

О РАСТВОРИМОСТИ ФТОРИДОВ МАГНИЯ И КАЛЬЦИЯ В СОЛЕВЫХ РАСПЛАВАХ МАГНИЕВОГО ПРОИЗВОДСТВА

(Сообщение 2)

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

Розрахунково й експериментально підтверджено протікання реакцій обміну, продуктом яких, в розплавах системи Mg , Ca , Ba , K , Na/Cl , F , за рівноважних умов при надлишку хлориду магнію є фторид магнію. Методом ізотермічного насичення виміряно розчинність фторида магнію в деяких складах розплавлених сумішей хлоридів лужних і лужноземельних металів. Визначено залежності розчинності фториду магнію в деяких розплавах систем $MgCl_2-KCl-NaCl$, $MgCl_2-KCl-NaCl-CaCl_2$ і $MgCl_2-KCl-NaCl-BaCl_2$ від концентрації хлоридів магнію, кальцію, натрію й барію. Установлено, що розчинність фторида магнію в сольових розплавах систем $MgCl_2-KCl-NaCl$ і $MgCl_2-KCl-NaCl-BaCl_2$ збільшується прямо пропорційно концентрації хлоридів магнію, кальцію й натрію. Збільшення концентрації хлориду барію в сольових розплавах системи $MgCl_2-KCl-NaCl-BaCl_2$ практично не впливає на розчинність фторида магнію в межах точності обраної методики досліджень. Показано, що в розплавах, що містять хлорид магнію, існування розчиненого фторида кальцію малоймовірно.

Расчетным и экспериментальным путем подтверждено протекание реакций обмена, продуктом которых, в расплавах системы Mg , Ca , Ba , K , Na/Cl , F , в равновесных условиях при избытке хлорида магния является фторид магния. Методом изотермического насыщения измерена растворимость фторида магния в некоторых составах расплавленных смесей хлоридов щелочных и щелочноземельных металлов. Определены зависимости растворимости фторида магния в некоторых расплавах систем $MgCl_2-KCl-NaCl$, $MgCl_2-KCl-NaCl-CaCl_2$ и $MgCl_2-KCl-NaCl-BaCl_2$ от концентрации хлоридов магния, кальция и бария. Установлено, что растворимость фторида магния в солевых расплавах систем $MgCl_2-KCl-NaCl$ и $MgCl_2-KCl-NaCl-BaCl_2$ увеличивается прямо пропорционально концентрации хлоридов магния, кальция и натрия. Увеличение концентрации хлорида бария в солевых расплавах системы $MgCl_2-KCl-NaCl-BaCl_2$ практически не влияет на растворимость фторида магния в пределах точности избранной методики исследований. Показано, что в расплавах, содержащих хлорид магния, существование растворенного фторида кальция маловероятно.

Введение. В работе [1] выполнен анализ литературных источников по растворимости фторидов магния и кальция в расплавах систем $MgCl_2-KCl-NaCl$, $MgCl_2-KCl-NaCl-CaCl_2$ и $MgCl_2-KCl-NaCl-BaCl_2$.

Постановка задачи. Задачей настоящей работы является определение растворимости фторида магния при температуре 700 °С в расплавах вышеуказанных систем в диапазонах концентраций компонентов, используемых в промышленности, а также определение влияния состава расплава на растворимость.

Методика проведения исследований. Для исключения влияния обменных реакций на получаемые значения растворимости иона фтора в солевых расплавах в качестве фторсодержащего соединения использовали порошок химически чистого фторида магния.

При расчете растворимости фторида магния использовали результаты гравиметрического анализа полученных сплавов солей на содержание фторида магния.

Для опытов применяли солевые сплавы, приготовленные как в работе [2]. Сплав солей (400 г) расплавляли в кварцевом тигле и нагревали до температуры 700 °С, далее добавляли навеску (15...25 г) просушенного фторида магния (ХЧ). Полученную пульпу перемешивали в течение 60 мин. мешалкой (материал вала и лопастей - кварц) и производили отстой расплава при температуре 700 °С в течение 60 мин. По окончании отстоя осветленную часть расплава сливали в изложницу. После ее кристаллизации и охлаждения полученного сплава солей до температуры 80...100 °С приготавливали пробу (массой 150...200 г), которую загружали в стеклянную колбу, добавляли дистиллированную воду (0,5...0,8 л) и перемешивали мешалкой до полного растворения солевого сплава.

