

合成磷酸钙磷酸镁复合物工艺研究

王秀文, 李 悅

(唐山学院 环境与化学工程系, 河北 唐山 063000)

摘要: 探讨了利用白云石和工业磷酸合成磷酸钙磷酸镁复合物的理论依据, 分析了影响合成的工艺因素, 讨论了钙镁含量与磷的摩尔比($\text{Ca} + \text{Mg}/\text{P}$)、磷酸加入速率、合成温度和保温时间对合成的影响。实验结果表明, 合成磷酸钙磷酸镁复合物的最佳工艺参数为: 钙镁含量与磷的摩尔比($\text{Ca} + \text{Mg}/\text{P}$) 1.60 , 磷酸加入速率 2 mL/min , 合成温度 1050°C , 保温时间 40 min 。

关键词: 合成; 磷酸钙磷酸镁复合物; 最佳工艺

中图分类号: O611.6 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-349X(2014)06-0035-04

A Study on the Synthesis Process of Calcium Phosphate and Magnesium Phosphate

WANG Xiu-wen, LI Yue

(Department of Environmental and Chemical Engineering, Tangshan College, Tangshan 063000, China)

Abstract: This paper is intended to study the theoretical basis of the use of dolomite and industrial phosphoric acid to synthesize calcium phosphate and magnesium phosphate, analyze the factors influencing the synthesis process, and discuss the influence of the molar ratio of calcium+ magnesium and phosphorus($\text{Ca} + \text{Mg}/\text{P}$), phosphoric acid addition rate, synthesis temperature and holding time on the synthesis. The experiment results show the optimum parameters of the synthetic process of calcium phosphate and magnesium phosphate: the molar ratio of calcium+ magnesium and phosphorus($\text{Ca} + \text{Mg}/\text{P}$) is 1.60, the phosphoric acid addition rate is 2 mL/min , the synthesis temperature is 1050°C , and the holding time is 40 min .

Key Words: synthesis; calcium phosphate and magnesium phosphate; optimal process

0 引言

骨质瓷的主要原料为骨粉, 但骨粉的稳定性差, 质量和原料供应都难以保障。由于骨粉的特殊性, 使得注浆泥性能差, 产品合格率低, 烧成温度范围窄, 产品热稳定性差、机械强度低。用合成磷酸钙磷酸镁复合物代替骨粉, 在传统骨质瓷配方中加入磷酸镁, 研制新型骨质瓷, 可改善泥浆性能, 拓宽烧成温度范围, 提高骨质瓷各种性能。为达到上述目的, 合成能替代骨粉的磷酸钙磷酸镁复合物至关重要。本文旨在研究利用白云石合成磷酸钙磷酸镁复合物的工艺条件, 讨论钙镁含量与磷的摩尔比($\text{Ca} + \text{Mg}/\text{P}$)、磷酸加入速率、合成温度和保温时间对合成产物的影响, 为其替代骨粉、研制新

型高档骨质瓷提供理论和实验支撑。

1 实验

1.1 实验设备及主要原料

本实验采用的仪器有: KXS 箱式电阻炉, 101-1 电热鼓风干燥箱, PHS-25 型电子天平。

本实验采用的主要原料是工业磷酸和白云石。

1.2 合成磷酸钙磷酸镁复合物的理论依据

1.2.1 用白云石合成磷酸钙磷酸镁复合物的理论依据

白云石的化学式为 $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$, 主要是由碳酸钙与碳酸镁所组成的矿物, CaCO_3 与 MgCO_3 的比例大致为 $1:1$, 其中 $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ 的含量占总成分的 95.44% , 纯

