

УДК 661.842.455+54.058

М.В. Ніколенко ^а, К.В. Василенко ^а, В.Д. Миргородська ^а, В.П. Кришень ^б, І.М. Рищенко ^в

ОЧИЩЕННЯ ПРЕКУРСОРІВ СИНТЕЗУ ОРТОФОСФАТІВ КАЛЬЦІЮ МЕТОДОМ СПІВОСАДЖЕННЯ

^а ДВНЗ Український державний хіміко-технологічний університет, м. Дніпро, Україна^б ДЗ «Дніпропетровська медична академія МОЗ України», м. Дніпро, Україна^в НТУ «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна

Досліджено доочищення прекурсорів синтезу фосфатів кальцію від токсичних мікродомішок Cu(II), Cd(II), As(III) та Pb(II) шляхом співосадження з частиною цільового продукту. Встановлено, що при співосадженні мікродомішок із розчинів CaCl₂ максимальне вилучення Cu(II), Cd(II) і As(III) спостерігається в кислих і лужних середовищах. При осадженні із розчинів H₃PO₄ ступінь співосадження Cd(II) зі зростанням рН швидко зменшується, для As(III) проходить через максимум, а Cu(II) видаляється повністю. В обох розчинах також повністю видаляються іони Pb(II). Показано, що для очистки розчину CaCl₂ слід додавати в нього не менше 15 г H₃PO₄ на 1 дм³ розчину і шляхом нейтралізації аміаком доводити значення рН до 2,5–3,0. Для видалення домішок з розчину фосфорної кислоти рекомендовано виконувати співосадження у два етапи: спочатку при рН 6,0–6,5 видаляти іони Cd(II), Cu(II) і Pb(II), на що витрачається не менше 4 г CaCl₂ на 1 дм³ кислоти, а потім при рН 8,0–8,25 видаляти залишки арсену, на що витрачається не менше 13 г CaCl₂ на 1 дм³ розчину.

Ключові слова: харчові фосфати, співосадження, іони міді, іони кадмію, іони арсену(III), іони свинцю.

DOI: 10.32434/0321-4095-2021-135-2-81-89

Вступ

Як відомо, ортофосфати кальцію є мінеральною основою кісткових тканин і розглядаються як перспективні біоматеріали. Практичне застосування ортофосфатів кальцію окрім регенеративної медицини, ортопедії, стоматології і косметології також включає харчову промисловість, оскільки фосфати внесені до переліку харчових добавок з присвоєнням офіційного коду E338-342 та E450-452 [1–3]. На них покладена роль регулятора кислотності, емульгатора, розрихлювача, антигрудкуючого і вологоутримуючого агента, ущільнювача рослинних тканин, тощо. Найчастіше харчовими фосфатами користуються в таких галузях промисловості, як м'ясопереробна, молочна, масложирова, кондитерська, хлібопекарська тощо. Зважаючи на об'єм продукції, яку випускають дані галузі, зрозуміло, що потреба в таких фосфатах безперервно зростає і тому становить інтерес розробити в Україні власні технології харчових фосфатів.

В Україні є підприємства з виготовлення фосфатовмісних добрив та кормових фосфатів, проте продукти такого синтезу не достатньо чисті для використання у харчовій промисловості [4]. Дотепер в Україні відсутні харчові фосфати кальцію власного виробництва. Це ставить нашу країну в економічну залежність від імпорту, підвищує собівартість продукції. Разом з тим Україна володіє власними потужними родовищами природних фосфоритів (до 1,03 млрд. тонн P₂O₅) [5]. Тому дослідження закономірностей синтезу фосфатних сполук є актуальним і важливим для розвитку вітчизняної промисловості.

Відомі методи синтезу ортофосфатів кальцію можна поділити на наступні групи: твердофазний синтез, хімічне осадження, гідротермальний метод і метод гідролізу іншого фосфату кальцію [1–3]. Твердофазні методи, як правило, тривалі і енерговитратні. Цих недоліків позбавлені методи синтезу в розчинах, хоча способом осадження можна отримати не всі можливі ор-

тофосфати кальцію. Істотним недоліком хімічного осадження вважається необхідність суворого контролю умов синтезу, оскільки порушення цих умов призводить до відхилень від заданого стехіометричного складу [6,7].

Очевидно, що синтез хімічно чистих фосфатів доцільно проводити з використанням хімічно чистих прекурсорів – наприклад, солей кальцію та фосфорної кислоти. Тому для виробництва харчових і кормових фосфатів використовують найбільш чисту від токсичних домішок для людей і тварин термічну фосфорну кислоту. Однак, через її високу вартість проводяться дослідження з заміни термічної кислоти на більш дешеву очищену екстракційну фосфорну кислоту [8].

Екстракційна фосфорна кислота містить велику кількість різноманітних домішок катіонів та аніонів. На першому етапі очистки з неї видаляють фтористоводородну та кремнефтористоводородну кислоти, що досягається осадженням солями натрію і калію. Спосіб дозволяє виділити до 95% фторидів. На другому етапі видаляють свинець і арсен шляхом переведення їх у малорозчинні сульфідів і приступають до очищення кислоти від сульфатів. Вміст сульфатів в розчині знижують в результаті повільної обробки кислоти карбонатом барію. Сульфат барію разом з сульфідами арсену і свинцю відокремлюють фільтруванням. Для очищення від заліза і алюмінію розчин кислоти нейтралізують до pH~4, після чого домішки осаджуються у формі фосфатів.

