



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **110238** (13) **U**
(51) МПК (2016.01)
C01B 25/45 (2006.01)
C01G 45/00
C01G 51/00

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

(21) Номер заявки: u 2016 05684	(72) Винахідник(и): Антрапцева Надія Михайлівна (UA), Танчик Семен Петрович (UA), Солод Надія Володимирівна (UA)
(22) Дата подання заявки: 26.05.2016	
(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: 26.09.2016	(73) Власник(и): НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ БІОРЕСУРСІВ І ПРИРОДОКОРИСТУВАННЯ УКРАЇНИ, вул. Героїв Оборони, 15, м. Київ-41, 03041 (UA)
(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 26.09.2016, Бюл.№ 18	

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ТВЕРДОГО РОЗЧИНУ БЕЗВОДНИХ МАНГАНУ(II) І КОБАЛЬТУ(II) ДИФОСФАТІВ

(57) Реферат:

Спосіб одержання твердого розчину безводних мангану(II) і кобальту(II) дифосфатів термообробкою гідратованих солей та охолодженням. Крім цього, як вихідну сировину використовують твердий розчин гідратованих мангану(II) і кобальту(II) дифосфатів складу $Mn_{2-x}Co_xP_2O_7 \cdot 5H_2O$ ($0 < x \leq 0,82$), який протягом 0,5-2,5 годин нагрівають зі швидкістю 3,0-15,0 град/хв. до температури 410-450 °С та охолоджують.

UA 110238 U

Корисна модель належить до неорганічної хімії, а саме до технології безводних солей дифосфатної кислоти - способів одержання твердого розчину безводних мангану(II) і кобальту(II) дифосфатів загальної формули $Mn_{2-x}Co_xP_2O_7$ ($0 < x \leq 0.82$).

Найбільш близьким аналогом до способу, який пропонується корисною моделлю, за технічною суттю і результатом, що досягається, є спосіб одержання безводних дифосфатів мангану-кобальту загальної формули $(Mn_{1-x}Co_x)_2P_2O_7$ ($0 < x \leq 0.2$) термообробкою подвійних гідрофосфатів складу $Mn_{1-x}Co_xHPO_4 \cdot 3H_2O$ ($0 < x \leq 0.2$). Відповідно до відомого способу, подвійні гідрофосфати нагрівають у платинових тиглях з кришкою зі швидкістю 2.5 град/хв. протягом 3.2-3.6 год. до температури 470-520 °С. Утворення безводних дифосфатів відбувається внаслідок складних фізико-хімічних перетворень, які реалізуються одночасно за трьома напрямками. Перший з них передбачає утворення безводних дифосфатів внаслідок конденсації монофосфатного аніона, другий - твердофазну взаємодію аморфних висококонденсованих фосфатів (включаючи полімерні фосфати зі ступенем поліконденсації $n \leq 6$) і оксидів, що утворюються на проміжних стадіях зневоднення, третій - відбувається за участю вільних моно- і поліфосфатних кислот [Антрапцева Н.М., Щегров Л.Н., Рябцева Н.В., Рудый И.В. Особенности термоліза кристаллогидратов двойных гидрофосфатов марганца-кобальта // Укр. хим. журн. - 1994. - Т. 60, № 5-6 - С. 358-363].

Недоліком найближчого аналогу стосовно способу, що пропонується корисною моделлю, є: висока енергоємність технологічного процесу зумовлена високими температурами та довготривалим нагріванням вихідних речовин;

складність фізико-хімічних твердофазних процесів утворення цільового продукту, що значно знижує його якість, і, відповідно, фізіологічні показники;

вузькі межі зміни вмісту кобальту(II) і мангану(II) в складі безводних дифосфатів, що обмежує їх фізіологічні та біохімічні властивості при використанні для обробки греди шовкопряду.

Корисною моделлю ставиться завдання розробити енергозберігаючий спосіб одержання твердого розчину безводних мангану(II) і кобальту(II) дифосфатів загальної формули $Mn_{2-x}Co_xP_2O_7$ ($0 < x \leq 0.82$), що дозволяє отримувати цільовий продукт високої якості, в якому керовано в широких межах змінюється вміст мангану(II) і кобальту(II), зумовлюючи покращені фізіологічні та біохімічні властивості при використанні для обробки греди шовкопряду.

