

О РАСТВОРИМОСТИ ФТОРИДОВ МАГНИЯ И КАЛЬЦИЯ В СОЛЕВЫХ РАСПЛАВАХ МАГНИЕВОГО ПРОИЗВОДСТВА

(Сообщение 1)

Государственный научно-исследовательский и проектный институт титана, г. Запорожье

Виконано аналіз літературних даних про розчинність фторидів магнію та кальцію в сольових розплавах хлоридів лужних і лужноземельних металів, що використовують у металургії магнію та його сплавів.

Выполнен анализ литературных данных о растворимости фторидов магния и кальция в солевых расплавах хлоридов щелочных и щелочноземельных металлов, применяемых в металлургии магния и его сплавов.

Введение. В производстве магния электролизом расплавленных солей, а также при плавке и рафинировании магния и его сплавов используются солевые расплавы и флюсы. Расплавы используют в электролизерах и в солевых печах в качестве токопроводящей и тепловыделяющей среды – электролита. Флюсы (системы $MgCl_2-KCl-NaCl$, $MgCl_2-KCl-NaCl-CaCl_2$ и $MgCl_2-KCl-NaCl-BaCl_2$, измельченные до порошкообразного состояния и перемешанные с порошкообразным фторидом кальция или магния) применяют в твердом виде для защиты от окисления и для удаления нерастворимых примесей (MgO , Mg_3N_2 , частицы электролита) из расплавленного металла (магния или магниевого сплава). Плавление флюсов происходит при нанесении их на поверхность расплавленного металла. Фториды добавляют в состав электролита и флюсов с целью уменьшения поверхностного натяжения на границе между солевым расплавом и металлом и облегчения слияния капель металла, диспергированного в солевом расплаве [1]. В некоторые составы флюсов вводят избыточное количество фторидов, а также оксид магния для увеличения вязкости получающегося расплава при плавлении. Количество фторидов, вводимых в состав электролита и флюсов, определяют эмпирически.

Обзор опубликованных данных. Опубликованных данных о растворимости фторидов в расплавах хлоридов щелочных и щелочноземельных металлов мало, поэтому при выборе величины добавки фторидов в состав электролита или флюса пользуются эмпирическими данными, особенно для расплавов, содержащих хлорид магния. Так, для калиевого электролита магниевого электролизера обычно используют добавку фторида кальция до достижения концентрации иона фтора 0,2...0,5 % по массе (0,4...1,0 % CaF_2), для флюсов системы $MgCl_2-KCl-CaF_2$ рекомендуют добавку от 2 до 15 % CaF_2 . Фторид кальция используют наиболее часто, потому что эта соль наиболее дешевая и доступная среди других фторидов [2].

О.А. Лебедев [3] рекомендует оптимальную, с точки зрения влияния на выход по току, величину добавки фторида кальция 0,3...0,4 % от массы загружаемого сырья (карналлита). Увеличение добавки фторида кальция до 1,5 % приводит к снижению выхода по току.

Е.Ф. Ключниковой [4] установлено, что при загрузке фторида кальция в электролит магниевого электролизера (11 % $MgCl_2$, 50 % KCl , 36 % $NaCl$, 3 % $CaCl_2$) в количестве 1 % от массы хлормagneвского сырья (хлорида магния титанового производства) в шламе электролизеров обнаружен фторид магния, что можно рассматривать как избыточную загрузку фторида выше предела его растворимости.

Г.А. Яковлевой [5] показано, что оптимальной (повышающей выход магния по току на 10 %) является добавка фторидов в электролит до содержания иона фтора 0,19...0,26 %. При этом отмечено уменьшение содержания металлического магния в шламе, шламо-электролитной смеси и отработанном электролите. Избыточное количество фторидных солей (более 0,3 % F) снижает выход по току и увеличивает выход шлама.

