

На правах рукописи



Тиньгаев Павел Евгеньевич

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
РАСПЛАВОВ NaF-KF-AlF<sub>3</sub>-CaF<sub>2</sub>**

Специальность: 02.00.04 – Физическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание учёной степени  
кандидата химических наук

Екатеринбург – 2012

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук.

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор  
Зайков Юрий Павлович

Официальные оппоненты: Лебедев Владимир Александрович  
доктор химических наук, профессор  
Федеральное государственное автономное  
образовательное учреждение высшего  
профессионального образования «Уральский  
федеральный университет имени первого Президента  
России Б.Н.Ельцина», заведующий кафедрой  
металлургии легких металлов

Никитина Евгения Валерьевна  
кандидат химических наук,  
Федеральное государственное бюджетное учреждение  
науки Институт высокотемпературной электрохимии  
Уральского отделения Российской академии наук,  
научный сотрудник

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение  
науки Институт металлургии Уральского отделения  
Российской академии наук

Защита состоится «12» декабря 2012 г. в 13<sup>00</sup> часов на заседании диссертационного совета Д 004.002.01 в Институте высокотемпературной электрохимии УрО РАН по адресу: г. Екатеринбург, ул. Академическая, 20, конференц-зал.

Ваши отзывы в двух экземплярах, подписанные и заверенные гербовой печатью, с датой подписания, просим высылать по адресу: 620990, г. Екатеринбург, ГСП – 146, ул. Академическая, 20, ИВТЭ УрО РАН, учёному секретарю Совета Н.П.Кулик, e-mail: N.P.Kulik@ihte.uran.ru. Факс: +7(343)374-59-92

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке УрО РАН.

Автореферат разослан «    »                      2012 г.

Учёный секретарь  
Диссертационного совета



кандидат химических наук  
Н.П. Кулик

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность работы

Несмотря на большое количество публикаций, посвященных изучению физико-химических свойств фторидных алюминийсодержащих расплавов, содержащих фторид кальция, полученные данные, в большинстве своем, относятся к составам, близким к промышленным: как правило, это натриевые криолитные расплавы с высоким криолитовым отношением с добавками фторида кальция не более 5 масс. %. Следует отметить, что эти данные носят отрывочный характер и часто не согласуются друг с другом. Влияние добавок  $\text{CaF}_2$  на температуру ликвидуса, электропроводность и растворимость оксида алюминия в электролитах  $\text{NaF-KF-AlF}_3$  с низким криолитовым отношением до сих пор не изучено. Между тем, введение фторида кальция в легкоплавкие электролиты приводит к существенному усложнению структуры расплавов, изменению их транспортных свойств и температур ликвидуса.

Интерес к систематическому экспериментальному изучению расплавов  $\text{NaF-KF-AlF}_3\text{-CaF}_2$  обусловлен возможностью выявления новых особенностей и закономерностей изменения их физико-химических свойств в широком интервале концентраций фторидов натрия и кальция при различном криолитовом отношении.

Кроме того, получение надежных данных по влиянию добавок  $\text{CaF}_2$  на свойства легкоплавких фторидных расплавов является научной базой для разработки, формирования и выбора режима процесса низкотемпературного электролиза криолит-глиноземных расплавов в производстве алюминия, а также позволит установить оптимальный состав электролита.

### Цель работы:

1. Установить закономерности изменения физико-химических свойств расплавов трехкомпонентной системы  $\text{NaF-KF-AlF}_3$  с низкими К.О. при добавлении фторида кальция.
2. Выбрать состав электролита, наиболее подходящий для создания новой технологии электролитического получения алюминия.

### Для этого решались следующие задачи:

1. Исследование температуры ликвидуса расплавов NaF-KF-AlF<sub>3</sub>-CaF<sub>2</sub> (К.О. = 1.3; 1.5), в интервале соотношения концентраций  $[\text{NaF}]/([\text{NaF}]+[\text{KF}]) = 0.14 - 1.00$  и содержанием CaF<sub>2</sub> = 0 - 14 мол. % методом термического анализа.

2. Определение электропроводности расплавов NaF-KF-AlF<sub>3</sub>-CaF<sub>2</sub> (К.О. = 1.3; 1.5), в интервале соотношения концентраций  $[\text{NaF}]/([\text{NaF}]+[\text{KF}]) = 0.73 - 1.00$  и содержанием CaF<sub>2</sub> = 0 - 11 мол. % методом импедансной спектроскопии. Исследование зависимости электропроводности расплава от его катионного состава.

3. Изучение растворимости оксида алюминия в расплавах NaF-KF-AlF<sub>3</sub>-CaF<sub>2</sub> (К.О. = 1.3; 1.5), в интервале соотношения концентраций  $[\text{NaF}]/([\text{NaF}]+[\text{KF}]) = 0.54 - 1.00$  и содержанием CaF<sub>2</sub> = 0 - 4 мол. % методом дифференциального термоанализа.

### Научная новизна

1. Впервые измерена температура ликвидуса расплавов четырехкомпонентной системы NaF-KF-AlF<sub>3</sub>-CaF<sub>2</sub> с К.О. = 1.3 и 1.5 в диапазоне отношения  $[\text{NaF}]/([\text{NaF}]+[\text{KF}]) = 0.14 - 1.00$  и содержанием фторида кальция  $[\text{CaF}_2] = 0 - 14$  мол. %. Показано, что добавки фторида кальция оказывают различное влияние на температуру ликвидуса при различных соотношениях  $[\text{NaF}]/([\text{NaF}]+[\text{KF}])$  в расплаве.

2. Изучена электропроводность расплавов NaF-KF-AlF<sub>3</sub>-CaF<sub>2</sub> с К.О. = 1.3 и 1.5 в диапазоне отношения  $[\text{NaF}]/([\text{NaF}]+[\text{KF}]) = 0.73 - 1.00$  и содержанием фторида кальция  $[\text{CaF}_2] = 0 - 11$  мол. % в интервале температур 990 – 1190 К. Для изучения влияния катионного состава на величину электропроводности были исследованы расплавы LiF-KF-AlF<sub>3</sub>-CaF<sub>2</sub> (К.О. = 1.3;  $[\text{CaF}_2] = 0 - 7.5$  мол. %) и NaF-CaF<sub>2</sub> ( $[\text{CaF}_2] = 23 - 33$  мол. %).