Поставлене корисною моделлю завдання досягається низькотемпературним зневодненням твердого розчину гідратованих дифосфатів складу $Mn_{2-x}Co_xP_2O_7 \cdot 5H_2O$ ($0 < x \leq 0.82$).

Суть корисної моделі полягає у тому, що для одержання твердого розчину безводних мангану(II) і кобальту(II) дифосфатів як вихідної сировини використовують твердий розчин гідратованих мангану(II) і кобальту(II) дифосфатів складу $Mn_{2-x}Co_xP_2O_7 \cdot 5H_2O$ ($0 < x \leq 0.82$), який протягом 0.5-2.5 годин нагрівають зі швидкістю 3.0-15.0 град/хв. до температури 410-450 °С та охолоджують.

В табл. 1 наведено залежність хімічного і фазового складу твердого розчину мангану(II) і кобальту(II) дифосфатів загальної формули $Mn_{2-x}Co_xP_2O_7$ ($0 < x \leq 0.82$), одержаних за способом, що пропонується корисною моделлю, від складу вихідних гідратованих дифосфатів. Там же наведено їх ідентифікацію за хімічним складом, рентгенометричними і спектроскопічними характеристики, які доводять, що синтезовані безводні мангану(II) і кобальту(II) дифосфати мають загальну формулу $Mn_{2-x}Co_xP_2O_7$ ($0 < x \leq 0.82$).

Таблиця 1

Залежність складу твердого розчину безводних мангану(II) і кобальту(II) дифосфатів загальної формули $Mn_{2-x}Co_xP_2O_7$ ($0 < x \leq 0.82$) від складу вихідних кристалогідратів

Склад вихідного гідратованого дифосфату					Склад безводного дифосфату					Фазовий (за результатами 14 спектроскопічного та рентгенофазового аналізів)
Хімічний	Мас %				мас. %			Хімічний		
	MnO	CoO	P ₂ O ₅	H ₂ O	MnO	CoO	P ₂ O ₅			
Mn _{1.95} Co _{0.05} P ₂ O ₇ ·5H ₂ O	36.98	1.00	37.96	24.06	48.69	1.32	49.99	Mn _{1.95} Co _{0.05} P ₂ O ₇	Твердий розчин безводних мангану(II) і кобальту(II) дифосфатів загальної формули Mn _{2-x} Co _x P ₂ O ₇ (0<x≤0.82) (моноклінна сингонія, пр гр. C2/m, Z=2)	
Mn _{1.80} Co _{0.20} P ₂ O ₇ ·5H ₂ O	34.08	4.00	37.90	24.02	44.85	5.27	49.88	Mn _{1.80} Co _{0.20} P ₂ O ₇		
Mn _{1.70} Co _{0.30} P ₂ O ₇ ·5H ₂ O	32.16	5.99	37.86	23.99	42.31	7.89	49.80	Mn _{1.70} Co _{0.30} P ₂ O ₇ ·5H ₂ O		
Mn _{1.60} Co _{0.40} P ₂ O ₇ ·5H ₂ O	30.23	7.98	37.92	23.97	39.76	10.50	49.74	Mn _{1.60} Co _{0.40} P ₂ O ₇ ·5H ₂ O		
Mn _{1.50} Co _{0.05} P ₂ O ₇ ·5H ₂ O	28.31	9.97	37.78	23.94	37.22	13.11	49.67	Mn _{1.50} Co _{0.05} P ₂ O ₇ ·5H ₂ O		
Mn _{1.40} Co _{0.60} P ₂ O ₇ ·5H ₂ O	26.40	11.95	37.74	23.91	34.69	15.71	49.60	Mn _{1.40} Co _{0.60} P ₂ O ₇ ·5H ₂ O		
Mn _{1.30} Co _{0.70} P ₂ O ₇ ·5H ₂ O	24.48	13.93	37.70	23.89	32.17	18.30	49.53	Mn _{1.30} Co _{0.70} P ₂ O ₇ ·5H ₂ O		
Mn _{1.18} Co _{0.82} P ₂ O ₇ ·5H ₂ O	22.20	16.29	37.65	22.86	29.15	21.40	49.45	Mn _{1.18} Co _{0.82} P ₂ O ₇ ·5H ₂ O		

*Умови одержання: температура 430 °С, швидкість нагрівання - 5 град/хв., тривалість нагрівання - 1.5 год.