Відносно другого прекурсорів синтезу фосфатів кальцію – солей кальцію – слід відмітити, що на сьогодні розроблено відносно багато методів очищення неорганічних солей: кристалізація, хімічне осадження, висолювання, виморожування, ректифікація при наявності легколеткого компонента, екстракція органічними розчинниками, флотація, іонний обмін. Вважається, що з розглянутих методів очищення речовин тільки перекристалізація найкращою мірою здатна видаляти різні домішки катіонів та аніонів, що робить її найбільш ефективною. Для здійснення процесу кристалізації в розчині необхідно створити перенасичення. За способами його створення розрізняють два основні методи кристалізації: охолодження гарячих насичених розчинів (ізогідрична кристалізація) та видалення частини розчинника шляхом випаровування (ізотермічна кристалізація). Однак, перекристалізація солі не дозволяє позбавитись від мікродомішок, які ізоморфні іонам осаду, що

осаджується з розчину. Наприклад, іони Pb^{2+} ізоморфні іонам Ca^{2+} , оскільки мають однакові розміри і заряд, і тому безперешкодно входять в кристалічну решітку солей кальцію нарівні з самими іонами кальцію.

При виробництві хлориду кальцію з соляної кислоти і вапняку розчини очищують від домішок сполук Fe, Mg, Al і сульфатів. Спочатку розчин очищають від сульфатів додаванням хлористого барію (сульфат барію менш розчинний, ніж сульфат кальцію). Потім розчин підігрівають і додають до нього хімічно чисте вапно для осадження гідроксидів заліза, магнію і алюмінію. Очевидно, що залишкова кількість домішок визначається розчинністю використаних осадів – фосфатів, сульфідів, гідроксидів і сульфатів. Для подальшого їх вилучення з розчинів на рівні менших за розчинність цих сполук необхідно використовувати методи більш глибокого очищення, наприклад, сорбційного вилучення або співосадження.

В даній роботі розглядається можливість доочистки розчинів прекурсорів синтезу фосфатів методом співосадження з частиною цільового продукту синтезу – фосфату кальцію. Співосадження з колектором дозволяє вилучати з розчинів сполуки, для яких добуток активностей іонів менше, ніж добуток їх розчинності за даних умов. Процес такого вилучення мікродомішок реалізується за механізмами ізоморфного заміщення, адсорбції та/або оклюзії, тобто він є більш універсальним, ніж сорбційні методи [9–12]. Також під час синтезу колектору (фосфату кальцію) його питома поверхня досягає сотень квадратних метрів на грам, що значно вище у порівнянні з відомими сорбентами. Слід відмітити, що використання для очищення розчинів солей кальцію і фосфорної кислоти фосфату кальцію як колектору дозволяє не застосовувати додаткові реагенти (наприклад, вапно, вуглекислий барій та натрій, сульфідів натрію, тощо), які можуть містити свої токсичні домішки та ускладнювати процес очищення.

Таким чином, мета роботи полягала в розробці способу доочистки прекурсорів синтезу фосфатів кальцію на основі процесу співосадження з частиною цільового продукту (фосфатом кальцію) токсичних мікродомішок свинцю, арсену та ряду d-металів – міді і кадмію, граничний вміст котрих визначається законодавством, наприклад, для харчових фосфатів або біоматеріалів.

Методика експерименту

Як прекурсорів синтезу ортофосфатів каль-

цію використовували 1,0 М розчини CaCl_2 і H_3PO_4 , приготовані на бідистильованій воді. Всі реагенти мали кваліфікацію „х.ч.” або „ч.д.а.” (ПАО «Реакім»). З наважки відповідних солей елементів, співосадження яких досліджували, готували по одному літру розчинів з концентрацією 1,00 мг/см³ (основний розчин) в розрахунку на масу Cu(II) , Cd(II) або Pb(II) . Розчини арсену(III) готували із стандартного зразка з концентрацією 0,10 мг/см³. Основні розчини при приготуванні підкислювали додаванням 1 см³ перегнаної хлоридної кислоти і зберігали не більше 10 днів. Робочі розчини готували перед їх використанням у дослідах шляхом послідовного розведення:

– робочий розчин I: 10,00 см³ основного розчину розбавляли до 1000 см³ дистильованою водою; 1,00 см³ містить 10,0 мкг елементу;

– робочий розчин II: 10,00 см³ робочого розчину I розбавляли до 100,0 см³ дистильованою водою; 1,00 см³ містить 1,00 мкг елементу;

– робочий розчин III: 10,00 см³ робочого розчину II розбавляли до 100,0 см³ дистильованою водою; 1,00 см³ містить 0,100 мкг елементу.

Осадження фосфатів кальцію проводили при постійній кислотності маткового розчину, що досягалося змішуванням розчинів амонійної солі фосфорної кислоти і хлориду кальцію з такими ж значеннями рН. Вимірювання рН проводили з точністю $\pm 0,05$ рН за допомогою рН-метра Adwa AD8000.

У круглодонні колби з мішалками поміщали по 200 см³ 1,0 М розчинів CaCl_2 або H_3PO_4 і по 8,00 см³ робочих розчинів Cu(II) , Cd(II) , As(III) або Pb(II) з концентрацією 0,100 мкг/см³. За допомогою розчинів хлоридної кислоти або аміаку доводили рН розчинів у колбах до заданого значення в інтервалі рН 3–10. Окремо готували 0,4 М розчини CaCl_2 або H_3PO_4 з такими ж заданими значеннями рН. Далі при безперервному перемішуванні лопатевою мішалкою зі швидкістю обертання не менше 300 об./хв в колби поступово невеликими порціями додавали по 20,0 см³ 0,4 М розчинів CaCl_2 або H_3PO_4 для утворення осаду фосфату кальцію. Через 30 хв перемішування закінчували, вимірювали значення рН розчинів і відбирали їх порції на аналіз вмісту Cu(II) , Cd(II) , As(III) або Pb(II) методом інверсійної вольтамперометрії з використанням полярографа ПУ-1 з триелектродною коміркою (робочий електрод – срібний амальгований або платиновий, електрод порівняння – хлорсрібний, допоміжний макроелектрод – платиновий).

