

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):  $\text{CaHPO}_4$
- ▶ E341(iii) - ортофосфат кальцію тризаміщений(трифосфат):  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$

# Використання фосфату кальцію

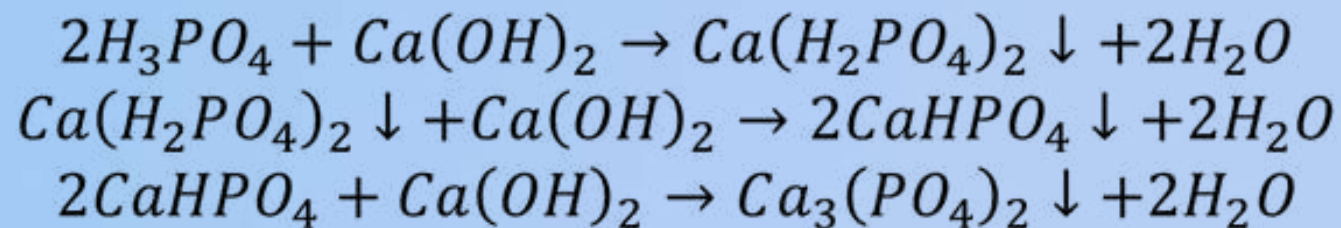
4



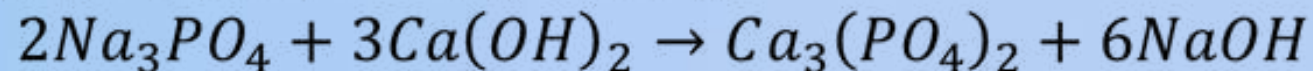
# Отримання фосфату кальцію

- 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

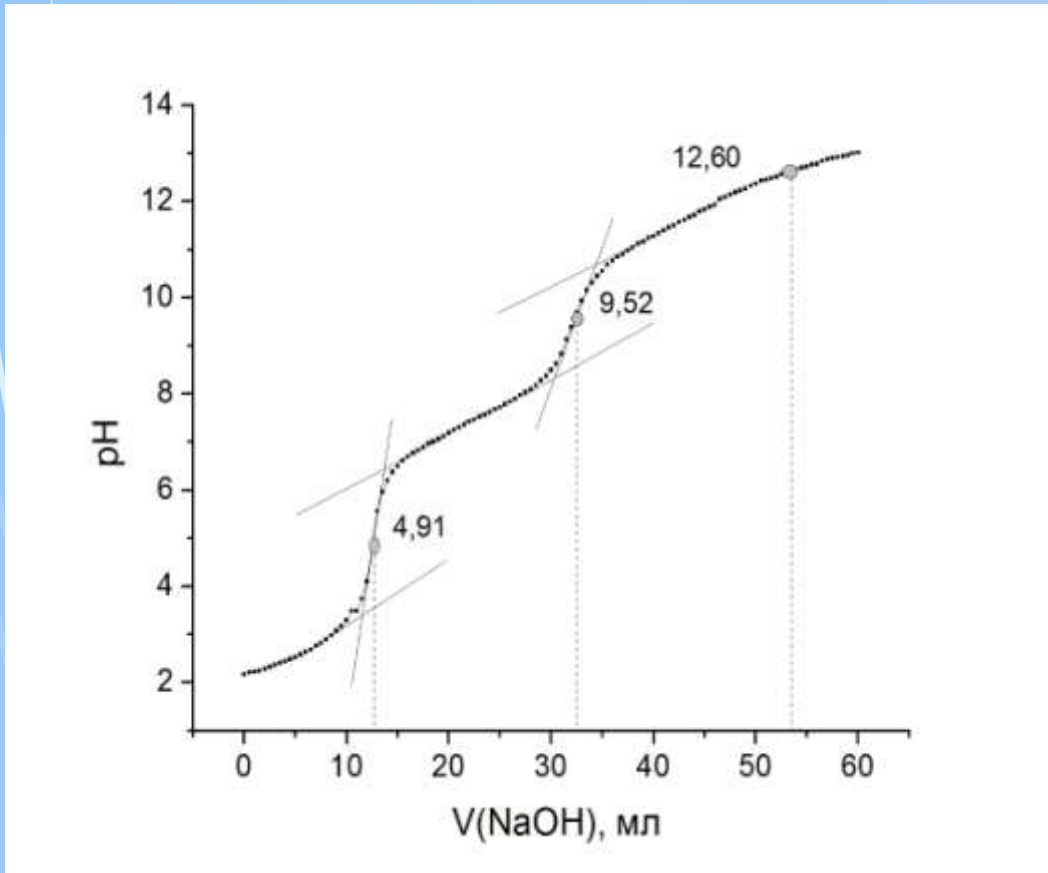


Рис.1- Крива титрування 0,05М Н<sub>3</sub>РО<sub>4</sub>+1,0М КСІ

