

УДК 544.623:544.6.018.42-143

ИЗУЧЕНИЕ ПЛАВЛЕНИЯ СМЕСЕЙ НАТРИЕВОГО КРИОЛИТА С ФТОРИДАМИ АЛЮМИНИЯ, КАЛЬЦИЯ И ОКСИДОМ АЛЮМИНИЯ

© 2019 г. *А. В. Руденко^{а,*}, А. А. Редькин^а, С. В. Першина^а, Е. А. Ильина^а,
А. А. Катаев^а, Ю. П. Зайков^{а,б}*

^а*Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия*
^б*Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина,
Екатеринбург, Россия*

**e-mail: a.rudenko@ihte.uran.ru*

Поступила в редакцию 25.04.2019 г.

После доработки 08.05.2019 г.

Принята к публикации 21.05.2019 г.

Проведено изучение процессов плавления смесей натриевого криолита с фторидами алюминия, кальция и оксидом алюминия. Исследования проводились методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Все изученные системы в твердом состоянии имеют фазовые переходы, температурный диапазон которых зависит от состава смеси. Обнаружено, что эндотермические пики плавления на кривых ДСК очень широкие, особенно в смесях, содержащих фторид кальция. Определенные температуры плавления эвтектических составов совпадают с литературными данными, которые были получены другими методами.

Ключевые слова: криолит, плавление, эвтектика.

DOI: 10.1134/S0235010619060112

ВВЕДЕНИЕ

Расплавленные криолиты применяются в качестве электролита при промышленном производстве алюминия благодаря высокой растворимости глинозема и высокой электропроводности [1]. Однако их трудно использовать из-за их относительно высокой коррозионной активности. Одним из способов решения этой проблемы является создание защитного слоя из замороженных солей на стенках электролизера, но этот слой или выступ нестабилен из-за высоких тепловых потоков в ванне. Для контроля толщины бокового выступа очень важно знать теплофизические свойства как жидкого, так и замороженного электролита, а также характеристики процессов замораживания и плавления [2].

Основным компонентом алюминиевой ванны является криолит, при этом все вводимые в криолит компоненты понижают температуру ликвидуса. Ранее обнаружено, что влияние добавок на температуру ликвидуса является неравномерным [3–6]. Так, добавки фторида алюминия меняют температуру ликвидуса незначительно, однако при криолитовых отношениях меньше 2.0 добавка фторида алюминия резко снижает точку плавления. По этой причине температуры плавления, полученные разными авторами, значительно отличаются. Имеется мало данных, где изучались сложные смеси, содержащие в качестве добавок одновременно фториды алюминия и кальция, а также оксид алюминия. Целью данной работы являлось изучение процесса нагревания и плавления смесей натриевого криолита с разными добавками.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных компонентов для приготовления образцов использовали: NaF (99.5%, ЗАО “ВЕКТОН”), AlF_3 (95.0%, ЗАО “ВЕКТОН”), Al_2O_3 (99.5%, ТСО АО “РУСАЛ Ачинск”), CaF_2 (99.5%, ЗАО “ВЕКТОН”). Фторид алюминия был очищен от кислородсодержащих примесей фторидом аммония в стеклоуглеродном тигле. Часть NH_4F (10% AlF_3) помещали на дно тигля, а другую часть смешивали с фторидом алюминия в следующем соотношении: 12 г NH_4F на 100 г AlF_3 . Смесь нагревали до 450–500°C и выдерживали при этой температуре около 6 ч. Реакцию взаимодействия оксида алюминия с фторидом аммония можно записать в виде:



Анализ содержания кислорода после очистки проводился с использованием элементного анализатора LECO (США). Массовая доля кислорода составляла менее 0.1%. Чистота других реагентов была выше 99.5% по содержанию основного компонента, поэтому их дополнительная очистка не проводилась.

