

А. Е. Соколовский, доцент; Н. М. Бобкова, профессор; Е. В. Радион, доцент

ПОЛУЧЕНИЕ ИСХОДНЫХ ВЕЩЕСТВ ДЛЯ ХРОМШПИНЕЛИДНОЙ КЕРАМИКИ МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ

The process of hydroxide precipitation in the system $Mg^{2+} - Cr^{3+} - NO_3^- - H_2O$ upon mole ratio $Mg^{2+} : Cr^{3+} = 1 : 2$ has been studied by pH-metric, conductivity metric and nephelometric titration and chemical analysis methods. As a result the optimum conditions of spinel $MgO \cdot Cr_2O_3$ precursors synthesis have been determined. Precipitations obtained on these conditions are the most dense, have the minimal volume, precipitate rapidly and filter easy. It has been established by X-ray phaseous analysis method that the precipitates convert into spinel $MgO \cdot Cr_2O_3$ after heating at 1000–1300 °C during 1 hour.

Одним из основных типов огнеупоров является магнезиально-шпинелидный, который занимает особое место благодаря специфическим свойствам [1]. Из шпинелидных огнеупоров наиболее распространены хромшпинелидные – хромамагнезитовые ($MgO < 50\%$) и магнезиохромитовые ($MgO > 50\%$). Одним из видов синтетического сырья для хромшпинелидных огнеупоров является смесь магнезитового сырья с хромитовой рудой – двойным соединением оксидов FeO и Cr_2O_3 . Минерал хромит образует шпинели типа $(FeO, MgO) \cdot Cr_2O_3$. Состав хромитовой руды, мас. %: $SiO_2 - 3,71$; $Al_2O_3 - 18,81$; $FeO - 17,93$; $CaO - 1,10$; $MgO - 15,22$; $Cr_2O_3 - 42,98$; п. п. п. – 0,73 [2].

В Европе и США магнезиохромит нашел широкое применение в установках для обработки стали, изготовления шлакоустойчивых стаканов, для получения плотных кирпичей (электроплавленных) благодаря высокой химической устойчивости к шлакам. Магнезиальношпинелидные изделия обладают высокой термической устойчивостью и хорошей коррозионной стойкостью при воздействии расплавленного цемента, поэтому в настоящее время печей выкладывают зону цементных вращающихся печей выкладывают из магнезиальношпинелидных огнеупоров [2]. Из магнезиохромитовых и хромамагнезитовых огнеупоров выполняют насадку средней части регенераторов стекловаренных печей. Свод регенераторов также выкладывают из магнезиохромита. Хромшпинелиды представляют интерес как активные катализаторы кристаллизации пироксеновых кристаллических фаз в производстве каменного литья и стеклокристаллических материалов, обладающих высокой износоустойчивостью [3]. В табл. 1 приведены свойства хромшпинелидных огнеупоров [2, 4]. Рациональным составом шихты магнезитохромитовых изделий считается содержание магнезита $78 \pm 3\%$ и хромита $22 \pm 3\%$ [1].

Периклазошпинелидные изделия имеют соотношение хромит-магнезит от 1:1 до 4:1, обычно содержат 65% хромита и 35% магнезита. Путем электроплавки получают магнезитохромитовый клинкер состава, мас. %: $MgO -$

$57-68$; $Cr_2O_3 - 13-23$; $Fe_2O_3 - 8-10$; $Al_2O_3 - 4-8$; $SiO_2 - 1-2,5$. Открытая пористость – 2,9–8,0%, кажущаяся плотность – 3,47–3,73 [5].

Таблица 1

Свойства хромшпинелидных огнеупоров

Показатель	Огнеупоры	
	магнезитохромитовые	хромамагнезитовые
Содержание, мас. %:		
MgO	55–78	30–40
Cr ₂ O ₃	16–25	17–23
Температура обжига, °C	1700–1730	1730–1800
Огнеупорность, °C	> 1920	> 2000
Открытая пористость, %	4–8	14–17
Кажущаяся плотность, кг/м ³	3500–3700	2950–3050
Предел прочности, МПа:		
при сжатии	48–70	18–21
при изгибе (при 1400 °C)	–	3–4
Термостойкость, число циклов (1300 °C – вода)	6–14	–
Температура деформации под нагрузкой 0,2 МПа, °C	1590–1700	1700
Температурный коэффициент линейного расширения при 1000 °C, K ⁻¹	(1–2) · 10 ⁻⁶	(1,4–1,5) · 10 ⁻⁶