Відібрані порції розчинів в закритих пробірках піддавали центрифугуванню (3000 об./хв протягом 2–3 хв), потім їх аліквоти по 10,00 см³ переносили в мірні колби на 50,00 см³, додавали по 0,5 мл 1%-ного розчину $\text{Hg(NO}_3)_2$ для визначення Cu(II) , Cd(II) або Pb(II) і доводили до мітки 0,1 М розчином HCl . Для визначення As(III) замість солі ртуті в колбу додавали 5 мл 0,1% розчину HAuCl_4 , оскільки арсен не утворює амальгаму зі ртуттю.

Перед вимірюваннями проводили підготовку поверхонь мікроелектродів: срібного – для визначення Cu(II) , Cd(II) та Pb(II) і платинового – для визначення As(III) . Електроди занурювали в HNO_3 (конц.) на 1–2 с, потім протягом 2–5 хв витримували в 0,1 М HNO_3 і промивали бідистилатом. Срібний мікроелектрод занурювали у ртуть на 30 с, потім надлишок ртуті знімали фільтрувальним папером та переносили у бідистилат на 1–2 год. Поверхню платинового мікроелектрода електрохімічно модифікували протягом 10 с при потенціалі +1,7 В.

Вимірювання вмісту Cu(II) , Cd(II) та Pb(II) розпочинали з електрохімічного очищення індикаторного електрода при потенціалі +0,1 В протягом 10 с, потім проводили накопичення металів на поверхні електрода при потенціалі катодного виділення –1,2 В протягом 180 с при перемішуванні магнітною мішалкою. Далі перемішування припиняли і через 30 с проводили анодне розчинення в межах від –1,2 до –0,1 В.

Вимірювання вмісту As(III) розпочинали з електрохімічного очищення індикаторного електрода при потенціалі +0,8 В протягом 10 с, потім здійснювали накопичення арсену на поверхні електрода при потенціалі –0,7 В протягом 35 с. Далі перемішування припиняли і через 10 с виконували анодне розчинення в межах від –0,7 до +0,8 В.

По висоті зареєстрованих інверсійних піків (при потенціалах –0,54 В для Cd , –0,40 В для Pb , –0,12 В для Cu і +0,10 В для As) за допомогою попередньо побудованих градувальних графіків визначали концентрації мікродомішок і розраховували ступінь співосадження за формулою

$$S = \frac{C_0 - C}{C_0} 100\%,$$

де C_0 – початковий вміст домішки у розчині; C – вміст домішки у розчині після осадження фосфату кальцію.

Кожен зразок був проаналізований у трьох паралельних дослідженнях. Вимірювання інвер-

сійних піків повторювали не менш 7 разів. У процесі аналізу експериментальних даних використовували статистичну обробку результатів ($n=7$, $P=0,95$, відносна похибка вимірювань 7–9%).

Скляний посуд і піпетки для аналізу промивали в розчині хромової суміші, потім багаторазово обполіскували водою і трічі бідистильованою водою. Безпосередньо перед використанням посуд промивали розчином азотної кислоти і ретельно обполіскували бідистильютом.

Вимірювання електрокінетичних потенціалів виконували на приладі Гортікова для вивчення електроосмосу в порошкоподібних речовинах. Всі вимірювання виконані при температурі $18 \pm 2^\circ\text{C}$. Розрахунки електрокінетичного потенціалу (ζ) проводили за рівнянням Гельмгольца-Смолуховського:

$$\zeta = \frac{4\pi\mu\chi V}{\varepsilon\varepsilon_0 I},$$

де μ – в'язкість дисперсійного середовища, Па·с; χ – питома електропровідність, См/м; V – об'єм розчину, що перенесено за 1 секунду, м³/с; ε – відносна діелектрична проникність дисперсного середовища; ε_0 – діелектрична константа, Ф/м; I – сила струму, А.

Результати та їх обговорення

На рис. 1 і 2 наведено результати досліджень по видаленню з розчинів CaCl_2 і H_3PO_4 мікродошчок іонів кадмію, міді, свинцю(II) та арсену(III). Отримані залежності ступенів співосадження від значень рН маткових розчинів

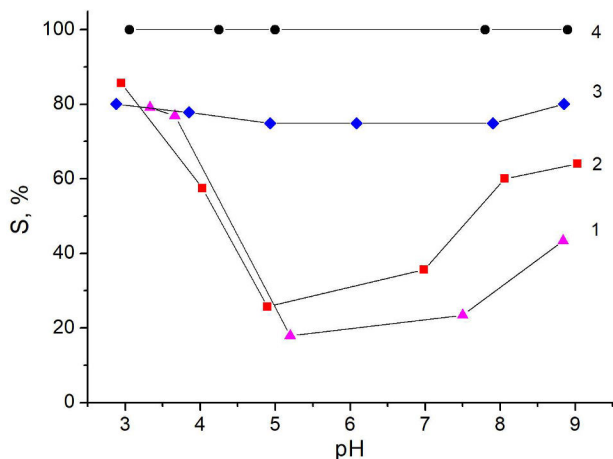


Рис. 1. Залежність ступеня співосадження іонів Cu(II) (1), Cd(II) (2), As(III) (3), Pb(II) (4) з фосфатами кальцію з 1,0 М розчину CaCl_2 від рН маткового розчину. (Вихідна концентрація домішок 3,85 мг/дм³, маса осаду фосфату кальцію 1,38 г, об'єм розчину CaCl_2 200,0 см³)

свідчать про значний вплив на процес їх вилучення як природи мікро- і макрокомпонентів (тобто іонів кальцію або фосфорної кислоти), так і кислотності розчинів. Криві співосадження з осадами фосфатів кальцію, що одержали в розчинах з надлишком CaCl_2 , для іонів міді, кадмію і арсену мають мінімуми в інтервалі рН 5–7. Іони свинцю у вибраних умовах осадження вилучаються 100%-во, що добре пояснюється їх ізоморфністю з іонами кальцію. Ступінь співосадження іонів кадмію з осадами фосфатів кальцію, що одержали в розчинах з надлишком фосфат-іонів, швидко зменшується з ростом рН практично до нуля. Для арсену(III) ступінь співосадження за таких умов, навпаки, збільшується, досягаючи свого максимуму при рН 8,25, а для іонів міді і свинцю у всьому вивченому діапазоні рН складає 100%.

