Міністерство освіти і науки, молоді та спорту України

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ

«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ»

Кафедра технології неорганічних речовин та

загальної хімічної технології

СУЧАСНІ ПРОБЛЕМНІ ПИТАННЯ ХІМІЧНОЇ ТЕХНОЛОГІЇ НЕОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН

МЕТОДИЧНІ РЕКОМЕНДАЦІЇ

ДО ВИКОНАННЯ ЛАБОРАТОРНИХ РОБІТ

для студентів

спеціальності 8.05130101 «Хімічні технології неорганічних речовин»

денної форми навчання

Київ 2012

Методичні рекомендації до виконання лабораторних робіт / Укладач: ас. Донцова Т.А. – НТУУ «КПІ», 2012. – 36 с.

Гриф надано Вченою радою ХТФ НТУУ «КПІ»
(Протокол № ____ від _____ 2012 р.)

Методичні рекомендації призначені для виконання лабораторних робіт студентами за темами «Сучасні тенденції переробки природної сировини та відходів» та «Виробництво речовин біомедичного призначення» з дисципліни (кредитного модулю) «Сучасні проблемні питання хімічної технології неорганічних речовин» денної форми навчання хіміко-технологічного факультету Національного технічного університету України «КПІ».

ЕЛЕКТРОННЕ НАВЧАЛЬНЕ ВИДАННЯ

СУЧАСНІ ПРОБЛЕМНІ ПИТАННЯ ХІМІЧНОЇ ТЕХНОЛОГІЇ НЕОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН

МЕТОДИЧНІ РЕКОМЕНДАЦІЇ

ДО ВИКОНАННЯ ЛАБОРАТОРНИХ РОБІТ

для студентів

спеціальності 8.05130101 «Хімічні технології неорганічних речовин»

денної форми навчання

Укладач:	Донцова Тетяна Анатоліївна, канд. хім. наук, ас.
Відповідальний редактор	Астрелін І.М., проф., д.т.н.
Рецензент	Кузьмінський Є.В. проф., д.х.н.

За редакцією укладача

ЗМІСТ

стор.

ВСТУП 4

1 ОРГАНОХІМІЧНЕ ВИЛУГОВУВАННЯ ФОСФАТНОЇ СИРОВИНИ 6

2 СИНТЕЗ ТА АНАЛІЗ ГІДРОКСИДАПАТИТУ 20

ЛІТЕРАТУРА 32

Додаток 1..... 33

Додаток 2..... 34

Додаток 3..... 35

Додаток 4..... 36

ВСТУП

Дисципліна «Сучасні проблемні питання хімічної технології неорганічних речовин (ХТНР)» викладається згідно навчального плану підготовки магістрів і базується на дисциплінах «Неорганічна хімія», «Органічна хімія», «Аналітична хімія», «Фізична хімія», «Інструментальні методи аналізу», «Поверхневі явища», «Матеріалознавство», «Кристалографія», «Загальна хімічна технологія» і «Хімічна технологія неорганічних речовин» та призначена надати знання і практичні навички студентам в новітніх технологіях функціональних матеріалів та технологіях зі специфічної переробки неорганічної та органічної сировини, аналітичних досліджень вихідних і кінцевих продуктів.

Дані методичні вказівки призначені для виконання лабораторних робіт студентами за темами «Сучасні тенденції переробки природної сировини та відходів» та «Виробництво речовин біомедичного призначення», що входять у дисципліну «Сучасні проблемні питання ХТНР» згідно з робочою навчальною програмою. Виконання цих лабораторних робіт буде сприятиме засвоєнню і поглибленому вивченню дисципліни в цілому, закріпленню знань і вмінь, набутих при вивченні всіх вищезазначених дисциплін.

Мета лабораторного практикуму:

- опанування методик хімічного (якісного та кількісного) аналізу сировини і продуктів, у тому числі, з використанням інструментальних методів аналізу;
- проведення нетипових хіміко-технологічних процесів: біохімічна переробка мінеральної сировини, отримання новітньої нетрадиційної для ХТНР цільової продукції та функціональних матеріалів;
- аналіз ефективності (як кількісно, так і якісно) хіміко-технологічних процесів, які розглянуті.

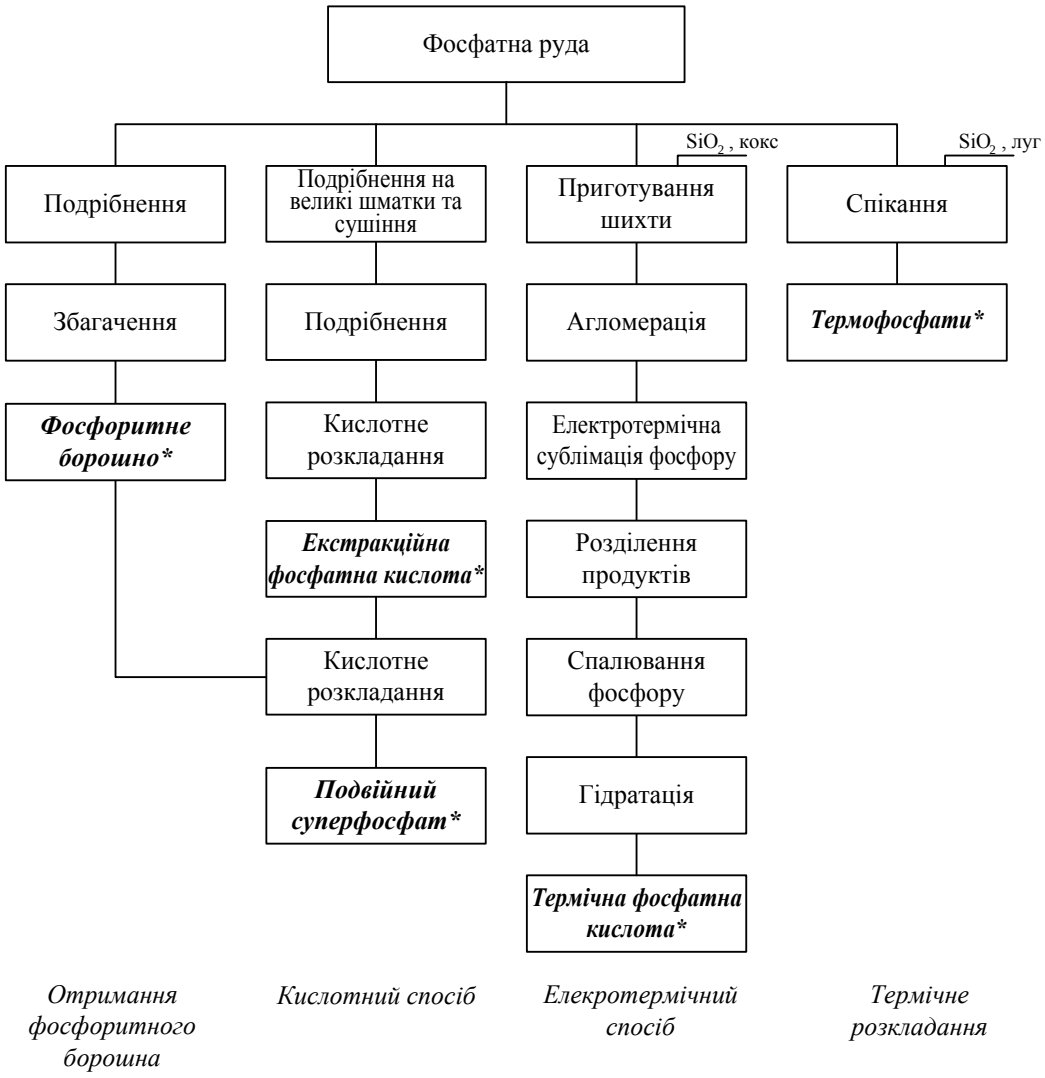
Дані методичні рекомендації визначають порядок виконання, обсяг і зміст звітів з лабораторних робіт та порядок захисту виконаних робіт.

