

УДК 661.635.12+661.635.11

*М.В. Ніколенко <sup>а</sup>, К.В. Василенко <sup>а</sup>, О.Ю. Вашкевич <sup>а</sup>, І.М. Рищенко <sup>б</sup>***ОДЕРЖАННЯ ХАРЧОВИХ ФОСФАТІВ: СЕЛЕКТИВНА КРИСТАЛІЗАЦІЯ НАТРІЄВИХ І КАЛІЄВИХ СОЛЕЙ З РОЗЧИНІВ ДООЧИЩЕНОГО ОРТОФОСФАТУ АМОНІЮ**<sup>а</sup> ННІ «Український державний хіміко-технологічний університет», Український державний університет науки і технологій, м. Дніпро, Україна<sup>б</sup> НТУ «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна

Робота присвячена визначенню технологічно доцільних умов одержання хімічно чистих солей ортофосфатів натрію та калію на основі розчинів, що утворюються після очищення ортофосфатної кислоти від домішок токсичних елементів способом повної амонізації з паралельним співосадженням з гідрофосфатом кальцію. На основі розрахованих політерм розчинності сумішей ортофосфатів та хлоридів натрію, калію та амонію за температур 0–100°C визначені умови їх селективної кристалізації. Результати розрахунків зіставлені з експериментальними даними з кристалізації солей в лабораторних умовах. Фазові склади осадів підтверджені методом рентгенофазового аналізу. Показано, що способами ізотермічно-ізогідричної кристалізації і конверсії із розчинів сумішей ортофосфатів і хлоридів амонію можуть бути одержані наступні хімічно чисті солі:  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (з виходом до 96%),  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  (до 34%) та  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (до 41%). Вихід кристалічного  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  можливо підвищити до 64% способом конверсії  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  з  $\text{KCl}$ . Вимірювання вмісту токсичних сполук  $\text{Cd(II)}$ ,  $\text{As(III)}$ ,  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Pb(II)}$  і фтору в синтезованих солях показали, що вони знаходяться на рівнях, менших від сучасних вимог до гранично допустимих концентрацій, тобто ці солі можна використовувати як харчові добавки.

**Ключові слова:** ортофосфатна кислота, конверсійний метод, ізотермічна кристалізація, ізогідрична кристалізація, політерма розчинності.

DOI: 10.32434/0321-4095-2024-155-4-51-60

**Вступ**

Європейській класифікатор харчових добавок включає ортофосфатні солі натрію E339(i-iii), калію E340(i-iii), кальцію E341(i-iii), амонію E342(i, ii) та магнію E343(i-iii), а також пірофосфати E450(i-viii), трифосфати E451(i, ii) та поліфосфати E452(i-v). Наявність E-коду означає, що речовину перевірено на безпеку і для неї встановлені критерії чистоти, необхідні для досягнення певного рівня якості продуктів харчування. Відповідно до міжнародних стандартів FNP і FCC, хімічний склад харчових фосфатів на відміну від фосфатів кваліфікацій ч., х.ч. або ч.д.а. не регламентуються по таким компонентам, як

сульфати, хлориди, залізо, натрій та кальцій. Основними показниками, за якими визначається можливість використання цих солей у харчових технологіях, є фтор (як правило, до 10 мг/кг, але для низки солей – до 50 мг/кг), арсен (до 3 мг/кг), свинець (до 5–10 мг/кг) та важкі метали (до 10–30 мг/кг). Вміст основної речовини в харчових фосфатах повинен складати не менш, ніж 96–98%, тобто вони займають проміжну групу між реактивними фосфатами кваліфікації «чистий» (вміст основного компоненту 98% і вище) і фосфатами кваліфікації «технічний» (вміст основного компоненту не менш 95%). Слід відмітити, що вимоги до вмісту арсену, свинцю та d-металів в

© М.В. Ніколенко, К.В. Василенко, О.Ю. Вашкевич, І.М. Рищенко, 2024



This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

*Production of food phosphates: selective crystallization of sodium and potassium salts from solutions of refined ammonium orthophosphate*

харчових фосфатах в деяких випадках навіть менші, ніж у реактивних фосфатних солях кваліфікації «ч». Можна очікувати, що встановлені межі за вмістом токсичних домішок в харчових фосфатах в подальшому будуть переглянутими, що ініціює задачу розробки нових технологій по синтезу більш чистих солей.

Найчастіше харчовими фосфатами користуються в таких галузях харчової промисловості, як м'ясопереробна, молочна, масложирова, кондитерська та хлібопекарська [1–4]. Зважаючи на об'єм продукції, яку випускають дані галузі, зрозуміло, що потреба в таких фосфатах безперервно зростає. У світовому виробництві фосфатів на частку харчових фосфатів доводиться до 5%. За даними [4] світове споживання харчових фосфатів зростає за рік в середньому на 3,5%, а загальна потреба у харчових фосфатах в Україні оцінюється орієнтовно у 40 тис. т/рік.

В Україні використовують імпорتنі харчові фосфати, незважаючи на те, що країна володіє власними потужними родовищами природних фосфоритів (до 1,03 млрд. тон  $P_2O_5$  [5]). Становить інтерес розробити власні технології фосфатних солей, що не містять токсичні домішки більш, ніж це визначається рівнем їх гранично допустимих концентрацій.

Класичні способи одержання хімічно чистих фосфатів амонію, лужних і лужноземельних металів базуються на нейтралізації розчинів термічної або харчової ортофосфатної кислоти розчинами аміаку, хімічно чистими карбонатами або гідрооксидами лужних та лужноземельних металів з подальшим упарюванням розчинів солей і їх кристалізацією. Очевидно, що висока вартість таких фосфатів визначається вартістю прекурсорів їх синтезу. Наприклад, вартість термічної ортофосфатної кислоти реактивних марок коливається в межах 1,5–4,5 тисяч доларів за тону.