Из результатов приведенных работ можно заключить, что добавление фторидов оказывает существенное влияние на технико-экономические показатели магниевого производства. Для избежания избыточного добавления фторидов в солевые расплавы необходимо изучение растворимости фторидов, в первую очередь CaF_2 и MgF_2 .

В.Н. Десятником и соавторами [6] установлено, что растворимость фторида кальция в расплавленном хлориде калия даже при выдержке в течение 10...12 ч не превышает 1,0...1,3 % (по массе) при температуре предположительно 800...900 °С (в работе не указано).

В справочнике Н.К. Воскресенской [7] по расплавленным солям приведены данные по растворимости фторида кальция в расплавленной эквимольной смеси KCl-NaCl , из которых следует, что растворимость фторида кальция в расплавленной смеси KCl-NaCl растет с увеличением температуры (см. рис. 1,а) и при температуре 700 °С составляет 1,8 % (по массе).

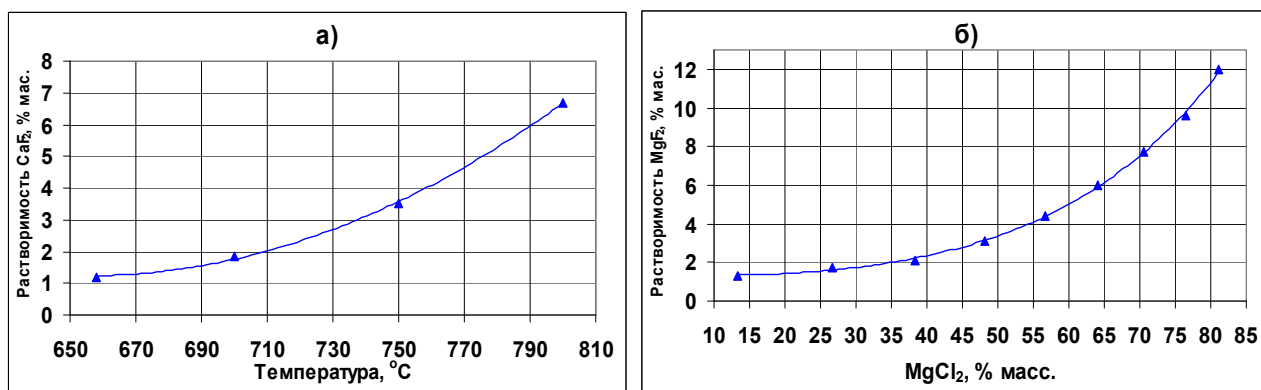


Рисунок 1 – Зависимости растворимости: а) CaF_2 в расплаве эквимольной смеси KCl-NaCl от температуры по данным [7] (значение растворимости при 700 °С получено экстраполяцией); б) MgF_2 в расплавах системы $\text{MgCl}_2\text{-NaCl}$ при 700 °С от концентрации MgCl_2 по данным [8]

В расплавах системы $\text{MgCl}_2\text{-NaCl}$ (см. рис. 1,б), по данным работы [8], наблюдается закономерное возрастание растворимости фторида магния по мере увеличения концентрации хлорида магния.

Г.А. Бухаловой [9] определены температуры ликвидуса в системе NaCl-KCl-CaF_2 , из которых можно определить (см. рис. 2,а), что растворимость фторида кальция при температуре 800 °С в расплавленных хлоридах калия и натрия составляет соответственно 1,6 и 6,5 % по массе, а в расплавленной смеси хлоридов натрия и калия при температуре 700 °С увеличение концентрации хлорида натрия с 40 до 60 % повышает растворимость с 2,1 до 3,1 %.