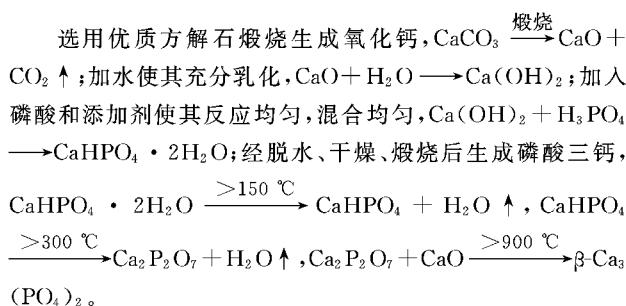
收稿日期: 2014-09-12

作者简介: 王秀文(1965—), 女, 天津人, 教授, 主要从事无机非金属材料研究。

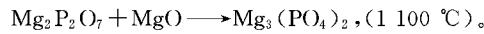
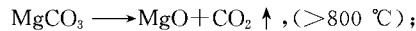
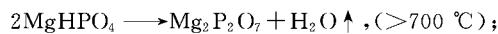
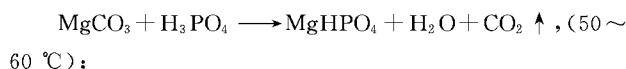
度高。白云石含有合成磷酸钙磷酸镁复合物所需的钙、镁元素,以碳酸盐的形式存在于自然界中,其中的碳酸根在磷酸和高温的作用下容易被替换或以气体形式放出。白云石中含有微量的石英、铁等杂质,石英不与磷酸反应,经过除铁的白云石,也能排除铁对合成反应的影响。

1.2.2 采用高温固相法合成磷酸钙磷酸镁复合物的理论依据

人工合成磷酸三钙的工艺方法为湿法,常温常压下进行充分反应,工艺简练,其制作工艺和化学反应式如下^[1]:

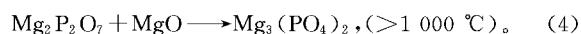
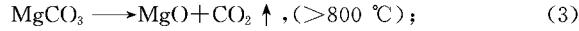
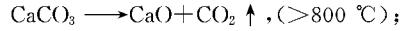
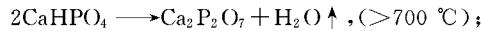
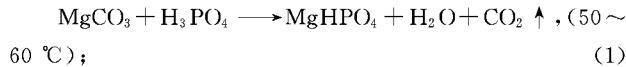
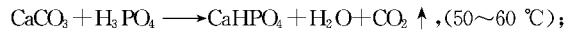


高温固相法合成无水磷酸镁与合成无水磷酸三钙有类似的反应机理:MgO 与 P_2O_5 按理论配比混合,在初始的低温条件下,首先生成以 MgHPO_4 为主的酸式磷酸盐混合物;随着温度的升高,酸式磷酸镁进一步脱水,生成焦磷酸镁($\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$);温度再进一步升高, $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 与 MgO 形成完全中和的无水磷酸镁。以碳酸镁与磷酸的反应为例,粉状碳酸镁与磷酸的反应式如下^[2]:

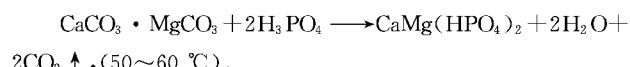


以碳酸镁为原料,与磷酸在高温下直接反应制备无水磷酸镁的工艺流程为:碳酸镁与磷酸加水混合造粒→烧结→冷却→粉碎→产品。

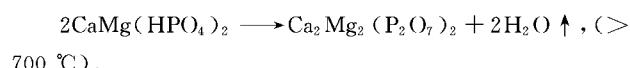
合成磷酸钙和磷酸镁使用的都是钙和镁的碳酸盐,都可以与磷酸反应,生成磷酸氢盐,在较高温度下经过脱水、干燥煅烧生成磷酸钙与磷酸镁。白云石与磷酸反应生成磷酸钙磷酸镁复合物的一系列反应式为:



当白云石和磷酸在第一步反应的时候,混合物中磷酸氢钙和磷酸氢镁不是单独存在的,而是以钙离子、镁离子、磷酸氢根离子形式存在,所以第一步的反应可以写成:

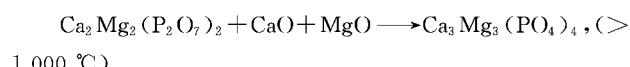


第二步反应的反应式也可以写成:



第三步的反应为碳酸钙和碳酸镁的煅烧分解,分别生成氧化钙和氧化镁。

第四步为第三步生成的氧化钙和氧化镁与 $\text{Ca}_2\text{Mg}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ 进行进一步反应:



最终的产物就是磷酸钙磷酸镁复合物。所以使用含有碳酸钙碳酸镁的白云石和磷酸以一定的比例混合,在适当的温度等条件下,可以生成磷酸钙镁的复合物。

白云石化学式为 $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$,最终产物磷酸钙磷酸镁复合物化学式为 $\text{Ca}_3\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_4$,所以,理论上 3 摆尔白云石如果完全反应可生成 1 摆尔磷酸钙磷酸镁复合物。因此,要研究理想的合成条件,首先要保证白云石的量和磷酸的量合适,保证既让白云石反应完全,又不让磷酸过剩。若最终产物与理论上应该得到的磷酸钙磷酸镁复合物的量一致,则合成条件为最佳。

