

**ОПИСАНИЕ
ИЗОБРЕТЕНИЯ
К ПАТЕНТУ**
(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ
СОБСТВЕННОСТИ

(19) **ВУ** (11) **24560**

(13) **С1**

(45) **2025.04.20**

(51) МПК

С 01В 25/36 (2006.01)

(54) **СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО
ОРТОФОСФАТА АЛЮМИНИЯ**

(21) Номер заявки: а 20230268

(22) 2023.10.24

(71) Заявитель: Учреждение образования
"Белорусский государственный тех-
нологический университет" (ВУ)

(72) Авторы: Ещенко Людмила Семе-
новна; Понятовский Олег Виталье-
вич; Коробко Евгения Викторовна;
Шинявская Яна Александровна
(ВУ)

(73) Патентообладатель: Учреждение обра-
зования "Белорусский государствен-
ный технологический университет"
(ВУ)

(56) ВУ 2514 С1, 1998.

RU 24804403 С2, 2013.

SU 1111986 А, 1984.

SU 382274, 1973.

SU 1461371 АЗ, 1989.

SU 557996, 1977.

ЕЩЕНКО Л.С. и др. Влияние способа
и условий получения алюмофосфата
на его состав и дисперсность. Вестник
ПНИПУ. Химическая технология и
биотехнология, 2022, № 3, с. 58-72.

(57)

Способ получения высокодисперсного кристаллогидрата ортофосфата алюминия, при котором 40-45%-ную фосфорную кислоту подвергают взаимодействию с гидроксидом алюминия при нагревании с получением алюмофосфатного раствора, содержащего 26,0-28,9 мас. % P_2O_5 и 6,8-7,5 мас. % Al_2O_3 , который выдерживают при комнатной температуре не менее 3 суток в замкнутой системе, осуществляют кристаллизацию высокодисперсного $AlPO_4 \cdot 2H_2O$ при температуре 98-100 °С и проводят фильтрацию и отмывку продукта при температуре не менее 80 °С.

Изобретение относится к области получения дисперсных неорганических соединений, в частности гидратированного ортофосфата алюминия, который находит применение при создании технических материалов, таких как стоматологические цементы, медицинские вакцины и препараты, лакокрасочные покрытия, электрореологические суспензии для машино-, приборостроения. При создании таких технических материалов с заданными физико-химическими свойствами определяющую роль играет размерный фактор. Поэтому в настоящее время во всем мире широко проводятся исследования по разработке способов получения высокодисперсных, с размером частиц на уровне нанометров, химических соединений как сырьевых компонентов. Что касается ортофосфата алюминия, то способы его получения известны, но авторы ставили своей целью только получение фосфата алюминия заданного химического состава и структуры, например гелеобразного, кристалли-

ческого, с моноклинной, орторомбической структурой, пористой или цеолитоподобной структурой.

Известные способы получения ортофосфата алюминия можно разделить на три группы. К первой группе относятся способы, основанные на взаимодействии водорастворимых солей алюминия со щелочными реагентами [1-3]. Так, в [1] описан способ получения геля фосфата алюминия в качестве субстанции антацидного лекарственного препарата, заключающийся во взаимодействии алюминийсодержащих соединений, в частности солей алюминия или сплавов на основе алюминия, с раствором фосфорной кислоты или ее солей при молярном соотношении алюминий/фосфор (0,3-1,3):1 с последующим выделением целевого продукта при pH 4,0-6,5 путем добавления щелочного реагента. Полученный гель фосфата алюминия промывают, фильтруют и высушивают, получая рентгеноаморфный алюмофосфат. Выход целевого продукта близок к теоретическому.

В [2] описан процесс получения фосфата алюминия, заключающийся в смешении растворов хлорида алюминия и ортофосфата натрия с получением осадка фосфата алюминия и жидкой фазы. Образование и осаждение твердой фазы происходит при температуре от 50 до 70 °C в течение 2-5 суток, после чего удаляют жидкую фазу и сушат осадок фосфата алюминия. Этапы смешения растворов, осаждения фосфата алюминия и удаления жидкой фазы осуществляют в замкнутой системе. Предложенный способ позволяет получать $AlPO_4$ как алюминийсодержащий адъювант. Данные о размере частиц получаемого фосфата алюминия отсутствуют.