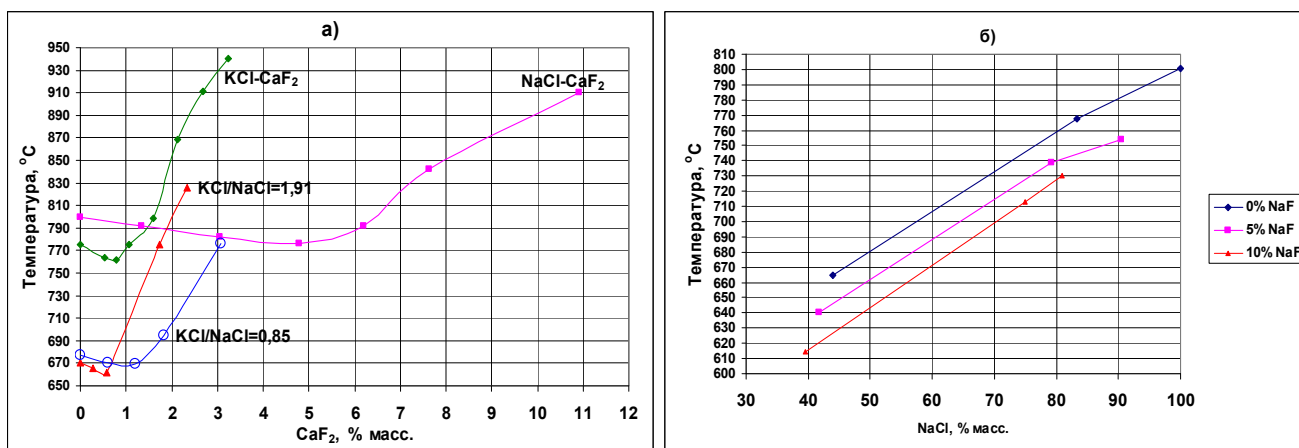


Рисунок 2 – Зависимости температуры ликвидуса: а) от концентрации CaF_2 , добавляемого в расплавы индивидуальных солей KCl , NaCl и смеси $\text{KCl}-\text{NaCl}$ при соотношениях $\text{KCl}:\text{NaCl}=1,91$ и $0,85$ по данным [9]; б) от концентрации NaCl в разрезах с постоянными концентрациями 0, 5 и 10 % NaF в расплавах системы $\text{KCl}-\text{NaCl}-\text{NaF}$ по данным [10]

Как следует из данных рис. 2,а, при температуре 780°C и выше растворимость фторида кальция в расплаве хлорида натрия в несколько раз выше, чем в расплаве хлорида калия. В расплавленной смеси этих хлоридов наблюдается аналогичная закономерность: при одинаковой температуре (превышающей 670°C) чем выше концентрация хлорида натрия, тем выше растворимость фторида кальция.

А.Ф. Алабышевым [10] проведено термическое исследование системы Na , K/Cl , F (рис. 2,б), из данных которого следует, что при одинаковой температуре при увеличении концентрации NaCl в расплавах системы $\text{KCl}-\text{NaCl}-\text{NaF}$ растворяется большее количество фторида натрия.