Інший спосіб синтезу харчових фосфатів полягає у використанні фосфатних добрив, доповнив їх технології стадіями додаткового очищення способами кристалізації, хімічного осадження, висолювання, виморожування, ректифікації, екстракції, флотажі або іонного обміну [6–11]. Очевидно, що економічно доцільно проводити очистку фосфатних солей від небажаних домішок ще на стадії їх синтезу. Автори [12] запропонували проводити видалення домішок з фосфорної кислоти шляхом її часткової амонізації, а саме нейтралізацією аміаком до рН 2–4. На відміну від такого способу нами запропоновано проводити очищення кислоти способом повної амонізації з паралельним співосадженням

токсичних домішок з гідрофосфатом кальцію [13]. Було показано, що для кількісного видалення домішок Cd(II), As(III), Cu(II), Pb(II) і фтору з розчину ортофосфатної кислоти необхідно провести співосадження у два етапи: спочатку у розчині додати хімічно чистий хлорид кальцію (з розрахунку 4 г  $CaCl_2$  на 1  $dm^3$  кислоти) та за допомогою аміаку нейтралізувати кислоту до рН 6,0–6,5. При цьому з осадом, що утвориться, будуть кількісно зв'язані іони Cd(II), Cu(II), Pb(II) і частково As(III). Потім необхідно нейтралізувати розчин до рН 8,0–8,25 і додати розчин хлориду кальцію із розрахунку 13 г  $CaCl_2$  на 1  $dm^3$  розчину кислоти для видалення залишків арсену і фтору. В процесі такого очищення кислота буде нейтралізована аміаком з утворенням гідрофосфату амонію. 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.

Очевидно, що одержані розчини окрім амонійної солі фосфатної кислоти після осадження фосфату кальцію будуть містити домішки хлориду амонію. Становить практичний інтерес визначити доцільні способи відділення такої домішки і подальшого перетворення гідрофосфату амонію у відповідні натрієві та калійні солі. В попередній публікації [14] нами були представлені результати визначення оптимальних умов селективної кристалізації чистих амонійних фосфатних солей із розчинів суміші  $(NH_4)_2HPO_4$  і  $NH_4Cl$ . Теоретично і експериментально доказано, що способом ізотермічно-ізогідричної кристалізації можливо одержувати чистий  $(NH_4)_2HPO_4$  з виходом до 79,5% або  $NH_4H_2PO_4$  з виходом до 52,4%. В даній публікації описано результати визначення оптимальних умов одержання хімічно чистих солей ортофосфатів натрію та калію на основі розчинів, що утворюються після очищення екстракційної ортофосфатної кислоти від токсичних домішок способом їх співосадження з гідрофосфатом кальцію. Враховуючи відносно високу вартість хімічно чистих карбонатів та гідроксидів натрію і калію, нами поставлено завдання використати для перетворення амонійної фосфатної солі в натрієві та калієві солі конверсійний метод, в якому перетворення відбувається за участю хімічно чистих хлоридних солей натрію та калію.

#### **Методика експерименту**

Всі реагенти мали кваліфікацію х.ч. або ч.д.а. і їх розчини готували на дистильованій або бі-

дистильованій воді в разі вольтамперометричних визначень. Також в дослідженнях використовували екстракційну  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Очистку її розчинів від домішок токсичних елементів проводили способом співосадження з гідрофосфатом кальцію за методикою, що описано в [13]. В дослідженнях з селективної кристалізації використовували розчини наступних сумішей: а)  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  та  $\text{NaCl}$ ; б)  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  та  $\text{NaCl}$ ; в)  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  та  $\text{KCl}$ ; г)  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  та  $\text{KCl}$ . Дослідження здійснювали у хімічних стаканах з лопатевими мішалками. Розчини нагрівали і після розчинення солей охолоджували та витримували не менше доби в термостаті за обраних температур для встановлення рівноваги процесу кристалізації. Осади солей відфільтровували під вакуумом на воронці Бюхнера, висушували при  $60\text{--}100^\circ\text{C}$ , зважували і досліджували методом рентгенофазового аналізу (РФА).

В розрахунках політерм розчинності ортофосфатних солей в їх сумішах з хлоридом амонію використовували довідкові дані про розчинності солей у воді за різних температур. Розрахунки виконували за модифікованим нами рівнянням Сеченова, що описує розчинності солі в розчині іншої солі із загальним аніоном або катіоном [14]:

$$\lg \frac{X}{X_0} = \frac{k_1 y}{k_2 x} \lg \frac{Y}{Y_0}, \quad (1)$$

де  $X$  – концентрація (мас.%) насиченого розчину солі  $A$  в розчині солі  $B$  при її концентрації  $y$ ;  $Y$  – концентрація насиченого розчину солі  $B$  в розчині солі  $A$  при її концентрації  $x$ ;  $X_0$  та  $Y_0$  – концентрації насичених розчинів солей  $A$  і  $B$  у воді;  $k$  – константи рівняння Сеченова.

Відповідно до рівняння (1), зміна насичених концентрацій обох солей в їх суміші в порівнянні з їх однокомпонентними розчинами визначається величинами  $x$ ,  $y$ ,  $k_1$  і  $k_2$ . За даними наших досліджень [14] для процесів кристалізації ортофосфатних солей амонію, калію і натрію в їх сумішах з хлоридом амонію та за різних температур значення констант  $k_1$  і  $k_2$  приблизно співпадають. Тому можна вважати, що зміна концентрацій насичених розчинів солей у їх сумішах переважно пропорційна відношенню  $y/x$ , тобто концентрацію насиченого розчину солі при побудові політерм розчинності для її суміші з іншою сіллю слід зменшувати пропорційно її частці в цій суміші. При побудові політерм розчинності концентрації розчинів визначали кількістю молей розчиненої речовини в 1000 г розчинника (тобто в моляльних одиницях), оскільки величини мо-

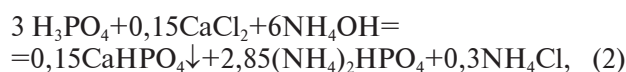
ляльної концентрації, на відміну від молярної концентрації, не залежать від температури.