Різний характер залежностей $S(\text{pH})$ на рис. 1 і 2 можна було б пояснити відмінностями в хімічному складі іонів Cu(II), Cd(II), As(III) та Pb(II) та залежністю цих складів від рН розчину. Наприклад, в кислому середовищі в розчині домінують катіони Cu^{2+} та Cd^{2+} , але з підвищенням рН формуються їх гідросокомплекси зі зміною позитивного заряду на негативний. Однак, відповідно до даних рис. 1 і 2, ті ж самі іонні форми Cu^{2+} та Cd^{2+} співосаджуються в лужних розчинах зовсім по різному: від 40–60% у розчині CaCl_2 до 0% для кадмію і 100% для міді у розчині з надлишком фосфат-іонів. Також не зрозумілі відмінності у залежностях $S(\text{pH})$ для арсену(III) при їх співосажденні з розчинів з надлишком іонів кальцію або іонів фосфорної

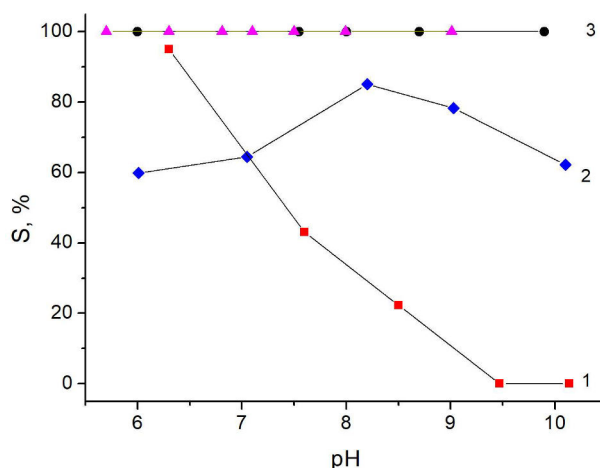


Рис. 2. Залежність ступеня співосадження іонів Cd(II) (1), As(III) (2), Cu(II) і Pb(II) (3) з фосфатами кальцію з 1,0 М розчину H_3PO_4 від рН маткового розчину. (Вихідна концентрація домішок 3,85 мг/дм³, маса осаду фосфату кальцію 1,38 г, об'єм розчину H_3PO_4 200,0 см³)

кислоти.

Для пояснення встановлених закономірностей були досліджені склади осадів фосфатів кальцію методом РФА. Встановлено, що в інтервалі рН 3–8 осаджується кристалогідрат гідрофосфату кальцію $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, а при $\text{pH} > 8$ осад рентгеноаморфний і приблизно половина їх рефлексів збігається з рефлексами гідроксиапатиту. Оскільки очевидного зв'язку між складом осадів та ступенем співосадження мікродомішок не спостерігається, то слід зробити висновок, що причини селективності полягають не стільки у складі об'єму колектору, як у його поверхні, а саме заряду та природи поверхневих іонів.

У водних розчинах поверхню осадів фосфатів кальцію можна розглядати як сукупність гідратованих іонів кальцію, з котрими можуть бути зв'язані гідроксильні групи, і фосфат-аніонів H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} та PO_4^{3-} , кількісне співвідношення котрих повинно залежати від кислотності розчину. Таким чином, склад поверхні фосфатів кальцію не є постійним і в процесі осаження безперервно змінюється.

Для характеристики заряду поверхні осадів фосфатів кальцію були проведені дослідження з визначення електрокінетичного потенціалу і його залежності від кислотності розчинів CaCl_2 , KCl та KN_2PO_4 (рис. 3).

Відповідно до даних рис. 3, заряд поверхні осаду фосфату кальцію в розчинах CaCl_2 позитивний аж до $\text{pH} \sim 11$, а в розчинах з надлишком фосфатів – негативний (рН ізоелектричної точки дорівнює 5,5 в 0,01 М розчинах і, очевидно, буде зміщуватись в меншу сторону з підвищен-

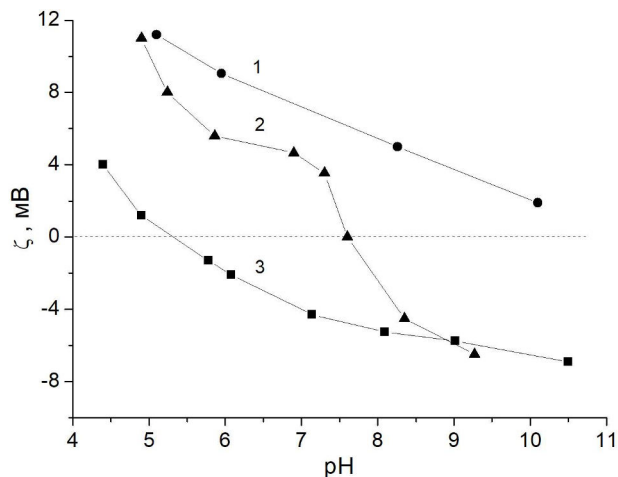


Рис. 3. Залежність ζ -потенціалу осаду фосфату кальцію від рН розчинів: 1 – 0,01 моль/л CaCl_2 , 2 – 0,01 моль/л KCl , 3 – 0,01 моль/л KN_2PO_4

ням концентрації фосфат-іонів). Складний характер залежності ζ -потенціалу від рН в 0,01 М розчинах KCl пояснюється зростанням розчинності фосфату кальцію в кислому середовищі [13].