В системе $MgO - Cr_2O_3$, важной для технологии огнеупорных материалов, между MgO и Cr_2O_3 образуется два химических соединения: $MgO \cdot 2Cr_2O_3$ и $MgO \cdot Cr_2O_3$. Между шпинелью $MgCr_2O_4$ и MgO формируется обширная область твердых растворов ограниченной растворимости. Поэтому при некотором преобладании MgO над Cr_2O_3 хромамагнезиевая шпинель в чистом виде не образуется, а формируется $MgCr_2O_4$ – твердый раствор. Возможно, эта

особенность будет способствовать снижению температуры спекания материалов на основе хромшпинелей, поэтому представляет интерес получение исходных смесей для хромшпинелей с некоторым превышением содержания MgO над стехиометрическим.

Однако исследования по получению обожженных образцов на основе системы MgO – Cr₂O₃ показали, что единственным устойчивым до 1750 °С соединением является MgO · Cr₂O₃. Поэтому существование соединения MgO · 2Cr₂O₃ ставится под сомнение. Магнезиохромит MgCr₂O₄ имеет показатель преломления 2,07 и плотность 4,43 г/см³.

Основная проблема – выбор оптимального соотношения MgO и Cr₂O₃ в спекаемой смеси. Химический и минеральный состав полупродукта определяют его поведение как компонента шихты при термообработке изделий и влияние на процессы формирования магнезиально-шпинелидных огнеупоров, их технологические свойства и износостойкость.

При изучении спекания обожженного магнезита и хромита установлена взаимосвязь спекаемости и содержания хромита при термообработке в течение 6 ч в диапазоне температур 1300–1700 °С [4]. Оптимальными условиями термообработки смеси магнезита и хромита (15 %) следует считать 1800 °С в течение 40 мин (пористость 6,5 %) [4]. Наилучшее спекание наблюдается при 20 % Cr₂O₃. Температура спекания – 1750 °С, пористость – 10 %, огнеупорность – более 2000 °С. Спекание смесей в системе магнезит – хромит стимулируется образованием твердых растворов хромшпинелида в периклазе. При увеличении добавки хромита спекаемость смесей ухудшается [4]. Оптимальной величиной для смесей каустического магнезита и хромита следует считать 15–20 % хромита. Спекание – при 1750 °С [4]. Таким образом, во всех случаях получение спеченных хромшпинелидных материалов связано с необходимостью обжига при очень высоких температурах – 1750–2000 °С.

Одним из путей снижения температур получения изделий из смесей MgO и Cr₂O₃ может быть получение исходных материалов в виде тонкодисперсной смеси исходных компонентов при химическом осаждении. Конечно, этот метод может быть применим лишь для получения штучных изделий (например, стаканов) при малотоннажном производстве или при синтезе каталитических добавок в технологии получения стеклокристаллических материалов.

Изучению свойств и структуры шпинели MgCr₂O₄ посвящены работы [6–10], а получению шпинели MgCr₂O₄ для специальных целей – работы [11–12]. Сведения о получении хромомагнезиевой шпинели с использованием метода химического осаждения в литературе практически отсутствуют.

В этой связи целью данной работы явилось изучение условий совместного химического осаждения гидроксидов магния (II) и хрома (III) при соблюдении стехиометрического соотношения оксидов в хромомагнезиевой шпинели, т. е. MgO : Cr₂O₃ = 1 : 1 (или Mg²⁺ : Cr³⁺ = 1 : 2).

В работе использованы следующие методы исследования: pH-метрическое титрование (иономер И-160 с микропроцессором и термостабируемой ячейкой), кондуктометрическое титрование (кондуктометр КЭЛ-1М), определение объема осадков, методы химического анализа, дифференциально-термический анализ (дери- ватограф Q-1500D), рентгенофазовый анализ (ДРОН-4).