1 ОРГАНОХІМІЧНЕ ВИЛУГОВУВАННЯ ФОСФАТНОЇ СИРОВИНИ

Мета роботи. Визначити можливість переробки фосфоритів органічними кислотами, дослідити органохімічне вилуговування фосфатної сировини і встановити оптимальні умови цього процесу.

1.1 Стислі теоретичні відомості

У світовій практиці природні фосфатні руди традиційно переробляються чотирма способами (рисунок 1.1).



* – кінцева або проміжна продукція.

Рисунок 1.1 – Способи переробки природних фосфатів [1].

Перший спосіб – це отримання фосфоритного борошна, що одержується шляхом подрібнення вихідної фосфатної сировини. Другий спосіб – кислотне розкладання фосфатів – найбільш поширений і вивчений метод переробки фосфатної сировини. В якості кислоти для розкладання можуть бути використані сульфатна, фосфатна, нітратна кислоти та їх суміші. Для кислотної переробки зазвичай використовують природні фосфати, які не містять значних домішок карбонату кальцію, карбонату і силікатів магнію, сполук заліза та алюмінію. Ці домішки ускладнюють кислотне розкладання фосфатів і погіршують якість продуктів, які отримуються. Третій спосіб полягає в електротермічному відновленні фосфатів карбоном у присутності оксиду силіцію з метою одержання фосфатної кислоти та її солей. І, нарешті, четвертий спосіб – це термічна обробка фосфатів: лужне розкладання при спіканні з солями лужних і лужноземельних металів. У промисловості цей спосіб не знайшов широкого застосування через значні енерговитрати, високу вартість та дефіцитність лужних реагентів.

Переробка фосфатних руд вказаними кислотно-екстракційними традиційними методами порушує екологічну рівновагу в районах розміщення гірничо-збагачувальних і хімічних підприємств. Впливу піддається навколишній ландшафт, повітряний і водний басейни. Порушення природного ландшафту при переробці руд пов'язано з утворенням так званих «хвостів» збагачення, відходів, шламосховищ, фосфогіпсових відвалів тощо. Окрім того, переробка фосфатної сировини електротермічними та термічними способами є занадто енерговитратною.

Більшість фосфатної сировини (майже 80 %) у світі містить карбонатні домішки. Наявність вільних карбонатів у фосфоритах, як правило, потребує додаткових витрат мінеральних кислот у процесі виробництва екстракційної фосфатної кислоти і суперфосфатів за «мокрим способом». Крім того, вуглекислий газ, який виділяється під час змішування фосфоритів з кислотами, викликає інтенсивне піноутворення,

що може спричинити викидання пульпи з екстракторів, блокування фільтрів і одержання низькоякісної фосфатної кислоти. Таким чином, необхідно видаляти карбонатну складову з фосфоритів до їх кислотної переробки, що обумовлюється технологічними і економічними чинниками.

У даний час неконденційними вважаються фосфорити з вмістом більше 8 % мас. карбонатів (в перерахунку на CO_2). Тому залучення низькоякісних фосфоритів для одержання на їх основі фосфатних добрив або кислот вимагає попередньої декарбонізації фосфоритів. Традиційно декарбонізацію здійснюють термічним випалом фосфатної сировини. Проте цей спосіб є досить енергозатратним, адже процес проводять за температур 1150÷1273 К.

Як бачимо, переробка традиційними методами має значні недоліки як з екологічної, так і з економічної точки зору. У зв'язку з цим, останнім часом багато уваги приділяють новим, нетрадиційним методам, які б забезпечували ефективне перетворення фосфатної сировини у кінцеві продукти та були безпечними в екологічному розумінні. До таких методів можна віднести й біотехнологічні методи, що засновані на взаємодії різноманітних мікроорганізмів (Aspergillus niger, Lactococcus lactis та ін.) або хімічно активних продуктів їх метаболізму – органічних кислот (оксалатної, лактатної, цитратної, оцтової та багато інших кислот), з мінеральною нерозчинною сировиною [2,3]. При цьому в технологічному аспекті більший ефект досягається при вилуговуванні мінеральної сировини органічними кислотами – органохімічне вилуговування. На основі мікробіологічного синтезу можна одержати різні органічні кислоти, загалом майже 50.

Впровадження біотехнологічних методів матиме велике економічне значення, оскільки відкриваються можливості не лише суттєво знизити собівартість збагачення і переробки фосфатних порід, але й значно розширити сировинну базу за рахунок залучення до використання «бідних» за P_2O_5 представників руд. Вже сьогодні біотехнологічні методи

забезпечують комплексне і більш повне використання різноманітної мінеральної сировини з належною технологічною і кономічною культурою виробництва та з виключенням необхідності у створенні складних збагачувальних комплексів.

1.2 Експериментальна частина

1.2.1 Прибори та реактиви

Струшувач водний, pH-метр, фотоелектроколориметр, газоволюмометр в комплекті, аналітичні ваги, сушильна шафа, конічні колби на 100 $см^3$ (15 шт.), мірні колби на 100 $см^3$ (9 шт.), лійки (10 шт.), градуйована піпетка на 1 $см^3$, градуйована піпетка на 5 $см^3$, градуйована піпетка на 10 $см^3$, піпетка на 25 $см^3$, папір фільтрувальний, мінеральна фосфатна сировина українського походження (подрібнений фосфорит), змішаний реактив на фосфати, стандартний розчин однозаміщеного фосфорнокислого калію $КН_2РО_4$ (4 мг $Р_2О_5$ в 1 $см^3$), органічні кислоти (лактатна, цитратна, оксалатна, оцтова), хлоридна кислота, амонію (калію) роданід, жовта кров'яна сіль.