Для приготовления криолитов с фторидом кальция и оксидом алюминия фторид алюминия смешивали с другими компонентами эвтектической смеси, помещали в платиновый тигель и нагревали до 1050°C. Чтобы избежать окисления, в смесь было добавлено небольшое количество NH_4F . Фторид аммония разлагался при 240°C и не влиял на состав итоговой смеси. Закалка расплава осуществлялась путем его отливки в графитовую форму.

Исследования термических свойств натриевых криолитов проводили с использованием синхронного термического анализатора STA 449C Jupiter® (NETZSCH, Германия), позволяющего синхронно фиксировать изменение массы образца и кривой дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК). Экспериментальная установка обеспечивает высокую точность измерения заданных параметров и откалибрована с использованием чистых солей, поставляемых NETZSCH. Монокристаллический сапфир был использован для калибровки чувствительности. Измерения проводились в следующих условиях: температурный интервал – 35–1100°C; скорость нагрева – 10°C мин⁻¹; атмосфера – чистый аргон (ос. ч.); тигли с крышкой – Pt–Rh. Полученные данные были обработаны с помощью программного обеспечения NETZSCH Proteus.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В рамках исследования были получены и рассмотрены натриевые криолиты с фторидами алюминия (AlF_3) и кальция (CaF_2), а также глиноземом (Al_2O_3); их составы приведены в табл. 1. Фазовые диаграммы этих систем широко изучены в работах [3–8].

На рис. 1 представлены кривые ДСК и термогравиметрии (ТГ) для криолитов системы $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{--Al}_2\text{O}_3$ с различным содержанием добавки оксида алюминия. Потеря массы наблюдалась только после точки плавления, и ее значение составляло от 0.6 до 2.0%. При температурах 558 и 559°C наблюдается эндотермический пик, который относится к фазовому превращению α/β -криолит. Его температура хорошо согласуется с литературными данными [3–8]. При более высокой температуре наблюдается второй эндотермический пик, относящийся к плавлению исследуемых образцов. Мы руководствовались температурами начала пиков, которые характеризуют начало процесса, (рис. 1а), и определяются как точки пересечения касательных основной (базовой) линии ДСК и плеч пика.

Затем было изучено термическое поведение натриевого криолита с добавкой фторида кальция и глинозема. Потеря массы наблюдалась также только после плавления образца, и ее значение составляло от 0.7 до 3.0%. Кривые, содержащие фторид каль-

Таблица 1

Состав полученных образцов

№	Состав, мас. %				Состав, мол. %			
	NaF	AlF ₃	CaF ₂	Al ₂ O ₃	NaF	AlF ₃	CaF ₂	Al ₂ O ₃
1	58.2	38.8	0.0	3.0	73.8	24.6	0.0	1.6
2	56.4	37.6	0.0	11.7	70.5	23.5	0.0	6.0
3	50.5	33.6	10.0	5.9	67.2	22.4	7.2	3.2
4	46.2	30.8	19.9	3.1	62.8	21.0	14.6	1.7
5	43.1	53.9	0.0	3.0	60.5	37.8	0.0	1.8
6	38.5	61.5	0.0	0.0	55.6	44.4	0.0	0.0
7	43.5	32.2	21.8	2.5	60.1	22.3	16.2	1.4

ция, имеют эндотермические пики в интервале 787–807°С. Федотьев и Ильинский [8] обнаружили две температурные остановки на кривых охлаждения в этой области для составов, содержащих фторид кальция. Фазовый переход в этой области также был зафиксирован Хольмом [7]. В исследуемых образцах α/β -переход криолита отсутствует.