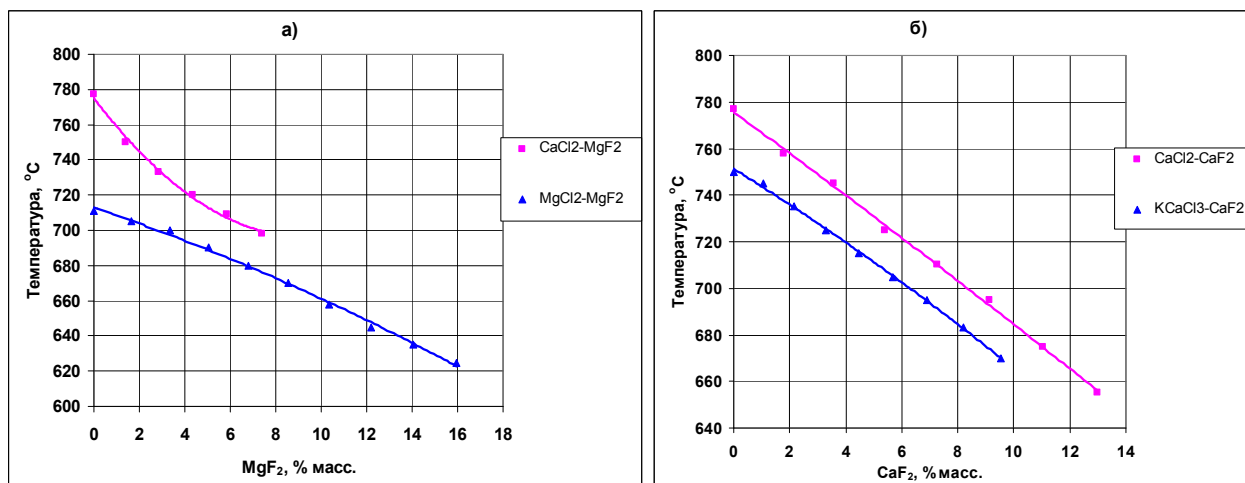


Рисунок 3 - Зависимости температуры ликвидуса в расплавах систем: а) $\text{CaCl}_2-\text{MgF}_2$ и $\text{MgCl}_2-\text{MgF}_2$ от концентрации MgF_2 по данным [11]; б) $\text{CaCl}_2-\text{CaF}_2$ и $\text{KCaCl}_3-\text{CaF}_2$ от концентрации CaF_2 по данным [12]

По данным работы [11], фторид магния с хлоридами магния и кальция образует эвтектики. Зависимости температуры ликвидуса от концентрации MgF_2 представлены на рис. 3,а. Видно, что растворимость MgF_2 при температуре 700°C в хлориде магния меньше ($\sim 2,8\%$), чем в хлориде кальция ($\sim 7,3\%$).

Фторид кальция с хлоридом кальция и смесью хлоридов калия и кальция также образует эвтектики. Зависимости температуры ликвидуса от концентрации CaF_2 пред-

ставлены на рис. 3,б, из которого видно, что при одинаковой температуре растворимость фторида кальция в расплаве $KCaCl_3$ меньше, чем в чистом хлориде кальция. Другими словами, добавление хлорида калия в расплав хлорида кальция уменьшает растворимость фторида кальция.

При сравнении данных рис. 3,а и 3,б можно отметить, что в хлориде кальция растворимость фторида магния меньше, чем растворимость фторида кальция.

Г.А. Бухаловой [13] определены температуры ликвидуса в тройной системе $CaCl_2$ - $NaCl$ - CaF_2 , по которым следует, что увеличение концентрации $NaCl$ и соответственно снижение $CaCl_2$ в расплаве системы $CaCl_2$ - $NaCl$ - CaF_2 увеличивает растворимость CaF_2 . Так, например, температуре 700 °С соответствуют два насыщенных состава расплава (% по массе): 89,3 $CaCl_2$, 7,4 $NaCl$, 3,3 CaF_2 и 47,4 $CaCl_2$, 36,4 $NaCl$, 16,2 CaF_2 .

В.Б. Фрейдлин с соавторами [14] изучал растворимость фторидов кальция и магния в калиевом электролите магниевых электролизера (точный состав не указан, но по данным ранее опубликованных работ, по видимому, имелся ввиду состав с массовым содержанием 7...12 % $MgCl_2$, 60...75 % KCl , 15...25 % $NaCl$). Изменение растворимости в течение времени описано формулами, графическое выражение которых представлено на рис. 4,а.