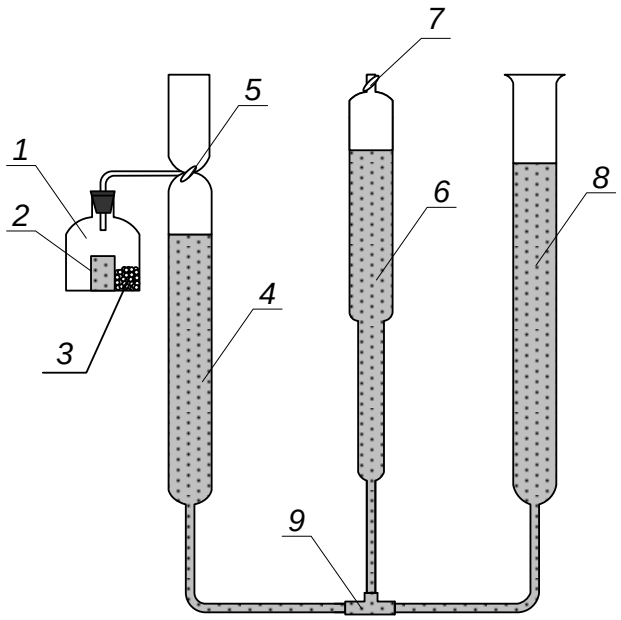
1.2.2 Аналіз вихідної фосфатної сировини

1.2.2.1 Визначення вмісту карбонатів у фосфориті

Визначення вмісту карбонатів у вихідній фосфатній сировині проводиться газоволюмометричним методом [4] за допомогою газоволюмометра (рисунок 1.2), в основі якого лежить наступна реакція:

$$CaCO_3 + 2HCl = CaCl_2 + H_2O + CO_2\uparrow. \quad (1.1)$$

Об'єм газу, що виділяється в результаті реакції, буде еквівалентним кількості речовини, яка розкладається.



1 – ємність, *2* – впаяний стаканчик, *3* – наважка, *4* – вимірювальна бюретка, *5* – триходовий кран, *6* – редукційна трубка, *7* – двоходовий кран, *8* – манометрична трубка, *9* – з'єднувач.

Рисунок 1.2 – Газоволюмометр.

Визначення карбонатів у фосфатній сировині проводять наступним чином:

1. Розраховують величину нормального об'єму газу при умовах проведення досліду:

$$V_o = V_T \cdot T_т \cdot 760/(273 \cdot (P_т - f)), \quad (1.1)$$

де V_o – об'єм газу з урахуванням відхилень від нормальних умов; V_T – об'єм газу при температурі $T_т$ та тиску $P_т$; $T_т$ – температура в приміщенні; $P_т$ – барометричний тиск в приміщенні; f – парціальний тиск водяних парів при температурі $T_т$ (див. Додаток 1).

2. Відкривають кран *7* редукційної трубки *6* на атмосферу. За допомогою манометричної трубки *8* встановлюють рівень рідини в редукційній трубці *6* на значення (V_o), яке розраховане за п. 1. Закривають кран *7*.

3. Зважують 0,2÷0,5 г (з точністю 0,0001 г) вихідної руди та переносять у ємність *1*. Туди ж у впаяний стаканчик *2* наливають 20 % мас. хлоридну кислоту.
4. Триходовий кран *5* вимірювальної бюретки *4* переводять у положення «ємність *1* – вимірювальна бюретка» (положення крану ⊤).
5. Встановлюють рівень рідини у вимірювальній бюретці на «0», рухаючи манометричну трубку *8*.
6. З'єднують ємність *1* з вимірювальною бюреткою *4*. При цьому рівень рідини у вимірювальній бюретці повинен становити «0» (п. 5).
7. Перехиляють ємність *1* для змішування кислоти з наважкою і струшують, поки рівень рідини у вимірювальній бюретці не перестане змінюватись (тобто, поки виділяється газ).
8. Переводять триходовий кран *5* у положення, що виключає зв'язок вимірювальної бюретки з атмосферою (положення крану ⊥).
9. Від'єднують ємність *1*.
10. Виставляють однаковий рівень рідини в усіх трьох трубках, рухаючи тільки манометричну і вимірювальну бюретки. Об'єм, на який опустився рівень рідини у вимірювальній бюретці, дорівнює кількості газу, що виділився під час реакції.
11. Масовий вміст карбонатів ($w_{карб}$, % мас.) у руді розраховують за наступною формулою:

$$w_{карб} = V_T \cdot M \cdot 100/(V_m \cdot n \cdot g), \qquad (1.2)$$

де V_T – об'єм газу, що виділився під час реакції, $см^3$; M – молярна маса карбонату кальцію, г/моль, V_m – молярний об'єм газу, що виділився, $см^3$ (див. Додаток 2); n – кількість моль газу, що утворився при розкладі (n=1); g – маса наважки, г.

1.2.2.2 Визначення вмісту P_2O_5 у руді

Побудова калібрувального графіку. Для побудови графіку у дев'ять мірних колб ємністю 100 см^3 вводять почергово відміряні об'єми робочих розчинів (0,2 мг P_2O_5 в 1 см^3): 5; 7,5; 10; 12,5; 15; 17,5; 20; 22,5; 25. Далі розбавляють водою до об'єму приблизно 30-50 см^3. Після цього приливають 25 см^3 реактиву на фосфати. Через 15 хвилин (але не більше ніж через 60 хвилин) вимірюють оптичні густини або величини світлопропускання зафарбованих робочих розчинів відносно розчину порівняння (дистильованої води) при довжині хвилі λ=450 нм (кювету обрати самостійно). За отриманими даними будують калібрувальний графік: по осі абсцис відкладають концентрацію P_2O_5 в 100 см^3 розчину в мг, по осі ординат – відповідні їм величини оптичної густини.

Підготовка руди. Зважують наважку (1÷3 г) подрібненого усередненого фосфориту ($m_ф$) та поміщають її у термостійкий стакан на 100 см^3, наливають 20 см^3 суміш кислот (хлоридна : нітратна = 1 : 3), доводять до кипіння і кип'ятять під годинним склом протягом 30 хв. Потім додають 50 см^3 дистильованої води і кип'ятять ще 5 хвилин. Охолоджують і фільтрують. Фільтрат кількісно переносять у мірну колбу на 100 см^3 (V_1) та доводять до мітки.

Проведення аналізу. У мірну колбу на 100 см^3 (V_2) вносять близько 1÷3 см^3 аліквоти фільтрату (V_a), додають 25 см^3 реактиву на фосфати та доводять дистильованою водою до мітки. Через 15 хвилин вимірюють оптичні густини розчинів. За калібрувальним графіком визначають концентрацію P_2O_5.

Кількість P_2O_5 (% мас), яка перейшла у розчин з фосфориту, розраховують за формулою [4]:

$$P_2O_5 = \frac{P_2O_{5граф} \quad V_1 \quad V_2 \quad 1000}{V_a \quad m_ф} \quad 100\% . \qquad (1.3)$$

1.2.3 Вибір органічних кислот для декарбонізації та вилуговування фосфатів

Вибір органічної кислоти для декарбонізації. Майже всі органічні кислоти взаємодіють з карбонатами, проте не всі вони взаємодіють селективно та ефективно. Тому, необхідно обирати органічну кислоту, яка найефективніше буде вилуговувати саме карбонати з фосфоритів.

Вибір ґрунтують на виконанні двох необхідних умов:

1) розкладання карбонатів повинне відбуватися з максимальною повнотою;

2) фосфати не повинні розкладатися.

Порівнюють силу органічних кислот із силою карбонатної кислоти. В таблиці 1.1 представлені дані щодо рK_a деяких органічних (оксалатної, оцтової, лактатної, цитратної) та, для порівняння, неорганічних (карбонатної, сульфатної, ортофосфатної) кислот.