Авторами [3] описан способ получения гидрата трехзамещенного фосфата алюминия путем взаимодействия растворов фосфорной кислоты, алюминийсодержащей соли и аммиака с последующей фильтрацией, отмывкой и сушкой продукта. В качестве алюминийсодержащей соли используют хлорид или нитрат алюминия. Взаимодействие ведут при pH 1,8-2,0 и температуре 120-130 °C. Согласно данному способу, алюминийсодержащую соль (хлорид, нитрат) растворяют в фосфорной кислоте в мольном соотношении $Al_2O_3:P_2O_5 = 1:(1-1,05)$, pH раствора 0,26, затем pH раствора доводят аммиаком до 1,8-2,0. Полученную смесь помещают в герметически закрытый сосуд и выдерживают при 120-130 °C в течение 12-18 ч. Образующийся осадок отделяют от маточника, промывают водой до отсутствия в промывных водах хлорид- или нитрат-анионов и сушат при 40 °C до постоянной массы. Готовый кристаллический продукт, согласно химическому анализу, отвечает формуле $AlPO_4 \cdot 2H_2O$. Данный способ позволяет получать кристаллический дигидрат трехзамещенного фосфата алюминия с выходом до 94 %. Характеристика дисперсности полученного продукта не представлена.

Общим недостатком способов [1-3], кроме отсутствия описания дисперсности полученных продуктов, является использование в качестве исходных реагентов солей алюминия, что приводит к образованию побочных продуктов в виде большого объема (десятки метров кубических) разбавленных растворов солей (хлоридов, нитратов) в расчете на 1 т целевого продукта, переработка которых экономически нецелесообразна. Следовательно, образуются сточные воды, сброс которых приводит к загрязнению окружающей среды.

Ко второй группе можно отнести способы получения алюмофосфатов, основанные на гидролизе алюминийфосфорсодержащих соединений [4]. Авторами [4] предложен способ получения фосфата алюминия путем нагревания органического комплексного галогенфосфорсодержащего соединения алюминия с соотношением грамм-атомов алюминия и грамм-атомов фосфора от 1:2 до 2:1, преимущественно 1:1, с соотношением грамм-атомов алюминия и грамм-атомов галогена порядка 1:1 и содержащего не менее одной химически связанной молекулы оксосоединения общей формулой R-OH, где R - водородный атом или замещенная или незамещенная органическая алифатическая группа, например алифатический спирт, который содержит от 1 до 10 атомов углерода в молекуле, преимущественно от 1 до 4 атомов углерода в молекуле, а нагревание ведут при температуре 80-500 °C, преимущественно при температуре 100-150 °C. Предложенный способ обеспе-

чивается получение фосфата алюминия состава AlPO_4 . Отмечено, что возможно получение как аморфного, так и кристаллического алюмофосфата. Сведения о дисперсности продукта отсутствуют.

Недостатками данного способа являются:

- 1) использование органического комплексного галогенфосфорсодержащего соединения алюминия, происхождение которого как сырьевого материала неизвестно;
- 2) проведение гидролиза данного соединения, в результате которого образуется целевой продукт, а также побочный - газообразная фаза, содержащая соединения хлора и требующая очистки, которая авторами не предусмотрена и в патенте не описана, что делает данный способ нетехнологичным.

Третья группа включает способы получения ортофосфата алюминия, основанные на взаимодействии оксида или гидроксида алюминия с фосфорной кислотой [5, 6]. В [5] описан способ получения кристаллического алюмофосфата, обладающего свойствами молекулярных сит. В данном способе гидроксид алюминия взаимодействует с фосфорной кислотой при 100-300 °С. Процесс ведут при постоянном объеме в автоклаве в присутствии органического реагента. Полученный осадок отделяют, промывают водой, сушат и подвергают термообработке с целью сгорания органического соединения.

Данный способ отличается сложностью, поскольку целенаправленное получение пористой структуры алюмофосфатных материалов происходит только при особых условиях, в частности при высоких температурах, давлении, в присутствии органических соединений (аминов).