磷酸钙磷酸镁复合物的理论质量:

$$m_2(\text{磷酸钙磷酸镁复合物}) =$$

$$m_1(\text{白云石质量}) \times \frac{M_2(\text{磷酸钙磷酸镁复合物摩尔质量})}{3M_1(\text{白云石摩尔质量})}.$$

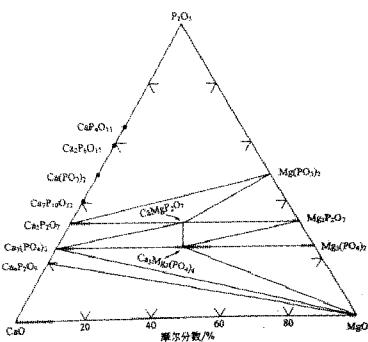
1.2.3 磷酸钙磷酸镁复合物存在的物理化学基础

Ando^[3], Bobrownicki^① 等测定了 $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{P}_2\text{O}_5$ 体系中沿 $\text{CaO}(\text{PO}_4)_2-\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ 的变温截面; Troemel^② 等绘制了该体系 1600 ℃ 的等温截面示意图; McCauley 等测定了该体系 $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Mg}(\text{P}_3)_2-\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 成分区间的固相面投影图; Terpstra^[4] 则测定了该体系 1000 ℃ 富 $\text{CaO}-\text{MgO}$ 边的等温截面。 $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{P}_2\text{O}_5$ 体系固相面投影图见图 1。

分析 $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{P}_2\text{O}_5$ 体系在 1000 ℃ 的等温截面可知,磷酸钙与磷酸镁以 1:1 的比例在 1000 ℃ 的温度下可以生成磷酸钙镁,这为我们合成磷酸钙磷酸镁的复合物提供了充足的理论依据。同时在等温截面还标注着焦磷酸钙和焦磷酸镁以 1:1 的比例混合也是可以生成复合物的,但是它只

① 转引自 Bobrownicki W, Slawski K. Roczn Chem, 1959, 33(1): 251~254.

② 转引自 Troemel G, Fix W, Kaup K. Arch Eisenhuettenwes. 1967, 38(8): 595~605.

图1 CaO-MgO-P₂O₅体系固相面投影图

是中间产物,我们最终要合成的是磷酸钙磷酸镁复合物。

1.3 影响合成磷酸钙磷酸镁复合物的工艺因素

1.3.1 磷酸浓度

磷酸浓度过大,不仅难以完全浸润白云石粉末,还会造成与白云石的反应过于剧烈,致使反应难以控制;磷酸浓度过小,则会影响反应速度,延长反应进程,所以要合理控制磷酸的浓度。本实验将85%的磷酸配成50%的磷酸溶液用于合成反应。

1.3.2 钙镁含量与磷的摩尔比(Ca+Mg)/P

白云石和磷酸反应,理想的最终产物是磷酸钙磷酸镁复合物,其化学式为Ca₃Mg₃(PO₄)₄,所以(Ca+Mg)/P的理论摩尔比为1.5:1。通过查看McCauley等测定的该体系CaO-MgO-Mg(P₃)₂-Ca₂P₂O₇成分区间的固相面投影图可知,当比例不为1.5:1时,磷酸与白云石反应结束,可能生成焦磷酸钙焦磷酸镁复合物,也可能白云石没有反应完全,生成物中存有碳酸钙和碳酸镁。

当比例大于1.5:1时,白云石加入量多,反应进行直到将磷酸消耗完,生成MgHPO₄和CaHPO₄,在反应中若有碳酸钙、碳酸镁没有反应,它们会在下一步的反应中经过800℃高温煅烧形成氧化钙与氧化镁,磷酸氢钙与磷酸氢镁高温处理在700℃的时候分别生成Ca₂P₂O₇和Mg₂P₂O₇,若相对于氧化钙与氧化镁的生成量少,磷酸氢钙和磷酸氢镁全部消耗完生成磷酸钙与磷酸镁,还会有相当一部分的氧化钙与氧化镁存在于复合物中,因此会降低合成产物的纯度和性质。

当比例小于1.5:1时,磷酸加入量多,反应物经过800℃高温煅烧生成氧化钙与氧化镁,磷酸氢钙与磷酸氢镁高温处理在700℃的时候分别生成Ca₂P₂O₇和Mg₂P₂O₇,将氧化钙与氧化镁完全消耗掉,再生成的就是焦磷酸钙焦磷酸镁复合物,因此也会影响磷酸钙磷酸镁复合物的产物纯度。