Таблиця 1.1 – Значення рK_a для різних кислот у воді [5]

Кислота	рK_a
HCl (хлоридна)	рK_1= -7
H_2CO_3 (карбонатна)	рK_1= 6,35, рK_2= 10,32
H_3PO_4 (ортофосфатна)	рK_1= 2,12, рK_2= 7,21, рK_3=12,3
$C_2H_2O_4$ (оксалатна)	рK_1= 1,25, рK_2= 4,27
$C_2H_4O_2$ (оцтова)	рK_1= 4,76
$C_3H_6O_3$ (лактатна)	рK_1= 3,83
$C_6H_8O_7$ (цитратна)	рK_1= 3,07, рK_2= 4,77, рK_3=6,4

Далі проводять аналіз щодо можливого розчинення фосфатної складової при зменшенні pH. Для цього розраховують розчинність ($S_ф$) кальцію фосфату в залежності від концентрацій йонів водню (гідрогену) за рівнянням [6]:

$$S_{ф} = \sqrt[5]{\frac{ДР_{ф}\left(\left[H^{+}\right]^{3} + K_{1ф}\left[H^{+}\right]^{2} + K_{1ф}K_{2ф}\left[H^{+}\right] + K_{1ф}K_{2ф}K_{3ф}\right)^{2}}{108\left(K_{1ф}K_{2ф}K_{3ф}\right)^{2}}}. \qquad (1.4)$$

Для порівняння розраховують і розчинність ($S_к$) кальцію карбонату в залежності від кислотності середовища [7]:

$$S_{к} = \sqrt{\frac{ДР_{к}\left(\left[H^{+}\right]^{2} + K_{1к}\left[H^{+}\right] + K_{1к}K_{2к}\right)}{\left(K_{1к}K_{2к}\right)}}. \qquad (1.5)$$

Вибір органічної кислоти для вилуговування фосфатів. Реакцію кислотної конверсії фосфориту для спрощення можна представити тризаміщеним кальцієм фосфатом $Ca_3(PO_4)_2$ [8]. Тоді відповідна реакція буде виглядати наступним чином:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 2aH^{+} \leftrightarrow 3Ca^{2+} + 2H_aPO_4^{(3-a)-}.$$

З цього рівняння видно, що зміщенню рівноваги в бік розкладання фосфату буде сприяти підвищення активності йонів водню і зменшення рівноважної концентрації йонів кальцію у реакційній суміші. Таким чином, для забезпечення високоефективного розкладання фосфатовмісної сировини необхідно мати високоактивні джерела йонів водню та аніони-осаджувачі, що утворюють важкорозчинні сполуки з катіонами кальцію.

У даному випадку обирають органічну кислоту використовуючи дані, що представлені у таблиці 1.1 та Додатку 3, де приведені добутки розчинності (ДР) кальцієвих солей.

1.2.4 Вилуговування карбонатів та фосфатів органічними кислотами з фосфоритів

В конічні колби на 100 см^3 вносять зважені наважки мінеральної сировини (за вказівкою викладача) і обрані та розраховані кількості органічних кислот і дистильованої води. Вставляють колби у водний струшувач та проводять вилуговування згідно із завданням викладача. Після вилуговування суспензію фільтрують на попередньо зважених

фільтрах для відокремлення твердої фази від рідкої. Отримані залишки від фосфоритів сушать за температури 105 °С протягом 2 годин. Одержані залишки та фільтрати аналізують згідно із завданням викладача.

1.2.5 Аналіз ефективності переробки фосфоритів органічними кислотами

1.2.5.1 Визначення карбонатів у залишках мінеральної сировини

Визначення карбонатів у сухих залишках після декарбонізації органічним кислотами проводять згідно з п. 1.2.2.1 (с. 8).

1.2.5.2 Визначення P_2O_5 у фільтратах після вилуговування органічними кислотами

Визначення P_2O_5 у фільтратах проводять згідно з п. 1.2.2.2 (с. 12). При цьому аліквота фільтрату (V_a), яка необхідна для аналізу, може коливатися у межах 5-75 см^3.

1.2.5.3 Розрахунок ступені вилуговування карбонатів та фосфатів з фосфоритів

Ступінь вилуговування карбонатів із фосфориту визначають за формулою:

$$x_к = \frac{\mathrm{w}(CaCO_3{}^{поч}{}_{руди}) - \mathrm{w}(CaCO_3{}^{кін}{}_{руди})}{w(CaCO_3{}^{поч}{}_{руди})} \cdot 100\%, \qquad (1.6)$$

де $w(CaCO_3{}^{поч}{}_{руди})$ – вміст карбонатів у вихідній руді, %; $w(CaCO_3{}^{кін}{}_{руди})$ – вміст карбонатів у руді після вилуговування, %.

Ступінь вилуговування фосфатів із фосфориту розраховують за формулою:

$$x_ф = \frac{P_2O_{5фільтрати}}{P_2O_{5руди}} \cdot 100\%, \qquad (1.7)$$

де $P_2O_{5руди}$ – вміст фосфатів у вихідній руді, %; $P_2O_{5фільтраті}$ – вміст фосфатів у фільтраті після вилуговування, %.

1.2.5.4 Якісний аналіз фільтрату на наявність йонів Fe (II) та Fe (III)

Для якісного визначення йонів Fe (II) та Fe (III) відбирають по 5÷10 $см^3$ залишків фільтрату після аналізу на P_2O_5 у дві пробірки та вносять декілька крапель реактивів: у першу пробірку – амонію (калію) роданід (для якісного визначення йонів Fe (III)), у другу – жовту кров'яну сіль (для якісного визначення йонів Fe (II)). Поява у першому випадку кроваво-червоного забарвлення буде свідчить про присутність йонів заліза (III). У другому випадку поява голубого або синього забарвлення буде вказувати на присутність йонів заліза (II) [8].

1.2.6 Завдання

1. Провести аналіз вихідної мінеральної фосфатної сировини на вміст карбонатів (3 паралельних досліди) згідно з п. 1.2.2.1 та вміст фосфатів згідно з п. 1.2.2.2.
2. Обрати органічні кислоти для вилуговування карбонатної та фосфатної складових з фосфориту згідно з п. 1.2.3.
3. Скласти хімічні реакції розкладання карбонатів та фосфатів з обраними органічними кислотами.
4. Визначити стехіометричну кількість органічних кислот для процесів вилуговування при співвідношенні Т : Р = 1 : Х (де Х – за вказівкою викладача).
5. Провести вилуговування карбонатів або фосфатів (за вказівкою викладача) з природної сировини органічною кислотою в залежності від часу, кількості кислоти, температури (за вказівкою викладача) згідно з п. 1.2.4.

6. Провести аналізи одержаних твердих залишків на вміст карбонатів (по 3-х паралельних дослідах) згідно з п. 1.2.5.1 та фільтратів згідно з п. 1.2.5.2.
7. Провести якісний аналіз фільтрату на наявність йонів Fe (II) та Fe (III) згідно з п.1.2.5.4.
8. Провести розрахунок ступенів вилуговування карбонатів та фосфатів з фосфатної сировини згідно з п. 1.2.5.3.
9. Звести отримані результати всіх експериментів у таблиці 1.2 та 1.3 Побудувати відповідні графіки.
10. За допомогою програмного засобу Excel провести розрахунок розчинності кальцій фосфату та карбонату в залежності від pH середовища за формулами (1.4) та (1.5).
11. Зробити висновки щодо теоретичного аналізу, проведеного експерименту, отриманих результатів і розрахованих залежностей.

