

ПОЛУЧЕНИЕ СМЕШАННЫХ МЕТАФОСФАТОВ  
ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

Производство метафосфатов щелочноземельных металлов в виде двойных солей определенного состава имеет целый ряд технико-экономических преимуществ по сравнению с получением индивидуальных соединений. Хотя в литературе имеются указания на то, что при изучении твердофазной системы  $\text{Mg}(\text{PO}_3)_2 - \text{Ca}(\text{PO}_3)_2$  [1] была обнаружена двойная соль  $2\text{Ca}(\text{PO}_3)_2 \cdot \text{Mg}(\text{PO}_3)_2$ , однако этих сведений явно недостаточно для разработки на их основе технологического процесса производства.

Целью данной работы\* явилось исследование условий образования двойной соли в процессе термообработки раствора однозамещенных ортофосфатов магния и кальция, взятых в вышеуказанном соотношении. Синтез солей проводился в статированных условиях из карбонатов марки "хч" путем их растворения при интенсивном перемешивании в 40%-ной  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , взятой с 0-15%-ным избытком в интервале температур 40-80°C в течение 10-30 мин. Указанные условия были ранее определены нами как оптимальные для получения индивидуальных ортофосфатов щелочноземельных металлов [2]. Синтезированные продукты отмывались ацетоном до нейтральной среды и сушились при температуре 60-70°C в течение 24-36 ч. Состав продуктов контролировался химически и рентгенографически по известным методикам.

Для облегчения поиска оптимальных условий получения монофосфатов в системе  $\text{MgO}-\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$  воспользовались математическим методом планирования эксперимента. С целью установления возможности использования для анализа полного факторного эксперимента было проверено выполнение условия воспроизводимости опытов (табл. 1). Оценка их воспроизводимости осуществлялась с применением критерия Кохрена [3], который по расчету оказался равным 0,437, в то время как его табличное значение - 0,768. Следовательно, к данному эксперименту применимы математические методы планирования.

В выполнении экспериментальной части работы участвовал студент В.И. Подопригра.



Т а б л. 1. Данные химического анализа осадка

Компонент	Рассчита- но, %	Найдено, %				Примечание
		серия				
		I	II	III	IV	
CaO	14,77	14,85	14,63	14,70	14,71	
MgO	5,28	5,33	5,30	5,32	5,25	
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	56,20	56,14	56,08	56,18	56,23	
H <sub>2</sub> O	9,50					
	14,25	23,82	23,87	23,84	23,91	Гидратная вода Конституцион- ная вода

Т а б л. 2. Основные характеристики плана эксперимента

Фактор	Основной уровень	Шаг варьи- рования	Верхний уровень	Нижний уровень
X <sub>1</sub> , %	10	5	15	5
X <sub>2</sub> , °C	60	20	80	40
X <sub>3</sub> , мин	20	10	30	10

Т а б л. 3. Матрица планирования и результаты полного трехфакторного эксперимента

Номер опыта	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>1</sub> , %	X <sub>2</sub> , %	X <sub>3</sub> , мин	Y, %
1	-1	-1	-1	5	40	10	88,3
2	-1	-1	+1	5	40	30	89,7
3	-1	+1	-1	5	80	10	90,8
4	-1	+1	+1	5	80	30	92,3
5	+1	-1	-1	15	40	10	87,1
6	+1	-1	+1	15	40	30	87,8
7	+1	+1	-1	15	80	10	88,4
8	+1	+1	+1	15	80	30	88,8

Т а б л. 4. Условия и результаты по методу крутого восхождения

Характеристика	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	Y <sub>экс</sub> , %	Y <sub>расч</sub> , %
Центр плана	10	60	20	0	0	0	89,1	88,6
Интервал варьирования	5	20	10	1	1	1	-	-
Шаг движения	1,5	5	2	0,33	0,22	0,1	-	-



