

УДК 666.762

Н.А. Коваленко, ст.преподаватель; Р.Я. Мельникова, заведующая лаб. ФХМИ;  
И.В. Каврус, начальник НИЧ

### СОВМЕСТНОЕ ОСАЖДЕНИЕ ГИДРОКСИДОВ В СИСТЕМЕ Mg–Al–Si ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КОРДИЕРИТА

The process of hydroxide precipitation in system Mg–Al–Si has been studied by pH-metric and turbidimetric titration. The optimum conditions of chemically deposited hydroxides have been determined.

В производстве традиционных керамических материалов используют природное сырье или синтезированные вещества, измельченные до нужной степени дисперсности. В результате получают образцы керамики, неоднородные по химическому составу и структуре [1]. Материалы нового поколения, для изготовления которых используют исходное сырье в виде тонкодисперсных порошков особой чистоты, обладают существенно улучшенными свойствами. Одним из перспективных методов получения высокодисперсных порошков в системе Mg–Al–Si является метод совместного химического осаждения гидроксидов из водных растворов солей. При использовании этого метода оксидные порошки, предназначенные для последующего получения керамики, имеют высокую степень гомогенности, однородны по химическому и фазовому составу, поскольку смешение компонентов осуществляется на молекулярном уровне.

Важной стадией, оказывающей решающее влияние на структурные характеристики гидроксидных осадков, является стадия осаждения [2].

Цель настоящей работы – определение оптимальных условий получения гидроксидных осадков в системе Mg–Al–Si из растворов солей методом совместного химического осаждения.

**Методика эксперимента.** Процесс гидроксидного осаждения изучали в растворах индивидуальных солей и в системе Mg–Al–Si при исходном мольном отношении компонентов 2:4:5, необходимом для дальнейшего приготовления кордиеритовой керамики. Для изучения влияния природы исходных солей образцы гидроксидов осаждали из растворов нитратов, хлоридов и сульфатов  $Al^{3+}$  и  $Mg^{2+}$ .

Растворы солей  $Al^{3+}$  и  $Si^{4+}$  готовили растворением навески сухой соли с последующим уточнением концентрации полученных растворов pH-метрическим титрованием стандартными растворами NaOH и HCl. Концентрацию растворов  $Mg^{2+}$ , приготовленных растворением навески соответствующей соли, определяли комплексонометрически [3]. Для pH-метрических и турбидиметрических исследований, а также определения кажущихся объемов осадков использовали 0.1M растворы соответствующих солей.

pH-метрические исследования проводили в термостатируемой ячейке с использованием иономера И-160 с микропроцессором.

Турбидиметрическое титрование проводили с использованием фотоколориметра ФЭК-56 с титрующим приспособлением ТПП.

Измерения кажущихся объемов осадков проводили в мерных пробирках, куда помещали при перемешивании определенные объемы растворов солей  $Mg^{2+}$ ,  $Al^{3+}$  и  $Si^{4+}$  в мольном соотношении 2:4:5. Затем в пробирки приливали различные объемы осадителя – 25%-ного раствора  $NH_4OH$ . Для того чтобы концентрация солей сохранялась посто-

пной, в пробирки добавляли дистиллированную воду до одинакового объема. Объемы осадков измеряли через 1 и 24 часа после смешения растворов.

**Результаты и их обсуждение.** Значение рН осаждения гидроксидных осадков является важным параметром процесса, поскольку изменение величины рН сильно скапливается на физико-химических свойствах и составе образующихся осадков. В этой связи целью рН-метрических исследований являлось установление закономерностей осаждения гидроксидов  $Mg^{2+}$ ,  $Al^{3+}$  и  $Si^{4+}$  из растворов их солей.

Для определения оптимальных значений рН осаждения были сняты кривые рН-метрического титрования индивидуальных растворов солей  $Al^{3+}$  и  $Mg^{2+}$ , содержащих ионы различной природы, раствора  $Na_2SiO_3$ , а также системы  $Mg-Al-Si$ .