Таблиця 1.2. – Вихідні дані

№№	Фосфорит	Наважка для визначення P_2O_5, г	Оптична густина, D	Вміст P_2O_5 у фосфориті, %	Наважка для дослідження карбонатів, г	Об'єм газу, що виділився, $см^3$	Розрахований вміст карбонатів, %

Таблиця 1.3. – Експериментальні дані

№№	Обрана кислота	Наважка фосфориту, г	Т : Ж	Розрахована кількість кислоти	τ вилуговування, хв	Т вилуговування, К	P_2O_5 в фільтраті, %	Об'єм газу, що виділився при розкладанні сухого залишку, $см^3$	Якісна реакція на йони Fe (II)	Якісна реакція на йони Fe (III)	Ступінь вилуговування фосфатів, %	Ступінь вилуговування карбонатів, %
1												
2												
3												
4												
5												
6												
7												
8												
9												
10												
11												
12												
13												
14												
15												
16												
17												
18												

1.3 Техніка безпеки

1. Дотримуватися правил роботи з нагрівальними приладами.
2. Роботи з концентрованими нітратною та хлоридною кислотами проводити тільки у витяжній шафі.
3. При поводженні зі всіма хімічними речовинами, які використовуються у роботі, необхідно проявляти обережність. При попаданні на шкіру, негайно змити великою кількістю проточної води.

1.4 Контрольні запитання

– Допуск до роботи:

1. Сформулюйте мету роботи.
2. Наведіть сутність біовилуговування мінеральної природної сировини.
3. Назвіть органічні кислоти, які використовуються для органохімічного вилуговування.

– Захист роботи:

1. Обґрунтуйте використання оцтової, мурашиної, цитратної, лактатної та оксалатної кислот для декарбонізації фосфоритів.
2. Обґрунтуйте вплив досліджених Вами параметрів на процеси вилуговування карбонатів та фосфатів з фосфоритів органічними кислотами.
3. Приведіть сутність методу газоволюмометрії.
4. Зробіть висновок щодо розрахованих залежностей за рівняннями (1.4) та (1.5).

2 СИНТЕЗ ТА АНАЛІЗ ГІДРОКСИДАПАТИТУ

Мета роботи. Методом хімічного осадження з водних розчинів синтезувати гідроксидапатит, дослідити його хімічний склад та визначити вихід.

2.1 Стислі теоретичні відомості

Основною рисою нового тисячоріччя вважається зростаючий інтерес до збільшення якості та тривалості людського життя. Для досягнення цієї мети постійно розробляються нові або удосконалюються існуючі матеріали біомедичного призначення (зокрема, штучні органи і тканини). За останні 30 років використано більше 40 різних матеріалів (кераміка, метали, полімери) для лікування, відновлення і заміни більше 40 різних частин людського тіла, у тому числі: шкірні покриви, м'язові тканини, кровоносні судини, нервові волокна, кісткові тканини.

Матеріали біомедичного призначення, особливо ті, які призначені для кісткової тканини (біокераміка), повинні мати певні хімічні (відсутність небажаних хімічних реакцій із тканинами й міжтканевими рідинами, відсутність корозії) і біологічні (відсутність реакцій з боку імунної системи, зрощення з кістковою тканиною, стимулювання остеосинтезу) властивості, механічні характеристики (міцність, тріщиностійкість, опір уповільненому руйнуванню, зносостійкість).

По характеру відгуку організму на імплантат біоматеріали класифікують [9]:

1. токсичні (якщо навколишні тканини відмирають при контакті) – це більшість металів;
2. біоінертні (нетоксичні, але біологічно неактивні) – це кераміка на основі Al_2O_3, ZrO_2;
3. біоактивні (нетоксичні, біологічно активні, що зростаються з кістковою тканиною) – це композиційні матеріали типу

біополімер/кальцію фосфат, кераміка на основі кальцію фосфатів та біоскла.

До найбільш яскравих представників біоактивних матеріалів відносяться матеріали на основі гідроксидапатиту (ГАП) – $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ (рисунок 2.1) – щільна та пориста кераміка; ГАП-покриття на металевих імплантатах; композити ГАП-полімер, що моделюють, як, наприклад, композит ГАП-колаген).

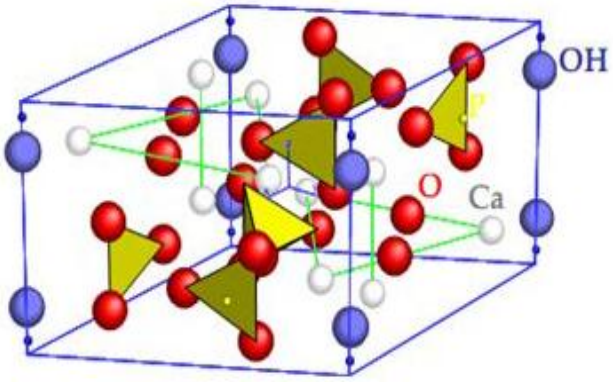


Рисунок 2.1. – Кристалічна структура ГАП.

У контакті з водним середовищем за температури людського тіла стійкими є тільки чотири індивідуальних кальцій фосфату. Водне середовище при 110 К і pH>5 розчиняє кальцій фосфати із наступним утворенням ГАП – найбільш стійкого кальцію фосфату в умовах людського організму. ГАП стійкий до нагрівання навіть у присутності пари води аж до температури 1633 К!

Відомо, що плазма крові та інші міжтканеві рідини пересичені відносно ГАП. З цього випливає, що у міжтканевих рідинах можуть мимоволі випадати кристали ГАП. Але, на щастя, цього не відбувається завдяки складним біохімічним процесам локального зв'язування та вивільнення йонів кальцію й фосфат-йонів за участю біополімерів і ферментів. Проте, при порушеннях нормального обміну речовин в організмі відбувається кристалізація ГАП у будь-яких (необов'язково

кісткових) тканинах. Цей процес називається патологічною кальцифікацією тканин, що супроводжується утворенням фосфатних каменів, ростом атеросклеротичних бляшок та ін.

У дійсності ГАП є змінною сполукою та його формула може бути представлена як $Ca_{10-x}(HPO_4)_x(PO_4)_{6-x}(OH)_{2-x}$, де $0 \leq x \leq 1$ (тобто відношення Ca/P може мінятися від 1,5 при x=1 до 1,67 при x=0). При цьому, у кристалічній структурі апатиту можливе часткове заміщення катіонів кальцію на інші йони, наприклад, на Sr^{2+}, Ba^{2+}, Be^{2+}, Pb^{2+}. Фосфат-йони можуть бути заміщені на SiO_4^{2-} або CO_3^{2-}, а замість OH-груп – йони Cl^-, Br^-, F^-. Значна кількість фтору входить до складу ГАП, що міститься у зубах. Основні сполуки кальцію фосфатів, які можуть використовуватись як біокераміка, зведені у таблицю 2.1.