Этот переход хорошо представлен в квазибинарных смесях, таких как $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{--Al}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{--AlF}_3$ и $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{--CaF}_2$. Для многокомпонентных смесей характерны другие пики на кривых ДСК. Крейг [6] исследовал восемь составов эвтектических смесей $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{--AlF}_3\text{--CaF}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$, богатых по фториду кальция. Было установлено, что эндотермические пики ДСК для этих смесей появляются только при 675°С. Полученные в настоящей работе пики плавления достаточно широкие, однако такие же пики наблюдались и другими учеными [7, 9]. Особенно широкие пики характерны для составов, содержащих фторид кальция. Точки плавления исследуемых смесей хорошо согласуются с результатами, представленными в литературе [3].

ДСК кривые натриевого криолита с добавлением фторида алюминия представлены на рис. 3. На рис. 3б наблюдается небольшой эндотермический пик при 554°С, кото-

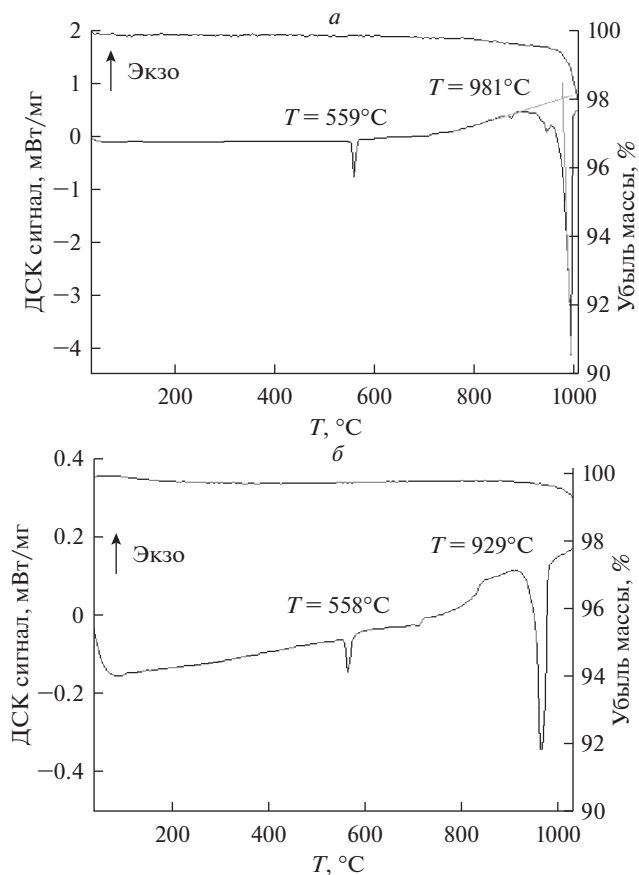


Рис. 1. ДСК и ТГ-кривые криолитов системы Na_3AlF_6 –1.6 мол. % Al_2O_3 (а) и Na_3AlF_6 –6.0 мол. % Al_2O_3 (б).

рый, как было указано ранее, относится к α/β фазовому переходу в криолите. В интервале температур 685–717°C наблюдается эндотермический пик, относящийся к плавлению образца. Для образцов на рис. 3а и 3в этот пик раздвоенный. Кривые ДСК, полученные для составов с низким мольным отношением NaF к AlF_3 значительно отличаются от остальных. Здесь отсутствуют пики, соответствующие α/β -переходу криолита, что соответствует фазовой диаграмме NaF – AlF_3 [4]. Пики плавления здесь более узкие и их площадь гораздо меньше, что указывает на меньшую величину теплоты плавления. На рис. 4 представлена ДСК кривая для криолита сложного состава NaF – AlF_6 – CaF_2 – Al_2O_3 . Наблюдается эндотермический пик при 565°C (α/β фазовый переход) и раздвоенный пик плавления образца. Стоит отметить, что эндотермических пиков в районе 780–800°C, присутствующих на ДСК кривых для системы с фторидом кальция (рис. 2), не наблюдается.

Полученные в ходе исследования кривые ДСК характерны для диаграммы NaF – AlF_3 , форма которой аналогична диаграммам тригалогенидов редкоземельных металлов с галогенидами щелочных металлов, которые хорошо изучены методами ДСК [10].