В ходе pH-метрического исследования процесса гидроксидного осаждения в системе Mg²⁺ – Cr³⁺ – NO₃⁻ – H₂O были получены кривые титрования индивидуальных растворов Cr³⁺ и растворов Mg²⁺ – Cr³⁺ с молярным отношением компонентов 2 : 1 0,1 М раствором NaOH. На кривой титрования раствора хрома (III) сразу же после добавления первых порций щелочи начинается буферная область в интервале pH 4–6, отвечающая гидролизу хрома (III). В конце этой области наблюдается один скачок при отношении OH / Me ≈ 3. Скачков, связанных с промежуточными стадиями гидролиза иона Cr³⁺, практически не наблюдается. Образование гидроксидного осадка начинается в начале скачка при pH ≈ 6 и заканчивается в конце скачка при pH ≈ 11.

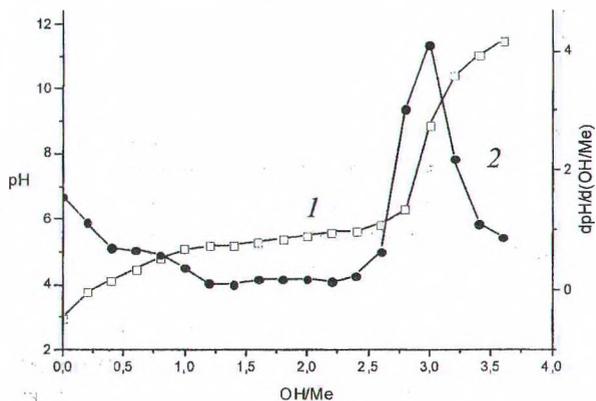


Рис. 1. Кривые потенциометрического титрования раствора Cr³⁺:
1 – интегральная кривая;
2 – дифференциальная кривая

На кривой титрования системы Mg²⁺ – Cr³⁺ с мольным отношением Mg²⁺ : Cr³⁺ = 1 : 2, соответствующим шпинельному (рис. 2), сразу после прибавления первых порций щелочи начинается буферная область, отвечающая процессу гидролиза хрома (III), которая так же, как на кривой титрования хрома (III), находится при pH ≈ 4–6.

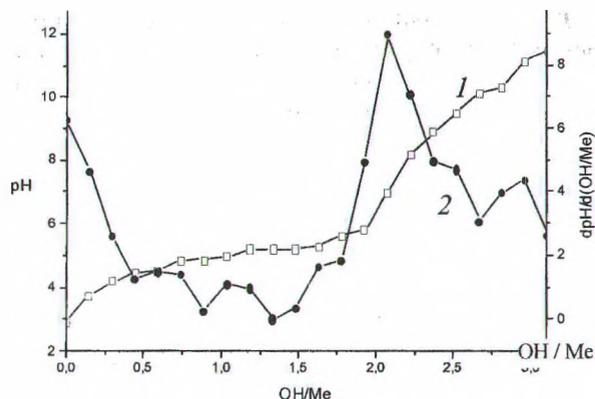


Рис. 2. Кривые потенциметрического титрования раствора $Mg^{2+} - Cr^{3+}$ с молярным отношением компонентов 1 : 2: 1 – интегральная кривая; 2 – дифференциальная кривая

Она заканчивается скачком при отношении $OH / Me \approx 2$, который соответствует полному превращению хрома (III) в гидроксид. После окончания скачка наблюдается короткая буферная область при $pH \approx 10$, которая заканчивается вторым скачком при отношении $OH / Me \approx 2,6-2,8$, отвечающим окончанию гидролиза магния (II). В целом, такой ход кривой титрования смеси можно было предвидеть исходя из кривых титрования индивидуальных растворов. Вместе с тем у кривых титрования смеси ионов имеются отличительные особенности. При титровании магния (II) буферная область перед скачком находится в области $pH \approx 10-10,5$. Приблизительно при таком же значении pH заканчивается титрование хрома (III). На кривой титрования смеси буферная область после полной нейтрализации хрома (III), отвечающая титрованию магния (II), находится при $pH \approx 10$. Соответственно скачок, отвечающий окончанию титрования магния (II), почти такой же, как при титровании индивидуального Mg^{2+} . Это указывает на незначительное влияние хрома (III) на осаждение гидроксида магния (II).

