗАХСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ И ПРОЕКТНЫЙ
ИНСТИТУТ ФОСФОРНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Заявка № 4458646

11 июля 1988г.

Зарегистрировано в Государственном реестре изобретений СССР

22 июля 1990г.

Действие авторского свидетельства распространяется на всю территорию Союза ССР.

Председатель Комитета

Начальник отдела

Ю. Г. Гелен
Зинев



СОЮЗ СОВЕТСКИХ
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ
РЕСПУБЛИК

(19) **SU** (11) **1608114** **A1**

(51) **5 C 01 B 25/26**

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ
ПО ИЗОБРЕТЕНИЯМ И ОТКРЫТИЯМ
ПРИ ГНТ СССР

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

1
(21) 4458646/31-26
(22) 11.07.88
(46) 23.11.90. Бюл. № 43
(71) Украинская сельскохозяйственная академия и Казахский научно-исследовательский и проектный институт фосфорной промышленности
(72) В.А.Копилевич, Л.Н.Шегров, А.Ф.Гафарова, Н.Х.Бекметова и В.В.Фоменко
(53) 661.871.45 (088.8)
(56) Марганец фосфорнокислый двузамещенный, 3-водный. ТУ 6-09-2777-78, 1978.
(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ГИДРОФОСФАТА МАРГАНЦА МОНОГИДРАТА
(57) Изобретение относится к технологии реактивных солей фосфорной кислоты, в частности к способу получения фосфатов марганца, которые применяются в качестве химических реактивов, катализаторов, микроудобрений, сиккативов, термостойких покрытий, компонентов, шихты для получения цветных стекол, эмалей, глазурей и т.д. Целью изобретения является повышение выхода

2
и качества продукта. Гидрофосфат марганца моногидрат получают обработкой углекислой соли марганца при перемешивании в течение 2-3 ч 20-50%-ной фосфорной кислоты при стехиометрическом расходе, который определяют по формуле $m = \frac{(A-B)K}{D}$, где m - масса фосфорной кислоты, A - масса гидроксида марганца в исходном растворе, B - масса потерь гидроксида марганца при осаждении углекислой соли марганца, D - концентрация фосфорной кислоты, мас.%, K - коэффициент равный 138,14; процесс ведут при 75-110°C до образования густой массы, которую сушат до образования кристаллического продукта, предварительно углекислую соль марганца осаждают из марганецсодержащего раствора обработкой его гидрокарбонатами при pH 7-8,7. Целесообразно сушку продукта вести при 50-75°C. Указанные отличия позволяют повысить выход продукта до 99,5 - 99,8% и содержание основного вещества до 100%. 1 з.п. ф-лы, 5 табл.

Изобретение относится к технологии реактивных солей ортофосфорной кислоты, в частности к способу получения фосфатов марганца, которые применяются в качестве химических реактивов, катализаторов высокой степени селективности, микроудобрений, сиккативов, термостойких покрытий, компонентов

шихты для получения цветных стекол, эмалей, глазурей и т.д.

Цель изобретения - повышение выхода и качества продукта.

Пример 1. В емкость вводят 124,1 мас.ч. кристаллического сульфата марганца пентагидрата (29,4% MnO), добавляют 350 мас.ч. дистиллированной

(19) **SU** (11) **1608114** **A1**

воды и перемешивают компоненты при 60°C до образования раствора. В другой емкости готовят 10%-ный раствор гидрокарбоната натрия из расчета 99,4 мас.ч. NaHCO_3 и 895 мас.ч. H_2O . Растворы сульфата марганца и гидрокарбоната натрия при 60°C и постоянном перемешивании сливают (рН смеси изменяется от 6,9 до 8,2). Через 40 мин суспензию образовавшегося гидрокарбоната марганца центрифугируют, определяя количество жидкой фазы (1200 мас.ч.) и содержание в ней MnO (0,02%).

По формуле

$$m = \frac{(A - B) \cdot K}{D},$$

где m - масса H_3PO_4 для синтеза;
 A - масса MnO в исходном растворе;
 B - масса потерь MnO при получении осадка гидрооксокарбоната марганца;

D - концентрация H_3PO_4 , мас.%;
 K - коэффициент, равный 138,14,

определяют стехиометрическую дозу 20%-ной H_3PO_4 для реакции разложения гидрооксокарбоната марганца.

Кислоту нагревают до 75°C и постепенно смешивают с осадком гидрооксокарбоната марганца. Перемешивание пульпы при этой температуре продолжают 3 ч до образования густой кристаллической массы, которую затем сушат при 70°C. В результате получают индивидуальное соединение: $\text{Mn}_{1,00}\text{HPO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ с выходом 100% по P_2O_5 и 99,4% по MnO без учета механических потерь целевого продукта. Реактив не содержит примесей марганца высших степеней окисления и фосфатов другого анионного состава.