Рентгенофазовий аналіз проводили з використанням дифрактометра ДРОН-2 в монохроматичному  $\text{Co-K}_{\alpha 1}$  випромінюванні. Для ідентифікації фазового складу одержаних солей по базі даних PCPDFWIN дифрактограми перебудовували на  $\text{Cu-K}_{\alpha 1}$  випромінювання. Аналізи солей на вміст домішок іонів  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Cd(II)}$ ,  $\text{Pb(II)}$  та  $\text{As(III)}$  проводили методом інверсійної вольтамперометрії (ІВА) з використанням полярографа ПУ-1 за методикою, що детально описана в [13]. Вміст іонів фтору визначали спектрофотометрично при довжині хвилі 480 нм способом заміщення з використанням алізаринового червоного С і цирконієвого реагенту. Кожен зразок був проаналізований у трьох паралельних дослідженнях. Вимірювання інверсійних піків повторювали не менш 7 разів. У процесі аналізу експериментальних даних використовували статистичну обробку результатів: для досліджень методом ІВА відносна похибка вимірювань складала 7–9%; для досліджень матеріальних балансів – 0,1–1%.

#### **Результати та їх обговорення**

*Одержання фосфатів натрію методом конверсії*

Відповідно до запропонованого в [6] способу очищення розчинів ортофосфатної кислоти від токсичних домішок, необхідно провести реакцію осаження гідрофосфату кальцію з одночасною нейтралізацією кислоти аміаком до рН 8. Наприклад, очищення розчину кислоти з початковою концентрацією 3 моль/кг описується рівнянням:



де число молей хлориду кальцію визначено запропованою в [6] методикою: не менше 17 г  $\text{CaCl}_2$  витрачається на 1 літр розчину кислоти для 95%-го вилучення мікродомішок важких металів, арсену і фтору.

Після очищення і нейтралізації розчину фосфатної кислоти до  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  становить інтерес провести реакцію конверсії, щоб одержати хімічно чисті натрієві солі ортофосфатної кислоти. Як зазначалося вище, використання реакції конверсії видається більш дешевим способом, ніж застосування хімічно чистої солі або лугу. Як реагент був обраний хлорид натрію, оскільки сульфат натрію менш розчинний і його кристалізація буде перешкоджати виділенню ортофосфатів натрію з розчинів.

Відповідно до рівняння реакції (2), після

відділення осаду  $\text{CaHPO}_4$  в розчині міститься 2,85 молей гідрофосфату амонію і 0,3 моля хлориду амонію. Для конверсії амонійної солі в натрієву необхідно додати хлорид натрію в кількості не менше 5,7 моль:



Щоб визначити умови селективного виділення з розчину гідрофосфату натрію шляхом його кристалізації на фоні надлишку хлориду амонію, розглянемо політерми розчинності солей  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  і  $\text{NH}_4\text{Cl}$  в їх суміші за умови  $y/x=6/2,85=2,1$  (рис. 1, криві 2 і 3).

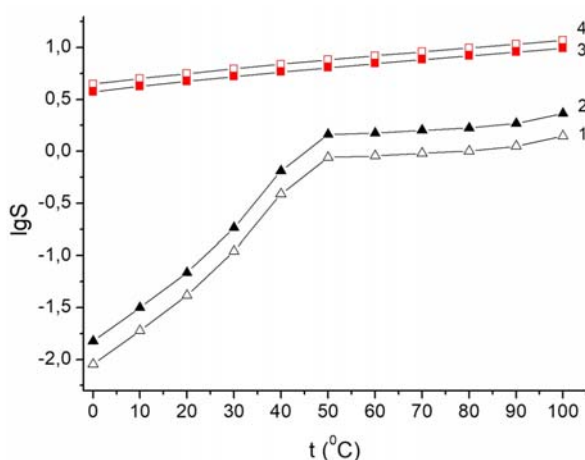


Рис. 1. Політерми розчинності  $\text{NH}_4\text{Cl}$  і  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  в їх сумішах: 1 –  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  при  $y/x=4,2$ ; 2 –  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  при  $y/x=2,1$ ; 3 –  $\text{NH}_4\text{Cl}$  при  $y/x=2,1$ ; 4 –  $\text{NH}_4\text{Cl}$  при  $y/x=4,2$

Згідно з політермами розчинності  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  і  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (рис. 1), реакцію конверсії (3) слід проводити за температур вище  $50^\circ\text{C}$  щоб запобігти кристалізації  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Більш висока температура потрібна також для запобігання кристалізації  $\text{NaCl}$

і  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ . За мірою зменшення вмісту в розчині  $\text{NaCl}$  і  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  через кристалізацію  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  їх політерми розчинності зсуваються вгору, що дозволяє знижувати температуру і ініціювати продовження процесу селективного виділення з розчину  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ . На рис. 1 показані політерми розчинності  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  при збільшенні співвідношення  $y/x$  з 2,1 до 4,2 ( $y/x=6/1,44=4,2$ , де 1,44 моль/кг – концентрація  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  в насиченому розчині при  $50^\circ\text{C}$ ). Ступінь вилучення  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  складе в цьому випадку  $(2,85-1,44) \cdot 100 / 2,85 = 49,5\%$ . Зниження температури до  $30^\circ\text{C}$  дозволяє збільшити вихід до  $(2,85-0,11) \cdot 100 / 2,85 = 96,1\%$ .

Результати розрахунків підтверджені експериментально шляхом складання матеріального балансу процесу селективної кристалізації в лабораторних умовах (табл. 1) та досліджень фазового складу осадів методом РФА (рис. 2). Відповідно до даних табл. 1 і рис. 2, було одержано осад гідрофосфату натрію з виходом 95,9% (без врахування кристалізаційної води).