Кондуктометрическое титрование проведено 0,2 М раствором КОН на кондуктометре КЭЛ-1М с черненными платиновыми электродами. В ячейку для титрования вносили растворы нитратов магния (II) и хрома (III) из расчета 0,1 ммоль Mg^{2+} и 0,2 ммоль Cr^{3+} с тем, чтобы обеспечить в растворе шпинельное мольное отношение $Mg^{2+} : Cr^{3+} = 1 : 2$. На кривых титрования растворов Mg^{2+} , Cr^{3+} и $Mg^{2+} - Cr^{3+}$ (рис. 3) наблюдаются по два более или менее резко выраженных излома, а сами кривые существенно отличаются друг от друга. Так, при титровании Mg^{2+} проводимость раствора увеличивается за счет того, что подвижность осаждаемого иона Mg^{2+} ($\lambda_0 = 53,06$) меньше подвижностей вводи-

мых ионов K^+ ($\lambda_0 = 73,5$) и OH^- ($\lambda_0 = 205$) [13]. При титровании Cr^{3+} и $Mg^{2+} - Cr^{3+}$ кривые имеют более сложный вид: сначала наблюдается уменьшение проводимости, затем она остается постоянной, после чего избыток титранта вызывает увеличение сигнала. Интерпретировать эти кривые сложнее, так как подвижности ионов Cr^{3+} ($\lambda_0 = 67$) и K^+ ($\lambda_0 = 73,5$) различаются меньше, чем в предыдущем случае. Можно лишь констатировать, что резкое увеличение проводимости на последнем участке связано с добавлением избытка очень подвижных ионов OH^- ($\lambda_0 = 205$), т. е. процесс осаждения завершился в момент титрования, соответствующий второму излому на кривой.

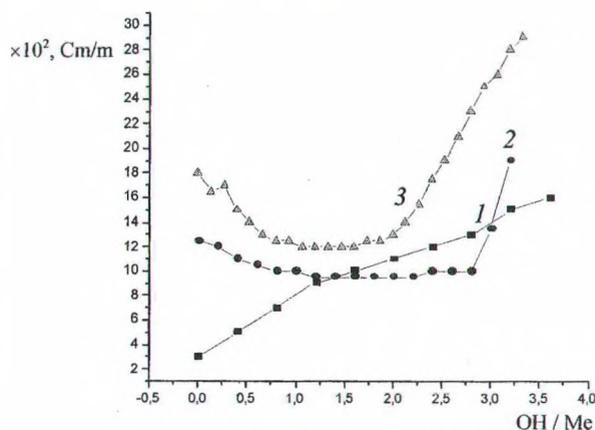


Рис. 3. Кривые кондуктометрического титрования растворов магния (II) (1), хрома (III) (2) и магния (II) – хрома (III) (3)

С целью исследования процесса гидроксидного осаждения в системе $Mg^{2+} - Cr^{3+} - NO_3^- - H_2O$ было проведено также нефелометрическое титрование 0,2 М раствором КОН. Для приготовления титруемых растворов брали определенные объемы растворов $Mg(NO_3)_2$ и/или $Cr(NO_3)_3$ из расчета 0,1 ммоль Mg^{2+} и 0,2 ммоль Cr^{3+} с тем, чтобы обеспечить в растворе шпинельное мольное отношение $Mg^{2+} : Cr^{3+} = 1 : 2$.

При осаждении аморфного осадка гидроксида магния (II) раствор становится мутным после добавления 0,8 мл титранта, что соответствует $[OH^-] / [Mg^{2+}] = 1,6$. Затем мутность слабо возрастает при $[OH^-] / [Mg^{2+}]$ от 2,0 до 2,8, что указывает на образование новых порций осадка. При дальнейшем добавлении щелочи мутность остается постоянной (осадок больше не образуется), затем несколько уменьшается за счет разбавления раствора при титровании. Таким образом, данные нефелометрического и кондуктометрического титрования хорошо согласуются между собой. Кривые титрования растворов Cr^{3+} и $Mg^{2+} - Cr^{3+}$ также имеют три участка и интерпретируются аналогично.

