

Міністерство освіти і науки України
Державний вищий навчальний заклад
«Український державний хіміко-технологічний університет»

Оптимізація умов синтезу фосфатів кальцію

1

Доповідач
Співавтор
Керівник

Студентка групи 5-ХДК-7
Асп. каф. АХ і ХТ ХД та КЗ
Зав. каф. АХ і ХТ ХД та КЗ

Меджидова Е.К.
Малахова К.В.
Ніколенко Н.В.

Актуальність і мета роботи

2

На сьогоднішній день українська харчова промисловість використовує імпортовані з інших країн харчові фосфати.

На ринку пропонується багато фосфатовмісних харчових добавок, які являють собою як окремі фосфати натрію, калію, амонію або кальцію, так і різні їх комбінації.

Потреба в фосфатах безперервно зростає, однак вартість імпортованих фосфатів не є економічно вигідною і тому актуально розробити в Україні власні технології фосфатовмісних харчових добавок.

Мета роботи: визначити закономірності і технологічно доцільні умови синтезу хімічно чистих фосфатів кальцію.

Фосфати кальцію

3



Види фосфатів кальцію, які використовують у харчовій промисловості:

- ▶ E341(i) - ортофосфат кальцію однозаміщений(монофосфат): $\text{Ca}[\text{H}_2\text{PO}_4]_2$
- ▶ E341(ii) - ортофосфат кальцію двузаміщений(дифосфат): CaHPO_4
- ▶ E341(iii) - ортофосфат кальцію тризаміщений(трифосфат): $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$

Використання фосфату кальцію

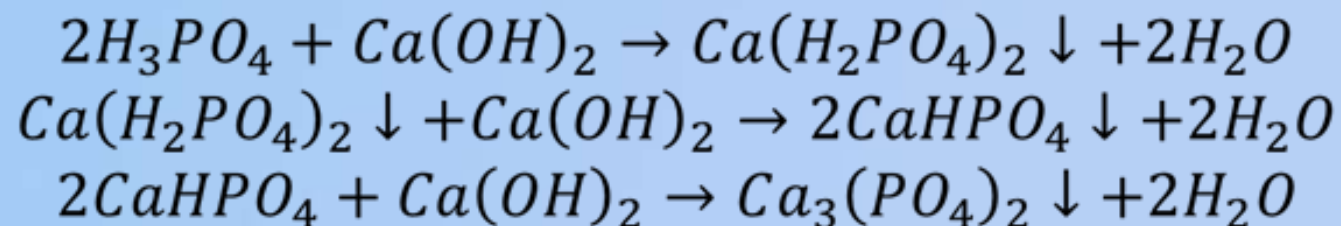
4



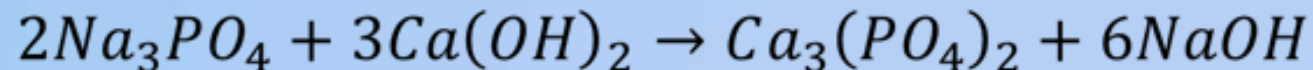
Отримання фосфату кальцію

- Зазвичай для отримання харчових фосфатів використовують термічну фосфорну кислоту, яка практично не містить домішок.

Реакція обміну фосфорної кислоти та гідроксиду проходить у три стадії:



Реакція обміну фосфату та гідроксиду:



Аналіз проведених досліджень

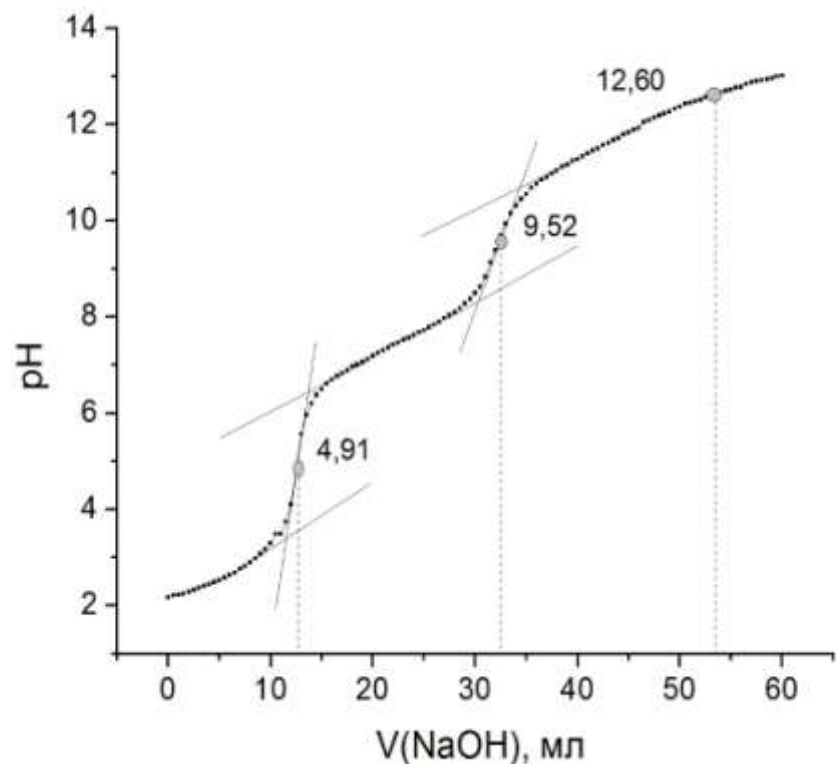


Рис.1- Крива титрування 0,05М Н₃РО₄+1,0М КСІ

Для розчинів з іонною силою 1,0 були встановлені наступні значення концентраційних констант дисоціації фосфорної кислоти ($t=17^{\circ}\text{C}$):