З метою з'ясування можливості синтезу дигідрофосфату натрію способом підкислення розчину гідрофосфату амонію за реакцією (7) паралельно з реакцією конверсії амонійної солі в натрієву були вивчені політерми розчинності учасників наступної реакції:



Розрахунки показали, що настільки великий надлишок солі  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ( $y/x=6/2,85=2,1$ ) не дозволяє селективно кристалізувати  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ , оскільки одночасно з цільовим продуктом осідає хлорид амонію. Знизити вміст  $\text{NH}_4\text{Cl}$  в розчині можливо за рахунок використання в якості прекурсора синтезу не гідрофосфат амонію, а інші солі.

Таблиця 1

Матеріальний баланс процесу кристалізації  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  з розчину 0,285 моль  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ , 0,03 моль  $\text{NH}_4\text{Cl}$  та 0,57 моль  $\text{NaCl}$  за температурі  $30^\circ\text{C}$

Витрачено		Одержано	
Речовина	м, г	Речовина	м, г
$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (крис. фаза)	37,62	$\text{Na}_2\text{HPO}_4$ (крис. фаза)	36,07
$\text{NaCl}$	33,35	Розчин	128,80
$\text{NH}_4\text{Cl}$	1,61		
$\text{H}_2\text{O}$	100,00		
Всього	172,58	Всього	164,87
	Нев'язка балансу, %		4,68
	Вихід $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , %		95,9

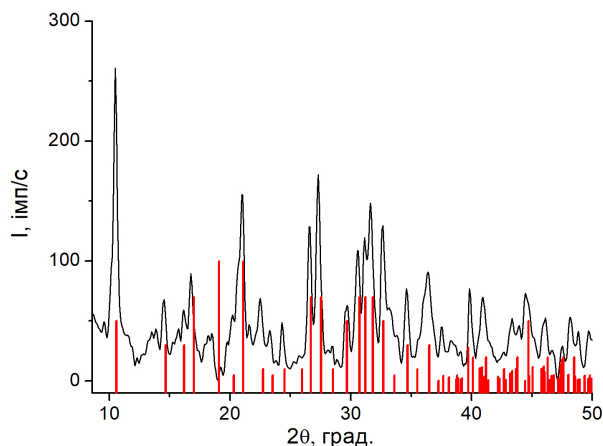


Рис. 2. Дифрактограма зразка  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Червоними лініями вказані довідкові дані для  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (PCPDFWIN № 12-0445)

Можливі способи одержання  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ :

1)  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  можна одержати підкисленням хлоридною кислотою розчину  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ :



2)  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  можна одержати реакцією конверсії з розчину  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ :



В обох способах співвідношення  $y/x$  з 2 знижується до 1. Відповідно до рис. 3, навіть при  $y/x=1$  селективне осадження  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  можливе тільки в інтервалі температур  $0-20^\circ\text{C}$ . Через відносно високу розчинність солі  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  її можливо осадити тільки на 37,6% від початкового вмісту 2,85 моль/кг в розчині. Підвищити ступінь селективного вилучення за рахунок концентрування розчину шляхом його випаровування не є можливим, тому що одночасно буде збільшувати-

ся концентрації  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (або  $\text{NaCl}$ ), що зумовить їх кристалізацію спільно з  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ .

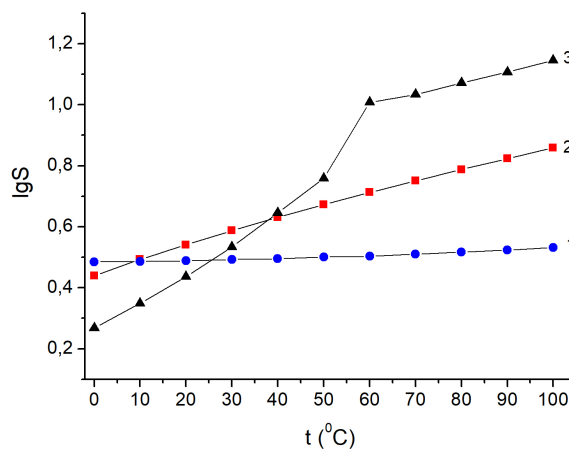


Рис. 3. Політерми розчинності солей в сумішах при співвідношенні  $y/x=1,0$ : 1 –  $\text{NaCl}$ ; 2 –  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ; 3 –  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$

В табл. 2 надані результати розрахунків матеріального балансу процесу кристалізації  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  з розчину суміші  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  та  $\text{NH}_4\text{Cl}$  після додавання до нього  $\text{NaCl}$ . За даними РФА (рис. 4) було одержано осад  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ .

Слід зазначити, що більш простим і продуктивним способом синтезу  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  (до 100%) може бути метод підкислення розчину  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  розчином фосфатної кислоти:



Однак для такого одержання харчового дигідрофосфату натрію потрібно застосування харчової фосфатної кислоти, що зумовить зростання вартості  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ .

*Одержання фосфатів калію методом конверсії*  
Для конверсії солі  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ , одержаної при амонізації розчину фосфатної кислоти,

Таблиця 2

Матеріальний баланс процесу кристалізації  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  з розчину за реакцією:  
 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{NaCl} = \text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{NH}_4\text{Cl}$  в інтервалі температур  $0-20^\circ\text{C}$

Витрачено		Одержано	
Речовина	м, г	Речовина	м, г
$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (крист. фаза)	32,78	$\text{NaH}_2\text{PO}_4$ (крист. фаза)	11,12
$\text{NaCl}$	16,67	Розчин	148,90
$\text{NH}_4\text{Cl}$	16,85		
$\text{H}_2\text{O}$	100,00		
Всього	166,30	Всього	160,02
	Нев'язка балансу, %		3,78
	Вихід $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ , %		33,9