По известному способу $\text{Mn HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ получают следующим образом. Из 86%-ного раствора H_3PO_4 готовят 13,1%-ный раствор фосфорной кислоты, который затем при комнатной температуре нейтрализуют углекислым марганцем до слабокислой реакции по метилоранжу (рН 3,4-4). Периодически перемешивают смесь 15-20 ч, полученные кристаллы промывают водой, отжимают и сушат при 60-70°C. Выход целевого продукта 61,6% по H_3PO_4 , содержание основного вещества 98,5%. Условия осуществления способа обеспечивают получение $\text{Mn HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, а для синтеза

$\text{Mn HPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ нужна дополнительная стадия переработки. При таком способе синтеза в качестве примесей могут быть фосфаты трехвалентного марганца, например $\text{MnPO}_4 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$, а также при избытке кислоты в реакционной смеси - дигидрофосфат марганца и при ее недостатке - средний фосфат марганца.

В табл. 1 приведены данные, показывающие, что содержание примеси фосфата марганца высших степеней окисления в промежуточном и конечном продуктах синтеза зависит от рН среды раствора, в котором осаждают ионы марганца в виде гидрооксокарбоната.

Из данных табл. 1 следует, что при рН 7-8,7 получаемые фосфаты не содержат примесей, а при рН более 9,9-12 количество примесей Mn^{++} и Mn^{3+} резко возрастает, что недопустимо для соединений реактивной квалификации. При рН менее 7 (6,3) примеси отсутствуют, но выход реагента и продукта низкий. При рН более 8,7 выход продукта также снижается.

В табл. 2 приведено влияние расхода фосфорной кислоты и температуры на показатели процесса.

Из данных табл. 2 следует, что при дозе фосфорной кислоты менее 100% от стехиометрии повышается содержание примесей для всего температурного интервала, понижается также содержание основного вещества. При дозе более 100% улучшение показателей не наблюдается.

В табл. 3 представлены данные о влиянии концентрации фосфорной кислоты и времени процесса на выход и качество продукта.

Из данных табл. 3 следует, что неполное разложение гидрооксокарбоната марганца при взаимодействии с 60 - 80%-ной H_3PO_4 объясняется повышенной вязкостью последней и неравномерностью перемешивания реакционной пульпы, что приводит к повышению содержания примеси CO_2 в продукте. При использовании очень разбавленной H_3PO_4 (13 мас.%) наблюдается образование смеси кристаллического и аморфного продукта. При этом на поверхности последнего могут оклюдироваться примеси CO_2 , повышается также длительность процесса.

В табл. 4 представлены данные о влиянии температуры процесса на показатели процесса.

Из данных табл. 4 следует, что гидрофосфат марганца моногидрат образуется при условии осуществления реакции взаимодействия гидрооксокарбоната марганца с фосфорной кислотой в интервале 75-110°C. При понижении температуры продукт синтеза содержит примеси неразложившихся карбонатов, а по составу фосфатной части он соответствует не моногидрату, а тригидрату, как в известном способе. Повышение температуры до 140°C и выше приводит к образованию соединений промежуточного состава между моногидратом гидрофосфата марганца и полностью обезвоженным соединением.

По результатам термического анализа $MnHPO_4 \cdot 3H_2O$ и $MnHPO_4 \cdot H_2O$ с квазиизотермическим режимом нагрева (табл. 5) установлен оптимальный температурный интервал сушки сырого продукта, который составляет 50-90°C.

Ф о р м у л а и з о б р е т е н и я

1. Способ получения гидрофосфата марганца моногидрата, включающий об-

работку углекислой соли марганца фосфорной кислотой при перемешивании с последующей сушкой продукта, отличающийся тем, что, с целью повышения выхода и качества продукта, углекислую соль марганца осаждают из марганецсодержащих растворов обработкой их гидрокарбонатами при pH 7-8,7, берут фосфорную кислоту концентрации 20-50 мас.% в стехиометрическом количестве, определяемом по формуле

$$m = \frac{(A - B) \cdot K}{D},$$

где m - масса фосфорной кислоты;

A - масса оксида марганца в исходном растворе;

B - масса потерь оксида марганца при осаждении углекислой соли марганца;

D - концентрация фосфорной кислоты, мас.%;

K - коэффициент, равный 138,14, перемешивают в течение 2-3 ч при температуре 75-110°C до образования густой массы, которую сушат до получения кристаллического продукта.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что сушку ведут при 50-75°C.

