

ПЕЧКОВСКИЙ В. В., ДЗЮБА Е. Д., ЕЩЕНКО Л. С.,
САЛОНЕЦ Г. И., КУШЕЛЬ М. И.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ТЕРМООБРАБОТКИ НА СОСТАВ ПРОДУКТОВ ДЕГИДРАТАЦИИ $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Одним из способов получения метафосфатов металлов является термообработка однозамещенных фосфорнокислых солей. В ряде работ [1–5] отмечена многостадийность химических превращений, происходящих с однозамещенными фосфатами по мере их дегидратации и перехода в метафосфат. При этом установлено, что при обезвоживании однозамещенных ортофосфатов Ca, Sr, Mg, Ba и некоторых других фосфатов на промежуточных стадиях дегидратации в продуктах обжига образуются свободные фосфорные кислоты. Количественная оценка кислотности продуктов термообработки $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, полученных при различных температурах нагревания, дана в работе [6]. В этой же работе рассмотрены некоторые особенности химизма обезвоживания $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и сделан вывод о том, что важным процессом при дегидратации $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ является образование значительного количества свободных фосфорных кислот и кислых фосфатов Ca различной степени замещенности. Образование метафосфата Ca — следствие вторичных процессов взаимодействия этих продуктов друг с другом.

Настоящая работа выполнена с целью изучить влияние условий термообработки на состав продуктов дегидратации $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и определить реакционную способность образующихся фосфорных кислот.

Для исследования использован $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, способ получения которого описан ранее в работе [6]. $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ нагревали в электрической печи с различной скоростью: от 1,7 до 20 град/мин. Для характеристики фазового состава продуктов дегидратации $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ применяли химический и рентгенофазовый анализы, а также методы ИК-спектроскопии и масс-спектрометрии.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как свидетельствуют экспериментальные данные, представленные на рис. 1, образование свободной фосфорной кислоты при термическом обезвоживании $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ происходит в несколько этапов. Каждый этап характеризуется своим интервалом температур, зависящим от скорости нагревания образца. Так, при скорости нагревания 10 град/мин максимальное количество свободной фосфорной кислоты* обнаруживается в образцах, нагретых в области температур 175–195 °С (рис. 1, кривая 1). Уменьшение скорости нагревания до 2,5 град/мин приводит к смещению области выделения свободной кислоты в образце в интервал температур 265–315 °С (рис. 1, кривая 2). Температурный интервал выделения свободной фосфорной кислоты 400–460 °С при нагревании образца со скоростью 10 град/мин также смещен, но в область 350–410 °С при скорости

* В пересчете на P_2O_5 .

нагревания 2,5 град/мин. Обнаруженное различие в зависимости сдвига температурной области выделения свободных фосфорных кислот от скорости нагревания образца может быть связано с различной природой образования фосфорных кислот, выделяющихся на различных этапах в процессе термического обезвоживания $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Полное отсутствие свободной кислотности характерно уже для образцов, полученных нагреванием $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ до 600 °С, т. е. до полного удаления воды.

Согласно [6], схема процесса дегидратации $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и образования метафосфата Ca включает четыре этапа, одним из которых является

взаимодействие метафосфорной кислоты с олигофосфатами Ca . Для оценки реакционной способности свободных фосфорных кислот, образующихся при дегидратации $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, было проведено исследование их взаимодействия с карбонатом кальция при комнатной температуре и нагревании. Опыты проводили следующим образом: образец с максимальной свободной кислотностью, полученный нагреванием $\text{Ca} \cdot (\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ до соответствующей температуры, быстро охлаждали и тщательно смешивали с CaCO_3 , количество которого было эквивалентно содержанию свободных фосфорных кислот. Одну часть полученной смеси оставляли при комнатной температуре, две другие нагревали с различной скоростью до 600 °С. Оказалось, что взаимодействие между CaCO_3 и продуктами дегидратации однозамещенного фосфата Ca при быстром нагревании образца (20 град/мин) практически не наблюдалось. Об этом свидетельствует тот факт, что количество CaCO_3 , найденное по содержанию CO_2 в продуктах термообработки, равно количеству внесенного CaCO_3 . При медленном подъеме температуры до 600 °С наблюдали частичное взаимодействие карбоната Ca с продуктами дегидратации $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Постепенное разложение CaCO_3 продуктами дегидратации однозамещенного ортофосфата Ca отмечено при комнатной температуре: при увеличении продолжительности контакта CaCO_3 с продуктами дегидратации $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ содержание CO_2 в смеси уменьшалось. Выдерживание образца фосфата Ca с максимальной кислотностью без добавления CaCO_3 приводило также к уменьшению свободной кислотности во времени, что было уже отмечено в работе [6].