Залежність ζ -потенціалу від рН і складу електроліту свідчить про те, що іонами, що визначають потенціал поверхні фосфатів кальцію, є не тільки фосфат-іони та іони кальцію, а також іони H^+ і OH^- . Склад подвійного електричного шару на поверхні часток фосфатів кальцію можна надати наступним чином:

– для надлишку іонів кальцію: $\text{CaHPO}_4|\text{Ca}^{2+}$, $\text{H}^+|\text{Cl}^-$, OH^- (де вертикальними лініями позначені межі розділів щільної і дифузійної частин подвійного електричного шару);

– для надлишку фосфат-іонів ($\text{pH} > \text{pH}_{\text{ІЕТ}}$): $\text{CaHPO}_4|\text{H}_2\text{PO}_4^-$, HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} , $\text{OH}^-|\text{K}^+$, H^+ .

Очевидно, що для пояснення високого ступеня співосадження катіонів міді, кадмію і свинцю з кислих розчинів CaCl_2 необхідно припустити можливість їх підвищеної адсорбційної здатності порівняно з іонами кальцію, наприклад, за рахунок взаємодії з поверхневими фосфат-аніонами або ізоморфного заміщення іонів кальцію [14]. В цьому випадку, ці катіони зможуть входити в щільну частину подвійного електричного шару на поверхні часток фосфату кальцію і залишатися там у зв'язаному стані, оскільки в процесі подальшого осаження вони будуть заблоковані і не зможуть десорбуватися. За мірою підвищення рН катіони міді і кадмію будуть утворювати гідроксокомплекси, які вже не входитимуть у щільну частину електричного шару поверхні часток фосфату кальцію, що добре пояснює зменшення ступеню їх співосадження зі зростанням рН. Також через наявність специфічних адсорбційних властивостей і у арсену(III) можна пояснити його залежності $S(\text{pH})$ на рис. 1 і 2. Перебуваючи в аніонному стані AsO_3^{3-} , арсен відносно сильно видаляється не тільки з розчинів CaCl_2 (де частинки осаду мають надлишковий позитивний заряд), але і з розчинів з надлишком фосфат-іонів (рис. 2). Так закономірність свідчить про його високу конкурентну спроможність в порівнянні з фосфат-іонами входити до складу осаду фосфату кальцію. Це можна пояснити високим зарядом аніона AsO_3^{3-} і його меншим розміром, ніж фосфат-аніонів.

Концентрування мікродомішок з колектором потребує встановлення його мінімальної кількості для забезпечення заданої величини співосадження. За умов, що основним механіз-

мом видалення токсичних домішок з фосфатами кальцію є адсорбція і що вона підкоряється ізотермі Ленгмюра, можна вивести формулу для розрахунку залежності ступеню співосадження від маси колектора [15]. Об'єднавши рівняння ізотерми Ленгмюра (1) з рівнянням для розрахунку гібсовської адсорбції з розчину (2), отримаємо рівняння (3) для маси колектору:

$$BC = \frac{\Gamma}{\Gamma_m - \Gamma}, \quad (1)$$

$$\Gamma = (C_0 - C) \frac{V}{m}, \quad (2)$$

$$m = \frac{VSC_0}{\Gamma_m} + \left(\frac{S}{1-S} \right) \frac{V}{B\Gamma_m}, \quad (3)$$

де B – адсорбційна константа, л/моль; Γ_m – величина адсорбції при максимальному заповненні поверхні, моль/г; Γ – величина адсорбції при рівноважній концентрації C , моль/г; C_0 – початкова концентрація іонів, що адсорбуються, моль/л; V – об'єм розчину, л; m – маса наважки колектору, г; S – ступінь співосадження ($S = (C_0 - C) / C_0$).

Очевидно, що при досить малих значеннях C_0 перший член рівняння (3) стане значно меншим, ніж другий. В такому випадку рівняння (3) можна записати без першого доданка. Також слід відмітити, що при малих значеннях концентрацій ізотерма Ленгмюра може бути описана ізотермою Генрі: $\Gamma = kC$, де k – адсорбційна константа, що характеризує кут нахилу ізотерми ($k = B\Gamma_m$). Таким чином, рівняння (3) можна переписати у наступному вигляді:

$$m = \left(\frac{S}{1-S} \right) \frac{V}{k}. \quad (4)$$

Рівняння (4) дозволяє розрахувати значення маси колектору для досягнення заданого ступеня співосадження мікрокількостей домішкових іонів. Значення константи k необхідно визначати експериментально, наприклад, шляхом визначення величини S при відомій масі колектору і об'ємі розчину.

Розрахунки по рівнянню (4) для даних рис. 1 і 2 показали, що для кількісного видалення ($S=95\%$) мікродомішок Cd(II), As(III), Cu(II) і Pb(II) з розчину CaCl₂ слід додати в нього концентрований розчин хімічно чистої фосфорної

кислоти із розрахунку не менше 15 г H₃PO₄ на 1 дм³ розчину хлориду кальцію і шляхом нейтралізації розчином аміаку при інтенсивному перемішуванні довести значення його рН до 2,5–3,0. Далі перемішування слід зупинити і після повного осаження фосфату кальцію відокремити розчин від осаду методом декантації або фільтрування. Витрати кислоти можна зменшити, якщо вміст домішок токсичних елементів у розчині хлориду кальцію не надто великий і достатньо зменшити його, наприклад у 2 рази ($S=50\%$), щоб знизити їх кількість до рівня гранично допустимих концентрацій, що регламентується законодавством для даного продукту. Тоді на 1 дм³ розчину хлориду кальцію буде достатньо використати лише 0,79 г H₃PO₄ для проведення процесу співосадження мікродомішок з осадом фосфату кальцію.