Таблица 2

Результаты нефелометрического титрования

Раствор	Интервал значений [ОН ⁻] / [Me ⁿ⁺], в котором		
	осадок еще не об- разовался	осадок обра- зуется	количество осадка не меняется
Mg ²⁺	0–1,2	1,6–2,8	≥2,8
Cr ³⁺	0–1,4	1,6–3,0	≥3,0
Mg ²⁺ – Cr ³⁺	0–0,9	1,1–2,0	≥2,0

С целью установления оптимального интервала значений pH был проведен эксперимент по осаждению гидроксидов хрома (III) и магния (II) при различных pH. В качестве исходных растворов для получения гидроксидов использовали ≈1 М растворы нитратов хрома и магния. Готовили исходный 0,4 М раствор с точным соотношением Mg²⁺ : Cr³⁺ = 1 : 2 из расчета на получение 5 г осадка гидроксидов. В связи с тем, что исследования проводили в сильнощелочной области, в качестве осадителя использовали раствор КОН. Контроль pH осуществляли с помощью иономера И-160, перемешивание – с помощью магнитной мешалки. В связи с тем что после добавления раствора КОН равновесное значение pH в растворе устанавливалось медленно, было проведено исследование зависимости остаточной концентрации Mg²⁺ от времени. Было установлено, что равновесная концентрация Mg²⁺ в течение 1 ч равномерно снижается, а затем стабилизируется.

Таблица 3

Влияние pH на полноту осаждения Mg²⁺

pH	Остаточная концентрация Mg ²⁺ , ммоль/л
8,87	23,00
9,56	3,30
10,23	1,00
10,44	0,65
10,84	0,43
11,07	0,40
11,21	0,32
11,44	0,30

Поэтому окончательное определение значения pH проводили через 1 ч после добавления всего количества щелочи. В фильтрате определяли остаточные количества магния (II). Результаты представлены в табл. 3. Анализ полученных данных показывает, что при низких значениях pH происходит неполное осаждение ионов Mg²⁺. Практически полное осаждение Mg²⁺ и Cr³⁺ происходит при значениях

pH > 10,5. Если использовать в качестве осадителя гидроксид аммония, то можно получить такое значение pH только при большом избытке осадителя.

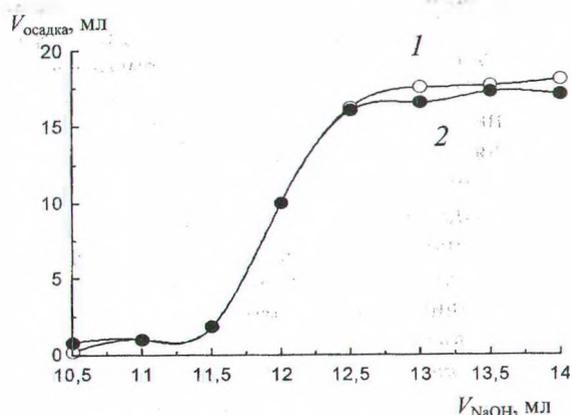


Рис. 4. Зависимость кажущегося объема осадков Mg²⁺ – Cr³⁺ от степени нейтрализации:
1 – через 2 сут после приготовления;
2 – через 4 сут

С целью обоснования условий получения наиболее технологичных плотных осадков для синтеза хромагниевого шпинели был проведен эксперимент по определению их кажущегося объема. При этом варьировали количество осадителя в интервале значений OH / Me от 1,00 до 2,33 и время старения – от 2 до 4 сут. Методика проведения эксперимента была аналогична методике, описанной в [14]. Осадки образуются при OH / Me ≥ 1,75. Однако в интервале значений OH / Me 1,75–2,00 не достигается полнота осаждения, о чем свидетельствует увеличение объема осадков с ростом количества осадителя, а также темно-зеленая окраска растворов (при OH / Me 1,75–1,83) и светло-зеленая окраска растворов над осадками (при OH / Me 1,92–2,00). Только в интервале значений OH / Me 2,08–2,33 осаждение становится полным: кривые идут практически параллельно оси абсцисс, растворы над осадками бесцветные и прозрачные. Однако оптимальным следует признать получение осадков при OH / Me 2,08–2,17, поскольку при прочих равных условиях (объем осадка) сами осадки являются однородными. При большем избытке осадителя однородность осадков утрачивается. Очевидно, это связано с частичным растворением смешанного гидроксидного осадка в сильнощелочной среде, обусловленным амфотерностью гидроксида хрома (III), и образованием фазы индивидуального гидроксида магния (II).