Таким образом, полученные данные позволяют заключить, что степень взаимодействия выделившихся фосфорных кислот, которые при дальнейшей дегидратации переходят в метафосфорную и далее в ультрафосфорную кислоты, с продуктами дегидратации $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ опре-

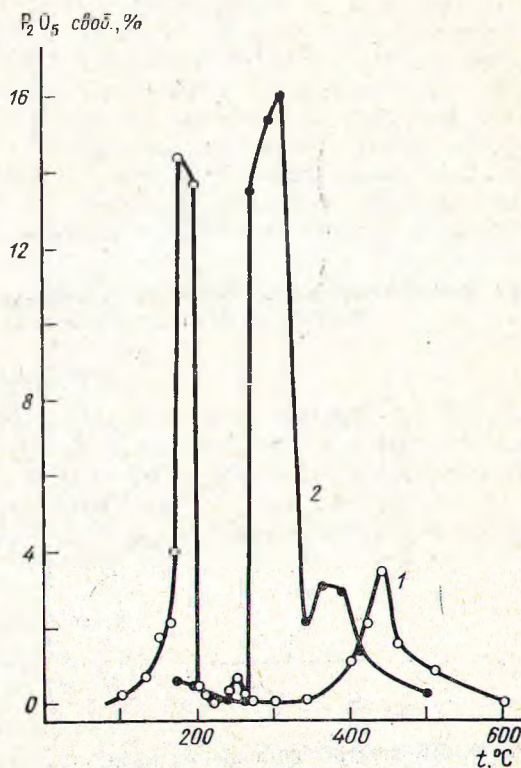


Рис. 1. Зависимость содержания свободной фосфорной кислоты от температуры дегидратации $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ при скорости нагревания образца 10 (1) и 2,5 град/мин (2)

деляется различными факторами, в том числе, условиями термообработки исходного фосфата Са. По-видимому, при нагревании $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в политермическом режиме можно говорить лишь о частичном взаимодействии метафосфорной кислоты с продуктами дегидратации $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, степень которого в значительной мере зависит от скорости нагревания образца. Часть же метафосфорной кислоты переходит в ультрафосфорную, которая при нагревании образца в интервале $400\text{--}600^\circ\text{C}$ разлагается и удаляется в газовую фазу в виде P_4O_{10} , что было подтверждено

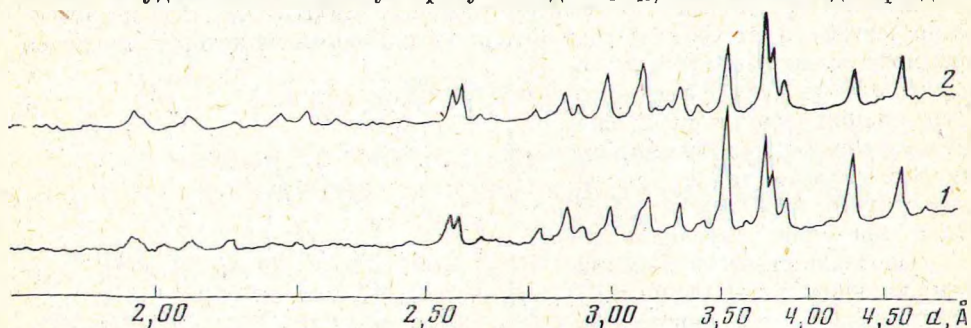


Рис. 2. Рентгенограммы продуктов дегидратации $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, полученных при скорости нагревания образца 20 (1) и 1,7 град/мин (2)

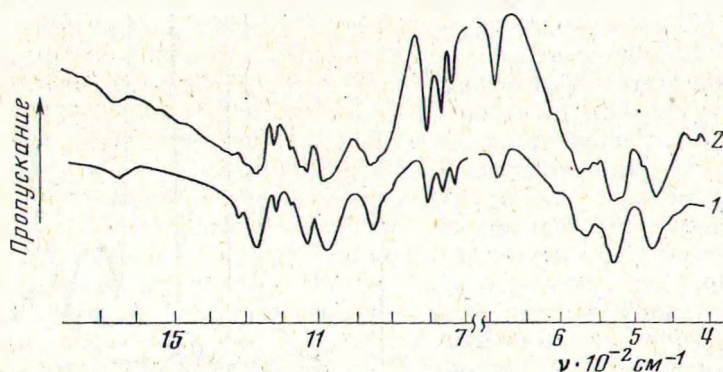


Рис. 3. ИК-спектры поглощения продуктов дегидратации $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, полученных при скорости нагревания образца 20 (1) и 1,7 град/мин (2)

экспериментально анализом газовой фазы масс-спектрометрическим методом, а также косвенно по потере массы образцами. Так, при скорости нагревания 20 град/мин потери массы образца составляли 22,8%, а при 1,7 град/мин — 22,0%. В обоих случаях определяемые потери массы выше, чем расчетные (21,4%).

