



УКРАЇНА

(19)

(13)

C1

(51)с C O! B 25/37

ДЕРЖАВНЕ  
ПАТЕНТНЕ  
ВІДОМСТВО

## НА ВИНАХІД

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ГІДРОКСОФОСФАТУ МІДІ

1

(20)94301158, 04.06 93

(21)4938425/26

(22)22.05 91. SU

(46)31.03.95. Бюл. № 1

(56) 1. Заявка ФРГ № 3342291,  
кл. С 01 В 25/37, 1 985.2 Авторское свидетельство СССР  
№ 1414776, кл. С 01 В 25/26. 1988.

(71) Українська сільськогосподарська академія

(72) Копілевич Володимир Абрамович,

Щегров Леонід Миколайович, Вовкотруб

Юрій Миколайович, Слободяник Микола Се

менович

(73) Український державний аграрний  
університет (UA)

(57) Способ получения гидроксифосфата меди, включающий взаимодействие гидроксикарбоната меди с фосфорной кислотой концентрацией не менее 6% при перемешивании и повышенной температуре в течение 4-5 часов с последующим отделением и сушкой осадка, отличающийся тем, что гидроксикарбонат меди предварительно обрабатывают в дезинтеграторе, а взаимодействие осуществляют путем одновременного дозирования гидроксикарбоната меди и фосфорной кислоты при 60~80°C в течение не менее 3,5 часов, поддерживая pH получаемой смеси 2.8-3,6

Винахід відноситься до технології реактивних та технічних сполук фосфорної кислоти, зокрема, до способів одержання фосфатів міді, що є перспективними каталізаторами, термонаповнювачами пластмас, антипіренами, компонентами антикорзійних покриттів і зубних цементів та мікродобривами.

Метою даного винаходу є збільшення виходу продукту та вмісту в ньому цільової речовини

Відмінними ознаками винаходу є: 1) порядок змішування реагентів; 2) рН реакції; 3) доза розчину  $H_3PO_4$ ; 4) температура синтезу.

Суттєвою відмінною ознакою що забезпечує збільшення ефективності способу (за рахунок одержання індивідуального цільового продукту з виходом 100% від теоретичного) є попередня обробка (змелення) вихідного гідроксикарбонату міді на дезинтеграторі

Суть даного винаходу полягає в одержанні індивідуального  $C_{112}ONPO_4 \times xO,5HgO$  шляхом одночасного змішування попередньо обробленого на дезинтеграторі гідроксикарбонату міді з розчином  $H_3PO_4$  при рН 2,8-3,6 на протязі не менш як 3,5 години при 60-80°C з наступним відділенням та сушкою продукту. Обґрунтування вибору оптимальних умов одержання  $C_{112}ONPO_4 \times xO,5HgO$  приведено в табл. 1-5.

В табл. 1 приведені дані, які свідчать про те, що вихід продукту та вміст у ньому цільового компоненту залежать від порядку змішування реагентів (концентрація  $H_3PO_4$  - 8-15%, довготривалість реакції - 4 години).

із наведених даних слідує, що для забезпечення повноти розкладу вихідного гідроксикарбонату міді фосфорною кислотою потрібно застосувати прийом одночасного змішування реагентів (у прототипі в розчин  $H_3PO_4$  вводять порошкоподібний

C  
>00  
VI

O

гідроксокарбонат міді). При цьому вихід продукту за даним способом на 0,3% вищий, ніж у прототипі і складає 98,6%.

Враховуючи, що змішування вихідних реагентів проводять при рН 2,8-3,6 (визначення по даним потенціометричного титрування як інтервал скачку на кривій нейтралізації), розчин  $\text{H}_3\text{PO}_4$  та порошкоподібний гідроксокарбонат міді дозують в реактор з водою, яка підкислена до рН 2,8. Тому в синтезі доцільно використовувати настільки розбавлену фосфорну кислоту, щоб можна було при постійному перемішуванні достатньо чітко регулювати рН середовища, без значного розбавлення суміші. Експериментально встановлено, що оптимальна концентрація  $\text{H}_3\text{PO}_4$  становить 6-15%. При більш високій концентрації кислоти складно проводити регулювання рН реакції, а при більш низькій проходить сильне розбавлення реакційної маси та збільшення енергозатрат на її нагрів та фільтрування.

Для активації реакції нейтралізації пропонується використовувати подрібнений 25 гідроксокарбонат міді, попередньо оброблений (змелений) на дезінтеграторі. Результати цих експериментів приведені в табл. 2.