Табл. 5. Результаты опытов по методу кругого восхождения

Номер опыта	$X_1$	$X_2$	$X_3$	$X_1$	$X_2$	$X_3$	$Y_{\text{расч.}}$	$Y_{\text{эсп.}}$
1	8,5	65	22	-0,30	0,25	0,20	90,3	89,9
2	7	70	24	-0,60	0,50	0,40	91,6	91,3
3	5,5	75	26	-0,90	0,75	0,60	92,1	91,8
4	4	80	28	-1,20	1,00	0,80	93,4	93,5
5	2,5	85	30	-1,50	1,25	1,00	94,3	94,8

Табл. 6. Результаты химического анализа продукта, полученного при оптимальных условиях

Компонент, вес. %	CaO	MgO	$P_2O_5$	$H_2O$	
				гидратная	конституционная
Рассчитано	14,77	5,28	56,20	9,50	14,25
Вычислено	14,68	5,36	56,27	9,61	14,17

В табл. 1 приведены результаты химического анализа выделенного ацетоном осадка.

По данным химического анализа, полученный продукт хорошо отвечает составу  $2Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O \cdot Mg(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ .

Рентгенографическое исследование подтверждает вывод и, кроме того, указывает на индивидуальность полученных солей. Следовательно, в процессе растворения  $CaCO_3$  и  $MgCO_3$  в фосфорной кислоте образуется смесь двух монофосфатов.

Поиск оптимальных условий получения монофосфатов металлов производился при варьировании избытком  $H_3PO_4$  ( $X_1$ ), температурой ( $X_2$ ) и временем нейтрализации ( $X_3$ ). Эти

параметры были использованы в качестве базовых при проведении полного факторного эксперимента (табл. 2).

Матрица планирования и результаты полного трехфакторного эксперимента по определению выхода ( $Y, \%$ ) монофосфатов магния и кальция приведены в табл. 3.

На основании данных табл. 2 и 3 были рассчитаны коэффициенты и составлено уравнение регрессии:

$$Y = 89,1 - 1,1X_1 + 0,69X_2 + 0,5X_3.$$

Проверку уравнения регрессии на адекватность проводили по критерию Фишера [3], для чего находили расчетные значения функций отклика, пользуясь данными табл. 3. Расчетные



значения функций отклика для восьми вышеприведенных опытов оказались равными 88,8; 89,8; 90,6; 91,6; 86,6; 87,6; 88,4; 89,4 соответственно.

Произведя оценку дисперсии адекватности, рассчитали значение критерия Фишера. Он оказался равным 0,33, что не превосходит табличного значения (6,04). Следовательно, уравнение регрессии адекватно.

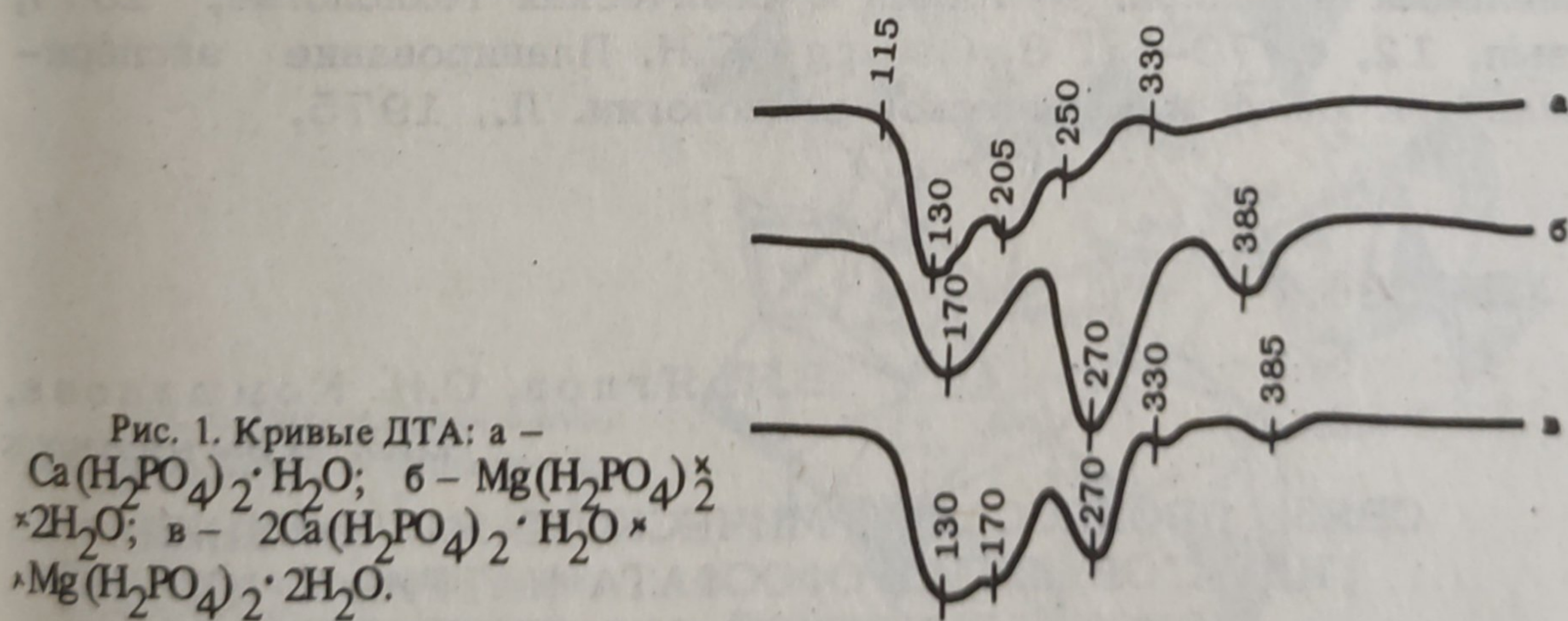
Оптимизацию выхода продукта осуществляли методом крутого восхождения, принимая в качестве базового фактора температуру при шаге варьирования, равном 5°C (табл.4,5).