3. Впервые измерена растворимость оксида алюминия в расплавах системы NaF-KF-AlF<sub>3</sub>-CaF<sub>2</sub> с К.О. = 1.3 и 1.5 в диапазоне концентраций фторида натрия  $[\text{NaF}] = 30.68 - 56.62$  мол. % и содержанием фторида кальция

$[\text{CaF}_2] = 0.00 - 4.02$  мол. %. Показано, что влияние добавок фторида кальция на растворимость глинозема зависит от отношения  $[\text{NaF}]/([\text{NaF}]+[\text{KF}])$  в расплаве.

### **Практическая значимость**

Полученные экспериментальные данные могут являться основой при разработке и оптимизации нового низкотемпературного процесса электролитического производства алюминия из легкоплавких расплавов системы NaF-KF-AlF<sub>3</sub> при температуре 1023 - 1073 К. На основании исследований физико-химических свойств расплава (температуры ликвидуса, электропроводности, растворимости оксида алюминия) предложен состав электролита, наиболее подходящий для электролиза.

### **На защиту выносятся:**

1. Экспериментальные результаты по определению температуры ликвидуса расплавленных смесей NaF-KF-AlF<sub>3</sub>-CaF<sub>2</sub> с К.О=1.3; 1.5 и концентрацией CaF<sub>2</sub> до 14 мол. %.

2. Экспериментальные результаты по растворимости оксида алюминия в расплавах четырехкомпонентной системы NaF-KF-AlF<sub>3</sub>-CaF<sub>2</sub> (К.О = 1.3; 1.5), а также в электролитах LiF-KF-AlF<sub>3</sub>-CaF<sub>2</sub> (К.О = 1.3) и NaF-CaF<sub>2</sub>.

3. Описание закономерностей изменения температуры ликвидуса, электропроводности и растворимости оксида алюминия в расплавах четырехкомпонентной системы NaF-KF-AlF<sub>3</sub>-CaF<sub>2</sub> (К.О = 1.3; 1.5) в широком диапазоне отношений  $[\text{NaF}]/([\text{NaF}]+[\text{KF}])$  и концентраций фторида кальция.

### **Апробация работы**

Основные результаты представлены на следующих научных форумах:

- Всероссийская конференция с элементами научной школы «Исследования в области переработки и утилизации техногенных образований и отходов» (Екатеринбург, 2009);
- TMS 2009, 138<sup>th</sup> Annual Meeting & Exhibition (USA, San Francisco, 2009);
- I международный конгресс «Цветные металлы» (Красноярск, 2009);

- TMS 2010, 139<sup>th</sup> Annual Meeting & Exhibition (USA, Seattle, 2010);
- II международный конгресс «Цветные металлы» (Красноярск, 2010);
- Украинский электрохимический конгресс (Украина, Днепропетровск, 2011);
- TMS 2011, 140<sup>th</sup> Annual Meeting & Exhibition (USA, San Diego, 2011);
- XVII Международная конференция по химической термодинамике в России (Казань, 2009);
- XV Российская конференция по физической химии и электрохимии расплавленных и твёрдых электролитов с международным участием (Нальчик, 2010);
- XX Российская молодежная научная конференция, посвященная 90-летию Уральского государственного университета им. А.М. Горького «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Екатеринбург, 2010).

#### **Личный вклад соискателя.**

Непосредственное участие соискателя состоит в сборе и анализе литературных данных, подготовке и проведении экспериментов, обработке, обобщении и анализе полученных результатов. Постановка задачи осуществлялась научным руководителем, д. х. н. Зайковым Юрием Павловичем.

**Публикации.** Основные материалы диссертации опубликованы в 5 статьях (все в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК для публикаций основных научных результатов), 5 трудах конференций и 9 тезисах докладов.

**Объём и структура диссертации.** Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения, библиографического списка и 4 приложений. Она изложена на 117 стр., включает 50 рис., 5 табл. Библиографический список содержит 99 цитируемых литературных источников.

#### **Содержание работы**

**Во введении** обосновывается актуальность выбранной темы и формулируются цели исследований.

**В первой главе** приведен литературный обзор данных по температуре ликвидуса фторидных расплавов на основе двухкомпонентных систем NaF-AlF<sub>3</sub>, KF-AlF<sub>3</sub> и трехкомпонентной системы NaF-KF-AlF<sub>3</sub>, а также по влиянию добавок CaF<sub>2</sub> на температуру первичной кристаллизации этих электролитов. Рассмотрены существующие методики изучения температуры ликвидуса. Дано описание процесса приготовления электролитов. Приведена схема измерительной ячейки и методика проведения эксперимента. Выполнен расчет погрешностей при получении экспериментальных данных. Представлены результаты исследования температур ликвидуса.

Метод, используемый для эксперимента в этой работе, основан на принципе классического термоанализа. Ячейку с навеской исследуемого образца помещали в силитовую печь и нагревали. Когда образец плавился, опускали в расплав термометр, отключали печь и производили запись данных на мультиметр. После этого данные копировали на ПК, строили кривую охлаждения и определяли температуру ликвидуса исследуемого расплава.

На рис. 1 изображены линии ликвидуса 4-компонентной системы KF-NaF-AlF<sub>3</sub>-CaF<sub>2</sub> (К.О. = 1.3) при различном соотношении  $[\text{NaF}]/([\text{NaF}]+[\text{KF}])$ . Натриевый криолитный расплав с К.О. = 1.3 имеет температуру плавления 996 К. Добавки фторида кальция снижают температуру первичной кристаллизации до 969 К при  $[\text{CaF}_2] = 6.2$  мол. %. В дальнейшем наблюдается рост температуры ликвидуса. В расплаве с концентрацией фторида кальция 11 мол. % она достигает величины 1109 К. По мере увеличения доли фторида калия в расплаве, меняется форма кривой зависимости температуры ликвидуса от содержания CaF<sub>2</sub>. В электролите с соотношением  $[\text{NaF}]/([\text{NaF}]+[\text{KF}]) = 0.79$  добавка фторида кальция в количестве 1.62 мол. % незначительно увеличивает температуру плавления, от 969 К (исходный расплав) до 972 К. Следующие добавки CaF<sub>2</sub> приводят к почти линейному увеличению температуры ликвидуса. В расплаве, содержащем 6.48 мол. % фторида кальция, ее величина составляет 1038 К. Подобная тенденция наблюдается в расплаве с мольным отношением  $[\text{NaF}]/([\text{NaF}]+[\text{KF}]) = 0.54$ . В расплавах с мольным отношением  $[\text{NaF}]/([\text{NaF}]+[\text{KF}]) = 0.14$  и 0.28 небольшие добавки CaF<sub>2</sub> приводят к резкому увеличению температуры ликвидуса.