Таблиця 2.1. – Деякі фосфати кальцію та їх властивості [10]

Хімічна формула	*Назва*	*Молярне відношення Ca/P*	*pH*	*ДР (310 К)*
$Ca(H_2PO_4)_2$	Монокальцієфосфат (кальцію дигідроортофосфат)	0,5	<1	раств.
$CaHPO_4 \cdot 2H_2O$	Дикальцієфосфат дігідрат (кальцію гідроортофосфат)	1	<1	$10^{-6,63}$
$CaHPO_4$	Дикальцієфосфат (кальцію гідроортофосфатфосфат)	1	2-4	$10^{-7,02}$
$Ca_8(HPO_4)_2(PO_4)_4 \cdot 5H_2O$	Октакальцієфосфат	1,33	6-7	$10^{-95,9}$
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	Гідроксидапатит	1,5÷1,67	>5	$10^{-117,2}$
Аморфний	Аморфний кальцію фосфат	1,33÷1,67	>5	-
$Ca_3(PO_4)_2$	Трикальцієфосфат (кальцію ортофосфат безводний)	1,5	-	-
$Ca_4(PO_4)_2O$	Тетракальцієфосфат	2	-	-

Методи одержання гідроксидапатиту. Отримання порошку гідроксидапатиту проводять або осадженням із розчинів, або твердофазним синтезом [11]. При осадженні з водних розчинів при pH>6 одержують дрібнокристалічний порошок. Зазвичай синтез ГАП з водних розчинів проводять за наступними реакціями:

$$10Ca(NO_3)_2 + 6(NH_4)_2HPO_4 + 8H_2O = Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2\downarrow + 20NH_4NO_3 \quad (2.1)$$

або

$$10Ca(OH)_2 + 6H_3PO_4 = Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2\downarrow + 18H_2O. \quad (2.2)$$

Як реагенти в реакції (2.1) можуть бути використані інші солі, наприклад, хлорид кальцію та фосфат натрію. На початковій стадії реакції часто утворюються аморфні осади фосфатів кальцію з мольним відношенням Ca/P, що далеко від ідеального (1,67), і лише потім, протягом тривалого періоду часу, який часто займає кілька днів, відбувається кристалізація власно гідроксидапатиту. Форма кристалів, що одержуються осадженням з водних розчинів, може бути самою різноманітною: стрижні, голки, округлі частки, тонкі пластини. Розміри і форма кристалів ГАП впливають на його біоактивність та визначаються присутніми в розчині домішками.

Через дуже низькі швидкості утворення частинок ГАП рідко використовують реакції гідролізу кальцію фосфатів в лужному середовищі:

$$10CaHPO_4\downarrow + 8NaOH = Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2\downarrow + 4Na_2HPO_4 + 6H_2O. \quad (2.3)$$

Проте подібні гідролітичні реакції грають значну роль у процесах отвердіння фосфатних цементів, що самі схоплюються.

Твердофазним синтезом (реакції (2.4), (2.5)) одержується крупнокристалічний матеріал із заданим мольним відношенням Ca/P, але він вимагає тривалого нагрівання за температури 1273–1573 К:

$$6CaHPO_4\cdot 2H_2O + 4CaO = Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 + 4H_2O, \quad (2.4)$$

$$10CaCO_3 + 6(NH_4)_2HPO_4 = Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 + 10CO_2\uparrow + 12NH_3\uparrow + 8H_2O\uparrow. \quad (2.5)$$

Прожарювання при високій температурі застосовується і для спікання порошків ГАП, що були попередньо отримані розчинними методами.

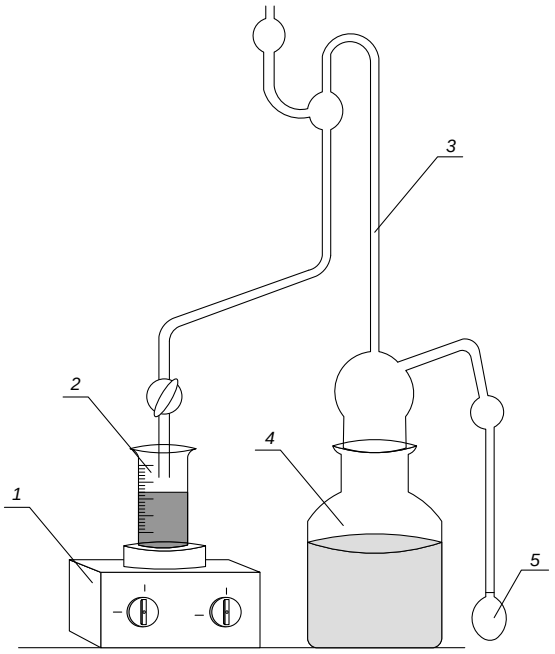
2.2 Експериментальна частина

2.2.1 Прибори та реактиви

Сушильна шафа, воронка Бюхнера, колба Бунзена, водоструминий насос, автоматична бюретка, магнітна мішалка, стакан на 1 дм^3, колба конічна на 1 дм^3, піпетка на 100 см^3, термостійкий стакан на 150 см^3 (4 шт.), мірні колби на 100 см^3 (9 шт.), лійки (10 шт.), градуйована піпетка на 1 см^3, градуйована піпетка на 5 см^3, градуйована піпетка на 10 см^3, піпетка на 25 см^3, папір фільтрувальний, кальцію оксид, ортофосфорна кислота, індикатор хромово-темно-синій, аміачний буфер, розчин трилону Б (0,01 моль/дм^3), змішаний реактив на фосфати, стандартний розчин однозаміщеного фосфорнокислого калію (4 мг P_2O_5 в 1 см^3), розчин нітрату лантану (або оксихлориду цирконію) з концентрацією 0,5 моль/дм^3.

2.2.2 Опис лабораторної установки

Лабораторна установка для одержання гідроксидапатиту зображена на рисунку 2.2, що складається із магнітної мішалки з підігрівом *1*, скляного стакану *2* на 1 дм^3 та автоматичної бюретки *3*.



1 – магнітна мішалка, 2 – скляний стакан, 3 – автоматична бюретка,
4 – сосуд з реактивом, 5 – груша.

Рисунок 2.2 – Лабораторна установки для одержання гідроксидапатиту.

2.2.3 Методика одержання гідроксидапатиту

Задану наважку кальцію оксиду (за вказівкою викладача) розчиняють в 1 $дм^3$ дистильованої води. В отриманий розчин кальцію гідроксиду додають необхідну кількість (за рівнянням реакції) розчину ортофосфатної кислоти при інтенсивному перемішуванні протягом 10-20 хвилин. Далі одержаний білий рихлий осад відфільтровують на попередньо зваженому фільтрі на воронці Бюхнера за допомогою водоструминого насосу. Відділений осад висушують при кімнатної температурі, або у сушильній шафі (за вказівкою викладача). Визначають його хімічний склад, вихід продукту, досліджують на розчинність та ІЧ-спектроскопією.