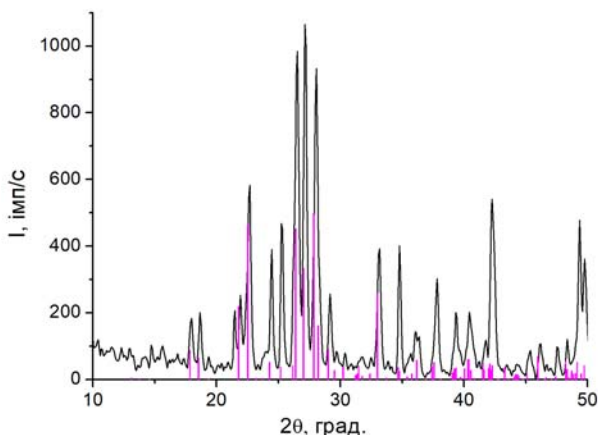


Рис. 4. Дифрактограма синтезованого зразка  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ . Рожевими лініями вказані довідкові дані для  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  (PCPDFWIN № 84-0112)

доцільно використовувати хімічно чистий хлорид калію. За аналогією з рівнянням (3) можна записати реакцію:



згідно з якою вихідний (тобто до кристалізації) склад суміші солей  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  і  $\text{NH}_4\text{Cl}$  характеризується співвідношенням  $y/x=6/2,85=2,1$ . На рис. 5 показані відповідні цьому співвідношенню  $y/x$  політерми розчинності  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  і  $\text{KCl}$ . Через високу концентрацію і відносно малу розчинність солей  $\text{KCl}$  і  $\text{NH}_4\text{Cl}$  селективне осадження  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  як ізотермічним, так і ізогідричним способом неможливо – навіть при поступовому додаванні в розчин солі  $\text{KCl}$  і підвищенні температури до  $100^\circ\text{C}$  насичена концентрація  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  не досягається. При подальшому зниженні температури першою кристалізується сіль  $\text{KCl}$ , що зміщує рівновагу реакції (12) у бік вихідних реагентів.

Таким чином, одержати чистий осад солі  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  за рівнянням реакції (7) не є можливим. Не змінюється цей висновок і при використанні реакції конверсії для натрієвої солі:



Оскільки для продуктів реакції маємо співвідношення  $y/x=2$ , то слід зробити висновок, що і в цьому випадку при кристалізації першим буде осідати хлорид калію, а при зниженні температури до  $0^\circ\text{C}$  обидві солі будуть кристалізуватися спільно.

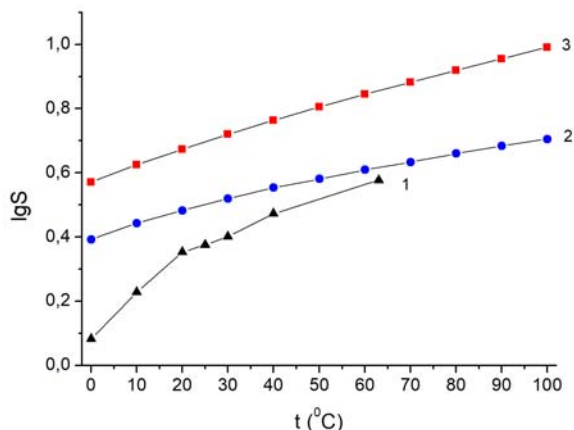


Рис. 5. Політерми розчинності солей  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  і  $\text{NH}_4\text{Cl}$  в сумішах при співвідношенні  $y/x=2,1$ : 1 –  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ ; 2 –  $\text{KCl}$ ; 3 –  $\text{NH}_4\text{Cl}$

Селективна кристалізація можлива для дигідрофосфату калію, оскільки в реакції конверсії  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  співвідношення  $y/x$  зменшується до одиниці:



Згідно з політермами розчинності (рис. 6) за умови  $y/x=1$  при  $10^\circ\text{C}$  розчинність  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  становить 0,68 моль/кг,  $\text{NaCl}$  – 3,07 моль/кг,  $\text{KCl}$  – 2,08 моль/кг і  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  – 2,23 моль/кг.

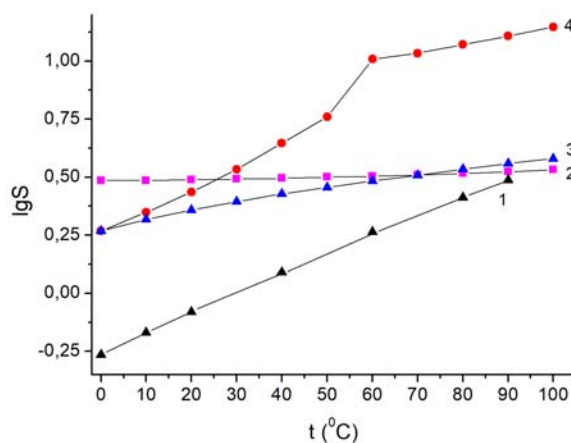


Рис. 6. Політерми розчинності солей в сумішах при співвідношенні  $y/x=1,0$ : 1 –  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ; 2 –  $\text{NaCl}$ ; 3 –  $\text{KCl}$ ; 4 –  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$

Очевидно, що поріг розчинності буде перевищено тільки для  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ . Тому при використанні розчинів  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  з концентрацією 1 моль/кг в осад перейде  $1-0,68=0,32$  молей  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ . Осадження  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  і  $\text{KCl}$  при цій температурі не відбуватиметься. Ступінь ви-

лучення  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  складе  $0,32 \cdot 100/1 = 32,0\%$ . Можливість селективної кристалізації  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  підтверджена нами при дослідженні складу осаду методом РФА (рис. 7).