Для видалення мікродомішок токсичних елементів з розчину фосфорної кислоти, що буде використана для синтезу харчових фосфатів кальцію або для синтезу біоматеріалів, можна рекомендувати провести співосадження у два етапи: спочатку при рН 6,0–6,5 видалити іони Cd(II), Cu(II) і Pb(II), на що буде потрібно не менш 4 г CaCl₂ на 1 дм³ кислоти при $S=95\%$, а потім при рН 8,0–8,25 видалити залишки арсену, на що за умови $S=95\%$ знадобиться не менш 13 г CaCl₂ на 1 дм³ розчину. В процесі очищення кислота буде нейтралізована аміаком, однак утворення амонійної солі не буде перешкодою для подальшого синтезу фосфатів, оскільки його необхідно буде виконувати в нейтральних або слабколужних середовищах.

Для експериментального підтвердження формули (4) і результатів розрахунків, що наведено вище, були здійснені дослідження з визначення ступеня співосадження іонів Cd(II), As(III), Cu(II) і Pb(II) з розчину фосфорної кислоти при різних наважках CaCl₂. В межах похибки вимірювань експериментальні і розраховані значення ступенів співосадження добре збігаються (таблиця). Таким чином, формулу (4) можна рекомендувати для практичного використання при розрахунках маси колектору для заданих значень ступеню співосадження.

На завершення слід зазначити, що осад фосфатів кальцію, що будуть отримані при очищенні прекурсорів синтезу харчових фосфатів або біоматеріалів, можуть бути використані, наприклад, як кормові фосфати, якщо вміст домішок токсичних металів не буде перевищувати значення ГДК, які регламентується законодавством для кормових фосфатів. Це знизить втра-

Ступінь співосадження іонів Cd(II) і As(III) з 1 М розчину H_3PO_4 при різних навантках хлориду кальцію. (Вихідна концентрація домішок 3,85 мг/дм³; рН 6,30±0,05; об'єм розчину H_3PO_4 200,0 см³; n=7; P=0,95)

m(CaCl ₂), г	S(Cd), %		S(As), %	
	Експеримент	Розрахунок за рівнянням (4)	Експеримент	Розрахунок за рівнянням (4)
0,89	94,8±3,4	95,0	60,9±2,8	61,0
0,67	93,8±3,2	93,5	54,2±2,2	54,0
0,44	89,3±3,2	90,4	43,0±1,8	43,6
0,22	82,1±2,9	82,5	27,3±1,2	27,8

ти цінної фосфатної сировини і підвищить рентабельність виробництва.

Висновки

З метою розробки способу доочищення прекурсорів синтезу фосфатів кальцію від токсичних мікродомішок проведені дослідження закономірностей процесу співосадження іонів Cu(II), Cd(II), As(III) та Pb(II) з частиною цільового продукту – фосфатом кальцію. Встановлено значний вплив на ефективність процесу співосадження природи мікро- і макрокомпонентів (тобто іонів кальцію або фосфорної кислоти) та кислотності розчинів, з яких видаляються ці домішки. Наприклад, при співосадженні мікродомішок із розчинів $CaCl_2$ максимальне вилучення іонів Cu(II), Cd(II) і As(III) спостерігається в кислих і лужних середовищах. При цьому іони Pb(II) у вибраних умовах осадження вилучаються практично повністю, що добре пояснюється їх ізоморфністю з іонами кальцію. При видаленні мікродомішок із розчинів H_3PO_4 ступінь співосадження іонів Cd(II) з 95% в слабкокислому середовищі з ростом рН швидко зменшується. При цьому ступінь співосадження іонів Cu(II) і Pb(II) у всьому вивченому діапазоні рН складає 100%. Для іонів As(III) ступінь співосадження за таких умов проходить через максимум: в слабкокислих розчинах він складає 60%, а при рН 8,25 досягає свого максимуму у 85%.

Аналіз отриманих даних показав, що різний характер співосадження іонів Cu(II), Cd(II), As(III) та Pb(II) в розчинах $CaCl_2$ і H_3PO_4 не можна пояснити відмінностями в складі осадів фосфатів кальцію або відмінностями в хімічному складі іонів Cu(II), Cd(II), As(III) та Pb(II). Річ в тому, що склад осадів фосфатів кальцію у вивченому інтервалі рН більш-менш стабільний. При рН 3–8 осаджується лише кристалогідрат гідрофосфату кальцію $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ і тільки при рН > 8 можливе осадження фосфатів у формі гідроксиапатиту. Тому зроблено висновок, що причини селективності співосадження досліджених іонів полягають не у складі об'єму колекто-

ру, а в складі його поверхні, а саме заряду та природи поверхневих іонів.

Для перевірки цього висновку були здійснені дослідження з визначення електрокінетичного потенціалу. Показано, що заряд поверхні осаду фосфату кальцію в 0,01 М розчинах $CaCl_2$ позитивний аж до рН ~ 11, а в 0,01 М розчинах KH_2PO_4 – негативний, починаючи з рН 5,5. Очевидно, що склад поверхні визначає специфіку адсорбції домішкових іонів, як першого етапу їх співосадження. Можна припустити, що катіони d-металів утворюють з поверхневими фосфат-іонами більш міцні зв'язки, ніж катіони кальцію. Видалення іонів Pb(II) добре пояснюється його ізоморфністю з іонами кальцію. Відносно ефективного видалення арсену можна пояснити вкладом електростатичної взаємодії між аніонами AsO_3^{3-} і позитивно зарядженою поверхнею фосфатів кальцію в розчинах $CaCl_2$ та можливістю конкурувати з фосфат-іонами за місце в кристалічній решітці осадів.