钙镁含量与磷的摩尔比1.5:1是理论值,本实验所用白云石为矿物原料,原料中夹杂着少量杂质,考虑杂质的影响,钙镁含量与磷的摩尔比应该高于理论比例,以1.5:1的比例为参考做对比实验,讨论磷酸相对的用量,确定最合理的比例。

1.3.3 合成温度

通过分析磷酸钙磷酸镁复合物存在的物理化学基础可知,在温度大于1000℃的情况下才会生成磷酸钙磷酸镁的复合物,温度过低,反应不充分,影响反应产物的纯度;温度过高,又会造成产物熔融、板结。文献[5]在磷酸三钙合成工艺过程的研究中,认为合成温度为1050℃时对合成最有利;文献[2]在高温固相法合成无水磷酸镁实验研究中,认为该反应温度控制在1100~1250℃时对合成最有利。

参考前人合成磷酸钙以及合成磷酸镁的温度,考虑到本合成实验反应系统成分更为复杂,理论上反应温度应该在1000~1250℃之间。经初步实验发现,温度高于1100℃时,产物就有明显的熔融现象,所以本实验将合成反应温度定在1000~1100℃之间。

1.3.4 保温时间

只有保温时间达到反应的要求,反应才会进行完全,否则会使生成物不纯。但是保温时间过长,就意味着成本的提高,所以保温时间不宜过长,能达到反应要求即可。本实验保温时间定为30~50min之间。

1.3.5 磷酸的加入速率

磷酸的加入速率过快,难以均匀润湿白云石粉末,易造成反应物溅出,而且反应物容易形成包裹,反应不充分;加入速率太慢,又会延长反应进程,所以应合理控制。本实验磷酸的加入速率控制在2~6mL/min之间。

1.4 实验步骤

1.4.1 实验方案

采用正交实验法,综合考虑对合成有影响的各种因素,并根据实际情况设计实验表,合成实验影响因素与水平见表1,合成实验方案见表2。

表1 合成实验影响因素与水平

水平	(Ca+Mg)/P	磷酸加入速率/(mL·min ⁻¹)	合成温度/℃	保温时间/min
1	1.55:1	2	1 000	30
2	1.60:1	4	1 050	40
3	1.65:1	6	1 100	50

表2 合成磷酸钙磷酸镁复合物实验方案

水平	(Ca+Mg)/P	磷酸加入速率/(mL·min ⁻¹)	合成温度/℃	保温时间/min
1	1.55	6	1 000	50
2	1.55	4	1 050	40
3	1.55	2	1 100	30
4	1.60	6	1 000	50
5	1.60	2	1 050	40
6	1.60	4	1 100	30
7	1.65	2	1 000	50
8	1.65	6	1 050	40
9	1.65	4	1 100	30

1.4.2 合成磷酸钙磷酸镁复合物的操作步骤

(1)称量等重白云石三份儿,称量不同($\text{Ca} + \text{Mg}$)/P 比例的磷酸,比例为 1.55 : 1, 1.60 : 1, 1.65 : 1, 分别放在不同的烧杯中,并标号。

(2)随着磷酸的加入,用玻璃棒搅拌。加入速率的变量分别设为:2 mL/min, 4 mL/min, 6 mL/min。

(3)放在电热鼓风干燥箱内继续反应,直到蒸干所有水分成为粉末,备用。

(4)将步骤(3)所得粉末在 1 000 °C, 1 050 °C, 1 100 °C 下煅烧。

(5)保温时间分别设为 30 min, 40 min, 50 min。

(6)煅烧结束,观察实验现象,并分别称量反应物质量,用差量法计算产物实际质量与理论质量差,实验结果见表 3。

表 3 白云石和磷酸反应实验结果

序号	实验现象	产物实际质量与理论质量差/g
1	生成物呈现灰白色,产生细小颗粒状物质,生成物质量小于理论质量	-0.117 2
2	生成物呈现白色,有较多大颗粒夹杂其中,生成物质量小于理论质量	-0.297 5
3	生成物呈现白色粉末状,质地细腻,用手指揉搓能感觉到少量颗粒夹杂其中,生成物质量小于理论质量,差别较小	-0.024 1
4	生成物呈现灰白色,粉末状,触感细腻,生成物质量小于理论质量	-0.020 7
5	生成物呈现白色粉末状,质地细腻均匀,生成物质量与理论质量最为接近	+0.002 5
6	生成物呈现白色,触感粗糙,有少量细小颗粒,生成物质量大于理论质量	+0.002 9
7	生成物呈现灰白色粉末状,质地细腻,生成物质量大于理论质量	+0.032 9
8	生成物呈现白色,产生细小颗粒状物质,生成物质量大于理论质量	+0.041 5
9	生成物呈现白色,产生较大颗粒状物质,有熔融的趋势,生成物质量大于理论质量	+0.042 6