На кривых титрования растворов солей  $Al^{3+}$  наблюдается один скачок в области рН 5.3–8.5, соответствующий образованию гидроксидного осадка. Мольное отношение  $\nu(OH)/\nu(Al^{3+}) \approx 3$ . Значение рН в точке эквивалентности составляет 6.4. При дальнейшем прибавлении  $NaOH$  (интервал рН 9.0–11.0) происходит растворение осадка гидроксида алюминия с образованием алюминатов, однако никаких скачков на кривых титрования в этой области не наблюдается. На кривых также отсутствуют скачки, обусловленные образованием основных солей  $Al^{3+}$ .

На кривой титрования раствора  $Na_2SiO_3$  наблюдается скачок титрования в интервале рН 5.3–2.0, характеризующий образование осадка кремниевой кислоты. Точка эквивалентности соответствует значению рН, равному 3.7 (отношение  $\nu(H)/\nu(Si^{4+}) \approx 2$ )

Анализ данных по титрованию растворов индивидуальных солей показывает, что рН-метрическое исследование не раскрывает все этапы химического взаимодействия в системах  $Mg^{2+}-NaOH$ ,  $Al^{3+}-NaOH$  и  $Si^{4+}-HCl$ , так как на кривых титрования независимо от природы титруемой соли отсутствуют скачки, соответствующие промежуточным стадиям гидролиза.

При смешении растворов солей  $Al^{3+}$ ,  $Mg^{2+}$  и  $Si^{4+}$  происходит взаимное усиление гидролиза, в результате чего рН системы становится равным 4.5 и осаждается практически весь гидроксид кремния.

При титровании системы  $Mg-Al-Si$  раствором  $NaOH$  (рис. 1) на кривой титрования наблюдается два скачка. Первый скачок находится в интервале рН 5.1–6.0 и соответствует, вероятно, совместному осаждению гидроксидов  $Al^{3+}$  и  $Si^{4+}$ , поскольку именно в этой области значений рН наблюдаются скачки на кривых титрования растворов индивидуальных солей.

Мольное отношение  $\nu(OH)/\nu(\Sigma Э)$  составляет 1.2–1.5. Второй скачок при рН 7.1–8.7 (отношение  $\nu(OH)/\nu(\Sigma Э) \approx 3.3-3.6$ ) проявляется слабо – в виде небольшого плеча и характеризует осаждение гидроксида  $Mg^{2+}$ . Дальнейшее прибавление титранта не приводит к появлению какого-либо скачка в области рН > 10.0, характеризующего образование гидроксида  $Mg^{2+}$  из растворов индивидуальных солей. Полученные данные свидетельствуют о взаимном влиянии гидроксидов при их совместном осаждении.

Таким образом, независимо от природы исходных солей наиболее полное осаждение гидроксидных осадков происходит в области рН 7.5–9.5. Для достижения этого интервала рН достаточно использовать в качестве осадителя 25%-ный раствор  $NH_4OH$ , что позволяет исключить стадию отмывки осадков от ионов  $Na^+$ , присутствие которых значительно ухудшает свойства керамических изделий.

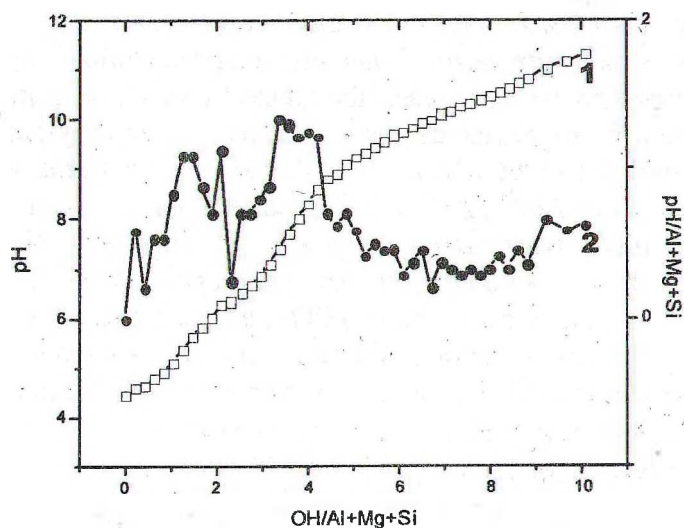


Рис. 1. Кривые титрования системы Mg–Al–Si: 1 – интегральная; 2 – дифференциальная

Гидроксидные осадки  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Si}^{4+}$  являются малорастворимыми в воде соединениями, поэтому для исследования закономерностей их осаждения можно использовать турбидиметрическое титрование. В разбавленных растворах исходных солей  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Si}^{4+}$  при добавлении титранта выпадение осадка гидроксидов происходит очень медленно и образующаяся суспензия является достаточно стабильной во времени.