Т а б л и ц а 1

Осаждение гидрооксокарбоната марганца			Целевой продукт синтеза гидрофосфата марганца		
pH реакционной смеси	Максимальная степень осаждения марганца, %	Содержание примеси Mn^{4+} или Mn^{3+} , %	Содержание примеси Mn^{4+} или Mn^{3+} , %	Выход продукта синтеза, % (по MnO)	Содержание основного вещества, %
6,3	94,2	0	0	93,9	99,7
7-8	99,8	0	0	98,8	99,9
8-8,7	99,9	0,005	0	98,6	100
9-10	99,8	0,10	0,08	98,3	99,7
10-12	99,8	0,20	0,18	98,2	99,4
8*	99,8	0,40	0,37	98,3	98,8
Торговый препарат	-	1-2	0,7-1,4	98,0	95,5-97,7

* Продукт высушен при 40-60°C.

Т а б л и ц а 2

Темпе- ратура, °C	Доза H_3PO_4 , % от сте- хиометрии	Целевой про- дукт реакции	
		Содер- жание приме- сей CO_2 , %	Содер- жание основ- ного вещест- ва *, %
20	99,0	1,8	95,3
20	100,0	0,3	99,2
20	100,5	0,3	99,2
50	99,0	0,5	98,7
50	100,0	0,2	99,5
50	100,5	0,1	99,7
75	99,0	0,1	99,7
75	100,0	0	100
110	100,0	0	100

* Расчет по содержанию CO_2 в пере-
счете на $Mn CO_3$.

Т а б л и ц а 3

Концен- трация H_3PO_4 , мас. %	Содер- жание CO_2 в продук- те син- теза, %	Продолжи- тельность реакции до стадии сушки (до образова- ния густой массы крис- талличес- кого про- дукта), ч	Индивиду- альность продукта синтеза по данным рентгено- графии (количест- во фаз)	Выход** продукта от теоретически рассчи- танного количест- ва (по исходным реагентам), %
13	0 или следы	6 *	2	99,0-99,5
20	0	3	1	99,5-99,8
40	0	2-3	1	99,5-99,8
50	0	2	1	99,5-99,6
60	0,1	1,5-2	1	99,0-99,5
80	0,5	1	2	99,0-99,5

* Образуется смесь кристаллического и аморфного
продуктов (способ смоделирован по известному).

** Точность показателя зависит от точности учета
механических потерь в процессе синтеза от вве-
дения исходных реагентов до получения целевого
продукта.

Т а б л и ц а 4

Температура, °C	Химический состав твердой фазы, %					Брутто-формула фосфатной части продукта	Содержание основного вещества, %	Выход продукта, %
	CO ₂	MnO	P ₂ O ₅	H ₂ O	Молярное отношение MnO : P ₂ O ₅			
20**	0,60	35,09	34,97	29,3	2,01	Mn _{1,01} HPO ₄ · 2,8H ₂ O	Образование целевого продукта не достигается	
50	0,45	35,22	35,22	29,1	2,00	Mn _{1,00} HPO ₄ · 2,8H ₂ O	То же	
65	0,09	34,97	35,22	29,7	1,99	Mn _{0,99} HPO ₄ · 2,8H ₂ O	—	
75	0	41,60	41,72	16,3	2,00	Mn _{1,00} HPO ₄ · 1,0H ₂ O	100	99,6
90	0	42,00	41,77	16,1	2,01	Mn _{1,01} HPO ₄ · 1,0H ₂ O	99,0	99,7
110	0	41,99	41,89	16,2	2,00	Mn _{1,00} HPO ₄ · 1,0H ₂ O	100	99,6
120***	0	43,40	43,50	13,0	2,0	Mn _{1,00} HPO ₄ · 0,8H ₂ O	Образование целевого продукта не достигается	
140***	0	45,00	45,00	10,0	2,00	Mn _{1,00} HPO ₄ · 0,4H ₂ O	То же	

* При каждой температуре продолжительность синтеза соответствует состоянию стабилизации состава твердой фазы.

** Способ аналогичный известному.

*** По данным термического анализа с квазиизотермическим режимом нагревания.

Т а б л и ц а 5

Исследуемое вещество	Режим дегидратации	Температурный интервал стадии обезвоживания, °C	Расчетный состав гидрата после обезвоживания
MnHPO ₄ · 3H ₂ O	Динамический	50-90	MnHPO ₄ · 2,7H ₂ O
		90-155	MnHPO ₄ · 0,8H ₂ O
	Квазиизотермический *	90	MnHPO ₄ · 1,0H ₂ O
		120	MnHPO ₄ · 0,7H ₂ O
MnHPO ₄ · H ₂ O	Динамический	75-145	MnHPO ₄ · 0,9H ₂ O
	Квазиизотермический **	125-170	MnHPO ₄ · 0,6H ₂ O

* Процесс в открытом сосуде.

** Процесс в закрытом сосуде.

Составитель Г.Целищев

Редактор Н.Яцола

Техред М.Дидык

Корректор М.Кучерявая

Заказ 3590

Тираж 408

Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета по изобретениям и открытиям при ГКНТ СССР
113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Производственно-издательский комбинат "Патент", г. Ужгород, ул. Гагарина, 101