После выщелачивания растворимой части солевого сплава полученную пульпу отстаивали в течение 12...24 ч. Затем осветленный раствор декантировали и к оставшейся пульпе (70...100 мл) добавляли концентрированную соляную кислоту (1...3 мл) до достижения pH 2-3. Выщелачивание оксида магния производили в течение 8...10 ч, периодически добавляя кислоту. Далее пульпу фильтровали через предварительно прокаленный и взвешенный фильтр Гуча и промывали дистиллированной водой до исчезновения реакции на присутствие ионов магния, кальция или бария. Объем промывочного раствора во всех опытах составлял 50...60 мл, суммарный объем фильтрата и промывочного раствора – 570...620 мл. Фильтр с осадком сушили при температуре 150 °С в течение 6 ч и, после охлаждения в эксикаторе с осушителем (ангидроном), взвешивали на аналитических весах с точностью 0,001 г.

В табл. 1 приведены составы исследованных расплавов и полученные значения растворимости фторида магния.

Результаты опытов по растворимости фторида магния в расплавах хлоридов представлены на рис. 1-3.

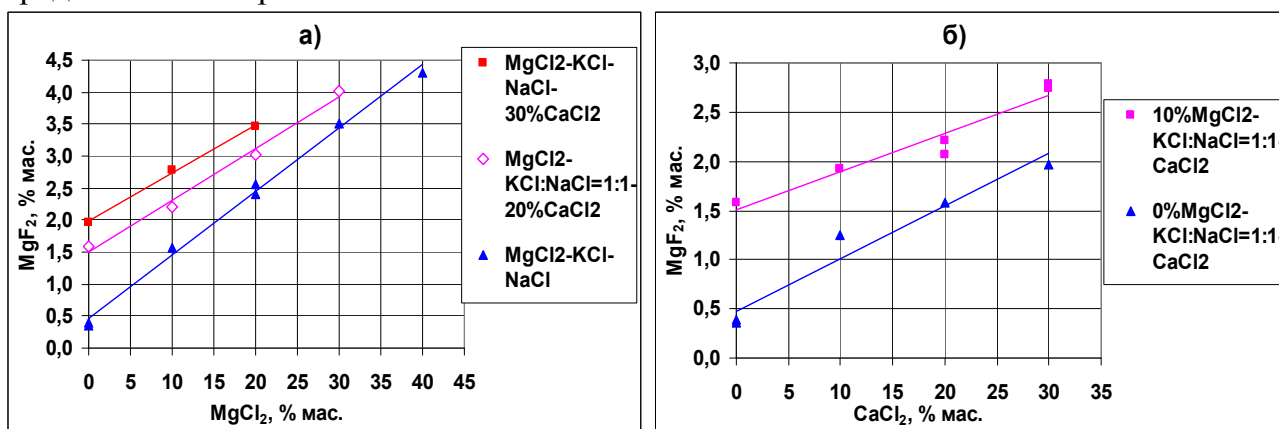


Рисунок 1 – Зависимость растворимости MgF_2 :

а) от концентрации $MgCl_2$ в расплавах систем $MgCl_2-KCl-NaCl$ и $MgCl_2-KCl-NaCl-CaCl_2$;

б) от концентрации $CaCl_2$ в расплавах систем 0 % $MgCl_2-KCl : NaCl = 1 : 1-CaCl_2$ и 10 % $MgCl_2-KCl : NaCl \approx 1 : 1-CaCl_2$

Как видно из рис. 1, растворимость фторида магния в солевых расплавах систем $MgCl_2-KCl-NaCl$ и $MgCl_2-KCl-NaCl-CaCl_2$ возрастает по мере увеличения концентрации хлоридов магния и кальция.

Величина растворимости фторида магния в расплаве 10 % $MgCl_2$, 50 % KCl , 40 % $NaCl$ (1,3 % по массе) в опытах 5 и 6 (здесь и далее номера опытов по табл. 1),

близка к величине растворимости при температуре 700 °С, полученной в работе [3] (1,3 % по массе в расплаве состава 13,4 % $MgCl_2$, 85,3 % $NaCl$).