Кривая турбидиметрического титрования 0.1 М раствора  $\text{AlCl}_3$  приведена на рис. 2.

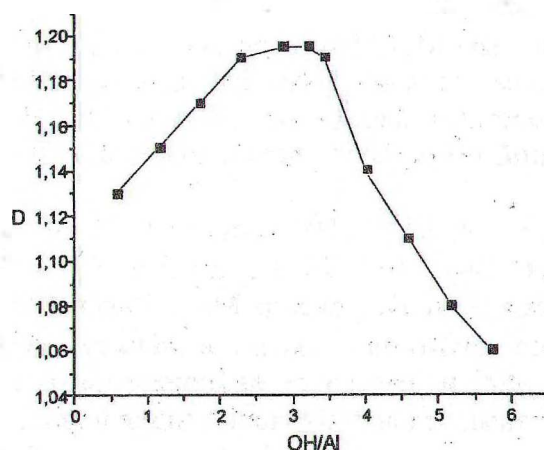


Рис. 2. Кривая турбидиметрического титрования  $\text{AlCl}_3$

Из представленных данных видно, что при постепенном добавлении титранта к раствору соли  $\text{Al}^{3+}$  мутность последнего увеличивается до тех пор, пока отношение  $\nu(\text{OH})/\nu(\Sigma\text{Э})$  не достигнет значения 2.4. Добавление щелочи в соотношении  $\nu(\text{OH})/\nu(\Sigma\text{Э}) \approx 2.4\text{--}3.7$  не приводит к изменению мутности. При более высоких значени-

ях  $v(\text{OH})/v(\Sigma\text{Э})$  мутность резко уменьшается, что, вероятно, связано с постепенным растворением осадка гидроксида  $\text{Al}^{3+}$  в избыточном количестве  $\text{NaOH}$ .

Осаждение гидроксида  $\text{Mg}^{2+}$  в системе  $\text{MgCl}_2\text{--NaOH}$  (рис. 3) начинается при  $v(\text{OH})/v(\Sigma\text{Э}) \approx 1$  и заканчивается при  $v(\text{OH})/v(\Sigma\text{Э}) \approx 2$ . При дальнейшем добавлении новых количеств щелочи осадок больше не образуется. Некоторое уменьшение мутности происходит за счет разбавления суспензии новыми порциями титранта.

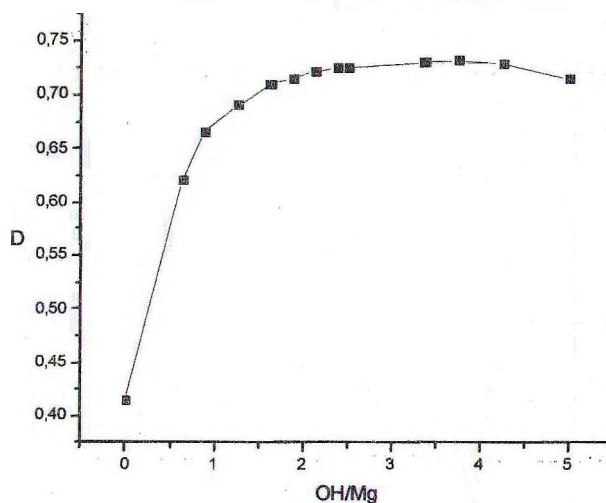


Рис. 3. Кривая турбидиметрического титрования  $\text{MgCl}_2$

Анализ кривой титрования системы  $\text{Mg--Al--Si}$  (рис. 4) свидетельствует об образовании осадка гидроксидов после добавления титранта в соотношении  $v(\text{OH})/v(\Sigma\text{Э}) > 2,5$ , что согласуется с данными, полученными рН-метрическим титрованием. Максимальная мутность гидроксидных суспензий наблюдается при  $v(\text{OH})/v(\Sigma\text{Э}) = 3,3\text{--}4,5$ . При добавлении новых порций титранта мутность остается практически постоянной, что свидетельствует о стабильности образующегося осадка гидроксидов.