Согласно [6], трехзамещенный фосфат алюминия получают путем взаимодействия фосфорной кислоты с гидроксидом алюминия. В данном способе предложено взаимодействие реагентов, взятых в соотношении гидроксид алюминия к фосфорной кислоте 1:2,5-2,7, осуществлять при 70-90 °С, предпочтительно 80-90 °С. Одну весовую часть технического гидроксида алюминия растворяют в горячей 30%-ной фосфорной кислоте, взятой в 2,7-кратном избытке. Полученный раствор разбавляют водой в соотношении 1:2-2,5 (15 % H_3PO_4) и нагревают до 80-90 °С в течение 12-18 ч, не перемешивая, периодически добавляя воду для поддержания постоянного объема. Образовавшийся кристаллический осадок отделяют от маточного раствора центрифугированием и промывают водой до нейтральной среды. Маточный раствор, содержащий 1,5 мас. % оксида алюминия и 13-15 мас. % фосфорной кислоты, концентрируют фосфорной кислотой до 30 мас. % концентрации по H_3PO_4 , добавляют гидроксид алюминия и вновь кристаллизуют трехзамещенный фосфат алюминия по схеме, описанной выше. Предложенный способ позволяет получать кристаллический продукт строго стехиометрического состава $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Выход по фосфорной кислоте составляет 60-65 %. Содержание примесей составляет 0,04-0,06 мас. %.

Таким образом, получение гидратированного ортофосфата алюминия вышеописанным способом сводится к следующим основным стадиям:

- 1) получение алюмофосфатного раствора путем растворения $\text{Al}(\text{OH})_3$ в H_3PO_4 ;
- 2) нагревание раствора, при котором достигается пересыщение, сопровождающееся кристаллизацией фосфата алюминия;
- 3) отмывка осадка;
- 4) сушка.

Данный способ получения трехзамещенного фосфата алюминия является наиболее близким к заявляемому по технической сущности и может быть прототипом, который имеет следующие недостатки:

- 1) использование разбавленного раствора, из которого при его нагревании кристаллизуется фосфат алюминия, в частности, содержащего 10,9 мас. % P_2O_5 и 2,8 мас. % Al_2O_3 , что обуславливает низкую скорость процесса, которая зависит от концентрации реагентов. Такой раствор получается за счет того, что для взаимодействия с гидроксидом алю-

миния используют 30 мас. % фосфорную кислоту, после чего полученный алюмофосфатный раствор разбавляют водой до содержания в нем 15 мас. % H_3PO_4 ;

2) использование большого объема реакционной массы для получения 1 т целевого продукта, который, учитывая выход 60-65 %, составляет порядка 18 м³. Процесс нагревания такого объема реакционной массы в течение 18 ч является энергоемким. Кроме того, требуются реакционные аппараты большой емкости;

3) изменение параметров процесса (температуры, концентрации) по мере кристаллизации за счет испарения и введения воды. Во-первых, это усложняет проведение процесса, поскольку требуется постоянный контроль за подачей воды. Во-вторых, характерно изменение степени пересыщения, что влияет на количество зародышей и размер растущих кристалликов твердой фазы, в частности, ортофосфата алюминия. Исходя из этого, условия получения фосфата алюминия, описанные в патенте, обуславливают образование полидисперсного фосфата алюминия с размером кристаллов до 100 мкм, что установлено нами экспериментально. Дисперсность фосфата алюминия, синтезированного согласно [6], показана в таблице.

Распределение частиц по размерам для образца $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, полученного согласно [6]

Размер частиц, мкм	Содержание, %	Размер частиц, мкм	Содержание, %	Размер частиц, мкм	Содержание, %
0,050-1,000	1,93	1,000-2,000	5,48	2,000-3,000	5,56
3,000-4,000	4,10	4,000-5,000	3,07	5,000-10,000	13,31
10,000-20,000	16,47	20,000-50,000	31,13	50,000-100,000	18,38
100,000-200,000	0,57				

4) низкий выход (60-65 %) продукта по фосфорной кислоте, несмотря на ее рецикл. В патенте не указана температура фильтрации и отмывки осадка, хотя эти параметры влияют на растворимость фосфата алюминия и его выход. Ортофосфат алюминия имеет отрицательный температурный коэффициент растворимости, поэтому температура процесса разделения суспензии и промывной воды влияет на растворение образовавшегося осадка в жидкой фазе, содержащей избыточную фосфорную кислоту, что уменьшает выход.