$$K_1 = 0,13,$$

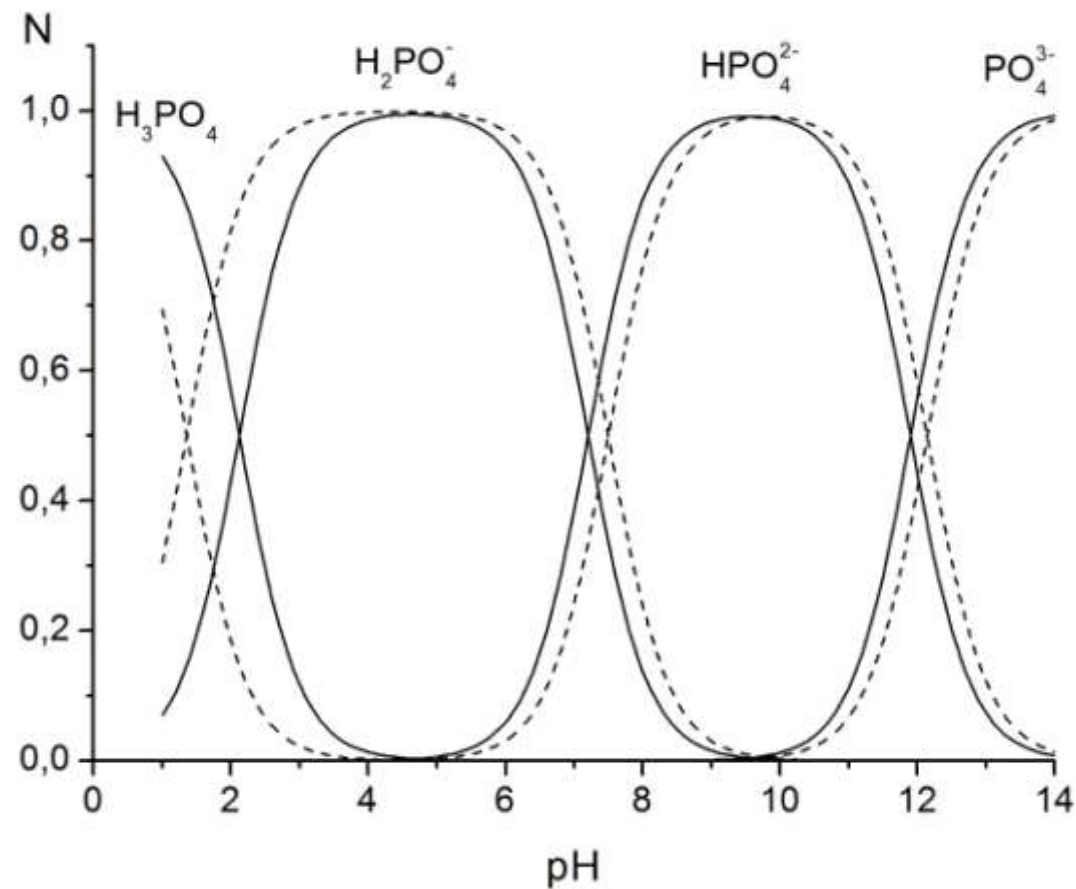
$$K_2 = 1,1 \cdot 10^{-9},$$

$$K_3 = 7,94 \cdot 10^{-11}$$

Константи дисоціації розраховували із значень рН точок еквівалентності на кривих титрування, що отримували методом потенціометричного титрування.

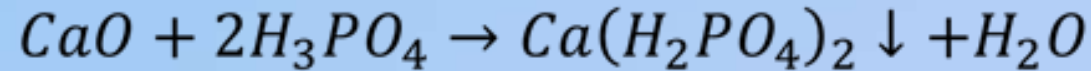
Діаграми стану ортофосфорної кислоти в водних розчинах при нульовій іонній силі та в 1,0 М КСІ

7

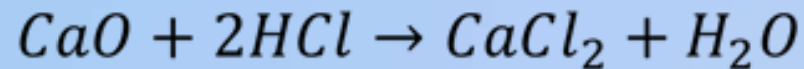


Синтез солей $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, CaHPO_4 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$

Відомим методом отримання $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ являється взаємодія CaO з H_3PO_4 :



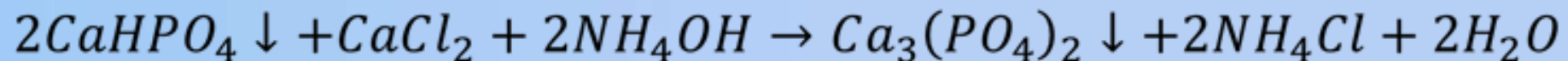
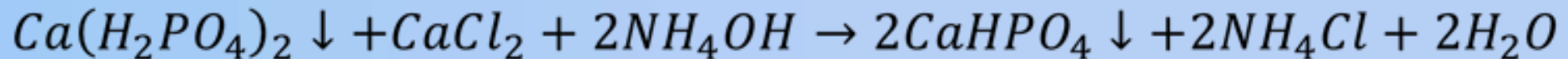
Попереднє очищення CaO потребує розчинення в кислоті:



8

Реакція між CaCl_2 і H_3PO_4 в кислому середовищі не протікає. Тому необхідно використовувати додатковий підлужнюючий реагент для нейтралізації надлишку кислоти.

Найкращим таким реагентом є аміак:



Методика проведення експерименту

Готували розчин $\text{CaCl}_2 + \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{NH}_4\text{OH}$. Через розчин продували аміачно-повітряну суміш зі швидкістю 1,0-2,0л/хв. Для цього перед реакційним сосудом ставили колбу з концентрованим аміаком та направляли повітря спочатку у цей сосуд, а потім вже на реакцію. Реакційний сосуд ставили на електропіч, занурювали в нього термометр. Після отримання осаду CaHPO_4 вимірювали рН.

