



УКРАЇНА

(19) UA (11) 78156 (13) C2  
(51) МПК  
C04B 35/22 (2007.01)МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІОПИС  
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

## (54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ГІДРОКСОАПАТИТУ

1

2

(21) а200510481

(22) 07.11.2005

(24) 15.02.2007

(46) 15.02.2007, Бюл. № 2, 2007 р.

(72) Тарасенко Світлана Олександрівна, Зінченко  
Віктор Федосійович, Єрьомін Олег Георгійович,  
Стамікосто Олена Володимирівна(73) ФІЗИКО-ХІМІЧНИЙ ІНСТИТУТ ІМ.  
О.В.БОГАТСЬКОГО НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ  
НАУК УКРАЇНИ

(56) UA, 69746, C2, 15.09.2004

SU, 1834836, A3, 15.08.1993

RU, 2014846, C1, 30.06.1994

EP, 0933452, A2, 05.11.1998

WO, 88/07498, A1, 06.10.1988

JP, 2180270, 13.07.1990

JP, 2005097052, 14.04.2005

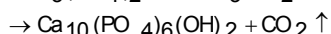
JP, 2005154181, 16.06.2005

Каназава Т. Неорганические фосфатные матери-  
алы. Под ред. А.П. Шпака и В.Л. Карбовского.- К.:  
Наукова думка.- 1998.- С. 19(57) Спосіб одержання гідроксоапатиту, що вклю-  
чає приготування шихти, її термообробку та відо-  
кремлення цільового продукту, який **відрізняєть-  
ся** тим, що шихту готують шляхом змішування  
KPO<sub>3</sub> і Ca(OH)<sub>2</sub>, а термообробку здійснюють в роз-  
плаві евтектики Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> при тем-  
пературі 450-500°C і масовому співвідношенні ши-  
хта:евтектика як 1:1.

Винахід відноситься до матеріалознавства, а саме до створення матеріалів багатофункціонального призначення в медицині, приладобудуванні, оптоелектроніці, екології тощо.

До структурного типу апатитів належать сполуки формули M<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>X<sub>2</sub>, де М - Ca, Sr, Ba; X - OH, F, Cl. Сполуки складу Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub> та Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>F<sub>2</sub> мають назву кальцієвий гідроксоапатит та фтороапатит, відповідно.

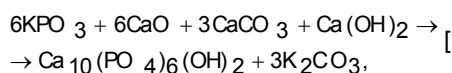
Відомий спосіб одержання кальцієвого гідроксоапатиту термообробкою суміші трикальційфосфату та кальцій карбонату водяною парою протягом 2,5 години при 1300°C за схемою:



[див. Каназава Т. "Неорганические фосфатные материалы", под ред. А.П. Шпака и В.Л.Карбовского, Київ: Наукова думка, 1998. - С.19].

Але спосіб за прототипом здійснюють при високих температурах. Це ускладнює процес одержання гідроксоапатиту.

Найближчим до винаходу, що заявляється, є спосіб одержання кальцієвого гідроксоапатиту термообробкою суміші кальцій карбонату, кальцій гідроксиду, калій метафосфату та кальцій оксиду протягом 2 годин при 680-700°C за схемою:



див. Патент України 69746А МПК 7 C04B35/22. Спосіб одержання гідроксоапатиту /В.Ф. Зінченко, Н.П. Єфрюшина, О.В. Стамікосто, О.Г. Єрьомін, І.П. Ковалевська. опубл. 15.09.2004. Бюл. №9].

Даний спосіб обрано прототипом.

Прототип збігається з винаходом, що заявляється, в наявності спільних ознак:

- приготування шихти (шляхом змішування вихідних сполук);
- термообробка шихти;
- відокремлення цільового продукту.

Але спосіб за прототипом здійснюють при велими високих температурах, до складу входить багато компонентів шихти. Це ускладнює процес одержання гідроксоапатиту.

В основу винаходу поставлено задачу розробити спосіб одержання гідроксоапатиту, в якому шляхом заміни сполук, з яких готують шихту та інших умов термообробки шихти, забезпечити спрощення способу за рахунок зниження температури та зменшення кількості компонентів шихти.

Поставлена задача вирішена в способі одержання гідроксоапатиту, що включає приготування шихти, термообробку її та відокремлення цільового продукту тим, що шихту готують шляхом змішу-

(13) C2

(11) 78156

(19) UA

вання  $\text{KPO}_3$  і  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , а термообробку здійснюють в розтопі евтектики  $\text{Li}_2\text{CO}_3 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{K}_2\text{CO}_3$  при температурі 450-500°C і масовому співвідношенні шихти: евтектика 1:1.

Новизна корисної моделі полягає в тому, що для одержання продукту використовують шихту іншого складу, інше середовище синтезу, яке вступає в реакцію з шихтою, а також інші умови термообробки:

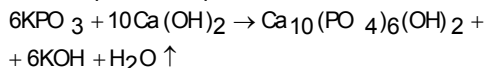
а) термообробку здійснюють в розтопі евтектики  $\text{Li}_2\text{CO}_3 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{K}_2\text{CO}_3$ ;

б) температура термообробки - 450-500°C.

Причинно-наслідковий зв'язок між сукупністю заявлених ознак та досягнутим результатом можна пояснити наступним чином.