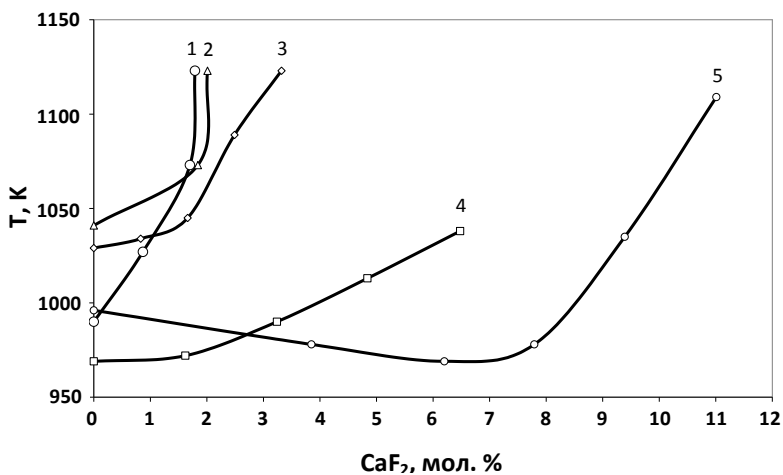


Рисунок 1 – Влияние добавок CaF<sub>2</sub> на температуру ликвидуса расплава KF-NaF-AlF<sub>3</sub> (К.О.=1.3) в зависимости от соотношения [NaF]/([NaF]+[KF]):  
 1 – 0.14; 2 – 0.28; 3 – 0.54; 4 – 0.79; 5 – 1.00

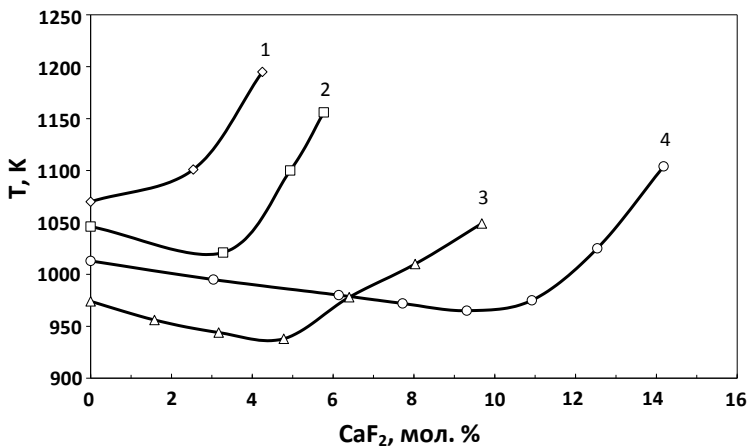


Рисунок 2 – Влияние добавок CaF<sub>2</sub> на температуру ликвидуса расплава KF-NaF-AlF<sub>3</sub> (К.О. = 1.5) в зависимости от соотношения [NaF]/([NaF]+[KF]):  
 1 – 0.26; 2 – 0.50; 3 – 0.73; 4 – 1.00



В калий-натриевом криолитном расплаве с К.О. = 1.5 добавки фторида кальция также оказывают различное влияние на температуру ликвидуса в зависимости от соотношения  $[\text{NaF}]/([\text{NaF}]+[\text{KF}])$  в исходном электролите (рис. 2). В натриевом криолитном расплаве добавки  $\text{CaF}_2$  до 9.31 мол. % снижают температуру первичной кристаллизации от 1013 К (в исходном электролите) до 965 К. Увеличение доли фторида кальция до 14.18 мол. % приводит к росту температуры ликвидуса до 1104 К. При введении в расплав фторида калия меняется характер влияния добавок  $\text{CaF}_2$  на температуру плавления электролита. В расплаве с молярным отношением  $[\text{NaF}]/([\text{NaF}]+[\text{KF}]) = 0.73$  добавки фторида кальция до 4.78 мол. % понижают температуру ликвидуса от 974 до 938 К, дальнейшее увеличение концентрации  $\text{CaF}_2$  приводит к росту температуры плавления (1049 К при  $[\text{CaF}_2] = 9.68$  мол. %). В расплаве с соотношением  $[\text{NaF}]/([\text{NaF}]+[\text{KF}]) = 0.50$  температура ликвидуса исходного состава (1046 К) по мере увеличения содержания фторида кальция сначала снижается до 1021 К ( $[\text{CaF}_2] = 3.28$  мол. %), а затем повышается до 1156 К ( $[\text{CaF}_2] = 5.77$  мол. %). В расплаве с соотношением  $[\text{NaF}]/([\text{NaF}]+[\text{KF}]) = 0.26$  введение 2.54 мол. % фторида кальция сразу повышает температуру ликвидуса до 1101 К (от 1070 К в исходном расплаве), в электролите с  $[\text{CaF}_2] = 4.25$  мол. % величина температуры первичной кристаллизации составляет 1095 К.

Также показано, что при постоянном содержании фторида натрия, добавки фторида кальция оказывают большее влияние на температуру ликвидуса в расплавах с более низким К.О. (рис. 3)

Следует отметить, что наименьшей температурой плавления среди исследованных расплавов (938 К) обладает расплав с К.О. = 1.5 с концентрацией  $[\text{NaF}] = 44$  мол. % и  $[\text{CaF}_2] = 4.78$  мол. %.