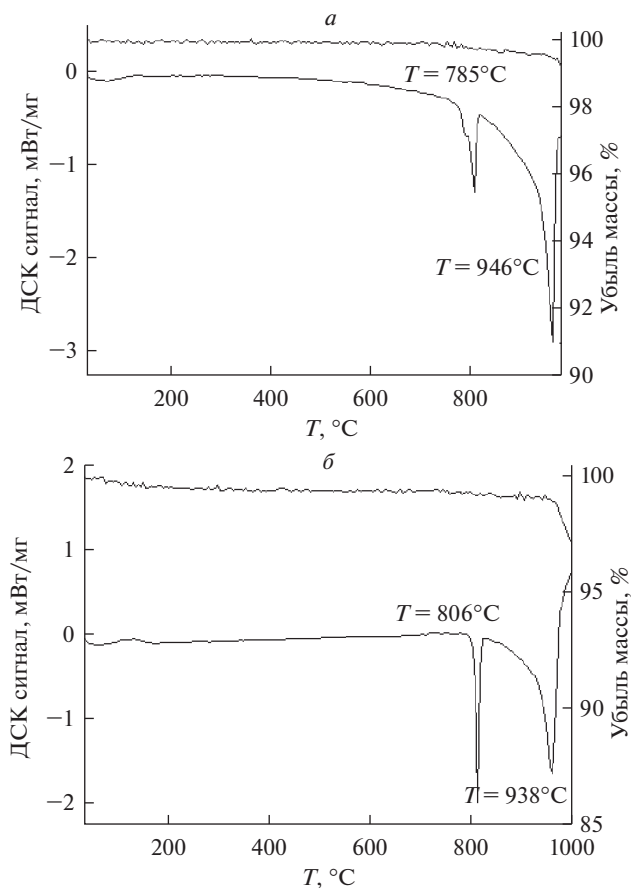


Рис. 2. ДСК и ТГ кривые криолитов Na_3AlF_6 -7.2 мол. % CaF_2 -3.2 мол. % Al_2O_3 (а) и Na_3AlF_6 -14.6 мол. % CaF_2 -1.7 мол. % Al_2O_3 (б).

В процессе измерения регистрировалась также убыль массы. На всех графиках видно, что существенная убыль массы образца наблюдается только тогда, когда весь образец находится в расплавленном состоянии. В эвтектических смесях это происходит на вершине пика плавления (рис. 1б, 2 и 4).

ВЫВОДЫ

1. При выполнении работы были получены натриевые криолиты с различными добавками — фторидами кальция и алюминия, и оксида алюминия.
2. Методом ДСК исследованы термические свойства криолитов различного состава.
3. Установлены температуры фазовых переходов (α/β), которые согласуются с литературными данными, а также получены новые данные по температурам плавления криолитов системы Na_3AlF_6 - AlF_3 - CaF_2 - Al_2O_3 , как по данным ДСК, так и по данным термогравиметрии.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 18-03-00785 А).

