



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 102977

(13) U

(51) МПК

C01B 25/26 (2006.01)

C01B 25/45 (2006.01)

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ**(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ**(21) Номер заявки: **u 2015 05554**(22) Дата подання заявки: **05.06.2015**(24) Дата, з якої є чинними
права на корисну
модель: **25.11.2015**(46) Публікація відомостей
про видачу патенту: **25.11.2015, Бюл.№ 22**

(72) Винахідник(и):

**Антрапцева Надія Михайлівна (UA),
Танчик Семен Петрович (UA),
Солод Надія Володимирівна (UA)**

(73) Власник(и):

**НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
БІОРЕСУРСІВ І
ПРИРОДОКОРИСТУВАННЯ УКРАЇНИ,
вул. Героїв Оборони, 15, м. Київ, 03041 (UA)****(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ПОДВІЙНИХ СЕРЕДНІХ КОБАЛЬТ(II)-ЦИНК ФОСФАТІВ ОКТАГІДРАТІВ****(57) Реферат:**

Спосіб одержання подвійних середніх кобальт(II)-цинк фосфатів октагідратів включає взаємодію суміші вихідних реагентів, взятих у певному співвідношенні, промивання осаду та висушування. Як вихідні реагенти використовують гідрокарбонати кобальту(II) і цинку. Гомогенізовану механічну суміш яких з мольним співвідношенням $K=Co/Zn=70,0-6,0$, 35-87 %-ний розчин фосфатної кислоти і 25-30 %-ний розчин гідроген пероксиду в співвідношенні Co до $H_2O_2=3,0-6,0$ протягом 4-7 годин подають одночасно при неперервному перемішуванні, підтримуючи постійним значення рН з діапазону 3,1-3,4, у термостатований при 25-80 °C реакційний посуд, що містить воду, підкислену фосфатною кислотою до значення рН 3,1-3,4. Осад промивають водою, висушують при 40 °C до постійної маси.

UA 102977 U

Корисна модель належить до технології неорганічних сполук, а саме до способів одержання солей фосфатної кислоти - подвійних середніх кобальт(II)-цинк фосфатів октагідратів загальної формули $\text{Co}_{3-x}\text{Zn}_x(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ($0 < x \leq 0,42$).

Найближчим аналогом до корисної моделі є спосіб одержання подвійних середніх кобальт(II)-цинк фосфатів октагідратів загальної формули $\text{Co}_{3-x}\text{Zn}_x(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $0 < x \leq 0,42$, (Пат UA 193755, опубл. 10.10.2014, бюл. № 19). Їх одержують взаємодією при 25-50 °C суміші 0,2-0,3 моль/л водних розчинів сульфатів кобальту(II) і цинку і 0,4-0,5 моль/л водного розчину амоній гідрогенфосфату, взятих у мольному співвідношенні $K=\text{Co}^{2+}/\text{Zn}^{2+} = 90,0-7,0$, $n=P/\Sigma\text{Co}$, $\text{Zn}=0,6-0,7$, осад витримують під маточним розчином протягом 4-6 діб, періодично перемішуючи, відфільтровують, промивають водою, висушують при 50 °C до постійної маси.

Недоліком найближчого аналога є велика тривалість процесу, що значно збільшує його енергоємність, складність технологічних операцій і жорсткі умови одержання цільового продукту, що негативно впливає на його якість.

В основу корисної моделі поставлена задача розробити технологічно простий енергозберігаючий спосіб одержання подвійних середніх кобальт(II)-цинк фосфатів октагідратів складу $\text{Co}_{3-x}\text{Zn}_x(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ($0 < x \leq 0,42$), який дозволить інтенсифікувати процес, зменшити енерговитрати та покращити якість цільового продукту, шляхом взаємодії в присутності гідроген пероксиду суміші гідроксокарбонатів кобальту(II) і цинку, взятих у певному співвідношенні, з фосфатною кислотою при фіксованому значенні концентрації йонів гідрогену.

Поставлена задача вирішується тим, що для одержання подвійних середніх кобальт(II)-цинк фосфатів октагідратів, згідно з корисною моделлю, як вихідні реагенти використовують гідроксокарбонати кобальту(II) і цинку, гомогенізовану механічну суміш яких з мольним співвідношенням $K=\text{Co}/\text{Zn}=70,0-6,0$, 35-87 %-ний розчин фосфатної кислоти і 25-30 %-ний розчин гідроген пероксиду в співвідношенні Co до $\text{H}_2\text{O}_2=3,0-6,0$ протягом 4-7 годин подають одночасно при неперервному перемішуванні, підтримуючи постійним значення pH з діапазону 3,1-3,4, у термостатований при 25-80 °C реакційний посуд, що містить воду, підкислену фосфатною кислотою до значення pH 3,1-3,4, осад, промивають водою, висушують при 40 °C до постійної маси.