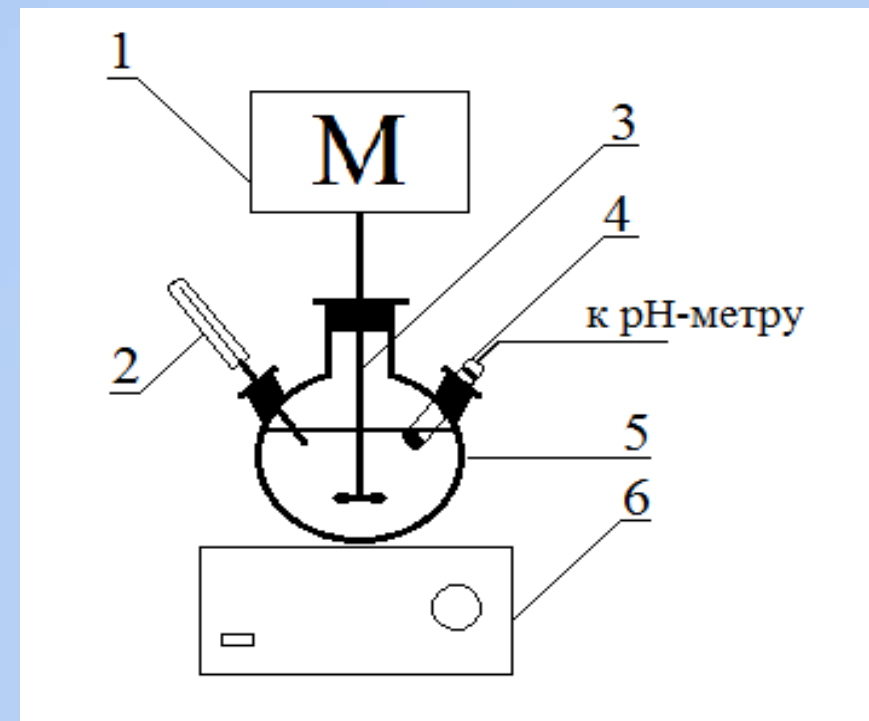


Рис.2 - Установка синтезу фосфату кальцію: 1 - двигун; 2 - термометр; 3 - мішалка; 4 - комбінований електрод рН-метру; 5 - трьохгорла колба; 6 - електропіч.

Розмір часток осаду визначали методом седиментаційного аналізу

Рівняння диференціальної кривої, яка описує розподіл часток за розмірами:

$$F = 4Q_m \frac{rr_0^4}{(r_0^2 + r^2)^3}$$

10

де Q_m - кількість порошку, який осідає за нескінченно великий інтервал часу, $r_0 = \sqrt{KH/\tau_0}$ та $K = 9\eta/2g(\rho - \rho_0)$ - постійні, що залежать від властивостей частинок і дисперсійного середовища; H - висота стовпа суспензії.

Оптимальні умови синтезу фосфатів кальцію

11

Для вибору оптимальних умов проведення синтезу використовували метод математичного планування експерименту.

Змінні фактори: концентрація H_3PO_4 , швидкість продувки та температура.

Функція відгуку: розмір частинок осаду CaHPO_4

Таблиця 1 – Рівні факторів та інтервали їх варіювання

Фактори	Основний рівень	Інтервали варіювання	Верхній рівень	Нижній рівень
x_1	1	0,1	1,1	0,9
x_2	1,5	0,5	2,0	1,3
x_3	80	10	90	70

Таблиця 2 – Матриця планування експерименту ПФЕ

№ номер експерименту	x_1	x_2	x_3	$C(H_3PO_4)$, моль/л	$W_{\text{продувки}}$, л/хв	$T_{\text{реакц.сосуду}}$, °C
1	-1	-1	-1	0,9	1,3	70
2	+1	-1	-1	1,1	1,3	70
3	-1	+1	-1	0,9	2,0	70
4	+1	+1	-1	1,1	2,0	70
5	-1	-1	+1	0,9	1,3	90
6	+1	-1	+1	1,1	1,3	90
7	-1	+1	+1	0,9	2,0	90
8	+1	+1	+1	1,1	2,0	90