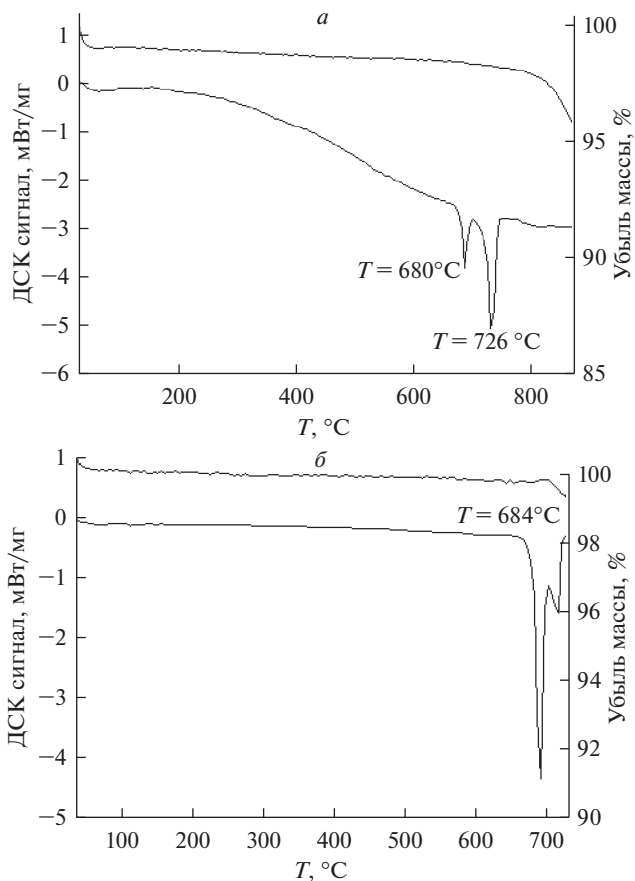


Рис. 3. ДСК и ТГ-кривые криолитов 60.5 мол. % NaF–37.8 мол. % AlF_6 –1.8 мол. % Al_2O_3 (а), 55.6 мол. % NaF–44.4 мол. % AlF_6 (б).

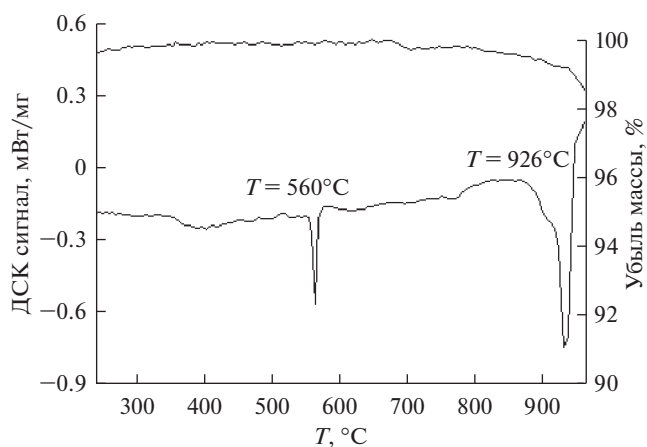


Рис. 4. ДСК и ТГ-кривые криолита системы 60.1 мол. % NaF–22.3 мол. % AlF_6 –16.2 мол. % CaF_2 –1.4 мол. % Al_2O_3 .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Thonstad J, Fellner P, Haarberg GM, Hives J, Kvande H, Sterten A. Aluminium Electrolysis. Fundamentals of the Hall-Héroult Process, 3rd Edition. Aluminium Verlag, Dusseldorf, 2001.
2. Allard F, Desilets M, Blais A. // *Thermochimica Acta*. 2019. **671**. P. 89–102. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2018.11.008>
3. Fenerty A, Hollingshead E. Liquidus curves for aluminum cell electrolyte: III. Systems Cryolite-Alumina with Aluminum Fluoride and Calcium Fluoride // *J Electrochem Soc*. 1960. **107**. P. 993–997.
4. Foster P.A. Phase Diagram of a Portion of the System $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{--AlF}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ // *J. The American Ceramic Soc*. 1975. **58**. P. 288–291.
5. Foster P.A. Phase Equilibria in the System $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{--AlF}_3$ // *J. The American Ceramic Soc*. 1970. **53**. P. 598–600.
6. Craig D, Brown J. Phase equilibria in the system $\text{CaF}_2\text{--AlF}_3\text{--Na}_3\text{AlF}_6$ and part of the system $\text{CaF}_2\text{--AlF}_3\text{--Na}_3\text{AlF}_6\text{--Al}_2\text{O}_3$ // *J. Am Ceramic Soc*. 1980. **63**. P. 254–261.
7. Holm J. The phase diagram of the system $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{--CaF}_2$ and the constitution of the melt in the system // *Acta Chem Scand*. 1968. **22**. P. 1004–1012.
8. Fedotieff P. P., Iljinsky W. P. Uber die Smellzbarkeit des ternaren Systems: Natriumfluorid, Calciumfluorid, Aluminium Fluorid // *Z. fur Anorg. und Allgem. Chemie*. 1923. **129**. P. 93–107.
9. Tissot P. DTA determination of liquidus temperatures and Al_2O_3 and AlF_3 content in cryolitic melts. *Thermochimica Acta* 1994. **234**. P. 245–254.
10. Rycerz L. // *J. Thermal Analysis and Calorimetry*. 2013. **113**. P. 231–238. <https://doi.org/10.1007/s10973-013-3097-0>