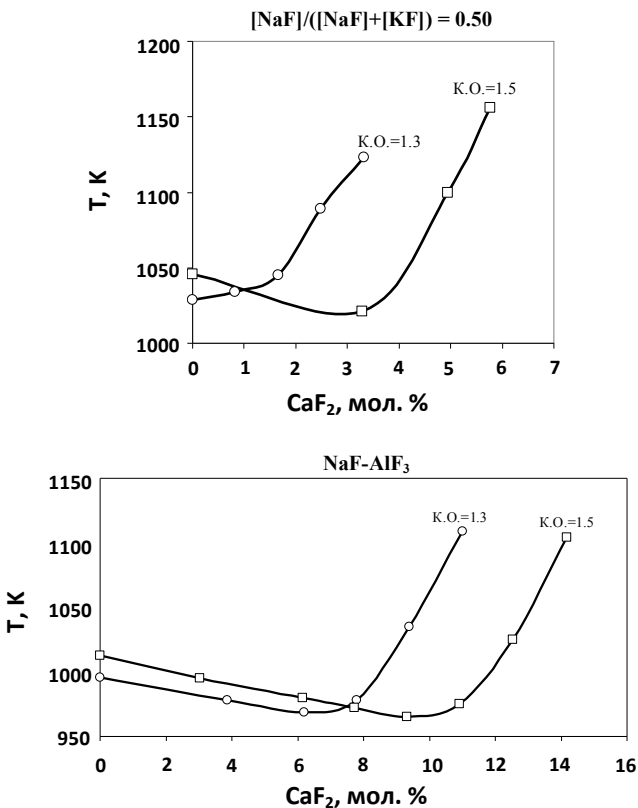


Рисунок 3 – Влияние добавок  $\text{CaF}_2$  на температуру ликвидуса расплава  $\text{KF-NaF-AlF}_3$  в зависимости от  $\text{K}_2\text{O}$ .

**Во второй** главе приведен литературный обзор данных по электропроводности фторидных расплавов на основе двухкомпонентных систем  $\text{NaF-AlF}_3$ ,  $\text{KF-AlF}_3$  и трехкомпонентной системы  $\text{NaF-KF-AlF}_3$ , а также по влиянию добавок  $\text{CaF}_2$  на электропроводность этих электролитов. Рассмотрены существующие методики изучения электропроводности. Приведена схема измерительной ячейки и методика проведения эксперимента. Выполнен расчет погрешностей при получении экспериментальных данных. Представлены результаты исследования электропроводности.

В данной работе для измерения электропроводности использовали ячейку с двумя параллельными молибденовыми электродами, плотно притертыми в планку из нитрида бора. Измерения производили с помощью прибора Zahner Elektrik IM6E.

На рис. 4 изображены поллитермы электропроводности смешанного калий-натриевого криолита с исходной концентрацией  $[\text{NaF}] = 44.43$  мол. % и  $\text{K.O.} = 1.3$ . Как видно, добавки фторида кальция снижают электропроводность расплава. При температуре 1023 К введение 5.66 мол. %  $\text{CaF}_2$  приводит к снижению электропроводности исследуемого электролита на 7 % (от 1.14 до 1.06  $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ ). При  $T = 1073$  К добавка 5.66 мол. % фторида кальция снижает величину электропроводности на 4 % (от 1.25 до 1.20  $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ ). При повышении температуры влияние добавок  $\text{CaF}_2$  на проводимость электролита становится менее значимым.

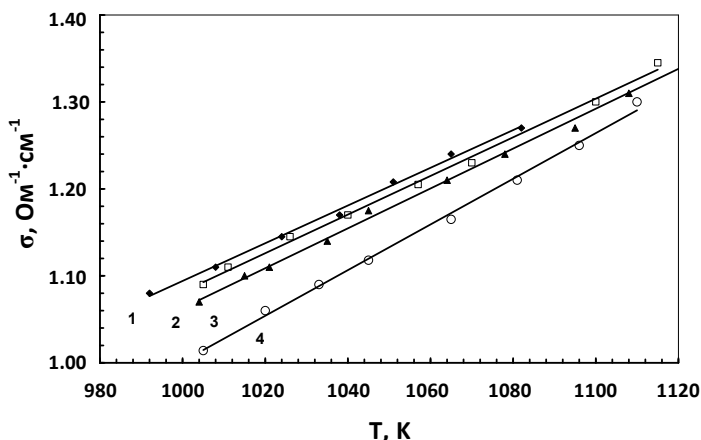


Рисунок 4 – Температурная зависимость электропроводности расплава  $\text{NaF-KF-AlF}_3$  ( $\text{K.O.} = 1.3$ ) при различном содержании  $\text{CaF}_2$  (мол. %):

1 – 0; 2 – 1.6; 3 – 3.21; 4 – 5.66

Концентрация  $\text{NaF}$  в исходной соли 44.43 мол. %

Температурная зависимость электропроводности расплава  $\text{NaF-KF-AlF}_3\text{-CaF}_2$  с  $\text{K.O.} = 1.5$  и исходной концентрацией  $[\text{NaF}] = 43.86$  мол. % представлена на рис. 5. Из

сравнения рисунков 4 и 5 видно, что при увеличении К.О. зависимость электропроводности от содержания  $\text{CaF}_2$  не претерпевает значительных изменений и основные закономерности сохраняются. Добавка 1.58 мол. %  $\text{CaF}_2$  снижает величину электропроводности исследуемого расплава на  $0.03 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$  при 1023 К, и на  $0.02 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$  при температуре 1073 К.

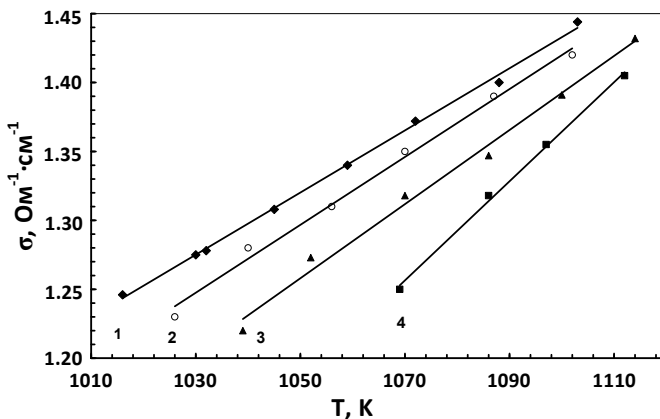


Рисунок 5 – Температурная зависимость электропроводности расплава  $\text{NaF-KF-AlF}_3$  (К.О. = 1.5) при различном содержании  $\text{CaF}_2$  (мол. %):

1 – 0; 2 – 1.58; 3 – 3.17; 4 – 5.59

Концентрация  $\text{NaF}$  в исходной соли 43.86 мол. %

Расплав натриевого криолита с К.О. = 1.5 при данной температуре имеет более высокую электропроводность, чем электролиты на основе смеси калиевого и натриевого криолитов. В частности, при 1073 К величина электропроводности в этом электролите составит  $1.55 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ .

Зависимость электропроводности данного расплава от концентрации фторида кальция при  $T = 1073 \text{ К}$  представлена на рис. 6. Как видно, при введении добавок  $\text{CaF}_2$  проводимость снижается до  $1.28 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ , что соответствует расплаву, содержащему 10.92 мол. %  $\text{CaF}_2$ .

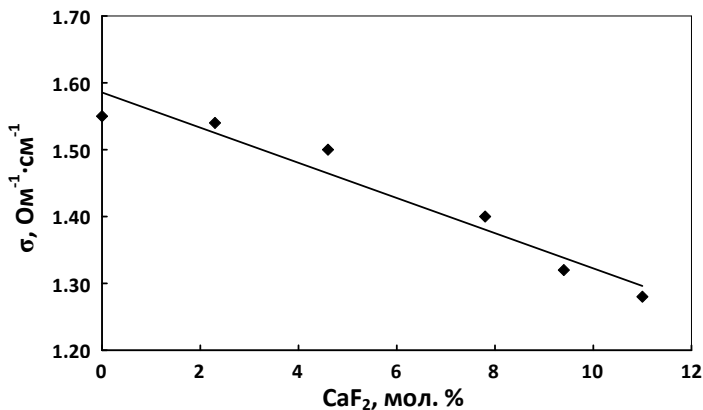


Рисунок 6 - Электропроводность расплава NaF-AlF<sub>3</sub> (К.О. = 1.5) в зависимости от концентрации CaF<sub>2</sub> (мол. %) при T = 1073 К

Такой эффект связан со структурными изменениями в расплаве. В исследуемых нами электролитах основными переносчиками заряда являются катионы Na<sup>+</sup> и K<sup>+</sup>. Они имеют сравнительно небольшой размер, обладают высокой подвижностью. Введение в систему фторида кальция значительно усложняет структуру расплавленной соли вследствие присутствия двух сильных комплексообразующих ионов Al<sup>3+</sup> и Ca<sup>2+</sup>. Они снижают подвижность ионов, и, тем самым, уменьшают проводимость электролита.

На рентгенограммах твердых образцов, полученных нами по окончании эксперимента после остывания исследуемых расплавов, обнаружены сложные соединения NaCaAlF<sub>6</sub>, Na<sub>2</sub>Ca<sub>3</sub>Al<sub>3</sub>F<sub>14</sub> и KCaAl<sub>2</sub>F<sub>9</sub>. Можно предположить, что, эти соединения могут присутствовать и в расплавленном электролите (в диссоциированном виде), за исключением инконгруэнтно плавящихся соединений.

Также были получены данные по электропроводности расплава KF-LiF-AlF<sub>3</sub> (К.О. = 1.3) при различном содержании CaF<sub>2</sub>. Благодаря присутствию иона Li<sup>+</sup> электролит обладает высокой электропроводностью. При температуре 1023 К электропроводность расплава без добавок фторида кальция составляет 1.53 Ом<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>, добавка 5.93 мол. % CaF<sub>2</sub> снижает эту величину до 1.41 Ом<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>. Таким образом, при

замене катиона натрия на катион лития зависимость электропроводности от концентрации  $\text{CaF}_2$  в расплаве не претерпевает существенных изменений. На рентгенограмме твердого образца электролита данного состава обнаружено соединение  $\text{LiCaAlF}_6$ .

Также была исследована электропроводность расплава двойной системы  $\text{NaF-CaF}_2$ . По мере увеличения концентрации фторида кальция величина электропроводности данной расплавленной соли понижается. При температуре 1173 К расплав, содержащий 23 мол. % фторида кальция, имеет электропроводность  $2,76 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ . При увеличении концентрации  $\text{CaF}_2$  до 33 мол. % она снижается, и ее величина составляет  $2,31 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ .

Рентгенографические исследования твердого образца не выявили наличие сложных соединений, что согласуется с фазовой диаграммой состояния этой системы. Снижение проводимости электролита обусловлено изменением соотношения количества ионов  $\text{Na}^+$  (ионный радиус 98 пм) и ионов  $\text{Ca}^{2+}$  (ионный радиус 106 пм) в пользу последнего.

**В третьей главе** приведен литературный обзор данных по растворимости оксида алюминия в расплавах на основе двухкомпонентных систем  $\text{NaF-AlF}_3$ ,  $\text{KF-AlF}_3$  и трехкомпонентной системы  $\text{NaF-KF-AlF}_3$ , а также по влиянию добавок  $\text{CaF}_2$  на растворимость глинозема в данных электролитах. Рассмотрены существующие методики изучения растворимости  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Описана методика проведения эксперимента и представлены результаты исследований.

В настоящей работе для определения растворимости глинозема в легкоплавких электролитах, содержащих добавки фторида кальция, использовали дифференциальный термоанализ, сопряженный с визуальным наблюдением. Метод заключается в охлаждении образца с определенной скоростью и записи временной зависимости разницы температур между исследуемым образцом и образцом сравнения (эталоном), не претерпевающим никаких изменений в рассматриваемом температурном интервале. Растворимость  $\text{Al}_2\text{O}_3$  при данной температуре и концентрации  $\text{CaF}_2$  анализировали по полученным линиям ликвидуса системы  $\text{NaF-KF-AlF}_3\text{-CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

