

Винахід відноситься до технології сполук фосфорної кислоти, зокрема, до способів одержання фосфатів цинку, що застосовуються як зв'язувальні сполуки, Інгібітори корозії, як складова частина люмінофорів та наповнювачів термопластів, де однією з вимог є чистота хімічної сполуки.

Найбільш близьким технічним рішенням є спосіб одержання гідроксофосфату металу, зокрема, міді, суть якого полягає в нейтралізації гідроксокарбонатом міді 5,7-8,4%-ної фосфорної кислоти, взятої в кількості 105-107%, стехіометричної дози і нагрітої до кипіння, при цьому реакцію проводять протягом 4-5 годин з наступним промиванням продукту дистильованою водою та сушінням.

Недоліком цього способу є невисокий вихід кінцевого продукту.

Задачею винаходу є створення такого способу одержання гідроксофосфату цинку, в якому, за рахунок використання нових реагентів та зміни режиму проведення реакції, досягалось би підвищення виходу кінцевого продукту.

Поставлена задача вирішується тим, що в способі одержання гідроксофосфату цинку шляхом взаємодії фосфорної кислоти з подрібненим порошкоподібним гідроксокарбонатом металу при нагріванні та перемішуванні з наступним відділенням та сушкою продукту, згідно винаходу використовують гідроксокарбонат цинку, який вводять в 5-10%-ний розчин фосфорної кислоти при 102°C на протязі 0,1-0,5 годин і додають концентровану оцтову кислоту в кількості 7-10% від стехіометричної дози іонів водню в реакції, перемішують суміш на протязі 4 годин, упарюють на протязі 1 години, охолоджують, промивають осад холодною водою і сушать продукт до постійної маси.

Суттєвою відмінною ознакою, що забезпечує підвищення ефективності способу (за рахунок одержання індивідуального продукту з виходом до 97,90% від розрахункового) є введення льодяної оцтової кислоти в процесі синтезу гідроксофосфату цинку з наступним вилученням її у газову фазу при підвищених температурах. Обґрунтування вибору оптимальних умов одержання $Zn_2OHPQ_4 \cdot 0,6 H_2O$ наведено в табл. 1-6.

В табл.1 наведені дані, які свідчать про те, що ступінь розкладу вихідного гідроксокарбонату цинку залежить від порядку змішування реагентів (температура - 102°C, тривалість дослідів - 6 годин, концентрація H_3PO_4 - 5%, доза H_3PO_4 - 100% от стехіометрії).

З наведених даних випливає, що для забезпечення повноти розкладу вихідного гідроксокарбонату цинку фосфорної кислоти потрібно вводити порошок в кислоту, оскільки зворотня послідовність вводу реагентів приводить до зафосфачення зерен гідроксокарбонату цинку та засміченню одержаного продукту вихідним карбонатом. Дані про вибір оптимального інтервалу температур, що забезпечує підвищення ступеню розкладання вихідного гідроксокарбонату цинку фосфорною кислотою, наведені в табл.2 (тривалість дослідів - 6 годин, концентрація H_3PO_4 - 5%, доза H_3PO_4 від стехіометрії - 100%).

Із даних табл.2 випливає, що з підвищенням температури реакції ступінь розкладу гідроксокарбонату цинку кислотою збільшується. При даних умовах синтезу максимально досяжна температура синтезу 102°C, при якій кипить розчин фосфорної кислоти,

В табл.3 показана залежність ступеню розкладу вихідного гідроксокарбонату цинку від концентрації H_3PO_4 (тривалість дослідів - 6 годин, температура - 102°C, доза H_3PO_4 - 100% від стехіометрії).

З наведених даних слідуює, що для забезпечення повного розкладу вихідного гідроксокарбонату цинку потрібно застосовувати розведену H_3PO_4 , оскільки збільшення концентрації кислоти приводить до утворення густої пульпи гідроксофосфату цинку і, як наслідок, зменшення ступеню розкладу гідроксокарбонату. Експериментально асаялено що оптимальною концентрацією H_3PO_4 є 5-10%-на. При більш розведених H_3PO_4 відбувається сильне розбавлення реакційної маси та зростають енергетичні затрати на її фільтрування.

Оскільки збільшення температури реакції до 102°C та використання розчину H_3PO_4 оптимальної концентрації (табл.2,3) не забезпечує достатньої повноти розкладання карбонатів, то пропонується використання методу активації вихідного гідроксокарбонату цинку аналогічно прототипу.