На утворення апатитів [Патент України №69746А] з вихідних компонентів - кальцій карбонату, кальцій гідроксиду, калій метафосфату та кальцій оксиду йде більша кількість реактивів, які бажано одержувати безпосередньо перед синтезом ( $\text{CaO}$ ), а в новому винаході використовуються два реактиви. Метафосфат калію є досить кислою сполукою, і через це її застосування як реагенту дозволяє зробити процеси більш екзотермічними (тепловий ефект стає більшим у 10 разів). Реакції відбувається у середовищі сольового розтопу, який значно інтенсифікує процес через певну розчинність реагентів у ньому. Продукти реакції, принаймні до 600°C, не реагують з компонентами сольового розтопу.

Масове співвідношення між реагентами визначається, виходячи з необхідності повного перебігу реакції, тобто воно має відповідати стехіометричним коефіцієнтам рівняння:



Участь тільки компонентів шихти у реакції взаємодії підтверджено термодинамічним розрахунком ( $\Delta H_{298,p}^0 = -1383 \text{ кДж/моль}$ ).

Масове співвідношення між шихтою (сумішшю реагентів) та сольовою сумішшю (евтектикою) підібрано експериментальним шляхом: при співвідношенні, меншому за 1:1, не уся шихта змочується розтопом, що призводить до неповноти реакції; співвідношення більше за 1 призводить до перевитрат сольової суміші та розтікання розтопу поза межі шихти. Сам склад сольової суміші (27мас. %  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , 28мас. %  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 45мас. %  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) підбирався, виходячи з діаграми стану системи  $\text{Li}_2\text{CO}_3 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{K}_2\text{CO}_3$  (евтектична точка є точкою найнижчої температури повного топлення) [Волкова

Л.Ф. Изв. СО АН СССР, 1958; №7, С.33]. Нижня межа температур визначалася необхідністю забезпечення перебування сольової суміші у рідкому стані (температура топлення евтектики 390°C, верхня ж межа обумовлена необхідністю запобігання розкладу  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  і, як наслідок, зміни механізму реакції, а отже і складу продуктів.

Таким чином, даний спосіб перевищує прототип тим, що спрощує умови одержання апатиту (значно нижча температура проведення процесу, використання двох вихідних реагентів).

Спосіб здійснюють таким чином.

Змішують  $\text{KPO}_3$  і  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  і до вказаної суміші додають евтектику  $\text{Li}_2\text{CO}_3 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{K}_2\text{CO}_3$  та ретельно перетворюють. Суміш вміщують в тигель і прожарюють в електричній печі при 450-500°C протягом 2 годин. Після охолодження спік промивають декілька разів дистильованою водою і просушують при температурі 120°C. Одержують гідроксоapatит у вигляді міцного епіку білого кольору.

Приклад 1

Одержували 10г кальцієвого гідроксоapatиту  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ . Для цього 14,42г суміші готових реагентів масою:  $\text{KPO}_3$  - 7,05г;  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  - 7,37г, а також 14,42г евтектики  $\text{Li}_2\text{CO}_3 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{K}_2\text{CO}_3$  змішували, ретельно перетирали, вміщували у платиновий тигель і, далі, у електричну піч і прожарювали на відкритому повітрі протягом 2-х годин при 450°C. Після охолодження спік виймали з тигля, додавали дистильованої води і промивали 4-5 разів до майже нейтральної (pH~7-8) реакції, після чого просушували у сушильній шафі при ~120°C. Вихід становить 9,10г, або 91%. Дані рентгенофазового аналізу підтвердили однофазність зразка і відповідність його структури структурі гідроксоapatиту. Матеріал мав вигляд достатньо міцного спеку білого кольору. Спік не руйнується при тривалому (понад 2 тижні) відмиванні, на відміну від матеріалу, синтезованого у евтектиці  $\text{NaCl} - \text{KCl}$ . Відмитий від евтектики зразок руйнується лише під дією сильних ударів.

Приклади 2-8 здійснювали аналогічно прикладу 1, але з використанням різних режимів термообробки, співвідношення шихти й евтектики, а також іншого складу евтектики наведені в таблиці.

Як видно з даних, наведених в таблиці, зменшення або збільшення температури обробки призводить до одержання суміші реагентів та продуктів нез'ясованого характеру. Такі ж наслідки маємо у випадках, коли не вистачає евтектики (Приклад 7), змінюється склад евтектики: замість карбонатів використовують хлориди (Приклад 8).

Таблиця

Вплив режимів здійснення способу на якість цільового продукту

№№ прикладів	Склад евтектики	Співвідношення шихта: евтектика	Температура термообробки, °C	Результат
1	$\text{Li}_2\text{CO}_3 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{K}_2\text{CO}_3$	1:1	450	ГАП, спік достатньо міцний
2	"-	1:1	475	ГАП, спік міцний
3	"-	1:1	500	ГАП, спік дуже міцний
4	"-	1:1	>400	Суміш реагентів та продуктів нез'ясованого складу
5	"-	1:1	<550	ГАП, суміш реагентів та продуктів нез'ясованого складу
6	"-	0,5:1	475	ГАП, таблетка розпливлась
7	"-	1:0,5	475	ГАП, суміш реагентів та продуктів нез'ясованого складу
8	NaCl - KCl	1:1	500	Суміш реагентів та продуктів нез'ясованого складу