із даних табл. 2 слідує, що використання у синтезі гідроксофосфату міді прийомів обробки гідроксокарбонату міді в дезінтеграторі та його одночасне змішування з розчином  $\text{H}_3\text{PO}_4$  забезпечує при порівнянні з прототипом збільшення загального виходу продукту на 1,1%, а цільового продукту на 2,5%. При цьому одночасно можливо знизити температуру реакції з 100-105°C до 80°C, що забезпечує економію тепла та зпрощує виробництво.

Склад та вихід цільового продукту залежить від рН, при якому змішують розчин  $\text{H}_3\text{PO}_4$  порошкоподібний гідроксокарбонат міді, попередньо оброблений в дезінтеграторі (табл. 3).

із даних, приведених в табл. 3, слідує, що оптимальний інтервал рН реакції становить 2,8-3,6. При зниженні чи підвищенні рН синтезу зменшується вихід цільового продукту за рахунок утворення крім гідроксофосфату міді домішок інших фосфатів міді. В запропонованому способі при порівнянні з прототипом вихід цільового продукту збільшується на 2,5%. Крім того, у способі-прототипі через використання надлишку  $\text{H}_3\text{PO}_4$  в синтезі утворюється біля 5% відходів кислоти, а в запропонованому способі відходів немає.

Вибір оптимального інтервалу температур, що забезпечує підвищення виходу

цільового продукту при порівнянні з прототипом, приведений в табл. 4.

Встановлено, що синтез гідроксофосфату міді з використанням обробленого в дезінтеграторі гідроксокарбонату міді доцільно проводити при 60-80°C. При цьому, крім збільшення виходу продукту, досягається зменшення витрат тепла.

Вихід цільового продукту залежить також від тривалості процесу нейтралізації фосфорної кислоти гідроксокарбонатом міді (табл. 5).

З даних, приведених в табл. 5, слідує, що вихід цільового продукту перебільшує даний показник у способі-прототипі при довготривалості нейтралізації реагентів не менше як 3,5 години. Скорочення цього процесу до 2-3 годин приводить до засмічення цільового продукту домішками середнього фосфату міді.

Опис реалізації запропонованого способу одержання гідроксофосфату міді приведено в прикладах винаходу.

**П р и к л а д 1.** У термостатований при 60°C реактор заливають 30-50 мас. частин дистильованої води та 0,2-0,3 мас. частини 10%-ного розчину  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . При безперервному перемішуванні на протязі 4 годин однозначно невеликими порціями вносять 7,0 мас. частин гідроксокарбонату міді (71,2%  $\text{Cu}$ ), обробленого в дезінтеграторі, та 30,5 мас. частин 10%-ного розчину  $\text{H}_3\text{PO}_4$  таким чином, щоб рН реакційної суміші знаходився у межах 2,6-3,6. Після введення реагентів, суспензію перемішують при 60°C ще 0,5 години, потім охолоджують, відділяють осадок, промивають його 50 мас. частинами дистильованої води і сушать до постійної маси.

Одержують індивідуальний  $\text{Cu}_2\text{OHPO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  з виходом 100% від теоретично розрахованого.

**П р и к л а д 2.** В термостатований при 80°C реактор заливають 30-50 мас. частин дистильованої води і 0,2-0,3 мас. частини 10%-ного розчину  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . При постійному перемішуванні на протязі 3,5 годин одночасно порціями вносять 7,0 мас. частин гідроксокарбонату міді (71,2%  $\text{CuO}$ ), попередньо обробленого в дезінтеграторі, та 30,5 мас. частин 10%-ного розчину  $\text{H}_3\text{PO}_4$  таким чином, щоб рН реакційної суміші знаходився у межах 2,8-3,6. Після введення реагентів суспензію перемішують при 80°C ще 0,5 години, а потім охолоджують, відділяють осад, промивають його 50 мас. частинами дистильованої води та сушать до постійної маси.

Одержують індивідуальний С112ОНРО4 з виходом 100% від теоретично розрахованого.

**П р и к л а д 3.** В термостатований при 80°C реактор заливають 30-50 мас. частин дистильованої води та 0,2-0/мас. частини 8%-ного розчину Н3РО4. При постійному перемішуванні на протязі 4 годин одночасно порціями вносять 7,0 мас. частин гідроксокарбонату міді (71,2% CuO) та 38.4 мас. частин 8%-ного розчину Н3РО4 таким чином, щоб рН реакційної суміші знаходився в межах 2.9-3.6. Після введення реагентів суспензію перемішують при 80°C ще 0.5 години, а потім охолоджують, відділяють осад, промивають його 50 мас. частинами дистильованої НгО та сушать до постійної маси.

Одержують індивідуальний С112ОНРО4 з виходом 100% від теоретично розрахованого.