2.2.4 Визначення виходу продукту

Для визначення виходу гідроксидапатиту розраховують за рівнянням реакції теоретично можливу масу ($m_{\text{теор}}$) гідроксидапатиту та визначають

(зважують) практично одержану ($m_{\text{пр}}$). Вихід продукту (Ф, %) розраховують за формулою:

$$\Ф = (m_{\text{пр}}/m_{\text{теор}})\cdot 100. \quad (2.1)$$

2.2.5 Встановлення молярного співідношення Ca/P в синтезованому зразку ГАП

2.2.5.1 Підготовка зразка гідроксидапатиту

Зважують 4 наважки (близько по 0,2÷0,5 г з точністю до 0,0001 г) гідроксидапатиту ($g_{ГАП}$) та поміщають їх у термостійкі стакани на 100 см^3, наливають туди по 20 см^3 суміш кислот (хлоридна : нітратна = 1 : 3), доводять до кипіння і кип'ятять під годинним склом протягом 30 хв. Потім додають 50 см^3 дистильованої води та кип'ятять ще 5 хвилин. Охолоджують і фільтрують. Фільтрати кількісно переносять у мірні колби на 100 см^3 (V_1) та доводять до мітки.

2.2.5.2 Визначення кальцію в гідроксидапатиті

Визначення кальцію проводять комплексонометрическим титруванням [12]. Аналіз виконують 2 рази (паралельні досліди). Для цього 2 зразка, що приготовані за п. 2.2.5.1, кількісно переносять у конічні колби на 250 см^3. Додають туди по 10 см^3 розчину нітрату лантану (або оксихлориду цирконію) для зв'язування фосфат-йонів. Далі додають по 5 см^3 аміачного розчину, індикатор (хромово-темно-синій) та титрують розчином Трилону Б.

Атомний вміст йонів кальцію (A_{Ca}, %) у ГАП визначають за формулою:

$$A_{\text{Ca}} = \frac{V_{тр}\cdot C_{тр}\cdot M_{Ca}\cdot V_1\cdot}{g_{ГАП}}\cdot 100\%, \quad (2.2)$$

де $V_{тр}$ – об'єм розчину Трилону Б, який пішов на титрування, дм^3, $C_{тр}$ – концентрація Трилону Б, моль/дм^3, M_{Ca} – молярна маса кальцію, г/моль.

2.2.5.2 Визначення фосфору в синтезованому гідроксидапатиті

Побудова калібрувального графіку. Для побудови графіку у дев'ять мірних колб ємністю 100 см^3 вводять почергово відміряні об'єми робочих розчинів (0,2 мг P_2O_5 в 1 см^3): 5; 7,5; 10; 12,5; 15; 17,5; 20; 22,5; 25. Далі розбавляють водою до об'єму приблизно 30-50 см^3. Після цього приливають 25 см^3 реактиву на фосфати. Через 15 хвилин (але не більше ніж через 60 хвилин) вимірюють оптичні густини або величини світлопропускання зафарбованих робочих розчинів відносно розчину порівняння (дистильованої води) при довжині хвилі λ=450 нм (кювету обрати самостійно). За отриманими даними будують калібрувальний графік: по осі абсцис відкладають концентрацію P_2O_5 в 100 см^3 розчину в мг, по осі ординат – відповідні їм величини оптичної густини.

Проведення аналізу. Кожний аналіз виконується 2÷3 рази (паралельні досліди). В мірну колбу на 100 см^3 (V_2) вносять близько 0,5÷1 см^3 аліквоти фільтрату (V_a), додають 25 см^3 змішаного реактиву на фосфати та доводять дистильованою водою до мітки. Через 15 хвилин вимірюють оптичні густини розчинів. За калібрувальним графіком визначають концентрацію P_2O_5.

Атомний вміст фосфору (A_P, %) у ГАП розраховують за формулою:

$$A_P = \frac{P_2O_{5граф} \cdot 6 \cdot M_P \cdot V_1 \cdot V_2 \cdot 1000}{3 \cdot M_{P_2O_5} \cdot V_a \cdot g_{ГАП}} \cdot 100\%. \qquad (2.3)$$

де M_P – молярна маса фосфору, г/моль; $M_{P_2O_5}$ – молярна маса P_2O_5, г/моль.

2.2.5.3 Розрахунок молярного стехіометричного співвідношення Ca/P

Розрахунок молярного стехіометричного співвідношення Ca/P проводять за формулою:

$$\frac{Ca}{P} = \frac{A_{Ca} \cdot M_P}{A_P \cdot M_{Ca}}. \quad (2.4)$$

2.2.6 Дослідження гідроксидапатиту ІЧ-спектроскопією

За допомогою ІЧ-спектроскопії проводять якісний аналіз ГАП на наявність фосфат-, гідроксид- та можливих карбонат-йонів [13]. Для цього аналізують отримані ІЧ-спектри зразка ГАП, визначають частоти, де спостерігаються піки, та порівнюють з літературними даними, що приведені у Додатку 4. Наявність піків, які характерні для фосфат-йонів є, звичайно, обов'язковим. Наявність піків для гідроксид-йонів (630 $см^{-1}$ та 3575 $см^{-1}$) свідчить про те, що отримано саме ГАП.

2.2.7 Визначення розчинності одержаного гідроксидапатиту

Визначення розчинності ГАП доцільно проводити за йоном кальцію. Для цього визначають концентрацію кальцію (моль/$дм^3$) у розчині після «розчинення» ГАП, та розраховують розчинність (S) гідроксидапатиту за формулою [12]:

$$S = [Ca^{2+}]/5, \quad (2.5)$$

де $[Ca^{2+}]$ – рівноважна концентрація йонів кальцію в розчині, моль/$дм^3$; 5 – індекс йону кальцію в гідроксидапатиті.

Для визначення рівноважної концентрації йонів кальцію в розчині зважують суху наважку гідроксидапатиту на аналітичних вагах (0,1÷0,2 г) та розчиняють її у 1 $дм^3$. Після ретельного перемішування, відбирають з верхнього слою аліквоту 100 $см^3$ за допомогою піпетки та переносять її у конічну колбу. Додають 5 $см^3$ аміачного розчину, індикатор (хромово-темно-синій) та титрують розчином Трилону Б. Концентрацію йонів кальцію (ммоль/$дм^3$) у розчині визначають за формулою:

$$[Ca^{2+}] = \frac{V_{тр} \cdot M_{тр} \cdot 1000}{V_a}, \quad (2.6)$$

де V_a – об'єм аліквоти, яка взята для титрування, $см^3$.

2.2.7 Завдання

1. Зважити наважку кальцію оксиду (за вказівкою викладача) та розчинити її в 1 $дм^3$.
2. Перенести розчин у стакан та встановити його на магнітну мішалку.
3. Одержати гідроксидапатит згідно з п. 2.2.3.
4. Визначити вихід продукту згідно з п. 2.2.4.
5. Встановити молярне співвідношення Ca/P в отриманому продукті згідно з п. 2.2.5 та зробити висновок щодо одержаного фосфату.
6. Визначити розчинність одержаного продукту згідно з п. 2.2.6.
7. Проаналізувати ІЧ-спектр синтезованого зразку за п. 2.2.7 та зробити висновок щодо одержаного фосфату.
8. Занести одержані дані у таблицю 2.2.
9. Зробити висновки щодо проведеного експерименту та отриманих результатів.