Для активації реакції нейтралізації використовували гідроксокарбонат цинку, оброблений (подрібнений) в дезінтеграторі. Результати цих дослідів наведені в табл.4 (вплив активації вихідного гідроксокарбонату цинку на мольне співвідношення ZnO/P_2O_5 в продуктах і на ступінь розкладу карбонатів, % температура - 102°C, концентрація H_3PO_4 -5%, тривалість - 6 годин).

Із даних табл.5 видно, що активація вихідного гідроксокарбонату цинку підвищує ступінь розкладу карбонатів на 4,43%. При використанні активованого гідроксокарбонату цинку мольне співвідношення наближується до 4, що відповідає утворенню індивідуального Zn_2OHPQ_4 . Але, судячи по величині максимального ступеню розкладу карбонатів, продукт містить багато домішок і не відноситься до категорії "Ч".

Вибір оптимального часу взаємодії активованого гідроксокарбонату цинку з фосфорною кислотою приведений в табл.5 (температура - 102°C, концентрація H_3PO_4 -5%, доза H_3PO_4 от стехіометрії - 100%).

Встановлено, що синтез гідроксофосфату цинку з використанням активованого гідроксокарбонату цинку доцільно проводити на протязі 6-8 годин.

На основі проведених дослідів встановлено, що досягнути повного розкладу гідроксокарбонату цинку в реакції з H_3PO_4 , взятої в кількості 100% від стехіометрії, за 6 - 8 годин при температурі 90 - 102°C та нормальному тиску (1 атм), неможливо. Для усунення цього недоліку, тобто для досягнення більшої повноти розкладу гідроксокарбонату цинку у даному винаході в процесі синтезу запропоновано додатково вводити концентровану оцтову кислоту для дорозкладання вихідного гідроксокарбонату цинку з наступним вилученням її у газову фазу з реакційної суміші при підвищених температурах. Результати дослідів наведені в табл.6 (вплив надлишку іонів H^+ на співвідношення ZnO/P_2O_5 , ступінь розкладу вихідного гідроксокарбонату та на вихід цільового продукту (температура - 102°C, тривалість - 6 годин, доза H_3PO_4 - 100% від стехіометрії)).

Дані табл.6 свідчать про те, що використання у синтезі 5 - 10% надлишку від стехіометрії іонів H^+ (шляхом введення оцтової кислоти) забезпечує підвищення ступеню розкладу гідроксокарбонату цинку до 98,73% і виходу цільового продукту до 97,90%.

Використання неактивованого гідроксокарбонату цинку приводить до засмічення цільового продукту нерозкладеними карбонатами на 6,33% та до зниження виходу цільового продукту на 8,80%. Використання 10%-ного надлишку H_3PO_4 приводить до утворення продукту, мольний ZnO/P_2O_5 в якому близький до 3,60, що

свідчить про засмічення його більш кислими фосфатами при одночасному зниженні ступеню розкладу гідрокарбонату цинку на 8,72% в порівнянні з дослідом № 2. При збільшенні надлишку іонів H^+ (що вносяться. Оцтовою кислотою) до 15% від стехіометрії проходить повний розклад карбонатів, але співвідношення ZnO/P_2O_5 зменшується до 3,90.

Встановлено, що синтез гідроксофосфату цинку з використанням активованого гідрокарбонату цинку доцільно проводити при 102°C на протязі не менш як 6 годин при 5-10%-ному надлишку іонів H^+ від стехіометрично необхідного. При цьому утворюється індивідуальний продукт складу $4 ZnO \cdot P_2O_5 \cdot 1,6 H_2O$, що відповідає основному фосфату цинку - $Zn_2OHPO_4 \cdot 0,6H_2O$. Опис реалізації запропонованого способу одержання гідроксофосфату цинку складу $Zn_2OHPO_4 \cdot 0,6H_2O$ приведений в прикладах винаходу.

Приклад 1. У термостатований при 102°C реактор поміщають 30-50 мас.ч. дистильованої води і 41,9 мас.ч. 5%-ного розчину H_3PO_4 . При постійному перемішуванні на протязі 0,1 - 0,5 години вносять 5 мас.ч. гідрокарбонату цинку (ZnO - 72,86%), обробленого в дезінтеграторі. Після введення реагентів суспензію перемішують 0,3 - 0,5 години і вводять 0,3 - 0,4 мас.ч. льодяної оцтової кислоти ($HAc > 99,8$) і перемішують при 102°C на протязі не менше 4-х годин. Потім упарюють і видержують при 102-105°C на протязі 1 години додають 30 - 50 мас.ч. дистильованої води, перемішують при 102°C ще 0,2 - 0,3 години, охолоджують, відділяють осад, промивають його 40-50 мас.ч. холодної дистильованої води і сушать до постійної маси.