Запропоновано та експериментально підтверджено формулу для розрахунку мінімальної кількості колектору для забезпечення заданої величини співосадження. Розрахунки за цією формулою показали, що для кількісного видалення домішок Cd(II), As(III), Cu(II) і Pb(II) з розчину $CaCl_2$ слід додати в нього концентрований розчин хімічно чистої фосфорної кислоти із розрахунку не менше 15 г H_3PO_4 на 1 дм³ розчину хлориду кальцію і шляхом нейтралізації розчином аміаку довести значення його рН до 2,5–3,0. Для видалення токсичних домішок з розчину фосфорної кислоти рекомендовано провести співосадження у два етапи: спочатку при рН 6,0–6,5 видалити іони Cd(II), Cu(II) і Pb(II), на що буде потрібно не менш 4 г $CaCl_2$ на 1 дм³ кислоти, а потім при рН 8,0–8,25 видалити залишки арсену, на що знадобиться не менш 13 г $CaCl_2$ на 1 дм³ розчину. В процесі очищення кислота буде нейтралізована аміаком, однак утворення амонійної солі не буде перешкодою для подальшого синтезу фосфатів, оскільки його необхідно буде виконувати в нейтральних або

слаболужних середовищах. Витрати прекурсорів кальцію і фосфору на стадії очищення способом співосадження можна значно зменшити, якщо вміст домішок токсичних елементів не сильно перевищує ГДК і достатньо зменшити його, наприклад у декілька разів.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Dorozhkin S.V.* Calcium orthophosphates (CaPO₄): occurrence and properties // *Prog. Biomater.* – 2016. – Vol.5. – P.9-70.
2. *Dorozhkin S.V.* Calcium orthophosphates in nature, biology and medicine // *Materials.* – 2009. – Vol.2. – P.399-498.
3. *Wang L., Nancollas G.H.* Calcium orthophosphates: crystallization and dissolution // *Chem. Rev.* – 2008. – Vol.108. – P.4628-4669.
4. *Технология* переработки фосфоритов Украины / Белогур И.С., Рыщенко И.М., Савенков А.С., Вещер Ю.И. // *Вестник НТУ «ХПИ», Тематический выпуск «Химия, химическая технология и экология».* – 2007. – № 9. – С.125-128.
5. *Кинетика* нейтрализации азотно-кислотного раствора, полученного из низкосортного фосфорсодержащего сырья / Савенков А.С., Рыщенко И.М., Белогур И.С., Масалитина Н.Ю. // *Вопросы химии и хим. технол.* – 2018. – № 4. – С.129-134.
6. *Peroxide-based* route for the synthesis of zinc titanate powder / *Nikolenko N.V., Kalashnykova A.N., Solovov V.A., Kostyniuk A.O., Bayahia H., Goutenoire F.* // *Arab. J. Chem.* – 2018. – Vol.11. – P.1044-1052.
7. *Process optimisation* to control the physico-chemical characteristics of biomimetic nanoscale hydroxyapatites prepared using wet chemical precipitation / *Gentile P., Wilcock C.J., Miller C.A., Moorehead R., Hatton P.V.* // *Materials.* – 2015. – Vol.8. – P.2297-2310.
8. *Leikam D.F., Achorn F.P.* Phosphate fertilizers: production, characteristics, and technologies // *Phosphorus: agriculture and the environment.* – 2005. – Vol.46. – P.23-50.
9. *Stabilization* of borate by hot isostatic pressing after co-precipitation with hydroxyapatite using MAP / *Sasaki K., Hayashi Y., Nakamura T., Guo B., Tian Q.* // *Chemosphere.* – 2020. – Vol.254. – Article No. 126860.
10. *Li X., Zhang Q., Yang B.* Co-precipitation with CaCO₃ to remove heavy metals and significantly reduce the moisture content of filter residue // *Chemosphere.* – 2020. – Vol.239. – Article No. 124660.
11. *Przywecka K., Kowalczyk K., Grzmił B.* Sequential co-precipitation as a convenient preparation method of anticorrosive hybrid calcium phosphate/calcium silicate powder pigments // *Powder Technol.* – 2020. – Vol.373. – P.660-670.
12. *Сорбционное* концентрирование микрокомпонентов из растворов. Применение в неорганическом анализе / *Золотов Ю.А., Цизин Г.И., Дмитриенко С.Г., Моросанова Е.И.* – М.: Наука, 2007. – 320 с.
13. *Nikolenko N.V., Esajenko E.E.* Surface properties of synthetic calcium hydroxyapatite // *Adsorpt. Sci. Technol.* – 2005. – Vol.23. – No. 7. – P.543-553.
14. *Charge-controlled* adsorption for wide-gap polar adsorbents / *Nikolenko N.V., Aksenenko E.V., Tarasevich Yu.I., Dubenko A.V., Malakhova E.V.* // *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii.* – 2018. – No. 5. – P.37-45.
15. *Николенко Н.В., Нечаев Е.А.* Концентрирование золота соосаждением с гидроксидами // *Вопросы химии и хим. технол.* – 1987. – № 83. – С.58-67.