В табл. 1 наведено залежність хімічного і фазового складу подвійних середніх кобальт(II)-цинк фосфатів октагідратів, одержаних за способом, що пропонується корисною моделлю, від складу вихідних реагентів (мольного співвідношення $K=\text{Co}/\text{Zn}$ в суміші гідроксокарбонатів). Там же наведено їх ідентифікацію за хімічним складом, рентгенометричними і спектроскопічними даними.

В табл. 2 наведено рентгенометричні характеристики двох представників синтезованих подвійних середніх кобальт(II)-цинк фосфатів октагідратів складу $\text{Co}_{2,58}\text{Zn}_{0,42}(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ і $\text{Co}_{2,96}\text{Zn}_{0,04}(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

Дані табл. 1, 2 доводять, що фосфати, одержані за способом, що пропонується корисною моделлю, є подвійними середніми кобальт(II)-цинк фосфатами октагідратами загальної формули $\text{Co}_{3-x}\text{Zn}_x(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ($0 < x \leq 0,42$). Вони є індивідуальними сполуками високої якості і не містять домішкових фаз.

Таблиця 1

Залежність складу подвійних середніх фосфатів $\text{Co}_{3-x}\text{Zn}_x(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ($0 < x \leq 0,42$) від мольного співвідношення $K=\text{Co}/\text{Zn}$ у складі вихідних реагентів

Склад суміші вихідних гідроксокарбонатів			Склад твердої фази					
Співвідн ошення K=Co/Zn, мольне	г, на 298 мл 60 %-ної H ₃ PO ₄		Мас. %				Хімічний	Фазовий (за результатами рентгенофазового та ІЧ спектроскопічного аналізів)
	(CoOH) ₂ CO ₃ · 3·mH ₂ O	(ZnOH) ₂ CO ₃ · nH ₂ O	Co	Zn	P	H ₂ O		
70,00	309,00	4,44	34,13	0,51	12,13	28,17	Co _{2,96} Zn _{0,04} (PO ₄) ₂ ·8H ₂ O	Подвійні середні фосфати загальної формули Co _{3- x} Zn _x (PO ₄) ₂ ·8H ₂ O (0 < x ≤ 0,42), моноклінна сингонія (пр. гр. C 2/m, Z=2)
30,00	296,00	9,98	33,42	1,59	12,12	28,16	Co _{2,9} Zn _{0,1} (PO ₄) ₂ ·8H ₂ O	
15,00	287,16	19,81	32,22	2,55	12,11	28,12	Co _{2,8} Zn _{0,2} (PO ₄) ₂ ·8H ₂ O	
9,00	272,17	30,00	31,03	3,83	12,09	28,08	Co _{2,7} Zn _{0,3} (PO ₄) ₂ ·8H ₂ O	
7,00	264,12	36,73	29,85	5,10	12,08	28,05	Co _{2,6} Zn _{0,4} (PO ₄) ₂ ·8H ₂ O	
6,00	253,32	47,96	29,61	5,35	12,07	28,04	Co _{2,58} Zn _{0,42} (PO ₄) ₂ ·8H ₂ O	

Продовження таблиці 1

5,0	243,64	50,28	26,45	19,16	12,91	23,02	$\text{Co}_{2,58}\text{Zn}_{0,42}(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O} + \text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Механічна суміш двох кристалічних фаз
-----	--------	-------	-------	-------	-------	-------	--	---------------------------------------

Умови синтезу: H_3PO_4 -60 %, pH 3,2, 75 °C; H_2O_2 -30 %, співвідношення Co до $\text{H}_2\text{O}_2=6,0-3,0$; вміст у гідроксокарбонатах, і мас. %: Co-53,73, Zn-58,90, тривалість взаємодії - 5 год.

Таблиця 2

Рентгенометричні характеристики подвійних середніх фосфатів $\text{Co}_{3-x}\text{Zn}_x(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ($0 < x \leq 0,42$)