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

$$K_1 = 0,13,$$

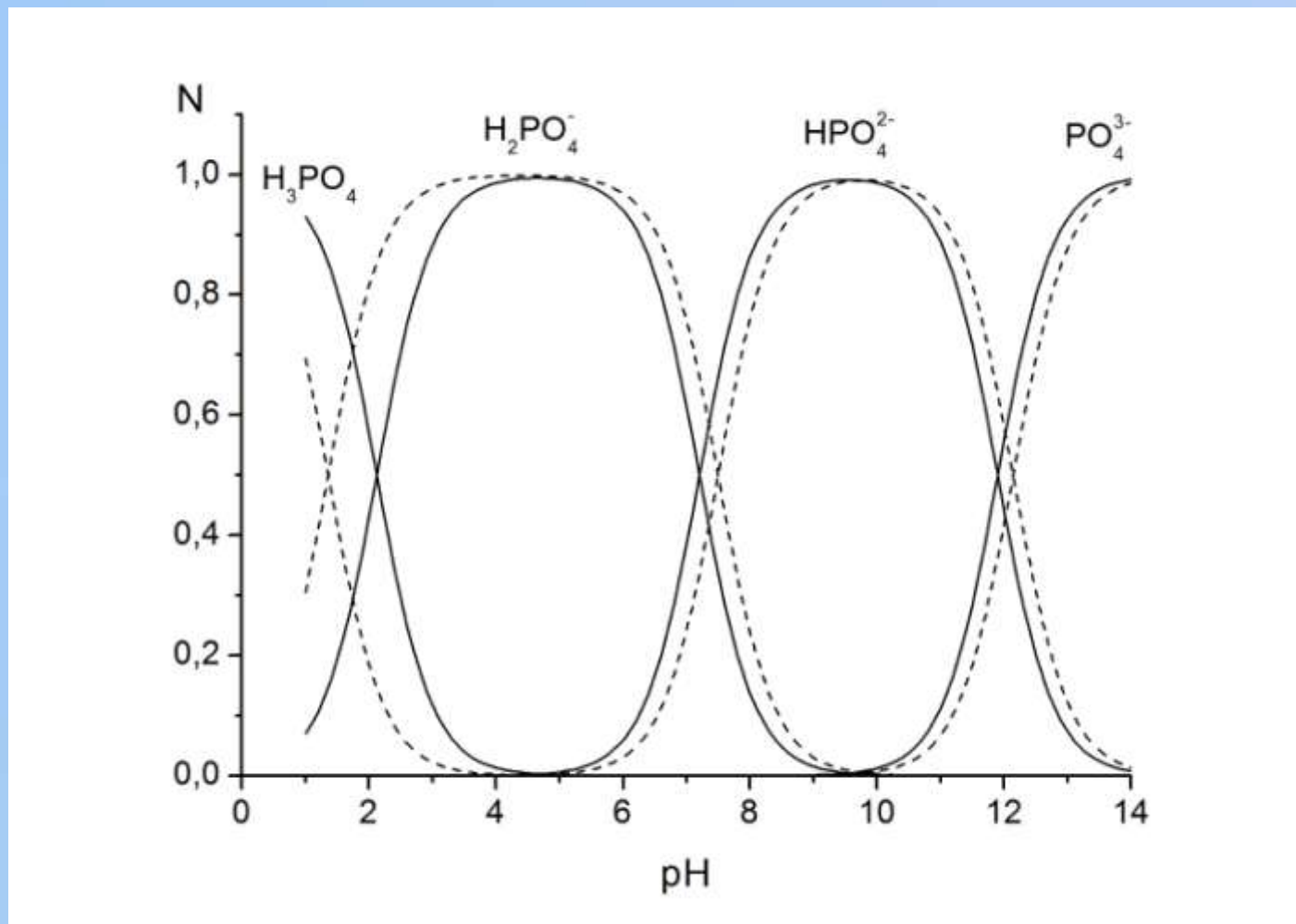
$$K_2 = 1,1 \cdot 10^{-9},$$

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

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

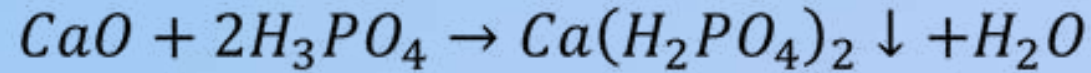
# Діаграми стану ортофосфорної кислоти в водних розчинах при нульовій іонній силі та в 1,0 М КСІ

7

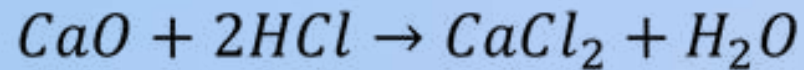


# Синтез солей $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ , $\text{CaHPO}_4$ , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$

Відомим методом отримання  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  являється взаємодія  $\text{CaO}$  з  $\text{H}_3\text{PO}_4$ :



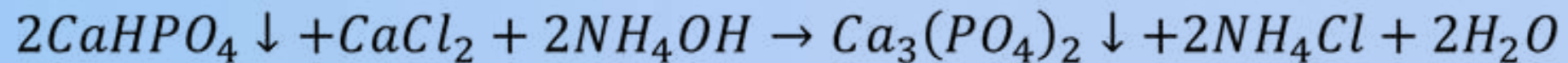
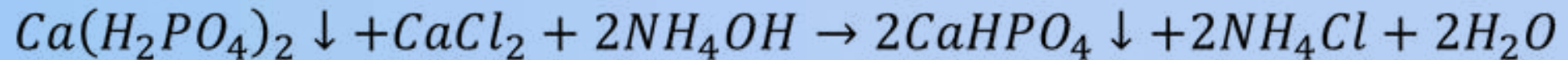
Попереднє очищення  $\text{CaO}$  потребує розчинення в кислоті:



8

Реакція між  $\text{CaCl}_2$  і  $\text{H}_3\text{PO}_4$  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  $\text{CaHPO}_4$  вимірювали рН.