2 分析与讨论

2.1 产物实际质量与理论质量差

由于钙镁含量与磷的摩尔比($\text{Ca} + \text{Mg}$)/P、磷酸加入速率、合成温度和保温时间等因素对合成的影响较为复杂,若最终产物与理论上应该得到的磷酸钙磷酸镁复合物的量一

致,就说明中间产物少,合成反应完全,合成条件为最佳。

从表 3 实验结果可以看出,5 号实验产物实际质量与理论质量差为 0.002 5 g,最接近理论值。

2.2 钙镁含量与磷的摩尔比($\text{Ca} + \text{Mg}$)/P 对磷酸钙磷酸镁复合物合成的影响

当白云石加入量偏多时,会有一部分的氧化钙与氧化镁存在于复合物中,生成物的质量会小于磷酸钙磷酸镁复合物的理论值,当($\text{Ca} + \text{Mg}$)/P 为 1.55 : 1 时,生成物的质量都小于理论值;磷酸加入量偏多时,生成物中有焦磷酸钙焦磷酸镁复合物,生成物的质量会大于磷酸钙磷酸镁复合物的质量,当($\text{Ca} + \text{Mg}$)/P 为 1.65 : 1 时,生成物的质量都大于理论值;当($\text{Ca} + \text{Mg}$)/P 为 1.60 : 1, 得到的生成物的质量都很接近理论值。所以当($\text{Ca} + \text{Mg}$)/P 的比例为 1.60 : 1 时,磷酸钙磷酸镁复合物的合成效果最好。

2.3 合成温度对磷酸钙磷酸镁复合物合成的影响

结合表 3 的实验结果可以看出,当合成温度为 1 000 °C 时的 1,4,7 号实验,合成产物为灰白色,质地细腻,但性状与反应之前差别不大,反应不够充分;当合成温度为 1 050 °C 时的 2,5,8 号实验,产物颜色变为白色,说明达到了反应所需温度,其中第 5 组实验的生成物为细小颗粒,质地细腻均匀,与分析纯磷酸钙很相似;在 1 100 °C 反应的是第 3,6,9 组实验,都不同程度地出现了较大的颗粒,观察有产物熔融现象,说明反应温度偏高。

因此,在本实验中 1 050 °C 为合成磷酸钙磷酸镁复合物的最佳温度。

2.4 保温时间对磷酸钙磷酸镁复合物合成的影响

第 1,4,7 组实验虽然保温 50 min,但是由于烧成温度为 1 000 °C,生成物都呈现灰白色,没有反应完全,说明若反应温度不足,靠增加保温时间是不够的。3,6,9 号实验保温时间为 30 min,均有不均匀的颗粒物残留,保温时间偏短;第 2,5,8 号实验是在保温时间 40 min 的情况下进行的,结果显示在 1 050 °C 的情况下保温时间 40 min 生成物的状况最好。

2.5 磷酸的加入速率对磷酸钙磷酸镁复合物合成的影响

由表 3 中实验现象可以看出,磷酸加入速度为 2 mL/min 时反应产物呈现白色粉末状,质地细腻,夹杂的颗粒物较少。因此选择 2 mL/min 为最佳的磷酸加入速率。

3 结论

利用白云石和工业磷酸,通过合理控制工艺参数,能够合成磷酸钙磷酸镁复合物,具备反应的物理化学基础。本实验中,钙镁含量与磷的摩尔比($\text{Ca} + \text{Mg}$)/P 为 1.60, 磷酸加入速度为 2 mL/min, 合成温度为 1 050 °C, 保温时间为 40 min 时,合成反应充分,效果最佳。

(下转第 92 页)

存量和劳动力对经济增长的贡献率一直很高,而且资本的贡献率一直都高于劳动力的贡献率。

(2) 科学技术在经济增长中的作用是不容忽视的,从上述模型估计结果来看,科学技术对于我国经济增长的作用是有的,但是作用不是很大。三个直辖市的科学技术贡献率由大到小排序为:天津、北京和上海。