На основании данных химического анализа образцов, полученных при нагревании $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ до 600°C , установлено, что чем выше скорость нагревания образца, тем большее количество P_2O_5 удаляется в газовую фазу. Так, при скорости нагревания 20 град/мин отношение СаО : P_2O_5 в образце составляло 1 : 0,97, а при 1,7 град/мин — 1 : 0,99.

Таким образом, на состав метафосфата Са, получаемого путем термического обезвоживания $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, также большое влияние оказывает скорость нагревания: при большой скорости нагревания $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ образующийся метафосфат Са будет иметь избыток СаО (против стехиометрии) и дефицит по P_2O_5 .

Скорость нагревания оказывает влияние и на форму образующегося метафосфата Са. Согласно данным рентгенофазового анализа (рис. 2), кристаллическая фаза продукта дегидратации $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ при 600°C

состоит из метафосфата Са. Однако в зависимости от скорости нагревания образца в нем изменяется соотношение δ - и β -форм $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$. При скорости нагревания 20 град/мин в смеси преобладает δ -Са(РО₃)₂, а при 1,7 град/мин — β -Са(РО₃)₂. Об этом свидетельствует перераспределение интенсивности основных рефлексов на рентгенограммах (рис. 2), характеризующих δ - и β -модификации Са(РО₃)₂.

Образованию δ -формы Са(РО₃)₂ при большой скорости нагревания Са(Н₂РО₄)₂·Н₂О способствует, по-видимому, примесь СаО, которая остается в составе образца после удаления Р₄О₁₀ [7].

Различие в структуре метафосфатов Са, полученных при различной скорости обезвоживания Са(Н₂РО₄)₂·Н₂О, наблюдается и в их ИК-спектрах, особенно в области частот 1320—1600 см⁻¹ (рис. 3). В спектре образца, нагревание которого проводили со скоростью 20 град/мин (кривая 1), в этом интервале частот поглощение практически отсутствует, а в ИК-спектре образца, нагретого со скоростью 1,7 град/мин, в указанной области обнаруживается значительное поглощение (кривая 2). Кроме того, на этом спектре наблюдается уширение полос поглощения при 525, 950, 1075 и 1125 см⁻¹. По данным [8], β -Са(РО₃)₂ представляет собой смесь высокополимеризованных цепных фосфатов, наряду с которыми содержатся фосфаты с кольцевым строением аниона. Состав δ -Са(РО₃)₂, по-видимому, менее сложный, чем β -Са(РО₃)₂, с чем и связаны различия в ИК-спектрах этих модификаций Са(РО₃)₂.

ВЫВОДЫ

Установлено, что при термической дегидратации Са(Н₂РО₄)₂·Н₂О происходит образование свободной фосфорной кислоты и последующее частичное удаление ее в газовую фазу в виде Р₄О₁₀. Количество удаляющейся Р₄О₁₀ зависит от скорости нагревания образца.

Скорость дегидратации Са(Н₂РО₄)₂·Н₂О оказывает влияние на форму модификации образующегося метафосфата Са.

Литература

1. Morin C. Bull. Soc. chim. France, № 10, 1726 (1961).
2. Шульман А. С. Канд. диссертация. М., 1969.
3. Набиев М. Н., Ерофеев В. Н., Пичгадзе Г. И., Денисов М. Е., Вишнякова А. А., Адылова М. А. Хим. промышл. № 6, 438 (1970).
4. Щегров Л. Н., Печковский В. В., Ещенко Л. С. В сб. «Исследования в области неорганической технологии. Соли, окислы, кислоты». Л., «Наука», 1972, с. 80.
5. Щегров Л. Н. Докл. АН СССР, т. 196, 891 (1971).
6. Щегров Л. Н., Дзюба Е. Д., Макагун В. Н. Ж. неорган. материалы, т. 9, 2022 (1973).
7. Mc Intosh A. O., Jablonski W. L. Anal. Chem., v. 28, 1424 (1956).
8. Печковский В. В., Шульман А. С., Щегров Л. Н. Тр. II Всесоюз. совещ. по фосфатам (конденсированным). «Химия и технология конденсированных фосфатов». Алма-Ата, изд-во АН КазССР, 1970, с. 75.

Белорусский технологический институт им. С. М. Кирова

Поступила
26 декабря 1975 г.