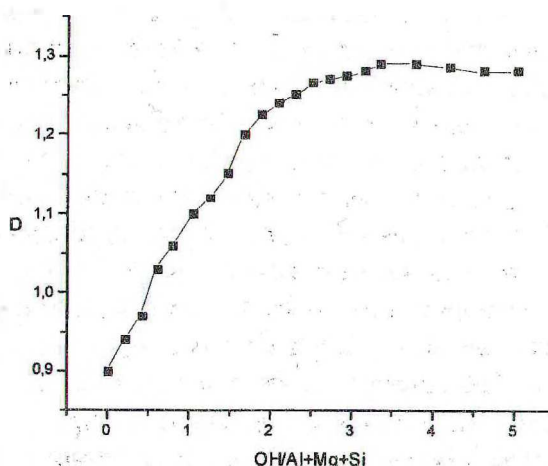


Рис. 4. Кривая турбидиметрического титрования системы  $\text{Mg--Al--Si}$

Для обоснования условий получения наиболее технологичных осадков были определены их кажущиеся объемы в зависимости от природы аниона соли, времени старения и количества осадителя. Кажущийся объем осадка – объем, определяемый в процессе седиментации по линии видимой границы между прозрачным раствором и гидратированным осадком [2].

Зависимость кажущихся объемов осадков от соотношения  $v(\text{OH})/v(\text{Me})$  в системе  $\text{MgCl}_2\text{--AlCl}_3\text{--Na}_2\text{SiO}_3\text{--NH}_4\text{OH}$  представлена на рис. 5.

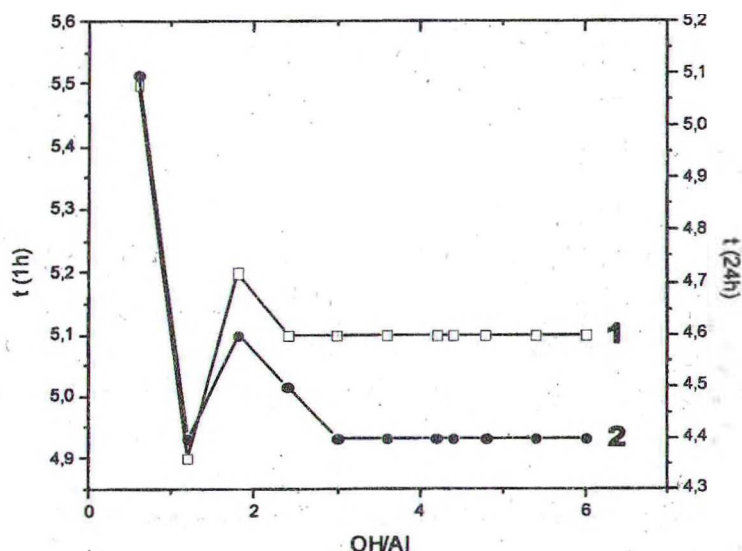


Рис. 5. Зависимость кажущегося объема осадка от количества  $\text{NH}_4\text{OH}$  в системе  $\text{AlCl}_3\text{--MgCl}_2\text{--Na}_2\text{SiO}_3$  и времени старения: 1 – свежеосажденные осадки; 2 – после 24 часов старения

С увеличением отношения  $v(\text{OH})/v(\Sigma\text{Э})$  до 1.2–1.5 кажущийся объем осадка уменьшается, что, вероятно, связано с началом осаждения гидроксида алюминия. В области  $v(\text{OH})/v(\Sigma\text{Э}) = 1.5\text{--}3.0$  наблюдается резкое увеличение кажущегося объема. По данным рН-метрического титрования именно в этой области осаждаются гидроксиды Al и Mg. При дальнейшем увеличении количества осадителя кажущийся объем осадка остается неизменным во всем исследуемом интервале отношений  $v(\text{OH})/v(\Sigma\text{Э})$ , что свидетельствует о стабильности образующихся суспензий. Наблюдаемые изменения кажущихся объемов осадков при увеличении количества  $\text{NH}_4\text{OH}$  коррелируют с данными, полученными методом рН-метрического и турбидиметрического титрования. Аналогичные зависимости получены для системы  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2\text{--Al}(\text{NO}_3)_3\text{--Na}_2\text{SiO}_3$ .