Таблиця 2.2. – Експериментальні дані

№№	Наважка CaO, г	Кількість H_3PO_4, $см^3$	Концентрація H_3PO_4, %	Час перемішування, хв	pH одержаного розчину	Маса одержаного продукту, г	Вихід продукту ,%	Співвідношення Ca/P	Розчинність гідроксидапатиту, *S*, моль/$дм^3$
1									
2									
3									
4									
5									

2.3 Техніка безпеки

1. Дотримуватися правил роботи з нагрівальними приладами.
2. Не залишати установку в робочому стані без нагляду.
3. При поводженні зі всіма хімічними речовинами, які використовуються у роботі, необхідно проявляти обережність. При попаданні на шкіру, негайно змити великою кількістю проточної води.

2.4 Контрольні запитання

– Допуск до роботи:

1. Сформулюйте і обґрунтуйте мету роботи. Техніка безпеки.
2. Які методи одержання гідроксидапатиту Ви знаєте?
3. Наведіть області застосування гідроксидапатиту.

– Захист роботи:

1. Наведіть фізико-хімічні засади одержання гідроксидапатиту хімічним осадженням із розчинів.

2. Напишіть реакцію розчинення твердої фази гідроксидапатиту та рівняння добутку розчинності для цієї рівноваги.
3. Розрахуйте ДР для гідроксидапатиту за Вашими експериментальними даними та порівняйте їх з табличними даними (таблиця 2.1).
4. Яким вимогам повинні відповідати біоматеріали на основі гідроксидапатиту?

ЛІТЕРАТУРА

1. Кармышов, В. Ф. Химическая переработка фосфоритов.– Москва: Химия, 1983. – С. 26-30.
2. Черненко В.Ю., Астрелин И.М., Лапинский В.А., Донцова Т.А. Экологически безопасная технология биовыщелачивания фосфоритов: материалы Междунар. науч.-техн. конф. [«Ресурсо-и энергосберегающие технологии и оборудование, экологически безопасные технологии»], (Минск, 19-20 нояб. 2008г.) / М-во образования. Беларусь, Белорусский Гос. Технолог. ун-т. – Минск, Белорусский Гос. Технолог. ун-т. – 2008. – С. 137-138.
3. Донцова Т.А., Астрелин И.М., Найденко С.В. Биовыщелачивание карбонатов из бедных украинских фосфоритов молочной кислотой // Вісник Національного технічного університету «Харьківський політехнічний інститут». Збірник наукових праць. Тематичний випуск «Хімія, хімічна технологія та екологія». – Харьків: НТУ «ХПІ». – 2010. – № 13. – С. 24-29.
4. Кельман Ф.Н. Методы анализа при контроле производства серной кислоты и фосфорных удобрений / Ф. Н. Кельман, Е. Б. Бруцкус, Р. Х. Ошерович – М.: Химия, 1965. – 345 с.
5. Пилипенко А.Т., Пятницкий И.В. Аналитическая химия. В 2-х книгах. – Москва: Химия. 1990.
6. Донцова Т.А., Астрелін І.М., Черненко В.Ю., Толстопалова Н.М. Теоретичний аналіз переробки фосфатовмісної сировини органохімічним вилуговуванням // Доповіді Національної академії наук України. – 2010. – №6. – С. 124-129.
7. Астрелін І.М. , Запольський А.К., Супрунчук В.І. та ін. Теорія процесів виробництв неорганічних речовин / за ред. Анатолія Кириловича Запольського. – Київ: Вища шк., 1992. – 399 с.
8. Кунце У., Шведт Г. Основы качественного и количественного анализа (перевод с нем.). – Москва: Мир, 1997. – 232 с.
9. Kokubo T., Kim H.M., Kawashita M. Novel bioactive materials with different mechanical properties // Biomaterials, 2003. – Vol. 24. – P. 2161-2175.
10. Elliot J.C. Calcium phosphate biominerals // Phosphates: geochemical, geobiological and materials importance. Reviews in mineralogy and geochemistry, 2002. – Vol. 48. – P. 427-455.
11. Баринов С.М. Биокерамика на основе фосфатов кальция. – Москва: Наука, 2005. – 204 с.
12. Фрумина Н.С., Кручкова Е.С., Муштакова С.П. Аналитическая химия кальция. – Москва: Наука, 1974. – 252 с.
13. Смит А. Прикладная ИК-спектроскопия. – Москва: Мир, 1982. – 328 с.

ДОДАТОК 1

Парціальний тиск (пружність) і об'ємна вага водяної пари

Температура, °С	пружність (f), мм. рт. ст.	г/м^3
5	6,53	6,67
6	7,00	7,09
7	7,49	7,58
8	8,02	8,13
9	8,58	8,62
10	9,21	9,40
11	9,84	10,03
12	10,52	10,67
13	11,23	11,38
14	11,99	12,05
15	12,70	12,83
16	13,64	13,66
17	14,50	14,50
18	15,50	15,40
19	16,50	16,30
20	17,50	17,30
21	18,70	18,30
22	19,80	19,40
23	21,10	20,60
24	22,40	21,60
25	23,80	23,00
26	25,20	24,40
27	26,70	25,80
28	28,30	27,20
29	30,10	28,70
30	31,30	30,40

ДОДАТОК 2

Фізичні та хімічні постійні газів

Назва газу		Молекулярна маса, г/моль	Молярний об'єм, $дм^3$/моль
1.	Ідеальний газ		22,412
2.	Азот	28,02	22,407
3.	Аміак	17,03	22,094
4.	Ацетилен	26,016	22,219
5.	Водень	2,016	22,433
6.	Оксид нітрогену (IV)	46,01	
7.	Кисень	32,00	22,395
8.	Метан	16,03	22,363
9.	Оксид нітрогену (II)	30,01	22,398
10.	Оксид вуглецю (II)	28,00	22,395
11.	Оксид сірки (IV)	64,06	21,892
12.	Сірководень	34,08	22,140
13.	Оксид вуглецю (IV)	44,06	22,258
14.	Хлор	70,91	22,022

ДОДАТОК З

Добуток розчинності (ДР) деяких сполук кальцію при 293 К

Речовина	ДР
$CaCO_3$	$3{,}31\times10^{-9}$
$CaSO_4$	$3{,}38\times10^{-5}$
$CaSO_4\cdot2H_2O$	$6{,}02\times10^{-8}$
Ca_3PO_4	$1{,}20\times10^{-29}$
$Ca(C_2O_4)_2\cdot H_2O$	$1{,}7\times10^{-9}$
$Ca_3(C_6H_5O_7)_2\cdot4H_2O$	$2{,}08\times10^{-15}$

ДОДАТОК 4

Характерні частоти поглинання для ГАП [13]

Йони	Частоти поглинання, $см^{-1}$
$(PO_4)^{3-}$	570
	600-605
	630
	960
	1030-1080
$(OH)^-$	630
	3575
$(CO_3)^{2-}$	870-880
	1430-1450
	1540