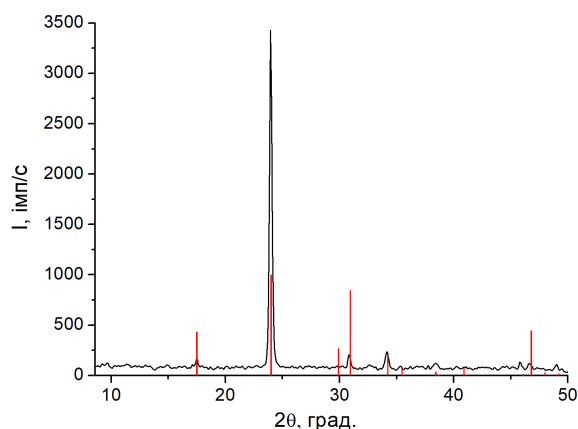


Рис. 7. Дифрактограма зразка  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ . Червоними лініями вказані довідкові дані для  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (PCPDFWIN № 80-0844)

Підвищити вихід цільового продукту можливо за рахунок збільшення концентрації розчину  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ . Наприклад, при збільшенні концентрації  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  і  $\text{KCl}$  в два рази і охолодженні розчину до  $10^\circ\text{C}$  в осад перейде  $2 - 0,68 = 1,32$  молей  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ . Ступінь вилучення  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  складе  $1,32 \cdot 100/2 = 66,0\%$ . Підвищувати концентрацію більш, ніж 2 рази не можна, тому що в цьому випадку буде досягнута межа розчинності  $\text{NaCl}$  і  $\text{KCl}$ , що призведе до їх кристалізації спільно з цільовим продуктом. Результати розрахунків підтверджені експериментально (табл. 3).

Таблиця 3  
Матеріальний баланс процесу кристалізації  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  з розчину за реакцією  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{KCl} = \text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{NaCl}$  за температури  $10^\circ\text{C}$

Витрачено		Одержано	
Речовина	м, г	Речовина	м, г
$\text{NaH}_2\text{PO}_4$ (крист. фаза)	12,00	$\text{KH}_2\text{PO}_4$ (крист. фаза)	8,65
$\text{KCl}$	7,45	Розчин	105,80
$\text{H}_2\text{O}$	100,00		
Всього	119,45	Всього	114,45
Нев'язка балансу, %			4,19
Вихід, %			63,6

Також  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  можна одержувати способом конверсії дигідрофосфату амонію:



Згідно з політермами розчинності (рис. 8) для сумішей двох солей ( $y/x=1$ ) при  $10^\circ\text{C}$  розчинність  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  становить 0,68 моль/кг,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  – 3,11 моль/кг,  $\text{KCl}$  – 2,08 моль/кг і  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  – 1,28 моль/кг. При використанні розчинів  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  з концентрацією 1,2 моль/кг в осад перейде  $1,2 - 0,68 = 0,52$  молей  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ . Осадження  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  і  $\text{KCl}$  при цій температурі не відбуватиметься. Ступінь вилучення  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  з розчину складе  $0,52 \cdot 100/1,2 = 43,3\%$ . Результати розрахунків підтверджені експериментально (табл. 4).

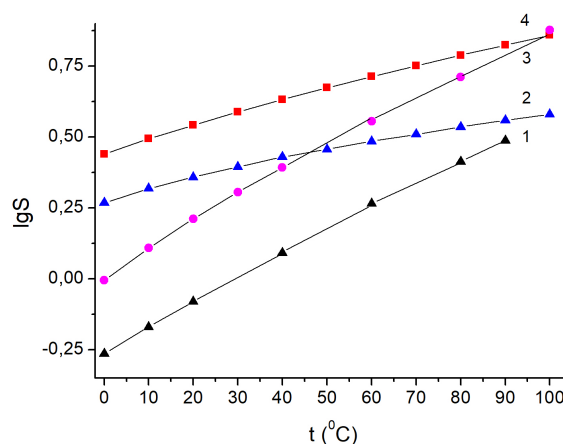


Рис. 8. Політерми розчинності солей в сумішах при співвідношенні  $y/x=1,0$ :  
1 –  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ; 2 –  $\text{KCl}$ ; 3 –  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ; 4 –  $\text{NH}_4\text{Cl}$

Таблиця 4  
Матеріальний баланс процесу кристалізації  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  з розчину за реакцією  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{KCl} = \text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{NH}_4\text{Cl}$  за температури  $10^\circ\text{C}$

Витрачено		Одержано	
Речовина	м, г	Речовина	м, г
$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (крист. фаза)	11,50	$\text{KH}_2\text{PO}_4$ (крист. фаза)	5,54
$\text{KCl}$	7,45	Розчин	110,40
$\text{H}_2\text{O}$	100,00		
Всього	118,95	Всього	115,94
Нев'язка балансу, %			2,53
Вихід, %			40,7

Підвищити ступінь вилучення за рахунок підвищення концентрації солі  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  неможливо через її меншу розчинність в порівнянні з  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ . Таким чином, синтез  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  слід здійснювати з використанням як прекурсора не аміачної, а натрієвої солі дигідрофосфату. Також слід відмітити, що реакцією  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  з гідроксидом або карбонатом калію можливо одержати

$K_2HPO_4$  з виходом до 100%.

*Визначення ступеня чистоти одержаних фосфатів натрію і калію*

Для визначення ступеня чистоти одержаних осадів фосфатів натрію і калію їх наважки розчиняли у бідистильованій воді та за допомогою методів ІВА та спектрофотометрії проводили виміри концентрацій сполук Cd(II), As(III), Cu(II), Pb(II) і фтору. Результати досліджень надані у табл. 5. Встановлено, що вміст токсичних домішок в синтезованих фосфатних солях знаходяться на рівнях, менших від сучасних вимог до ГДК: сума важких металів – не більше 5 мг/кг, арсен – не більше 0,5 мг/кг, фтор – не більше 10 мг/кг.

#### Висновки

На основі розрахованих політерм розчинності сумішей ортофосфатів та хлоридів натрію, калію та амонію за температур 0–100°C визначені умови їх селективної кристалізації. Результати розрахунків зіставлені з експериментальними даними по кристалізації солей в лабораторних умовах. Фазові склади осадів підтверджені методом РФА. Показано, що способами ізотермічно-ізогідричної кристалізації і конверсії із розчинів суміші ортофосфату та хлориду амонію можуть бути одержані наступні чисті ортофосфати натрію і калію:

– з розчинів суміші  $(NH_4)_2HPO_4$  і  $NH_4Cl$  реакцією конверсії з  $NaCl$  можливо кристалізувати чистий  $Na_2HPO_4$  з виходом до 96%;

– з розчинів суміші  $NH_4H_2PO_4$  і  $NH_4Cl$  реакцією конверсії з  $NaCl$  можливо кристалізувати чистий  $NaH_2PO_4$  з виходом до 34%;

– з суміші  $NH_4H_2PO_4$  і  $NH_4Cl$  реакцією конверсії з  $KCl$  можливо кристалізувати чистий  $KH_2PO_4$  з виходом до 41%.