Шаги крутого восхождения по концентрации  $H_3PO_4$  и времени нейтрализации соответственно равны 1,5% и 2 мин.

Таким образом, оптимальными условиями получения магниево-кальциевого монофосфата являются: избыток  $H_3PO_4$  2,5%; температура нейтрализации 85°C; время нейтрализации 30 мин.

Результаты химического анализа продукта, полученного по условиям опыта № 5 (см. табл. 5), показывают их хорошее соответствие расчетным данным (табл.6).

По данным рентгенофазового анализа, полученный продукт представляет собой смесь однозамещенных ортофосфатов магния и кальция. Это означает, что на стадии нейтрализации  $H_3PO_4$  карбонатами металлов двойная соль не образуется.



Дегидратация магниево-кальциевого ортофосфата носит индивидуальный характер. Так, на кривой ДТА (рис. 1) указанной смеси видно, что эндотермические эффекты являются результирующими процесса дегидратации  $Mg(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$  и  $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ .



Это было подтверждено также данными рентгенофазового и термогравиметрического анализов. Образование двойного метафосфата происходит после полного завершения дегидратации индивидуальных монофосфатов магния и кальция. Процесс этот регистрируется на кривой ДТА в виде небольшого экзоэффекта в интервале  $800-850^{\circ}\text{C}$ . Плавление двойного метафосфата происходит при температуре  $950^{\circ}\text{C}$ , что согласуется с литературными данными [1].

Подобные результаты были получены и в случае дегидратации растворов однозамещенных монофосфатов магния—кальция методом термического удара.

Выводы. Впервые изучены и определены оптимальные условия получения смешанных растворов однозамещенных ортофосфатов кальция и магния. Установлено, что дегидратация смеси порошковидных монофосфатов и их водных растворов носит индивидуальный характер. Образование двойного метафосфата состава  $2\text{Ca}(\text{PO}_3)_2 \cdot \text{Mg}(\text{PO}_3)_2$  происходит в интервале температур  $800-850^{\circ}\text{C}$ .

#### Л и т е р а т у р а

1. Канадзава Т. и др. Егё Кекайсин, 1971, 79, с. 909.
2. Кузьменков М.И. и др. Разработка оптимальных условий получения однозамещенных ортофосфатов щелочноземельных металлов. — Химия и химическая технология, 1977, вып. 12, с. 70-72.
3. Саутин С.Н. Планирование эксперимента в химии и химической технологии. Л., 1975.