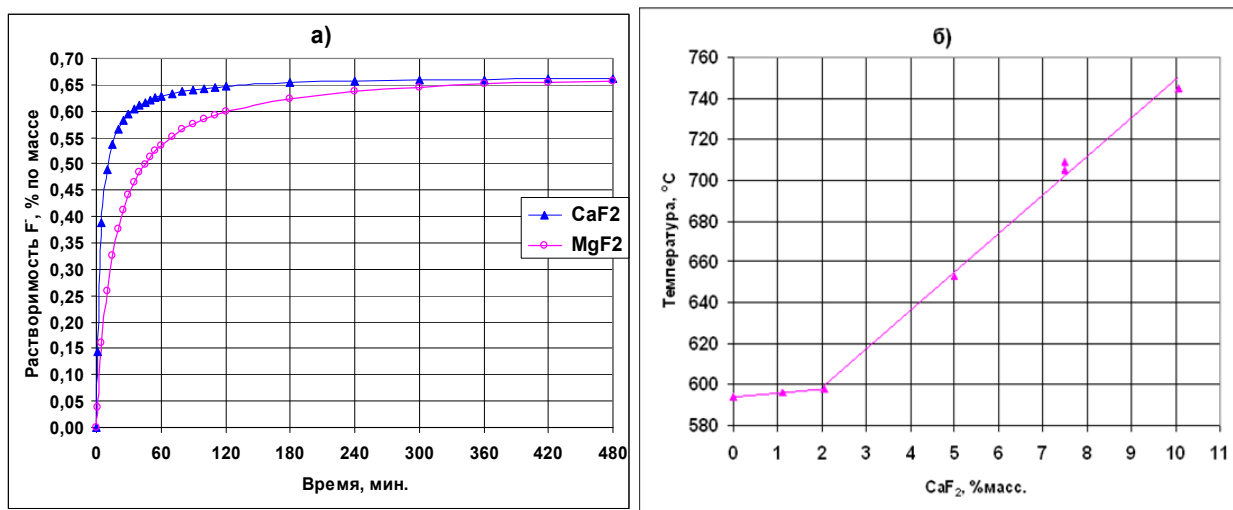
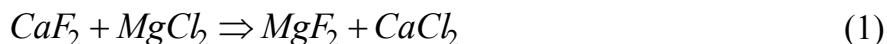


Рисунок 4 – Зависимости: а) растворимости фторидов кальция и магния в калиевом электролите при 700 °С по данным [14]; б) температуры ликвидуса в расплавах системы 5 % $MgCl_2$ - $NaCl$: $CaCl_2$ = 1:1,5- CaF_2 от концентрации CaF_2 по данным [16]

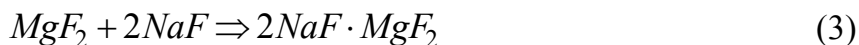
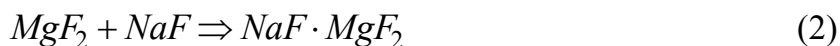
Как следует из данных рис. 4,а, скорость растворения фторида кальция больше, чем фторида магния, а получаемая в результате их растворения в течение более 5 ч концентрация иона фтора в расплаве практически одинакова. Можно предположить, что одинаковая растворимость иона фтора при растворении солей кальция и магния свидетельствует о полном прохождении реакции обмена



и в результате в обоих случаях мы рассматриваем только растворимость MgF_2 . Имеющееся небольшое отличие предположительно можно объяснить тем, что растворимость фторида магния в хлориде кальция выше, чем в хлориде магния (см. рис. 3,а) примерно в два раза (при температуре 700 °С), хотя в данном случае доля образующегося хлорида кальция и невелика.

К.Д. Мужжавлевым с соавторами [15] высказано предположение, что при введении фторида натрия в расплав системы $MgCl_2$ - KCl - $NaCl$ растворение MgF_2 происходит

вследствие прохождения реакций



и поэтому при введении в расплав NaF растворимость иона фтора составляет 0,5...2,0 % (по массе). Такой механизм растворения представляется маловероятным, потому что при введении фторида натрия в расплав, содержащий хлорид магния, происходит обменная реакция с образованием менее растворимого фторида магния (по сравнению с фторидом натрия) и, при избытке хлорида магния в образующемся расплаве, нужно рассматривать только растворимость чистого фторида магния.