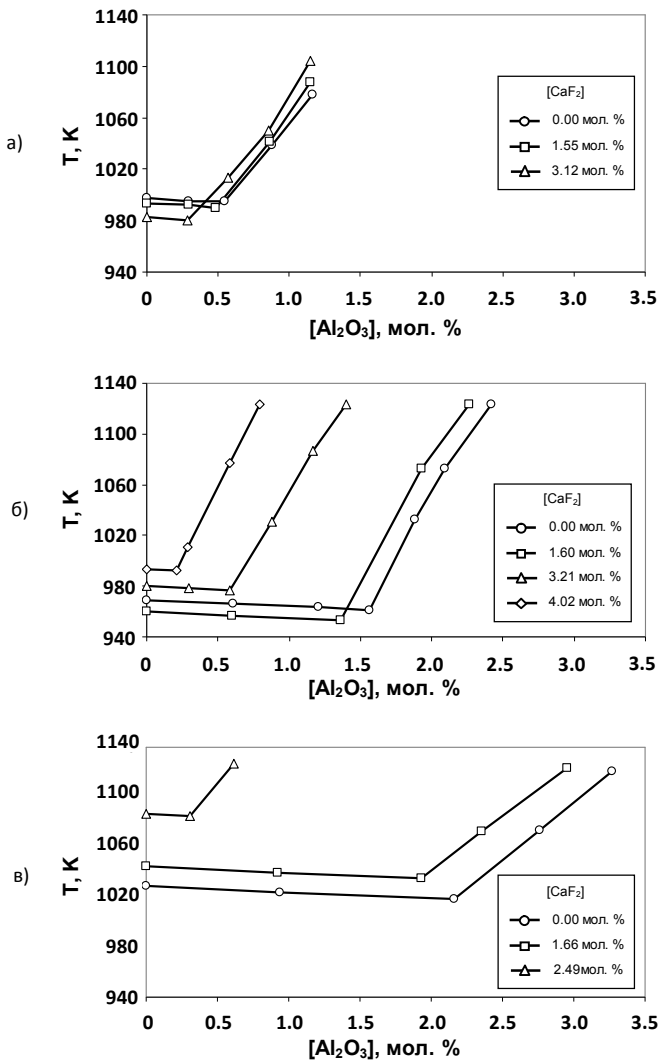


Рисунок 7 – Температурная зависимость растворимости  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в расплаве  $\text{KF-NaF-AlF}_3$  (K.O.=1.3) при различном содержании  $\text{CaF}_2$   
 Концентрация  $\text{NaF}$  в исходной соли, мол. %: а) 56.52; б) 44.43; в) 30.68

Как видно из рис. 7, наименьшей растворимостью оксида алюминия обладает натриевый криолитный расплав с К.О. = 1.3. Растворимость глинозема при 1023 К не превышает 1 мол. %. Добавки 1.55 и 3.12 мол. % фторида кальция приводят к снижению растворимости  $Al_2O_3$  на 0.05 и 0.25 мол. % соответственно.

По мере уменьшения концентрации фторида натрия до 44.43 и 30.68 мол. % растворимость  $Al_2O_3$  при 1023 К в электролите без добавок  $CaF_2$  возрастает до 1.9 и 2.2 мол. % соответственно. Однако влияние фторида кальция на растворимость оксида алюминия заметно увеличивается.

Следует отметить, что чем больше концентрация KF в расплаве, тем сильнее добавки  $CaF_2$  снижают растворимость глинозема. Как видно, в электролите с исходной концентрацией  $[NaF] = 44.43$  мол. % и при 1023 К добавка 1.6 мол. %  $CaF_2$  понижает растворимость оксида алюминия на 0.2 мол. % (от 1.8 до 1.6 мол. %), в то время как последующее повышение концентрации фторида кальция до 3.21 и 4.02 мол. % снижают растворимость  $Al_2O_3$  до 0.8 и 0.35 мол. % соответственно.

В электролите с исходной концентрацией  $[NaF] = 30.68$  мол. % влияние  $CaF_2$  на растворимость глинозема проявляется в большей степени. При температуре 1123 К добавка 1.66 мол. % фторида кальция снижает растворимость оксида алюминия от 3.3 мол. % (в исходном расплаве) до 2.85 мол. %. Увеличение концентрации  $CaF_2$  до 2.49 мол. % приводит к тому, что величина растворимости  $Al_2O_3$  в расплаве падает до 0.55 мол. %.

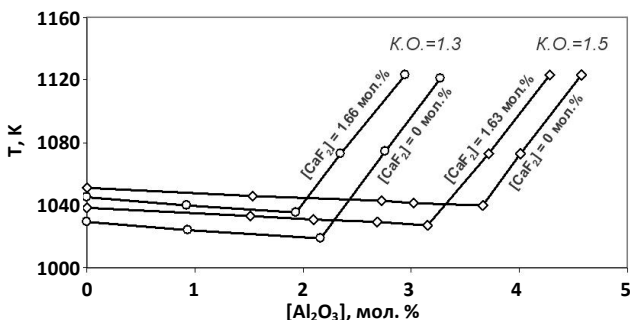


Рисунок 8 – Температурная зависимость растворимости  $Al_2O_3$  в расплаве  $KF-NaF-AlF_3-CaF_2$  с К.О.=1.3 и 1.5. Концентрация NaF в исходной соли 30.68 и 30.28 мол. % соответственно



Для того, чтобы оценить совместное влияние величины К.О. и концентрации фторида кальция на растворимость оксида алюминия, был также исследован расплав NaF-KF-AlF<sub>3</sub> с К.О. = 1.5 и исходной концентрацией [NaF] = 30.28 мол. %. При 1073 К величина растворимости глинозема в расплаве составляет SAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 4.00 мол. %. Добавка 1.63 мол. % CaF<sub>2</sub> снижает растворимость оксида алюминия до 3.72 мол. %.

Что касается влияния величины К.О., то на рис. 8 видно, что в области низкотемпературного электролиза (1073 К) добавки фторида кальция оказывают большее влияние на растворимость оксида алюминия в расплавах с меньшим К.О.

Для расплава NaF-KF-AlF<sub>3</sub>-CaF<sub>2</sub> (К.О.=1.3) зависимость растворимости оксида алюминия от содержания NaF и CaF<sub>2</sub> представлена в виде трехмерной диаграммы (рис. 3.13), что дает возможность более наглядно оценить совместное влияние двух факторов.