Задачами предлагаемого изобретения являются:

- 1) получение высокодисперсного ортофосфата алюминия;
- 2) увеличение выхода продукта.

Поставленные задачи достигаются следующим образом. Алюмофосфатный раствор получают растворением $\text{Al}(\text{OH})_3$ в фосфорной кислоте с массовой долей H_3PO_4 40-45 % и выдерживают при комнатной температуре не менее 3 суток (стадия старения). После этого раствор нагревают в реакторе с герметично закрытой крышкой или в автоклаве до температуры 98-100 °С и выдерживают в течение 8-10 ч. Образующуюся при этом пастообразную массу разделяют на фильтре с обогревом на твердую и жидкую фазы, затем осадок промывают водой температурой не менее 80 °С до отрицательной реакции на PO_4^{3-} -анионы. Отмытый осадок сушат на воздухе при комнатной температуре или при температуре 50-60 °С до постоянной массы. Жидкую фазу, полученную после фильтрации и содержащую до 27,0 мас. % P_2O_5 (37,3 мас. % H_3PO_4) и до 3,5 мас. % Al_2O_3 , концентрируют фосфорной кислотой до содержания H_3PO_4 40-45 мас. % и растворяют в ней гидроксид алюминия при мольном соотношении Al_2O_3 : P_2O_5 , равном 1,0:2,75, и опять подают в реактор для кристаллизации. Выход продукта по фосфорной кислоте составляет 80-85 %.

Отличительные признаки данного способа следующие.

1. Концентрация раствора, из которого кристаллизуется фосфат алюминия. Образование фосфата алюминия происходит в концентрированных алюмофосфатных растворах, содержащих 26,0-28,9 мас. % P_2O_5 , 6,8-7,5 мас. % Al_2O_3 (в прототипе раствор содержит

10,0-11,0 мас. % P_2O_5 и 2,5-3,0 мас. % Al_2O_3), полученных взаимодействием гидроксида алюминия с 40-45 мас. % фосфорной кислотой. Концентрация алюмофосфатных растворов влияет на ход процесса кристаллизации и, соответственно, свойства получаемого продукта, в частности на его дисперсность. При кристаллизации фосфата алюминия из растворов с содержанием P_2O_5 менее 26,0 мас. % скорость роста зародышей может превышать скорость их образования, что способствует образованию крупных частиц. В этом случае формируется мелкокристаллический продукт, что и наблюдается в случае получения фосфата алюминия согласно прототипу [6].

Алюмофосфатные растворы с содержанием P_2O_5 выше 30 мас. % являются вязкими за счет образования сложных полимерных соединений. Это препятствует образованию твердой фазы, что было установлено экспериментально. Таким образом, оптимальным является содержание в алюмофосфатных растворах 26,0-28,9 мас. % P_2O_5 и 6,8-7,5 мас. % Al_2O_3 . В растворах с такой концентрацией веществ скорость образования зародышей превышает скорость роста зародышей, процесс фазообразования протекает во всем объеме раствора, образуется практически монодисперсный нанокристаллический продукт. Кроме того, применение концентрированных растворов позволяет уменьшить объем реакционной массы и, соответственно, энергозатраты на ее нагревание.

2. Применение стадии старения раствора. Свежеприготовленный алюмофосфатный раствор, полученный взаимодействием гидроксида алюминия с фосфорной кислотой, является метастабильной неравновесной системой. Известным фактом, описанным в литературе, является то, что в свежеприготовленном алюмофосфатном растворе присутствуют комплексы различного состава, как мономерные, так и полимерные, из которых фазообразующими являются только мономерные. Процесс старения связан с распадом полимерных комплексов до мономерных, т.е. при выдерживании (старении) свежеприготовленного раствора система во времени стабилизируется по содержанию в ней алюмофосфатных комплексных соединений мономерного состава. При этом увеличивается концентрация мономерных комплексных ионов, вследствие чего при нагревании достигается высокая степень пересыщения и, следовательно, скорость образования зародышей, что, как известно из теории кристаллизации, обуславливает получение высокодисперсных осадков в форме пастообразного продукта, что наблюдается в нашем случае.