Факт утворення твердого розчину безводних мангану(II) і кобальту(II) дифосфатів загальної формули $Mn_{2-x}Co_xP_2O_7$, області гомогенності якого змінюються в межах $0 < x \leq 0.82$, підтверджений даними хімічного, рентгенофазового і 14 спектроскопічного аналізів.

В табл. 2 наведено рентгенометричні характеристики безводних мангану(II) і кобальту(II) дифосфатів різного катіонного складу.

Таблиця 2

Рентгенометричні характеристики безводних мангану(II) і кобальту(II) дифосфатів загальної формули $Mn_{2-x}Co_xP_2O_7$ ($0 < x \leq 0.82$)

$Mn_{1.8}Co_{0.2}P_2O_7$		$Mn_{1.5}Co_{0.5}P_2O_7$		$Mn_{1.18}Co_{0.82}P_2O_7$	
d, нм	I/I ₀	d, нм	I/I ₀	d, нм	I/I ₀
0.515	14	0.513	12	0.512	8
0.442	8	0.440	10	0.439	5
0.427	10	0.425	8	0.423	5
0.308	100	0.308	100	0.305	100
0.299	50	0.296	50	0.294	48
0.261	22	0.258	20	0.257	16
0.260	26	0.258	24	0.256	18
0.217	20	0.216	21	0.214	17
0.209	11	0.207	10	0.205	14
0.1910	9	0.1907	6	0.1906	4
0.1843	12	0.1842	8	0.1840	10

Дані, наведені в табл. 1,2, характеризують одержані безводні дифосфати $Mn_{2-x}Co_xP_2O_7$ ($0 < x \leq 0.82$), як твердий розчин, вміст мангану(II) і кобальту(II) в якому можна керовано змінювати в широких межах, мас. % (у перерахунку на оксиди): MnO - від 36.98 до 22.20 мас. %, CoO - від 1.00 до 16.29 мас. %) і доводять, що вони є індивідуальними сполуками високої якості і не містять домішкових фаз.

Нижче наведено конкретні приклади одержання безводних мангану(II) і кобальту(II) дифосфатів різного хімічного складу.

Приклад 1. Гідратований дифосфат складу $Mn_{1.5}Co_{0.5}P_2O_7 \cdot 5H_2O$ масою 2.0 кг нагрівають протягом 2.3 год. зі швидкістю 3.0 град/хв. до температури 410 °С і охолоджують. Одержують

безводний дифосфат складу $Mn_{1.5}Co_{0.5}P_2O_7$. Вміст в ньому, мас. %: MnO - 37.22; CoO - 13.11; P_2O_5 -49.67.

Приклад 2. Гідратований дифосфат складу $Mn_{1.95}Co_{0.05}P_2O_7 \cdot 5H_2O$ масою 1.5 кг нагрівають протягом 0.5 год. зі швидкістю 15.0 град/хв. до температури 450 °С і охолоджують. Одержують безводний дифосфат складу $Mn_{1.95}Co_{0.05}P_2O_7$. Вміст в ньому, мас. %: MnO - 48.69; CoO - 1.32; P_2O_5 -49.99.

Приклад 3. Синтез виконують аналогічно прикладу 2, використовуючи вихідний дифосфат складу $Mn_{1.18}Co_{0.82}P_2O_7 \cdot 5H_2O$, який нагрівають протягом 0.75 год. зі швидкістю 10.0 град/хв. до 440 °С. Одержують безводний дифосфат складу $Mn_{1.18}Co_{0.82}P_2O_7$.

Вміст в ньому, мас. %: MnO - 29.15; CoO - 21.40; P_2O_5 -49.45.

Приклад 4. Синтез виконують аналогічно прикладу 1, але нагрівають зі швидкістю 15.0 град/хв. При цьому невиправдано збільшуються енерговитрати процесу.

Приклад 5. Синтез виконують аналогічно прикладу 2, але вихідний дифосфат нагрівають протягом 0.5 год. зі швидкістю 7.5 град/хв. Одержують продукт, що містить домішки гідратованого дифосфату.

В табл. 3 наведено обґрунтування параметрів способу одержання твердого розчину безводних мангану(II) і кобальту(II) дифосфатів загальної формули $Mn_{2-x}Co_xP_2O_7$ ($0 < x \leq 0.82$).