Медиасом [16] были измерены температуры ликвидуса некоторых расплавов системы $\text{MgCl}_2\text{-NaCl-CaCl}_2\text{-CaF}_2$ при постоянной концентрации (5 % по массе MgCl_2) и массовом соотношении $\text{NaCl}:\text{CaCl}_2$ в интервале от 1 до 1,5 (см. рис. 4,б).

Из данных рис. 4,б следует, что при температуре 700 °С растворимость CaF_2 в расплаве системы 5 % $\text{MgCl}_2\text{-NaCl}:\text{CaCl}_2 = 1 : 1,5\text{-CaF}_2$ составляет приблизительно 7,4 % (масс.) при концентрации CaCl_2 в этом расплаве равной 44 % (по массе).

В табл. 1 приведены вычисленные по данным температур ликвидуса [7] величины растворимости фторида кальция в расплавах некоторых индивидуальных хлоридов и их смесей. Несмотря на несистематичность приведенных в таблице данных (данные при разной температуре), можно отметить, что растворимость фторида кальция уменьшается в ряду $\text{CaCl}_2, \text{NaCl}, \text{KCl}$.

Таблица 1 – Растворимость фторида кальция в некоторых расплавах хлоридов по данным [7]

Растворитель	Температура, °С	Растворимость CaF_2 , % (по массе)
<i>KCl</i>	762	1,6
<i>NaCl</i>	782	11,3
<i>BaCl}_2</i>	811	22,9
<i>CaCl}_2</i>	700	23,2
22,2 % <i>NaCl</i> -58 % <i>CaCl}_2</i>	700	19,8
43 % <i>KCl</i> -52,2 % <i>CaCl}_2</i>	572	4,8

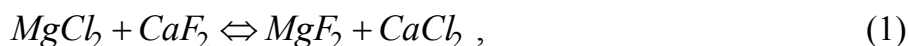
Растворимость фторида кальция при температуре 700 °С в расплавленной смеси хлоридов калия и бария при концентрации хлорида бария в интервале 41...73 %, по данным работы [17], находится в интервале 4,6...5,1 % по массе. Хотя данные работы [17] относятся к диапазону концентраций хлорида бария, которые обычно не применяют в металлургии магния, можно сказать, что изменение его концентрации в расплаве двойной системы с хлоридом калия приводит к незначительному изменению растворимости фторида кальция.

Во многих опубликованных работах [10-12,16,18-20] не учитывается прохождение обменной реакции между хлоридом магния и фторидом кальция, приводящее к изменению состава расплава и соответственно растворимости ионов фтора в нем.

Так как при температурах 650...750 °С фторид кальция и фторид натрия реагируют с хлоридом магния с образованием фторида магния, то целесообразно было изучить растворимость именно фторида магния в солевых расплавах, используемых в магниевом производстве.

Практически все солевые расплавы, применяемые в металлургии магния, содержат хлорид магния [21] (кроме случаев приготовления сплавов с редкоземельными металлами и с литием).

В работах [16,22] указывается, что в солевом расплаве, содержащем хлорид магния, происходит обменная реакция



которая протекает практически до конца ($\Delta G^0 = -48,0$ кДж/моль при температуре 700 °С по данным [16], а по данным работы [21] $\Delta G^0 = -114,1$ кДж/моль при той же температуре).

В солевом расплаве, содержащем хлориды магния и кальция, равновесие реакций обмена [табл. 2, реакции (1)-(10)] сдвинуто в сторону образования продуктов реакций и, судя по величине константы равновесия, вычисленной по изменению изобарно-изотермического потенциала при 700 °С (973 К), концентрации исходных веществ ничтожно малы.