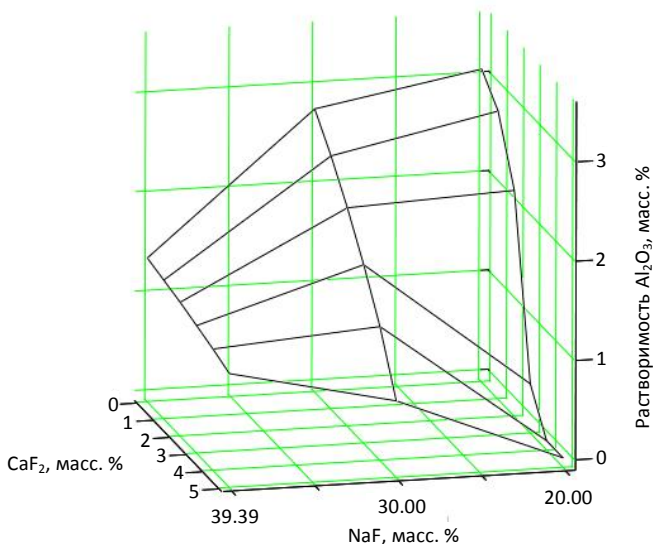


Рисунок 9 – Растворимость Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в системе NaF-KF-AlF<sub>3</sub>-CaF<sub>2</sub> (К.О.=1.3) в зависимости от содержания CaF<sub>2</sub> и NaF

## Основные результаты и выводы

1. Впервые измерена температура ликвидуса расплавов четверной системы NaF-KF-AlF<sub>3</sub>-CaF<sub>2</sub> с К.О. = 1.3 и 1.5 в диапазоне отношения  $[\text{NaF}]/([\text{NaF}]+[\text{KF}]) = 0.14 - 1.00$  и содержанием фторида кальция  $[\text{CaF}_2] = 0 - 14$  мол. %. Показано, что CaF<sub>2</sub> оказывает различное влияние на температуру первичной кристаллизации электролитов в зависимости от их состава. В расплавах с соотношением  $[\text{NaF}]/([\text{NaF}]+[\text{KF}]) \geq 0.5$  добавки CaF<sub>2</sub> понижают температуру ликвидуса. Увеличение концентрации фторида кальция свыше 4 мол. % приводит к росту температуры плавления. В расплавах с соотношением  $[\text{NaF}]/([\text{NaF}]+[\text{KF}]) \leq 0.5$  любые добавки CaF<sub>2</sub> приводят к увеличению температуры ликвидуса.

2. Установлено, что в области концентраций  $[\text{NaF}] = 30 - 60$  мол. % и  $[\text{CaF}_2] = 0 - 14$  мол. % при постоянном содержании фторидов натрия и кальция рост К.О. от 1.3 до 1.5 приводит к повышению температуры ликвидуса электролита, в среднем, на 30 К.

3. Изучена электропроводность алюминийсодержащих фторидных расплавов в интервале температур 990 – 1190 К и влияние на ее величину катионного состава электролита. Показано, что в расплавах NaF-KF-AlF<sub>3</sub> (К.О. = 1.3; 1.5) и LiF-KF-AlF<sub>3</sub> (К.О. = 1.3) добавки фторида кальция снижают проводимость электролита. В среднем, введение 1 мол. % CaF<sub>2</sub> приводит к понижению электропроводности на 5 – 7 %. Это может быть связано с усложнением структуры расплавленной соли при введении сильного комплексообразователя Ca<sup>2+</sup>.

4. Впервые измерена растворимость оксида алюминия в расплавах системы NaF-KF-AlF<sub>3</sub>-CaF<sub>2</sub> с К.О. = 1.3 и 1.5 в диапазоне концентраций фторида натрия  $[\text{NaF}] = 30.68 - 56.62$  мол. % и содержанием фторида кальция  $[\text{CaF}_2] = 0.00 - 4.02$  мол. %. Показано, что добавки фторида кальция снижают растворимость глинозема в исследуемых расплавах. Чем меньше концентрация фторида натрия в электролите, тем сильнее влияние CaF<sub>2</sub> на растворимость оксида алюминия. В расплаве с К.О. = 1.3 и концентрацией  $[\text{NaF}] = 56.52$  мол. % при температуре 1023 К добавка 3.12 мол. % CaF<sub>2</sub> понижает растворимость глинозема на 0.25 мол. %. В расплаве с концентрацией  $[\text{NaF}] = 44.43$  мол. % снижение

растворимости оксида алюминия при введении 3.20 мол. %  $\text{CaF}_2$  составит 1 мол. % при той же температуре. Наибольшее снижение растворимости  $\text{Al}_2\text{O}_3$  вследствие добавок фторида кальция наблюдается в расплаве с исходной концентрацией  $[\text{NaF}] = 30.68$  мол. %: при введении в электролит 2.49 мол. %  $\text{CaF}_2$  растворимость глинозема падает с 3.3 до 0.55 мол. %. Также добавки фторида кальция усиливают влияние величины К.О. на растворимость глинозема.

5. На основе полученных экспериментальных данных по физико-химическим свойствам исследуемых систем рекомендован состав электролита, перспективный для использования в низкотемпературном электролизе криолит-глиноземных расплавов:  $\text{KF-NaF-AlF}_3$  с К.О. = 1.5 и концентрацией  $[\text{NaF}] = 43.86$  мол. % (30 масс. %). Он обладает температурой ликвидуса 974 К (701 °С), растворимость фторида кальция в нем составляет 6.40 мол. % (8.00 масс. %) при этой температуре. С учетом содержания  $\text{CaF}_2$  до 3.20 мол. % (концентрация фторида кальция в промышленных электролизерах не превышает 4 мол. %) предложенный расплав обладает электропроводностью  $1.32 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$  и растворимостью оксида алюминия свыше 2.00 мол. % (3.50 масс. %) при температуре 1073 К (800 °С).

**Основное содержание работы изложено в публикациях:**

1. Dedyukhin A., Apisarov A., Tin'ghaev P., Redkin A., Zaikov Yu. Electrical Conductivity of the  $\text{KF-NaF-AlF}_3$  Molten System at Low Cryolite Ratio with  $\text{CaF}_2$  Additions // Light Metals, 2011, 563-565.
2. Apisarov A., Dedyukhin A., Nikolaeva E., Tinghaev P., Tkacheva O., Redkin A., Zaikov Y. Liquidus temperatures of cryolite melts with low cryolite ratio // Metallurgical and material transaction, 2011, 42B, 236-242.
3. Николаева Е.В., Редькин А.А., Тиньгаев П.Е., Аписаров А.П., Дедюхин А.Е., Ткачева О.Ю., Зайков Ю.П. Температура ликвидуса и растворимость глинозема в расплавленной смеси  $\text{NaF-KF-AlF}_3$  // Вестник Казанского технологического университета, 2010, №2, 212-216.
4. Apisarov A., Dedyukhin A., Redkin A., Tkacheva O., Nikolaeva E., Zaikov Yu., Tinghaev P. Physical-chemical properties of the  $\text{KF-NaF-AlF}_3$  molten system with low cryolite ratio // Light Metals, 2009, 401-403.