**Study of Melting of Sodium Cryolite Mixtures
with Aluminum, Calcium Fluoride and Aluminum Oxide**

*A. V. Rudenko¹, A. A. Red'kin¹, S. V. Pershina¹, E. A. Ilyina¹,
A. A. Kataev¹, Yu. P. Zaykov^{1, 2}*

¹*Institute of High Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of RAS, Yekaterinburg, Russia*

²*Ural Federal University named B.N. Yeltsin, Yekaterinburg, Russia*

The study of the melting processes of mixtures of sodium cryolite with aluminum fluorides, calcium and alumina was carried out. The studies were carried out by differential scanning calorimetry (DSC). All studied systems in the solid state have phase transitions, the temperature range of which depends on the composition of the mixture. It was found that the endothermic melting peaks on the DSC curves are very wide, especially in mixtures containing calcium fluoride. Certain melting points of eutectic compositions coincide with the literature data that were obtained by other methods.

Keywords: cryolite, melting, eutectic

REFERENCES

1. Thonstad J, Fellner P, Haarberg GM, Hives J, Kvande H, Sterten A. Aluminium Electrolysis. Fundamentals of the Hall-Héroult Process, 3rd Edition. Aluminium Verlag, Dusseldorf, 2001.
2. Allard F, Desilets M, Blais A. // *Thermochimica Acta*. 2019. **671**. P. 89–102. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2018.11.008>
3. Fenerty A, Hollingshead E. Liquidus curves for aluminum cell electrolyte: III. Systems Cryolite-Alumina with Aluminum Fluoride and Calcium Fluoride // *J Electrochem Soc*. 1960. **107**. P. 993–997.
4. Foster P.A. Phase Diagram of a Portion of the System $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{--AlF}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ // *J. The American Ceramic Soc*. 1975. **58**. P. 288–291.

5. Foster P.A. Phase Equilibria in the System $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{--AlF}_3$ // J. The American Ceramic Soc. 1970. **53**. P. 598–600.
6. Craig D, Brown J. Phase equilibria in the system $\text{CaF}_2\text{--AlF}_3\text{--Na}_3\text{AlF}_6$ and part of the system $\text{CaF}_2\text{--AlF}_3\text{--Na}_3\text{AlF}_6\text{--Al}_2\text{O}_3$ // J. Am Ceramic Soc. 1980. **63**. P. 254–261.
7. Holm J. The phase diagram of the system $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{--CaF}_2$ and the constitution of the melt in the system // Acta Chem Scand. 1968. **22**. P. 1004–1012.
8. Fedotieff P.P., Iljinsky W.P. Uber die Smellzbarkeit des ternaren Systems: Natriumfluorid, Calciumfluorid, Aluminium Fluorid // Z. fur Anorg. und Allgem. Chemie. 1923. **129**. P. 93–107.
9. Tissot P. DTA determination of liquidus temperatures and Al_2O_3 and AlF_3 content in cryolitic melts. Thermochimica Acta 1994. **234**. P. 245–254.
10. Rycerz L. // J. Thermal Analysis and Calorimetry. 2013. **113**. P. 231–238.
<https://doi.org/10.1007/s10973-013-3097-0>