Из сульфатных растворов образуются рыхлые, плохо отстаивающиеся осадки (рис. 6). Их объем превышает в 1.5–2 раза объем гидроксидов, полученных из растворов нитратов и хлоридов. Обращает на себя внимание резкое уменьшение объема осадка при  $v(\text{OH})/v(\Sigma\text{Э}) = 2.0\text{--}2.4$ , вероятно, связанное с образованием основной соли Al. Действительно, по данным [4] сульфаты Al по сравнению с нитратами и хлоридами в большей степени склонны к гидролизу с образованием основных солей. При увеличении содержания осадителя до  $v(\text{OH})/v(\Sigma\text{Э}) = 3.0$  кажущийся объем уменьшается и остается постоянным во всем исследуемом интервале.

Старение осадков приводит к их уплотнению, однако зависимость между их кажущимся объемом после старения и количеством введенного осадителя аналогична зависимости, полученной для свежесажженных гидроксидов.

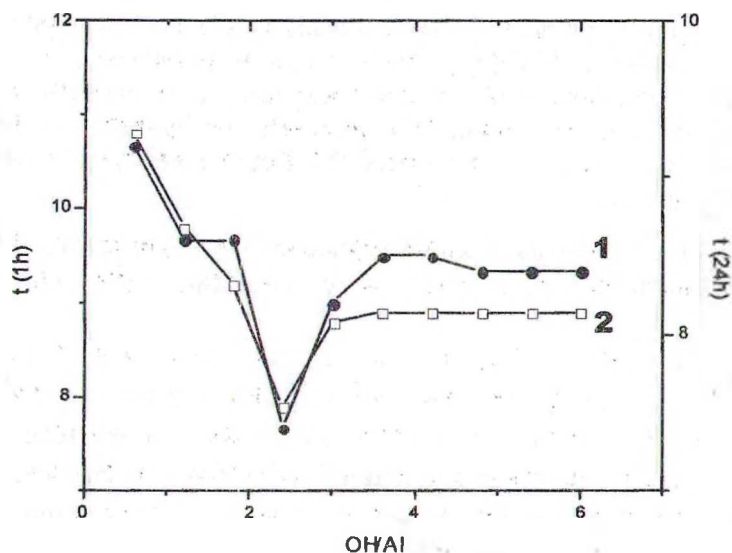


Рис. 6. Зависимость кажущегося объема осадка от количества  $\text{NH}_4\text{OH}$  в системе  $\text{MgSO}_4\text{-Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{-Na}_2\text{SiO}_3$  и времени старения: 1 – свежесажженные осадки; 2 – после 24 часов старения

Таким образом, на основании экспериментальных данных, полученных тремя независимыми методами, определены оптимальные условия осаждения гидроксидных осадков в системе  $\text{Mg-Al-Si}$ . Оптимальное мольное отношение  $\nu(\text{OH})/\nu(\Sigma\text{Э}) = 3.0\text{--}3.6$ . Оптимальный интервал значений  $\text{pH}$  7.5–9.5. При указанных условиях образуются более плотные, быстро оседающие и поэтому более технологичные осадки. Полученные данные могут быть использованы при синтезе монодисперсных оксидных порошков для последующего получения кордиеритовой керамики с улучшенными свойствами.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Балкевич В.Л. Техническая керамика. – М.: Стройиздат, 1967, 1984. – 256 с.
2. Вассерман И.М. Химическое осаждение из растворов. – Л.: Химия, 1980. – 208 с.
3. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. – М.: Химия, 1970. – 360 с.
4. Тихонов В.Н. Аналитическая химия алюминия. – М.: Наука, 1971. – 266 с.