Вихід кристалічного  $KH_2PO_4$  можливо підвищити до 64% методом конверсії з  $KCl$  розчиненого  $NaH_2PO_4$ . Показано, що реакцією конверсії з  $KCl$  неможливо селективно кристалізувати  $K_2HPO_4$  з водних розчинів сумішей  $(NH_4)_2HPO_4$  і  $NH_4Cl$ .

Очевидно, що для забезпечення високих ступенів перетворення вихідних реагентів в цільові

продукти необхідно проводити процеси кристалізації за циркуляційним схемами, тобто з поверненням в цикл маткових розчинів. Вимірювання вмісту токсичних сполук Cd(II), As(III), Cu(II), Pb(II) і фтору в синтезованих солях показали, що вони знаходяться на рівнях, менших від сучасних вимог до ГДК, тобто ці солі можна використовувати як харчові добавки.

#### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Molina R.E., Bohrer B.M., Vasquez Mejia S.M. Phosphate alternatives for meat processing and challenges for the industry: a critical review // *Food Res. Int.* – 2023. – Vol.166. – Art. No. 112624.
2. Lampila L.E. Applications and functions of food-grade phosphates // *Ann. N. Y. Acad. Sci.* – 2013. – Vol.1301. – P.37-44.
3. Santhi D., Kalaikannan A., Sureshkumar S. Factors influencing meat emulsion properties and product texture: a review // *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* – 2017. – Vol.57. – P.2021-2027.
4. Шубін О.О. Ринок продовольчих товарів України: реалії та перспективи: монографія в 2 т. – Донецьк: ДонНУЕТ, 2010. – Т.2. – 508 с.
5. *Технологія переробки фосфоритов України* / Белогур І.С., Рыщенко І.М., Савенков А.С., Вещнер Ю.І. // *Вестн. НТУ «ХПИ»*. – 2007. – № 9. – С.125-128.
6. Recent progress in heavy metals extraction from phosphoric acid: a short review / Bahsaine K., Mekhroum M.M., Benzeid H., Qaiss A., Bouhfid R. // *J. Ind. Eng. Chem.* – 2022. – Vol.115. – P.120-134.
7. Abdelouahhab M., Manar S., Benhida R. Optimization and evaluation of the effect of impurities on phosphoric acid process performance using design of experiments // *Results Eng.* – 2022. – Vol.15. – Art. No. 100501.
8. A process for removing toxic heavy metals to produce the high purity  $NH_4H_2PO_4$  and  $KH_2PO_4$  from a crude phosphoric acid / Han K., Seo S., Lee S., Kim M.J. // *J. Hazard. Mater. Adv.* – 2022. – Vol.8. – Art. No. 100202.
9. Purification of industrial wet phosphoric acid solution by sulfide precipitation in batch and continuous modes: Performance analysis, kinetic modeling, and precipitate characterization / Kouzbou S., Gourich B., Gros F., Vial C.,

Таблиця 5

Вміст домішок в осадах солей, що були одержані способами ізотермічно-ізогідричної кристалізації та конверсії (n=7; P=0,95)

Продукт синтезу	Вміст домішок, мг/кг				
	Cu(II)	Cd(II)	Pb(II)	As(III)	F
$Na_2HPO_4$	1,1±1,5	2,0±1,1	0,5±0,9	0,40±0,16	8,0±1,7
$NaH_2PO_4$	1,5±1,8	1,6±1,3	1,5±1,2	0,46±0,15	7,9±2,0
$KH_2PO_4$	1,1±1,2	1,9±1,8	1,7±1,3	0,39±0,17	8,8±1,2



Stiriba Y. // *J. Clean. Prod.* – 2022. – Vol.380. – Art. No. 135072.

10. *Purification* of phosphoric acid by minimizing iron, copper, cadmium and fluoride / El-Asmy A.A., Serag H.M., Mahdy M.A., Amin M.I. // *Sep. Purif. Technol.* – 2008. – Vol.61. – P.287-292.

11. *Awwad N.S., El-Nadi Y.A., Hamed M.M.* Successive processes for purification and extraction of phosphoric acid produced by wet process // *Chem. Eng. Process.* – 2013. – Vol.74. – P.69-74.

12. *Purification* of wet process phosphoric acid by desulfurization and ammonization / Karshiev B., Seytnazarov A., Alimov U., Namazov S., Reymov A., Rasulov A. // *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii.* – 2021. – No. 1. – P.24-34.

13. *Очищення* прекурсорів синтезу ортофосфатів кальцію методом співосадження / Ніколенко М.В., Василенко К.В., Миргородська В.Д., Кришень В.П., Рищенко І.М. // *Питання хімії та хім. технол.* – 2021. – № 2. – С.81-89.

14. *Розрахунки* політерм розчинності фосфатних солей в їх сумішах з хлоридом амонію та оптимізація умов селективної кристалізації ортофосфатів амонію / Ніколенко М.В., Василенко К.В., Гросу О.К., Рищенко І.М., Юрченко О.І. // *Питання хімії та хім. технол.* – 2024. – № 1. – С.55-63.