Таблица 2 – Изменение изобарно-изотермического потенциала (ΔG) и константы равновесия (K_c) возможных реакций обмена в расплавах системы $\text{MgCl}_2\text{-KCl-NaCl-CaF}_2$ при 700 °С без учета изменения активностей ионов в многокомпонентной системе за счет разбавления и комплексообразования

Номер	Реакция	ΔG , кДж/моль	K_c
1	$\text{MgCl}_2 + \text{CaF}_2 \Rightarrow \text{MgF}_2 + \text{CaCl}_2$	-51,52	10^{12}
2	$\text{MgCl}_2 + 2\text{NaF} \Rightarrow \text{MgF}_2 + 2\text{NaCl}$	-128,96	10^{29}
3	$\text{MgCl}_2 + 2\text{KF} \Rightarrow \text{MgF}_2 + 2\text{KCl}$	-193,49	10^{43}
4	$\text{MgCl}_2 + \text{BaF}_2 \Rightarrow \text{MgF}_2 + \text{BaCl}_2$	-118,06	10^{27}
5	$2\text{NaF} + \text{CaCl}_2 \Rightarrow 2\text{NaCl} + \text{CaF}_2$	-98,74	10^{22}
6	$2\text{KF} + \text{CaCl}_2 \Rightarrow 2\text{KCl} + \text{CaF}_2$	-159,60	10^{36}
7	$\text{CaCl}_2 + \text{BaF}_2 \Rightarrow \text{CaF}_2 + \text{BaCl}_2$	-66,09	10^{15}
8	$2\text{KF} + \text{BaCl}_2 \Rightarrow 2\text{KCl} + \text{BaF}_2$	-91,11	10^{20}
9	$2\text{NaF} + \text{BaCl}_2 \Rightarrow 2\text{NaCl} + \text{BaF}_2$	-32,20	10^7
10	$\text{NaCl} + \text{KF} \Rightarrow \text{NaF} + \text{KCl}$	-30,43	10^7

Как следует из данных табл. 2 (реакции 1-4), в присутствии хлорида магния фториды кальция, натрия, калия и бария реагируют с образованием фторида магния. А при рассмотрении остальных реакций: фториды бария, натрия, калия в присутствии хлорида кальция реагируют с образованием фторида кальция, фториды натрия и калия в присутствии хлорида бария реагируют с образованием фторида бария, а в двойной системе Na , K/F , Cl фторид калия реагирует с хлоридом натрия с образованием фторида натрия. Таким образом, прочность химической связи атомов в рассматриваемых фторидах при температуре 700 °С по мере убывания можно расположить в ряд: MgF_2 , CaF_2 , BaF_2 , NaF , KF .

Закключение. Результаты проведенного анализа установлено существенное влияние добавок фторидов магния и кальция на показатели производства магния электролизом арсплавленных солей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Десятников О. .Г. Влияние добавок фторидов на выход по току при электролизе магния / О. Г. Десятников // Труды ВАМИ. – Л.: ВАМИ, 1960. – № 44. – С. 168.
2. Еремин Н. И. Неметаллические полезные ископаемые / Н. И. Еремин. – М.: Изд-во МГУ, 2004. – 224 с.