(3) 随着我国改革开放和全球经济一体化的发展,经济结构也作出了及时的调整,特别是第三产业在经济增长中所占的比例越来越高,作用也越来越大。*fip* 指标对经济增长的贡献率的排序为:上海、北京、天津;*inp* 指标对经济增长的贡献率的排序为:上海、北京、天津。天津的 *fip* 和 *inp* 对经济增长的贡献率与北京和上海的差距较大。分析结果也说明了经济结构的调整对经济增长起到了显著作用。

3.2 建议

第一,要进一步重视人力资本外溢效应的发挥和研发投入对经济增长的拉动作用,加大研发投入,提高科学技术进步和人力资本素质。科学技术是经济增长的一个重要源泉,无论从中央政府到地方政府都要重视对科学技术的开发与投入,重视本地区高校建设的投入,更重要的是关注科学技术转化成生产力的投入,要重视二次技术的引进与应用。

第二,在充分发挥工业化对经济增长促进作用的同时,大力发展第三产业,推进产业结构优化升级,尽可能转变高投入、高消耗的经济增长方式,实现经济的可持续增长。第三产业的发展需要配合当地第一和第二产业的发展,不能只顾第三产业的发展而忽视第二产业的发展。

第三,进一步发展和壮大经济增长的内生促进因素,在外源性推动因素方面,要着力提高引资的质量而不单单是数量,更好地发挥外资对经济增长的拉动作用。要积极地引导内生增长因素,尤其是外源性投资促进经济增长的效益,加大基础设施的建设,吸引外来投资,从而促进本地区的经济增长,而且在经济增长和吸引外来投资过程中要逐步地获取定价权。

(上接第 38 页)

参考文献:

- [1] 张德正,张伟,李维友,等.合成 β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 制骨质瓷的研究[J].中国陶瓷,1997,33(2):4-9.
- [2] 曾波,赵海燕,任思宇.高温固相法合成无水磷酸镁实验研究[J].工业技术,2010,42(3):37-39.
- [3] Ando J. Phase diagrams of $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ - $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ and $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ - CaNaPO_4 systems[J]. Bulletin of The

参考文献:

- [1] 刘伟,张辉.中国经济增长中的产业结构变迁和技术进步[J].经济研究,2008(11):5-15.
- [2] 吴勇民.中国经济增长中的“结构引致效应”与长期动态均衡模型[D].长春:吉林大学,2006.
- [3] 郭熙保,罗知.外资特征对中国经济增长的影响[J].经济研究,2009(5):52-65.
- [4] 姚先国,张海峰.教育、人力资本与地区经济差异[J].经济研究,2008(5):47-57.
- [5] 张建华.企业知识管理中的知识创新机理分析[J].科学管理研究,2007(3):66-69.
- [6] Clark C. The conditions of economic progress[M]. London: Macmillan,1940.
- [7] 刘伟丽.基于经济全球化背景下的结构主义发展经济学[J].东北财经大学学报,2005(1):13-15.
- [8] 冯邦彦,李胜会.结构主义区域经济发展理论研究综述[J].经济经纬,2006(5):54-56.
- [9] Griliches Z. Patents statistics as economic indicators:a survey[J]. Journal of Economic Literature. 1990, 28: 1661-1707.
- [10] Gonzalez E, Gascon F. Sources of productivity growth in the Spanish pharmaceutical industry:1994—2000[J]. Research Policy,2004,33:735-745.
- [11] 蔡昉,王德文.中国经济增长可持续性与劳动贡献[J].经济研究,1999(10).
- [12] 刘志彪,安同良.中国产业结构演变与经济增长[J].南京社会科学,2002(1):1-4.
- [13] 张军.资本形成、工业化与经济增长:中国的转轨特征[J].经济研究,2002(6):3-13.
- [14] 张军,吴桂英,张吉鹏.中国省际物质资本存量估算:1952—2000[J].经济研究,2004(10):35-44.

(责任编辑:白丽娟)

Chemical Society of Japan,1958,31(2):201-205.

- [4] Terpstra R A, Driessens F C M, Verbeeck R M H. The CaO - MgO - P_2O_5 system at 1000°C for P_2O_5 33.3 mole % [J]. Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie,1984,515:213-224.
- [5] 王秀文.磷酸三钙合成工艺过程的研究[J].中国陶瓷,2006,42(4):20-25.

(责任编辑:李秀荣)