Із даних табл. 1-3, які характеризують взаємопов'язаний вплив основних параметрів способу одержання твердого розчину безводних мангану(II) і кобальту(II) дифосфатів $Mn_{2-x}Co_xP_2O_7$ ($0 < x \leq 0.82$), випливає, що за низькотемпературною технологічною схемою та зниженими енерговитратами цільовий продукт високої якості, вміст мангану(II) і кобальту(II) в складі якого можна керовано змінювати в широких межах, одержують за таких умов: вихідна сировина - твердий розчин гідратованих дифосфатів складу $Mn_{2-x}Co_xP_2O_7$ ($0 < x \leq 0.82$) нагрівають протягом 0.5-2.5 годин зі швидкістю 3.0-15.0 град/хв. до температури 410-450 °С та охолоджують.

Таблиця 3

Обґрунтування параметрів способу одержання твердого розчину безводних дифосфатів загальної формули $Mn_{2-x}Co_xP_2O_7$ ($0 < x \leq 0.82$)

Температура, °С	Параметри процесу		Склад цільового продукту	Примітка
	Швидкість нагрівання, град/хв.	Тривалість нагрівання, години		
400	7.0	1.0	-	Домішки аморфних поліфосфатів
410	7.0	1.0	$Mn_{2-x}Co_xP_2O_7$	Продукт високої якості
420	7.0	1.0	$Mn_{2-x}Co_xP_2O_7$	Продукт високої якості
430	7.0	1.0	$Mn_{2-x}Co_xP_2O_7$	Продукт високої якості
450	7.0	1.0	$Mn_{2-x}Co_xP_2O_7$	Продукт високої якості
460	7.0	1.0	$Mn_{2-x}Co_xP_2O_7$	Невиправдано збільшуються енерговитрати
430	2.5	2.5	-	Домішки аморфних та гідратованих фосфатів
430	3.0	2.5	$Mn_{2-x}Co_xP_2O_7$	Продукт високої якості
430	10.0	2.5	$Mn_{2-x}Co_xP_2O_7$	Продукт високої якості
430	15.0	2.5	$Mn_{2-x}Co_xP_2O_7$	Продукт високої якості
430	20.0	2.5	$Mn_{2-x}Co_xP_2O_7$	Не раціонально. Збільшуються енерговитрати
440	10.0	0.3	-	Домішки аморфних полімерних фосфатів.
440	10.0	0.5	$Mn_{2-x}Co_xP_2O_7$	Продукт високої якості
440	10.0	2.5	$Mn_{2-x}Co_xP_2O_7$	Продукт високої якості
440	10.0	3.0	$Mn_{2-x}Co_xP_2O_7$	Нераціонально. Збільшуються енерговитрати

*За способом - найближчим аналогом: вихідні реагенти - подвійні гідрофосфати складу $Mn_{1-x}Co_xH_2P_4O_{14} \cdot 3H_2O$ з вузькою областю гомогенності ($0 < x \leq 0.2$), швидкість нагрівання 2.5 град/хв., температура - 470-520 °С, тривалість нагрівання - 3.2-3.6 год.

Технічним рішенням корисної моделі є те, що дотримання вказаних технологічних операцій та параметрів способу одержання твердого розчину безводних мангану(II) і кобальту(II)

- дифосфатів загальної формули $Mn_{2-x}Co_xP_2O_7$ ($0 < x \leq 0.82$), що пропонується корисною моделлю, дозволяє за низькотемпературною технологічною схемою, зменшуючи в 1,5-6,0 разів енерговитрати, отримати цільовий продукт високої якості, вміст мангану(II) і кобальту(II), в складі якого можна керовано змінювати в широких межах, покращуючи його фізіологічні та біохімічні властивості при використанні для обробки греди шовкопряду.

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

- Спосіб одержання твердого розчину безводних мангану(II) і кобальту(II) дифосфатів термообробкою гідратованих солей та охолодженням, який **відрізняється** тим, що як вихідну сировину використовують твердий розчин гідратованих мангану(II) і кобальту(II) дифосфатів складу $Mn_{2-x}Co_xP_2O_7 \cdot 5H_2O$ ($0 < x \leq 0.82$), який протягом 0,5-2,5 годин нагрівають зі швидкістю 3,0-15,0 град/хв. до температури 410-450 °C та охолоджують.

Комп'ютерна верстка Л. Бурлак

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

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