Осадки, полученные при оптимальных условиях, были отмыты от примесей, высушены в сушильном шкафу и прокалены в интервале температур 1000–1300 °С со временем выдержки 1 ч. После термического воздействия про-

дукты реакции были исследованы методами дифференциального термического (ДТА) и рентгенофазового (РФА) анализа. Расшифровка дифрактограмм произведена по американской рентгенометрической картотеке JCPDS [15]. Установлено, что образцы, прокалённые при 1000 °С и выше, содержат пики с межплоскостными расстояниями, характерными для шпинели $MgO \cdot Cr_2O_3$ (0,486; 0,251; 0,208; 0,147 нм), и в интервале температур 1000–1300 °С эта фаза является единственной. Повышение температуры термообработки в пределах указанного интервала приводит к увеличению количества и совершенствованию кристаллической решетки шпинели. ДТА показал, что потеря массы при прокаливании синтезированных образцов составляет 47–51 %.

Таким образом, в результате комплексного исследования процесса гидроксидного осаждения в системе $Mg^{2+} - Cr^{3+} - NO_3^- - H_2O$ при шпинельном мольном отношении $Mg^{2+} : Cr^{3+} = 1 : 2$ определены условия синтеза исходных веществ для получения шпинели $MgO \cdot Cr_2O_3$. После прокаливании синтезированных при оптимальных условиях образцов при 1000–1300 °С с выдержкой 1 ч образуется хромомagneзиевая шпинель, которая является единственной фазой.

Литература

1. Кайнарский, И. С. Основные огнеупоры / И. С. Кайнарский, Э. В. Дегтярева. – М.: Металлургия, 1974. – 366 с.
2. Огнеупоры и их применение / под ред. Я. Инамура. – М.: Металлургия, 1984. – 446 с.
3. Жунина, Л. А. Пироксеновые ситаллы / Л. А. Жунина, М. И. Кузьменков, В. Н. Яглов. – Минск: Наука и техника, 1974. – 272 с.
4. Романовский, Л. Б. Магнезиально-шпинелидные огнеупоры / Л. Б. Романовский. – М.: Металлургия, 1983. – 141 с.
5. Потенберг, Г. Б. Огнеупорные материалы / Г. Б. Потенберг. – М.: Металлургия, 1980. – 340 с.
6. High pressure Raman spectroscopic study of spinel $MgCr_2O_4$ / Z. Wang [и др.] // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 2002. – Vol. 63, № 11. – P. 2057–2061.
7. Tin-, titanium- and magnesium-doped Cr_2O_3 : characterisation and rationalisation of the structures / I. Ayub [и др.] // *Solid State Communications*. – 2002. – V. 123, № 3. – P. 141–145.
8. Vaporization and thermodynamics of the $MgO - Cr_2O_3 - La_2O_3$ system investigated by Knudsen effusion mass spectrometry / D. H. Peck [и др.] // *Solid State Ionics*. – 2002. – V. 147, № 1. – P. 29–40.
9. Sawada, H. Electron density study of spinels: Magnesium chromium oxide / H. Sawada // *Materials Research Bulletin*. – 1996. – V. 31, № 4. – P. 361–366.
10. Hesse, D. The submicroscopic structure of reaction fronts in solid-solid reactions and its correlation with reaction mechanism and kinetics / D. Hesse // *Solid State Ionics*. – 1997. – V. 95, № 1. – P. 1–15.
11. Fabrication of reaction-bonded Cr_2O_3 ceramics / T. Li [и др.] // *Journal of the European Ceramic Society*. – 1999. – V. 19, № 8. – P. 1651–1664.
12. Hashimoto, S. Growth of $MgCr_2O_4$ whiskers / S. Hashimoto, A. Yamaguchi // *Journal of Crystal Growth*. – 1995. – V. 154, № 3. – P. 329–333.
13. Справочник по электрохимии / Под ред. А. М. Сухотина. – Л.: Химия, 1981. – 488 с.
14. Соколовский, А. Е. Исследование условий синтеза исходных веществ при химическом осаждении из растворов для получения алюмошпинелей / А. Е. Соколовский, Н. М. Бобкова, Е. В. Радион // *ЖПХ*. – 2003. – Т. 76, вып. 3. – С. 360–364.
15. Powder diffraction file. JCPDS International centre for diffraction data.