$\text{Co}_{2,96}\text{Zn}_{0,04}(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$			$\text{Co}_{2,58}\text{Zn}_{0,42}(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$		
d, Å	I/I ₀ , %	hkl	d, Å	I/I ₀ , %	hkl
7,86	13	110	7,88	12	110
6,71	100	020	6,73	100	020
4,87	18	200	4,89	28	200
4,48	6	001	4,48	11	001
4,34	4	111	4,34	8	111
4,07	18	130	4,08	21	130
3,844	14	201	3,845	17	201
3,602	2	111	3,604	12	111
3,322	2	040	3,323	6	040
3,191	31	131	3,193	36	131
2,952	31	201	2,956	41	201
2,749	6	240	2,749	8	240
2,695	40	221	2,697	48	221
2,617	13	330	2,617	16	330
2,574	10	150	2,575	7	150
2,515	23	241	2,515	26	241
2,410	15	401	2,411	19	401
2,307	19	112	2,308	12	112
2,267	4	002	2,267	4	002
2,212	15	241	2,214	15	241
2,172	17	151	2,172	17	151
2,060	17	350	2,062	17	350
1,998	6	351	1,998	6	351
1,955	3	441	1,955	3	441
1,920	13	261	1,924	13	261
1,891	6	442	1,892	6	442
1,873	7	550	1,873	7	550
1,867	3	003	1,869	3	003
1,762	7	402	1,763	4	402
1,667	31	010	1,667	34	010
1,644	7	800	1,646	11	800

Нижче наведено конкретні приклади одержання кобальт(II)-цинк фосфатів октагідратів різного складу.

Приклад 1. В термостатований при 40 °C реакційний посуд, що містить 1,8 л води і 3,2 мл 55 %-ої H_3PO_4 (pH 3,3), паралельно при перемішуванні протягом 4 годин подають гомогенізовану суміш гідроксокарбонатів кобальту(II) 309,00 г з вмістом Co 53,73 % і цинку 4,44 г з вмістом Zn-58,90 % ($K=\text{Co}/\text{Zn}=70,0$, мольне) і 294,8 мл 55 %-ного розчину фосфатної кислоти, підтримуючи постійним значення pH 3,3, додають 5,2 мл 30 %-ного розчину гідроген пероксиду (співвідношення Co до $\text{H}_2\text{O}_2=6,0$). Осад відфільтровують, промивають водою, висушують при 40 °C до постійної маси.

Одержують продукт складу $\text{Co}_{2,96}\text{Zn}_{0,04}(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Вміст в ньому, мас. %: Co - 34,13; Zn-0,51; P - 12,13; H_2O - 28,17.

Приклад 2. В термостатований при 50 °С реакційний посуд, що містить 1,8 л води, подають 2,4 мл 70 %-ного розчину H_3PO_4 до досягнення рН 3,4. Потім, аналогічно прикладу 1, подають суміш 287,16 г $(\text{CoOH})_2\text{CO}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ і 19,81 г $(\text{ZnOH})_2\text{CO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, 272,3 мл 70 %-ного розчину H_3PO_4 , 4,6 мл г 30 %-ного розчину H_2O_2 . Тривалість взаємодії складає 5,0 годин. Подальші операції виконують аналогічно прикладу 1.

Одержують продукт складу $\text{Co}_{2,80}\text{Zn}_{0,20}(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Вміст в ньому, мас. %: Co - 32,22; Zn-2,55; P - 12,11; H_2O - 28,12.

Приклад 3. Синтез проводять при 75 °С. Аналогічно прикладу 1, в реакційну посудину, що містить 1,8 л води, подають 2,7 мл 87 %-ного розчину H_3PO_4 до досягнення рН 3,1, механічну суміш 264,12 г $(\text{CoOH})_2\text{CO}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ і 27,17 г $(\text{ZnOH})_2\text{CO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, 242,2 мл 87 %-ного розчину H_3PO_4 , 4,7 мл 25 %-ного розчину H_2O_2 . Тривалість взаємодії складає 7 годин. Подальші операції виконують аналогічно прикладу 1.

Одержують продукт складу $\text{Co}_{2,58}\text{Zn}_{0,42}(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Вміст в ньому, мас. %: Co-29,61; Zn-5,35; P-12,70; H_2O - 28,04.

Приклад 4. Те ж саме, що в прикладі 1, але додають 7,1 мл 55 %-ного розчину H_3PO_4 , підтримуючи значення рН 3,0. Одержують продукт у вигляді механічної суміші двох кристалічних фаз (середніх і гідрогенфосфатів).

Приклад 5. Те ж саме, що в прикладі 2, але синтез виконують при 20 °С. Подальші операції аналогічно прикладу 1. Тривалість синтезу збільшується до 15-17 годин.

Одержують продукт складу $\text{Co}_{2,580}\text{Zn}_{0,20}(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

В табл. 3 наведено обґрунтування параметрів способу одержання фосфатів твердого розчину $\text{Co}_{3-x}\text{Zn}_x(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ($0 < x \leq 0,42$).