Використання запропонованого способу одержання гідроксофосфату міді забезпечує при порівнянні з прототипом і базовим об'єктом (ТУ 6-09-01-346-76 та заводська методика одержання "Міді фосфорнокислої

основної" до нього, група Л-51) наступні переваги:

1. Збільшення виходу цільового продукту:

- при порівнянні з прототипом від 97,5% до 100%;

- при порівнянні з базовим об'єктом від 82% до 100%;

2. Зменшення витрати Н3РО4 у синтезі:

- при порівнянні з прототипом з 105-107% до 100%;

- при порівнянні з базовим об'єктом з 115-120% до 100%.

3. Зниження температури синтезу:

- при порівнянні з прототипом з 100-105°C до 60-80°C;

- при порівнянні з базовим об'єктом з 90-100°C до 60-80°C.

4. Скорочення довготривалості процесу при порівнянні з базовим об'єктом від 15-20 годин до 4 годин.

5. Усунення відходів виробництва та забезпечення таким чином його екологічну безпеку.

6. Зменшення енерго-1 працезатрат на одиницю продукції.

Таблиця 1

Порядок змішування		Доза НЗРО4 в % от стехіометрії	Температу- ра синтезу, °C	Ступінь роз- кладу кар- бонатів, %	Вихід про- дукту по CuO, % від теоретич- ного	Вміст цільового компонен- ту. %
Вихідний реагент у реакторі	реагент, що добав- ляється					
Суспензія гідроксокар- бонату міді НЗРО4	НЗРО4	105	100-105	93	96.2	94,8
		100	80	91	99.4	86,7
	Порошко- подібний гідроксо- карбонат	105*	100-105	98	98,3	94,4
		100	80	90	100	88,5
Одночасне змішування реагентів (запропонова- ний спосіб)		100	80	99	98,6	89,0

прототип

Таблиця 2

п/п	Порядок змішування реагентів	Метод обробки гідроксокарбонату міді	Ступінь розкладу карбонатів, %	Вихід продукту, % від теоретичного	Вихід цільового продукту, %
1	В розчин Н3РО4 вводять порошкоподібний гідроксокарбонат міді	Без обробки*	100	98.9	97.5
2		з обробкою в дезінтеграторі**	96	100	90.0
3	Одночасне змішування реагентів (запропонований спосіб)	з обробкою в дезінтеграторі	100	100	100

\*прототип (температура реакції 100-105°C, доза Н3РО4 105%).

\*\*змодельовано за прототипом (температура 80°C, доза Н3РО4 100%).

Таблиця 3

Інтервал рН змішування компонентів	Речовинний склад продуктів	Вихід цільового продукту, %
2.2-2,6	$0,88[2\text{СигОНРОг} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}] + 0,12[\text{Сиз}(\text{РО}_4\text{Б} \cdot 2\text{H}_2\text{O}) \text{ f} + 0,01[\text{СигСОз} \cdot \text{Сиг}(\text{ОН})_2]$	87,6
2,8-3,6	$\text{СигОНРО}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	100
3,8-4,2	$0,92[\text{Cu}_2\text{ОНРО}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}] + 0,08[\text{Сиз}(\text{РО}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$	91,3
2-2,5*	$\text{Сиг}_2\text{ОНРО}_4 \cdot 0,2\text{H}_2\text{O}$	97,5

\*прототип

Таблиця 4

Температура реакції, °С	Вихід цільового продукту, %	Витрати тепла на одержання 1 г продукту, Дж
100-105*	97,5	953
80	100	935
60	98,3	437
40	19,0	-

\*спосіб-прототип

Таблиця 5

Температура синтезу, °С	Довготривалість нейтралізації реагентів, години	Речовинний склад продуктів	Вихід цільового продукту, %
100-105*	4	$\text{СигОНРО}^* \cdot 0,2\text{H}_2\text{O}$	97,5
80	3,5	$\text{Cu}_2\text{ОНРО}_4$	100
60	4,0	$\text{Cu}_2\text{ОНРО}_4$	100
60	3,5	$\text{Сиг}_2\text{ОНРО}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	100
60	3	$0,9[2\text{СигОНРО}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}] + 0,1[\text{Сиз}(\text{РО}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$	91
60	2	$0,64[2\text{Сиг}_2\text{ОНРО}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}] + 0,36[\text{Сиз}(\text{РО}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$	66,2

\*прототип

Упорядник

Техред М.Моргентал

Замовлення 4501

Коректор М. Петрова

Тираж

Підписне

Державне патентне відомство України,  
254655-, ГСП, Київ-53, Львівська пл., 8

Виробничо-видавничий комбінат "Патент", м. Ужгород. вул.Гагаріна, 101