3. Использование замкнутой системы для поддержания постоянного объема реакционной массы. В прототипе поддержание постоянного объема реакционной массы осуществляется добавлением воды. Это условие проведения процесса обуславливает необходимость определения требуемых количеств воды для добавления, использования специальных устройств подачи воды. В заявляемом способе предлагается проводить процесс в герметично закрытом аппарате, в частности в автоклаве. Такой способ позволяет поддерживать постоянство параметров процесса (температуру, концентрацию), упростить процесс, уменьшить расход воды. Кроме того, в закрытом аппарате создается небольшое избыточное давление (гидротермальные условия), что, как известно, ускоряет процесс кристаллизации.

4. Температура кристаллизации, фильтрации и отмывки. Температура кристаллизации фосфата алюминия в замкнутой системе составляет 98-100 °С, процесса фильтрации - не менее 80 °С, в качестве промывной жидкости используется вода с температурой не менее 80 °С. Проведение процесса при указанных температурах позволяет снизить растворимость фосфата алюминия в маточном растворе, содержащем фосфорную кислоту, кислых промывных водах и тем самым увеличить выход конечного продукта.

Данный способ получения ортофосфата алюминия имеет ряд преимуществ:

- 1) впервые заявлен способ получения высокодисперсного кристаллогидрата ортофосфата алюминия состава $AlPO_4 \cdot 2H_2O$ с преобладающим размером частиц 3-10 мкм;
- 2) увеличение выхода целевого продукта до 80-85 % по фосфорной кислоте, что на 20 % уменьшает расходные нормы H_3PO_4 для получения 1 т фосфата алюминия;

3) повышение степени использования фосфорной кислоты и, следовательно, снижение себестоимости продукции.

Изобретение иллюстрируется фигурами.

Фиг. 1 - распределение частиц по размерам для образца $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, полученного согласно заявляемому способу (пример 1).

Фиг. 2 - распределение частиц по размерам для образца $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, полученного согласно примеру 4.

Фиг. 3 - распределение частиц по размерам для образца $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, полученного согласно примеру 8.

Изобретение поясняется примерами.

Пример 1. Раствор ортофосфорной кислоты с массовой долей H_3PO_4 , равной 45 мас. %, нагревают до температуры 85-87 °С и растворяют в нем порциями при постоянном перемешивании гидроксид алюминия в мольном соотношении $\text{Al}(\text{OH})_3:\text{H}_3\text{PO}_4$ или $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{P}_2\text{O}_5$, равном 1,0:2,75. Полученный алюмофосфатный раствор, содержащий 26,0-28,9 мас. % P_2O_5 , 6,8-7,5 мас. % Al_2O_3 , оставляют на старение при комнатной температуре в течение 3 суток. Кристаллизацию фосфата алюминия проводят в закрытом реакторе при температуре 98-100 °С без перемешивания в течение 8 ч. Спустя примерно 3 ч наблюдается помутнение алюмофосфатного раствора, что свидетельствует о начале зародышеобразования в системе. Далее наблюдается равномерное образование твердой фазы во всем объеме реакционного пространства. По истечении 8 ч реакционная смесь представляет собой белую пастообразную массу, которую разделяют на фильтре с обогревом при температуре не менее 80 °С на твердую и жидкую фазы. Полученный осадок с влажностью 40-45 % промывают водой температурой не менее 80 °С до отрицательной реакции на PO_4^{3-} -анионы в промывных водах. Отмытый осадок сушат при температуре 60 °С до постоянной массы. Жидкую фазу, полученную после фильтрации пастообразного продукта и содержащую 27,0 мас. % P_2O_5 и 3,5 мас. % Al_2O_3 , концентрируют фосфорной кислотой с массовой долей H_3PO_4 не менее 85 мас. % (ГОСТ 6552-80), растворяют гидроксид алюминия и кристаллизуют алюмофосфат по схеме, как описано выше.