5. Apisarov A., Dedyukhin A., Nikolaeva E., Tin'ghaev P., Tkacheva O., Redkin A., Zaikov Yu. Liquidus temperatures of cryolite melts with low cryolite ratio // *Light Metals*, 2010, 395-398.
6. Dedyukhin A., Apisarov A., Redkin A., Tkacheva O., Zaikov Yu., Nikolaeva E., Tinghaev P. Physical-chemical properties of the KF-NaF-AlF<sub>3</sub> molten system with low cryolite ratio // *Abstract of TMS 2009 (The Minerals, Metals & Materials Society)*, p. 278.
7. Nikolaeva E.V., Redkin A.A., Tinghaev P.E., Apisarov A.P., Dedyukhin A.E., Tkacheva O.Yu., Zaikov Yu.P. Influence of CaF<sub>2</sub> additions on the liquidus temperature and alumina solubility in the NaF-KF-AlF<sub>3</sub> melts // *Proceedings of the XVII International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia, Kazan, June 29 - July 3, 2009*, p. 413.
8. Apisarov A., Dedyukhin A., Nikolaeva E., Redkin A., Tinghaev P., Tkacheva O., Zaikov Yu. The properties of low-melting electrolytes based on the KF-NaF-AlF<sub>3</sub> system // *NON-FERROUS METALS OF SIBERIA: Proceedings of the First International Congress, Krasnoyarsk, Russia, Sept. 8–10, 2009*, p. 203-209.
9. Тиньгаев П.Е., Дедюхин А.Е., Аписаров А.П., Ткачёва О.Ю., Редькин А.А., Зайков Ю.П., Николаева Е.В. Расплавы (KF-AlF<sub>3</sub>)-NaF-CaF<sub>2</sub> как перспективные электролиты для низкотемпературного электролиза алюминия // *Исследования в области переработки и утилизации техногенных образований и отходов: труды Всероссийской конференции с элементами научной школы. 24-27 ноября 2009, ИМет УрО РАН, Екатеринбург*, с. 197-202.
10. A. Apisarov, A. Dedyukhin, E. Nikolaeva, P. Tin'ghaev, O. Tkacheva, A. Redkin, Yu. Zaikov. Liquidus temperatures of cryolite melts with low cryolite ratio // *Abstract TMS 2010 139 Annual Meeting and Exhibition*, 2010, p.189.
11. Tinghaev P., Apisarov A., Dedyukhin A., Redkin A., Tkacheva O., Zaikov Yu. The CaF<sub>2</sub> influence on the NaF-KF-AlF<sub>3</sub> molten system properties // *Book of abstracts of the EUCHEM 2010 Conference on Molten Salts and Ionic Liquids. March 14-19, 2010, Bamberg, Germany*. p.191.
12. Тиньгаев П.Е., Редькин А.А., Дедюхин А.Е., Аписаров А.П., Николаева Е.В., Зайков Ю.П. Влияние CaF<sub>2</sub> на температуру ликвидуса легкоплавких криолитных

расплавов // Проблемы теоретической и экспериментальной химии. Тезисы докладов XX Российской молодежной научной конференции, посвященной 90-летию Уральского государственного университета им. А.М. Горького. Екатеринбург, 20-24 апреля 2010. с. 309-310.

13. A. Dedyukhin, A. Apisarov, P. Tinghaev, V. Kovrov, A. Khramov, A. Redkin, Yu. Zaikov. The new low-temperature process of aluminum electrolysis // ICSOBA Conference, Zhengzhou, China, 25-27 Nov, 2010. Travaux ICSOBA (Du Comite International pour l'etude des bauxites, de l'alumine et de l'aluminium) Vol. 35. No. 39. P. 506-510.
14. Тиньгаев П.Е., Аписаров А.П., Дедюхин А.Е., Николаева Е.В., Редькин А.А., Ткачёва О.Ю., Зайков Ю.П. Температура ликвидуса в системах NaF-KF-AlF<sub>3</sub>-CaF<sub>2</sub> и LiF-KF-AlF<sub>3</sub>-CaF<sub>2</sub> с низким криолитовым отношением // IX Международное Курнаковское совещание по физико-химическому анализу. 5-9 июля 2010. Пермский государственный университет: тезисы докладов. – Пермь, с.247.
15. Аписаров А.П., Дедюхин А.Е., Редькин А.А., Тиньгаев П.Е., Ткачёва О.Ю., Зайков Ю.П. Электролиты для низкотемпературного электролиза алюминия // Второй международный конгресс «Цветные металлы-2010», г. Красноярск, 2-4 сентября, 2010 г. Сб. трудов, раздел VI, «Получение алюминия». С. 555-558.
16. Тиньгаев П.Е., Редькин А.А., Дедюхин А.Е., Аписаров А.П., Ткачёва О.Ю., Николаева Е.В., Зайков Ю.П. Расплавы (NaF-AlF<sub>3</sub>)-NaF-CaF<sub>2</sub> как перспективные электролиты для низкотемпературного электролиза алюминия // 15 Российская конф. по физ. химии и электрохимии расплавленных и твёрдых электролитов (с междунар. участием). Нальчик, 13-19 сент. 2010. «Физическая химия и электрохимия расплавленных электролитов»: тез. докл. Нальчик: Каб.-Балк. ун-т. 2010. т.1, с.156-157.
17. Дедюхин А.Е., Тиньгаев П.Е., Редькин А.А., Зайков Ю.П., Тупицын А.А., Горковенко А.С. Термодинамический анализ компонентного состава фторидных систем // 15 Российская конф. по физ. химии и электрохимии расплавленных и твёрдых электролитов (с междунар. участием). Нальчик, 13-19 сент. 2010. «Физическая химия и электрохимия расплавленных электролитов»: тез. докл. Нальчик: Каб.-Балк. ун-т. 2010. т.1, с. 227-229.

18. Dedyukhin A., Apisarov A., Tin'ghaev P., Redkin A., Zaikov Yu. Electrical Conductivity of the KF-NaF-  $\text{AlF}_3$  Molten System at Low Cryolite Ratio with  $\text{CaF}_2$  Additions // Abstract TMS 2011 140 Annual Meeting and Exhibition, 2011, p.466.
19. Дедюхин А.Е., Тиньгаев П.Е., Редькин А.А., Зайков Ю.П. Электролиты на основе легкоплавких криолит-глинозёмных расплавов // Журн. Вопросы химии и химической технологии, 2011, №4(1). С.150-151.