3. Исследование хлорируемости магния в электролитах различных составов / О. А. Лебедев, К. Д. Мужжавлев, А. Н. Татакин [и др.] // Цветные металлы. – 1971. – № 6. – С. 41.
4. Ключникова Е. Ф. Фазовый состав фтористых солей в электролитах и шлаках магниевых электролизеров / Е. Ф. Ключникова, К. Д. Мужжавлев, В. В. Журов // Цветные металлы. – 1973. – № 2. – С. 50.
5. Яковлева Г. А. Влияние добавок фторидов в магниевые электролиты / Г. А. Яковлева, Р. Г. Минина // Цветные металлы. – 2005. – № 12. – С. 69.
6. Диаграммы плавкости систем, содержащих хлориды калия, кальция и фторид кальция / В. Н. Десятник, Н. Н. Курбатов, В. А. Стрелов, В. В. Щавелев // Известия вузов. Цветная металлургия. – 1979. – № 4. – С. 65-68.
7. Справочник по плавкости систем из безводных неорганических солей / под ред. Н. К. Воскресенской. – М.: – Л.: Изд. АН СССР, 1961. – Т. 1. – 560 с.
8. Кувакин М. А. Тройная взаимная система из фторидов и хлоридов натрия и магния / М. А. Кувакин // Журнал неорганической химии. – 1971. – Т. 16. – Вып. 12. – С. 3292.
9. Бухалова Г. А. Четверные взаимные системы из фторидов и хлоридов натрия, калия, кальция и бария как основа флюсов для переплавки вторичных легких металлов / Г. А. Бухалова, А. Г. Бергман // Журнал прикладной химии. – 1955. – Т. XXVIII. – С. 1266-1274.
10. Алабышев А. Ф. Термическое исследование системы Na, K/Cl, F в области, богатой NaCl / А. Ф. Алабышев, Л. С. Купперберг // Труды ГИПХ. – 1947. – Вып. 39. – С. 150-156.
11. Sangster J. Phase Diagrams and Thermodynamic Properties of the 70 Binary Alkali Halide Systems Having Common Ion / J. Sangster, A. D. Pelton // J. Phys. Chem. Ref. Data. – 1987. – V. 16(3). – P. 509-610.
12. Chartrand P. Thermodynamic Evaluation and Optimization of the Li, Na, K, Mg, Ca/F, Cl Reciprocal System Using the Modified Quasichemical Model / P. Chartrand, A. D. Pelton // Met. & Mat. Trans., 32A, 1417-30 (2001).
13. Бухалова Г. А. Тройная взаимная система из фторидов и хлоридов натрия и кальция / Г. А. Бухалова // Журнал неорганической химии. – 1959. – Т. IV. – Вып. 1. – С. 117-122.
14. Использование отходов производства магнийдиркониевой лигатуры / В. Б. Фрейдлин, В. И. Грибов, Э. М. Лысенкер [и др.] // Цветная металлургия. – 1991. – № 3. – С. 29-30.
15. Влияние состава электролита на растворимость магния / К. Д. Мужжавлев, О. А. Лебедев, Н. А. Франтасьев [и др.] // Труды ВАМИ. – Л.: ВАМИ, 1974. – № 90. – С. 67.
16. Medias X. Термодинамические расчеты фазовых диаграмм и криоскопические измерения системы NaCl-CaCl₂-MgCl₂-CaF₂ / X. Medias, O. U. Tkacheva // CMG. – 2001. – V. 40. – № 1. – P. 33-46 (Canada).
17. Иванова Т. Н. Расчет и исследование диаграмм плавкости тройных подсистем четверной системы KCaCl₃-KCl-BaCl₂-CaF₂ / Т. Н. Иванова, Н. С. Мартынова, М. П. Сусарев // Журнал прикладной химии. – 1977. – № 10. – С. 2202-2206.
18. Голов А. Г. Диаграмма плавкости квазитройной системы (Na₂Cl₂-10 % MgCl₂)-(K₂Cl₂+10 % MgCl₂)-CaF₂ / А. Г. Голов, В. П. Жуков // Металлургия и химия титана. – М.: Металлургия, 1975. – С. 37.
19. Плотность некоторых промышленных флюсов для плавки магния / А. Е. Андреев, В. В. Родякин, С. О. Скрыпнюк, А. Ф. Вихарев // Сборник трудов института титана. – Т. 2. – М.: Металлургия, 1968. – С. 268.
20. Выбор рационального состава электролита для электролиза MgCl₂ / К. Д. Мужжавлев, О. А. Лебедев, Н. А. Франтасьев [и др.] // Труды ВАМИ. – Л.: ВАМИ, 1963. – № 51. – С. 116-118.
21. Портной К. И. Магниевые сплавы / К. И. Портной, А. А. Лебедев. – М.: Металлургиздат, 1952. – 353 с.
22. Щеголев В. И. Электролитическое получение магния / В. И. Щеголев, О. А. Лебедев. – М.: Руда и металлы, 2002. – 190 с.