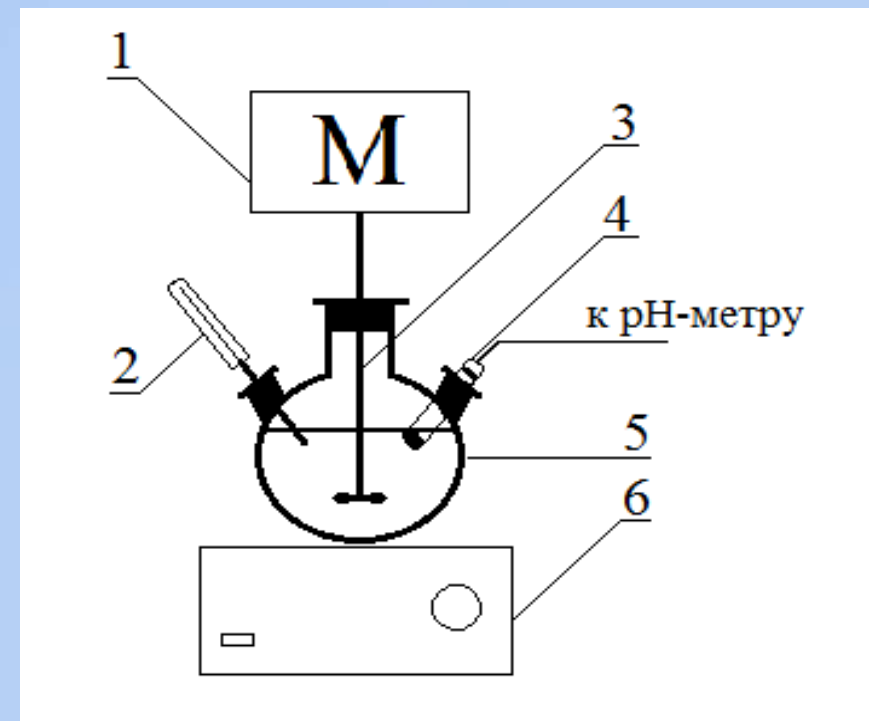


Рис.2 - Установка синтезу фосфату кальцію: 1 - двигун; 2 - термометр; 3 - мішалка; 4 - комбінований електрод рН-метру; 5 - трьохгорла колба; 6 - електропіч.

# 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  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , швидкість продувки та температура.

Функція відгуку: розмір частинок осаду  $\text{CaHPO}_4$

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

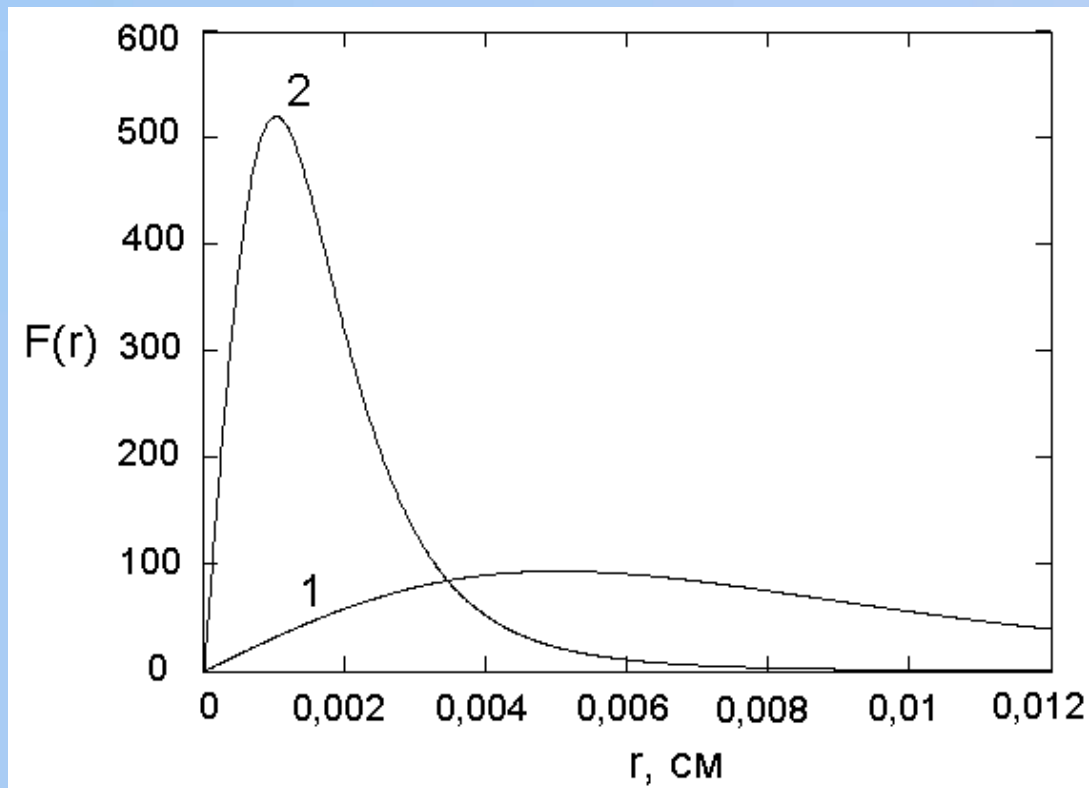


Рис.3 - Криві розподілу розмірів часток осадів  $\text{CaHPO}_4$  після їх осадження способом продувки розчинів аміачно-повітряною сумішшю (1) та способом додавання концентрованого розчину аміаку (2).

# Висновки

14

1. Синтез хімічно чистих фосфатів кальцію доцільно проводити з використанням очищених від домішок розчинів кальцій хлориду і фосфатної кислоти. Оскільки реакція між  $\text{CaCl}_2$  і  $\text{H}_3\text{PO}_4$  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.