Продукт после сушки представляет собой белый рассыпчатый порошок, химический состав которого следующий, мас. %: P_2O_5 - 44,9, Al_2O_3 - 32,3, H_2O - 22,8, что соответствует формуле $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Согласно рентгенофазовому анализу, дигидрат ортофосфата алюминия имеет моноклинную структуру, идентичную метаварисциту. Согласно гранулометрическому анализу, преобладающий размер частиц составляет 3-10 мкм. Выход продукта по фосфорной кислоте с учетом рецикла жидкой фазы составляет 85 %.

Пример 2. То же, что в примере 1, но кристаллизацию фосфата алюминия проводят в открытом реакторе, поддерживая постоянный объем реакционной массы периодическим добавлением воды.

В этом случае формируется более плотный осадок с видимой границей раздела фаз. Согласно гранулометрическому анализу, размер частиц находится в интервале 1-120 мкм, преобладающий размер частиц составляет 20-50 мкм. Выход продукта по фосфорной кислоте с учетом рецикла жидкой фазы составил 85 %.

Пример 3. То же, что в примере 1, но кристаллизацию фосфата алюминия проводят при температуре 90 °С, образовавшуюся пастообразную массу разделяют фильтрованием при комнатной температуре, осадок промывают водой комнатной температуры.

Согласно гранулометрическому анализу, преобладающий размер частиц составляет 5-13 мкм. Выход продукта по фосфорной кислоте с учетом рецикла жидкой фазы составил 65 %.

Пример 4. То же, что в примере 1, но концентрация исходной фосфорной кислоты, взятой для взаимодействия с гидроксидом алюминия, составляет 30 мас. %, полученный алюмофосфатный раствор содержит 20,0 мас. % P_2O_5 и 5,2 мас. % Al_2O_3 .

Согласно гранулометрическому анализу, преобладающий размер частиц составляет 5-35 мкм. Выход продукта по фосфорной кислоте с учетом рецикла жидкой фазы составил 80 %.

Пример 5. То же, что в примере 1, но концентрация исходной фосфорной кислоты, взятой для взаимодействия с гидроксидом алюминия, составляет 40 мас. %, и полученный алюмофосфатный раствор содержит 26,0 мас. % P_2O_5 и 6,8 мас. % Al_2O_3 .

Согласно гранулометрическому анализу, преобладающий размер частиц составляет 3-10 мкм. Выход продукта по фосфорной кислоте с учетом рецикла жидкой фазы составил 85 %.

Пример 6. То же, что в примере 1, но концентрация исходной фосфорной кислоты, взятой для взаимодействия с гидроксидом алюминия, составляет 43 мас. %, и полученный алюмофосфатный раствор содержит 27,7 мас. % P_2O_5 и 7,2 мас. % Al_2O_3 .

Согласно гранулометрическому анализу, преобладающий размер частиц составляет 3-10 мкм. Выход продукта по фосфорной кислоте с учетом рецикла жидкой фазы составил 85 %.

Пример 7. То же, что в примере 1, но концентрация исходной фосфорной кислоты, взятой для взаимодействия с гидроксидом алюминия, составляет 50 мас. %, и полученный алюмофосфатный раствор содержит 31,6 мас. % P_2O_5 и 8,3 мас. % Al_2O_3 .

Образование твердой фазы не наблюдается.

Пример 8. Получение фосфата алюминия осуществляли согласно [6]. Согласно гранулометрическому анализу, размер частиц находится в интервале 1-120 мкм, преобладающий размер частиц составляет 20-50 мкм. Выход продукта по фосфорной кислоте с учетом рецикла жидкой фазы составил 60 %.

Изобретение может быть использовано для получения высокодисперсного кристаллогидрата ортофосфата алюминия как сырьевого компонента при создании технических материалов, таких как стоматологические цементы, медицинские вакцины и препараты, лакокрасочные покрытия, электрореологические суспензии для машино-, приборостроения.

Источники информации:

1. BY 2514 C1, 1998.
2. RU 24804403 C2, 2013.
3. SU 1111986 A, 1984.
4. SU 382274 A1, 1973
5. SU 1461371 A3, 1989.
6. SU 557996 A1, 1977. (прототип)