Надійшла до редакції 07.05.2024

## PRODUCTION OF FOOD PHOSPHATES: SELECTIVE CRYSTALLIZATION OF SODIUM AND POTASSIUM SALTS FROM SOLUTIONS OF REFINED AMMONIUM ORTHOPHOSPHATE

*M.V. Nikolenko*<sup>a,\*</sup>, *K.V. Vasylenko*<sup>a</sup>, *O.Yu. Vashkevych*<sup>a</sup>, *I.M. Ryshchenko*<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Ukrainian State University of Science and Technologies, Dnipro, Ukraine

<sup>b</sup> National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute», Kharkiv, Ukraine

\* e-mail: [n\\_nikolenko@ukr.net](mailto:n_nikolenko@ukr.net)

The work is devoted to the determination of technologically appropriate conditions for preparation of chemically pure salts of sodium and potassium orthophosphates based on solutions formed after the purification of orthophosphate acid from impurities of toxic elements by the method of complete ammonization with parallel co-precipitation with dicalcium phosphate. Based on the calculated solubility polytherms of mixtures of orthophosphates and chlorides of sodium, potassium, and ammonium at temperatures of 0–100°C, the conditions of their selective crystallization were determined. The results of calculations are compared with experimental data on crystallization of salts under laboratory conditions. The phase compositions of the sediments were confirmed by the XRD method. It was shown that the following chemically pure salts can be prepared from solutions of mixtures of orthophosphates and ammonium chlorides using the methods of isothermal-isohydric crystallization and conversion: Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> (with a yield of up to 96%), NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (with a yield of up to 34%) and KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (with a yield of up to 41%). The yield of crystalline KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> can be increased to 64% by converting NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> with KCl. Measurements of the content of toxic compounds Cd(II), As(III), Cu(II), Pb(II) and fluorine in the synthesized salts showed that they were at levels lower than the current requirements for maximum permissible concentrations, therefore the synthesized salts can be used as food additives.

**Keywords:** orthophosphate acid; conversion method; isothermal crystallization; isohydric crystallization; solubility polytherm.

## REFERENCES

1. Molina RE, Bohrer BM, Vasquez Mejia SM. Phosphate alternatives for meat processing and challenges for the industry: a critical review. *Food Res Int.* 2023; 166: 112624. doi: 10.1016/j.foodres.2023.112624.
2. Lampila LE. Applications and functions of food-grade phosphates. *Ann NY Acad Sci.* 2013; 1301: 37-44. doi: 10.1111/nyas.12230.
3. Santhi D, Kalaikannan A, Sureshkumar S. Factors influencing meat emulsion properties and product texture: a review. *Crit Rev Food Sci Nutr.* 2017; 57: 2021-2027. doi: 10.1080/10408398.2013.858027.
4. Shubin OO. *Rynok prodovolchyykh tovariv Ukrainy: realii ta perspektyvy. Tom 2* [Food market of Ukraine: realities and prospects. Volume 2]. Donetsk: DonNUET; 2010. 508 p. (in Ukrainian).
5. Belogur IS, Ryshchenko IM, Savenkov AS, Vetsner YuI. Tekhnologiya pererabotki fosforitov Ukrainy [Processing technology of phosphorites of Ukraine]. *Bull NTU «KhPI».* 2007; (9): 125-128. (in Russian).

6. Bahsaine K, Mekhzoum MEM, Benzeid H, Qaiss AEK, Bouhfid R. Recent progress in heavy metals extraction from phosphoric acid: a short review. *J Ind Eng Chem*. 2022; 115: 120-134. doi: 10.1016/j.jiec.2022.08.029.

7. Abdelouahhab M, Manar S, Benhida R. Optimization and evaluation of the effect of impurities on phosphoric acid process performance using design of experiments. *Results Eng*. 2022; 15: 100501. doi: 10.1016/j.rineng.2022.100501.

8. Han K, Seo S, Lee S, Kim MJ. A process for removing toxic heavy metals to produce the high purity  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  and  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  from a crude phosphoric acid. *J Hazard Mater Adv*. 2022; 8: 100202. doi: 10.1016/j.hazadv.2022.100202.

9. Kouzbour S, Gourich B, Gros F, Vial C, Stiriba Y. Purification of industrial wet phosphoric acid solution by sulfide precipitation in batch and continuous modes: performance analysis, kinetic modeling, and precipitate characterization. *J Clean Prod*. 2022; 380: 135072. doi: 10.1016/j.jclepro.2022.135072.

10. El-Asmy AA, Serag HM, Mahdy MA, Amin MI. Purification of phosphoric acid by minimizing iron, copper, cadmium and fluoride. *Sep Purif Technol*. 2008; 61: 287-292. doi: 10.1016/j.seppur.2007.11.004.

11. Awwad NS, El-Nadi YA, Hamed MM. Successive processes for purification and extraction of phosphoric acid produced by wet process. *Chem Eng Process*. 2013; 74: 69-74. doi: 10.1016/j.cep.2012.11.009.

12. Karshiev B, Seytnazarov A, Alimov U, Namazov S, Reymov A, Rasulov A. Purification of wet process phosphoric acid by desulfurization and ammonization. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*. 2021; (1): 24-34. doi: 10.32434/0321-4095-2021-134-1-24-34.

13. Nikolenko MV, Vasylenko KV, Myrhorodska VD, Kryshen VP, Ryshchenko IM. Ochyshchennia prekursoriv syntezu ortofosfativ kaltsiyu metodom spivosadzhennya [Purification of precursors of calcium orthophosphates synthesis by co-precipitation method]. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*. 2021; (2): 81-89. (in Ukrainian). doi: 10.32434/0321-4095-2021-135-2-81-89.

14. Nikolenko MV, Vasylenko KV, Grosu OK, Ryshchenko IM, Yurchenko OI. Rozrakhunky politerm rozchynnosti fosfatnykh solei v yikh sumishshakh z khlorydom amoniyu ta optymizatsiya umov selektyvnoi krystalizatsii ortofosfativ amoniyu [Calculations of solubility polytherms of phosphate salts in their mixtures with ammonium chloride and optimization of conditions for selective crystallization of ammonium orthophosphates]. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*. 2024; (1): 55-63. (in Ukrainian). doi: 10.32434/0321-4095-2024-152-1-55-63.