Із даних табл. 1-3, які характеризують взаємопов'язаний вплив основних параметрів синтезу $\text{Co}_{3-x}\text{Zn}_x(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ($0 < x \leq 1,0$), випливає, що цільовий продукт високої якості за спрощеною технологічною схемою та зменшеною тривалістю одержують за таких умов: 35-87 %-ний розчин фосфатної кислоти, рН взаємодії 3,1-3,4, температура 25-80 °С, мольне співвідношення кобальту(II) і цинку в складі суміші гідроксокарбонатів $K=\text{Co}/\text{Zn}=70,0-6,0$, 25-30 %-ний розчин гідроген пероксиду в співвідношенні Co до $\text{H}_2\text{O}_2=3,0-6,0$, тривалість взаємодії 4-7 годин, промивання осаду водою, висушування при 40 °С до постійної маси.

Таблиця 3

Обґрунтування параметрів способу одержання твердого розчину передніх фосфатів октагідратів $\text{Co}_{3-x}\text{Zn}_x(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ($0 < x \leq 0,42$)

Параметри процесу						Склад цільового продукту (за результатами хімічного, рентгенофазового, спектроскопічного аналізів)	Примітка
Концентрація H_3PO_4 , %	рН	Тривалість, год.	Температура, °С	Концентрація H_2O_2 , %	Co, : H_2O_2		
87	3,2	6	60	30	4,0	$\text{Co}_{3-x}\text{Zn}_x(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	Продукт високої якості
50	3,3	4	60	30	5,0	$\text{Co}_{3-x}\text{Zn}_x(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	Продукт високої якості
35	3,4	6	60	25	6,0	$\text{Co}_{3-x}\text{Zn}_x(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	Продукт високої якості
30	3,2	6	60	30	4,0	-	Необхідне додаткове концентрування кислоти
60	3,0	6	60	30	4,0	-	Утворюється домішкова фаза гідрогенфосфатів
60	3,1	5	40	30	3,0	$\text{Co}_{3-x}\text{Zn}_x(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	Продукт високої якості

Продовження таблиці 3

65	3,5	6	60	30	4,0	-	Утворюється домішкова фаза гідроксофосфатів
65	3,3	3	60	30	4,0	$\text{Co}_{3-x}\text{Zn}_x(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	Не досягається повного осадження фосфатів
65	3,3	7	60	30	4,0	$\text{Co}_{3-x}\text{Zn}_x(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	Зростає тривалість процесу
55	3,2	5	85	30	4,0	$\text{Co}_{3-x}\text{Zn}_x(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	Ускладнюється виконання синтезу
60	3,2	5	80	25	4,0	$\text{Co}_{3-x}\text{Zn}_x(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	Продукт високої якості
55	3,4	6	20	30	5,0	-	В готовому продукті залишаються вихідні реагенти,
50	3,1	5	70	25	7,0	-	Утворюються фосфати Co(III)
50	3,1	5	50	25	2,0	-	Збільшуються витрати H_2O_2
55	3,4	6	60	25	3,0	$\text{Co}_{3-x}\text{Zn}_x(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	Продукт високої якості

*За найближчим аналогом: 0,8-0,3 моль/л водні розчини сульфатів кобальту(II) і цинку; 0,5 моль/л розчин $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$; співвідношення у вихідних розчинах $n = \text{P}/\Sigma\text{Co}$, $\text{Zn}=0,6-0,7$; $\text{K}=\text{Co}/\text{Zn}=90,0-7,0$; 25-50 °C; тривалість термостатування твердої фази 4-6 діб.

- Дотримання вказаних технологічних операцій та параметрів способу одержання твердого розчину середніх фосфатів октагідратів складу $\text{Co}_{3-x}\text{Zn}_x(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ($0 < x \leq 1,0$), що пропонується корисною моделлю, дозволяє спростити та інтенсифікувати процес, зменшуючи його тривалість у 7-12 разів, і покращити якість готового продукту.

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

- 10 Спосіб одержання подвійних середніх кобальт(II)-цинк фосфатів октагідратів, що включає взаємодію суміші вихідних реагентів, взятих у певному співвідношенні, промивання осаду та висушування, який **відрізняється** тим, що як вихідні реагенти використовують гідроксокарбонати кобальту(II) і цинку, гомогенізовану механічну суміш яких з мольним співвідношенням $\text{K}=\text{Co}/\text{Zn}=70,0-6,0$, 35-87 %-ний розчин фосфатної кислоти і 25-30 %-ний розчин гідроген пероксиду в співвідношенні Co до $\text{H}_2\text{O}_2=3,0-6,0$ протягом 4-7 годин подають одночасно при неперервному перемішуванні, підтримуючи постійним значення рН з діапазону 3,1-3,4, у термостатований при 25-80 °C реакційний посуд, що містить воду, підкислену фосфатною кислотою до значення рН 3,1-3,4, осад промивають водою, висушують при 40 °C до постійної маси.

20

Комп'ютерна верстка Г. Паяльніков

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Урицького, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут промислової власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601