Надійшла до редакції 23.10.2020

PURIFICATION OF PRECURSORS OF CALCIUM ORTHOPHOSPHATES SYNTHESIS BY CO-PRECIPIATION METHOD

M.V. Nikolenko^{a, *}, *K.V. Vasylenko*^a, *V.D. Myrhorodska*^a, *V.P. Kryshen*^b, *I.M. Ryshchenko*^c

^a *Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnipro, Ukraine*

^b *State Institution «Dnipropetrovsk Medical Academy of the Ministry of Health of Ukraine», Dnipro, Ukraine*

^c *National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute», Kharkiv, Ukraine*

* e-mail: n_nikolenko@ukr.net

The purification of the synthesis precursors of calcium phosphates from the toxic microimpurities Cu(II), Cd(II), As(III) and Pb(II) by co-precipitation with a part of the target product was studied. It was found that a maximum extraction of Cu(II), Cd(II) and As(III) from the CaCl₂ solutions was achieved in the acidic and alkaline media. When precipitating calcium phosphates from the H₃PO₄ solutions, the following patterns regarding the degree of co-precipitation of the microimpurities with increase of pH were observed: the degree of co-precipitation of Cd(II) decreases rapidly, whereas the degree of the co-precipitation of As(III) goes through the maximum and Cu(II) is removed completely. Pb(II) ions are also completely removed in both CaCl₂ and H₃PO₄ solutions. It was shown that in order to purify the CaCl₂ solution, it is necessary to add at least 15 g of H₃PO₄ per 1 dm³ of the solution and then adjust pH to the value of 2.5 to 3.0 by neutralizing the solution with ammonia. In order to remove the impurities from the phosphoric acid solution, it is recommended to carry out the co-precipitation in two following stages: firstly, the ions of Cd(II), Cu(II) and Pb(II) are removed at pH of 6.0–6.5, which requires at least 4 g of CaCl₂ per 1 dm³ of the acid, and then the arsenic residues are removed at pH of 8.0–8.25, which requires at least 13 g of CaCl₂ per 1 dm³ of the solution.

Keywords: food phosphates; co-precipitation; copper ions; cadmium ions; arsenic(III) ions; lead ions.

REFERENCES

1. Dorozhkin SV. Calcium orthophosphates (CaPO₄): occurrence and properties. *Prog Biomater.* 2016; 5: 9-70. doi: 10.1007/s40204-015-0045-z.
2. Dorozhkin SV. Calcium orthophosphates in nature, biology and medicine. *Materials.* 2009; 2(2): 399-498. doi: 10.3390/ma2020399.
3. Wang L, Nancollas GH. Calcium orthophosphates: crystallization and dissolution. *Chem Rev.* 2008; 108: 4628-4669. doi: 10.1021/cr0782574.
4. Belogur IS, Ryshhenko IM, Savenkov AS, Vetsner YuI. Tekhnologiya pererabotki fosforitov Ukrainy [Phosphorite processing technology in Ukraine]. *Vestnik NTU «KhPI».* 2007; (9): 125-128. (in Russian).
5. Savenkov AS, Ryshchenko I.M., Bilogur I.S., Masalitina N.Yu. Kinetika neutralizatsii azotno-kislotnogo rastvora, poluchennogo iz nizkosortnogo fosforsoderzhashhego syr'ya [Kinetics of neutralization of nitric acid solution obtained from poor phosphorus-containing raw material]. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii.* 2018; (4): 129-134. (in Russian).
6. Nikolenko NV, Kalashnykova AN, Solovov VA, Kostyniuk AO, Bayahia H, Goutenoire F. Peroxide-based route for the synthesis of zinc titanate powder. *Arab J Chem.* 2018; 11: 1044-1052. doi: 10.1016/j.arabjc.2016.06.018.
7. Gentile P, Wilcock CJ, Miller CA, Moorehead R, Hatton PV. Process optimisation to control the physico-chemical characteristics of biomimetic nanoscale hydroxyapatites prepared using wet chemical precipitation. *Materials.* 2015; 8(5): 2297-2310. doi: 10.3390/ma8052297.
8. Leikam DF, Achorn FP. Phosphate fertilizers: production, characteristics, and technologies. In: Sims JT, Sharpley AN, Pierzynski GM, editors. *Phosphorus: agriculture and the environment, volume 46.* Madison: USA Publishers; 2005. p. 23-50. doi: 10.2134/agronmonogr46.c2.
9. Sasaki K, Hayashi Y, Nakamura T, Guo B, Tian Q. Stabilization of borate by hot isostatic pressing after co-precipitation with hydroxyapatite using MAP. *Chemosphere.* 2020; 254: 126860. doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.126860.
10. Li X, Zhang Q, Yang B. Co-precipitation with CaCO₃ to remove heavy metals and significantly reduce the moisture content of filter residue. *Chemosphere.* 2020; 239: 124660. doi: 10.1016/j.chemosphere.2019.124660.
11. Przywecka K, Kowalczyk K, Grzmil B. Sequential co-precipitation as a convenient preparation method of anticorrosive hybrid calcium phosphate/calcium silicate powder pigments. *Powder Technol.* 2020; 373: 660-670. doi: 10.1016/j.powtec.2020.07.003.
12. Zolotov YA, Cizin GI, Dmitrienko SG, Morosanova EI. *Sorbtsionnoe kontsentririvanie mikrokomponentov iz rastvorov. Primenenie v neorganicheskom analize* [Sorptions concentration of microcomponents from solutions: application in inorganic analysis]. Moscow: Nauka; 2007. 320 p. (in Russian).
13. Nikolenko NV, Esajenko EE. Surface properties of synthetic calcium hydroxyapatite. *Adsorpt Sci Technol.* 2005; 23(7): 543-553. doi: 10.1260/026361705775212466.
14. Nikolenko NV, Aksenenko EV, Tarasevich YuI, Dubenko AV, Malakhova EV. Charge-controlled adsorption on wide-gap polar adsorbents. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii.* 2018; (5): 37-45.
15. Nikolenko NV, Nechaev EA. Kontsentririvanie zolota soosazhdeniem s gidroksidami [Concentration of gold by co-precipitation with hydroxides]. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii.* 1987; (83): 58-67. (in Russian).