Одержують індивідуальний $Zn_2OHPO_4 \cdot xH_2O$.

Приклад 2. В термостатований при 102°C реактор поміщають 30-50 мас.ч. дистильованої води і 20,95 мас.ч. 10%-ного розчину H_3PO_4 . При постійному перемішуванні на протязі 0,1-0,2 години вносять 5,0 мас.ч. гідрокарбонату цинку (ZnO - 72,86%), обробленого в дезінтеграторі. Після введення реагентів суспензію перемішують 0,2-0,3 години і додають 0,2-0,3 мас.ч. льодяної оцтової кислоти ($HAc > 99,8\%$). Упарюють до 10-20 мл та перемішують при постійному об'ємі 6 годин. Потім додають 30-40 мас.ч. частин дистильованої води, перемішують ще 0,5 години, охолоджують, відділяють осад, промивають 40 - 50 мас.ч. дистильованої води і сушать до постійної маси.

Одержують індивідуальний $Zn_2OHPO_4 \cdot xH_2O$.

Використання запропонованого способу одержання гідроксофосфату цинку складу $Zn_2OHPO_4 \cdot 0,6-1,1H_2O$ забезпечує при порівнянні з прототипом (він же і модель базового об'єкту) наступні переваги:

- 1) можливість одержання індивідуального гідроксофосфату цинку;
- 2) підвищення виходу цільового продукту з 71,4% до 97,90%;
- 3) значне спрощення апаратурного оформлення синтезу;
- 4) реалізацію способу в практично безвідходному режимі.

Таблиця 1

Порядок змішування		Ступінь розкладу карбонатів, %
Вихідний реагент в реакторі	Реагент, що добавляється	
Суспензія гідроксокарбонату цинку	H_3PO_4	80,03
Однчасне змішування реагентів*	Порошкоподібний гідроксокарбонат	81,06
H_3PO_4		84,16

* Змодельовано за прототипом.

Таблиця 2

Температура, °C	Ступінь розкладу карбонатів, %
50	81,94
70*	82,26
90	82,89
102	84,16

* Змодельовано за прототипом.

Таблиця 3

C, %	Ступінь карбонатів, %	Якісна оцінка консистенції суміші
2*	84,20	Розчин
5	84,16	Розчин
10	84,16	Розчин
20	83,84	Густа суспензія
40	81,60	Пульпа

* Внаслідок сильного розбавлення розчину спосіб потребує великих затрат тепла на випаровування води та затрат часу на його здійснення і тому не може відноситись до оптимальних.

Таблиця 4

Стан гідроксокарбонату цинку	$M \frac{ZnO}{P_2O_5}$	Ступені розкладу карбонатів, %
Неактивований	4,18	84,16
Активований	3,99	88,59
Активований*	4,02	84,79

* Змодельовано за прототипом, $T = 70^\circ C$, $\tau = 4$ години.

Таблиця 5

Час	$M \frac{ZnO}{P_2O_5}$	Ступені розкладу карбонатів, %
4	4,02	84,16
6	3,99	88,59
8	4,00	88,91
10	4,00	89,00
4*	4,02	84,79

* Змодельовано за прототипом.

Таблиця 6

Надлишок іонів H^+ від стехіометрії	$M \frac{ZnO}{P_2O_5}$	Ступінь розкладу карбонатів, %	Матеріальний склад продукту	Вихід продукту по ZnO, %	Вміст цільового компонента, %
5	4,02	96,83	$0,97 \cdot 2 Zn_2OHPO_4 \cdot 0,6 H_2O +$ $+ 0,03 Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O +$ $+ 0,05 ZnCO_3$	99,6	95,92
10	4,00	98,73	$0,98 \cdot 2 Zn_2OHPO_4 \cdot 0,6 H_2O +$ $+ 0,02 Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O +$ $+ 0,02 ZnCO_3$	99,4	97,90
10*	4,02	92,40	$0,90 \cdot 2 Zn_2OHPO_4 \cdot 0,7 H_2O +$ $+ 0,1 Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O +$ $+ 0,12 ZnCO_3$	99,5	89,10
10**	4,02	84,79	$0,72 \cdot 2 Zn_2OHPO_4 \cdot H_2O +$ $+ 0,28 Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O +$ $+ 0,39 ZnCO_3$	99,6	71,40
10***	3,60	90,01		99,8	55,88
15	3,90	100	$0,90 \cdot 2 Zn_2OHPO_4 \cdot 0,7 H_2O +$ $+ 0,10 Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$	99,1	88,90

* Використання неактивованого гідроксокарбонату.

** Відповідно до прототипу.

*** 10%-ний надлишок H_3PO_4 від стехіометрії.