Приклад даних по вивченню розміру часток осадів фосфатів кальцію за різних умов їх осадження

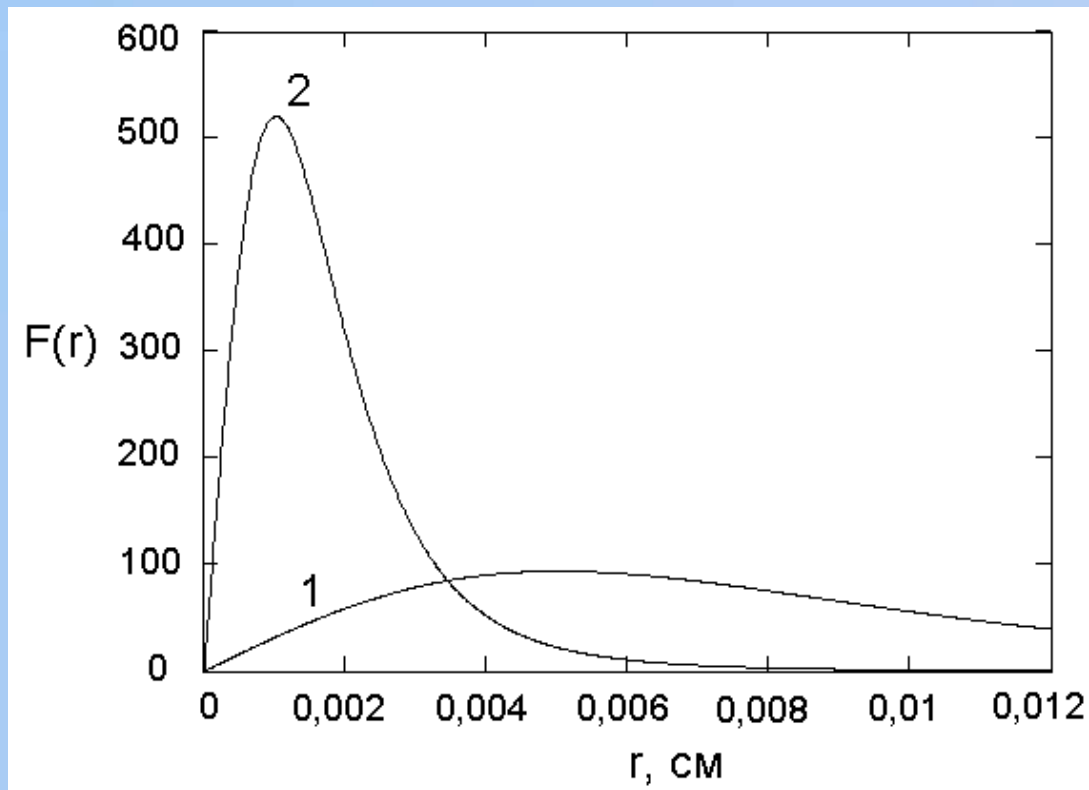


Рис.3 - Криві розподілу розмірів часток осадів CaHPO_4 після їх осадження способом продувки розчинів аміачно-повітряною сумішшю (1) та способом додавання концентрованого розчину аміаку (2).

Висновки

14

1. Синтез хімічно чистих фосфатів кальцію доцільно проводити з використанням очищених від домішок розчинів кальцій хлориду і фосфатної кислоти. Оскільки реакція між CaCl_2 і H_3PO_4 в кислому середовищі не протікає, то необхідно використовувати додатковий підлужнюючий реагент для нейтралізації надлишку кислоти.
2. Вперше запропоновано проводити синтез фосфатів кальцію барботажним способом з використанням аміачно-повітряної суміші для нейтралізації надлишку фосфорної кислоти. Такий спосіб додавання в реакційну суміш підлужнюючого реагенту дозволяє гарантовано підтримувати низьку ступінь пересичення розчину і одержувати за рахунок цього крупнокристалічні осаді фосфатів кальцію.