Таблица 1 – Составы расплавов, растворимость MgF_2 при 700 °С и соответствующие ей вычисленные значения растворимости ионов F^- и CaF_2

Номер опыта	Добавлено MgF_2 , % от массы расплава	$MgCl_2$	KCl	$NaCl$	$BaCl_2$	$CaCl_2$	Раств. MgF_2 , % мас.	Раств. F^- , % мас.	Раств. CaF_2 , % мас.
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	3,8	0	56	44	0	0	0,37	0,22	0,45
2	4,0	10	60	30	0	0	1,29	0,79	1,62
3	3,8	10	50	40	0	0	1,35	0,82	1,69
4	4,1	10	30	60	0	0	1,65	1,01	2,07
5	5,0	20	50	30	0	0	2,56	1,56	3,21
6	8,4 (NaF)	20 (30)	45,5 (46,7)	34,1 (23,3)	0	0	2,29	1,39	2,87
7	5,0	30	40	30	0	0	3,52	2,15	4,41
8	5,0	40	30	30	0	0	4,30	2,62	5,39
9	5,0	0	45	45	0	10	1,25	0,76	1,57
10	5,0	0	40	40	0	20	1,58	0,96	1,98
11	5,0	0	35	35	0	30	1,97	1,20	2,47
12	5,0	10	40	40	0	10	1,93	1,18	2,41
13	5,0	10	60	10	0	20	2,01	1,23	2,52
14	5,0	10	35	35	0	20	2,21	1,35	2,77
15	5,0	10	10	60	0	20	2,47	1,51	3,09
16	5,0	10	10	50	0	30	2,78	1,70	3,48
17	5,0	10	50	10	0	30	2,74	1,67	3,43
18	5,0	20	10	40	0	30	3,46	2,11	4,34
19	5,0	20	30	30	0	20	3,03	1,85	3,80
20	5,0	20	30	30	0	20	3,22	1,96	4,04
21	10,0	30	50	0	0	20	3,59	2,19	4,50
22	10,0	30	25	25	0	20	4,15	2,53	5,20
23	10,0	30	0	50	0	20	4,25	2,59	5,33
24	3,8	0	45	45	10	0	0,49	0,30	0,61
25	3,8	0	50	35	15	0	0,53	0,32	0,67
26	3,8	0	45	35	20	0	0,49	0,30	0,62

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
27	3,8	0	40	40	20	0	0,55	0,34	0,69
28	3,8	10	55	25	10	0	1,33	0,81	1,67
29	4,0	10	50	25	15	0	1,29	0,79	1,61
30	3,8	10	45	25	20	0	1,38	0,84	1,73
31	5,8	15	50	25	10	0	1,52	0,93	1,91
32	3,8	20	40	30	10	0	2,35	1,43	2,95
33	5,0	20	40	20	20	0	2,01	1,23	2,52
34	7,5	30	40	20	10	0	3,10	1,89	3,88
35	6,3	30	30	20	20	0	3,05	1,86	3,83
36	10,0	40	40	10	10	0	4,00	2,44	5,01
37	3,8 (CaF_2)	0	56	44	0	0	-	0,53	1,1
38	5,0 (CaF_2)	8,5 (10)	54,9 (55)	24,9 (25)	10,0 (10)	1,7 (0)	1,22	0,74	1,53
39	5,0 (CaF_2)	26,9 (30)	39,8 (40)	19,9 (20)	10,0 (10)	3,5 (0)	2,47	1,51	3,09
40	7,7 (CaF_2)	10,5 (20)	45,2 (45)	23,8 (25)	9,8 (10)	10,7 (0)	2,08	1,27	2,61
41	5,667 (CaF_2)	0 (10)	~61 (60)	~31 (30)	-	7,84 (0)	-	0,44	-

Примечания:

- в опытах 37, 38, 39, 40, 41 для определения растворимости F^- добавляли фторид кальция, а в опыте 6 – фторид натрия.
- в опытах 6, 38-41 приведен расчетный состав с учетом реакций обмена, в скобках - исходный состав расплава до загрузки фторидов кальция или натрия.
- растворимость CaF_2 - расчетная величина (за исключением данных опыта 37).
- к расплаву 10 % MgCl_2 , 60 % KCl , 30 % NaCl (опыт 41) добавлено стехиометрическое количество фторида кальция по реакции (1) (табл. 2 [1]); результаты анализа осветленной части расплава: 0,09 % Mg^{2+} , 2,83 % Ca^{2+} и 0,44 % F^- .
- результаты параллельных опытов № 1, 5, 7, 8, 9, 14, 16, 22, 24, 28, 30, 32, 33, 34, 35 не вошли в таблицу, но на рис. 1-4 их значения приведены.

На рис. 2,а показаны зависимости растворимости фторида магния от концентрации хлорида магния в расплавах системы $MgCl_2-KCl-NaCl-BaCl_2$ при постоянных концентрациях 0, 10 и 20 % $BaCl_2$.

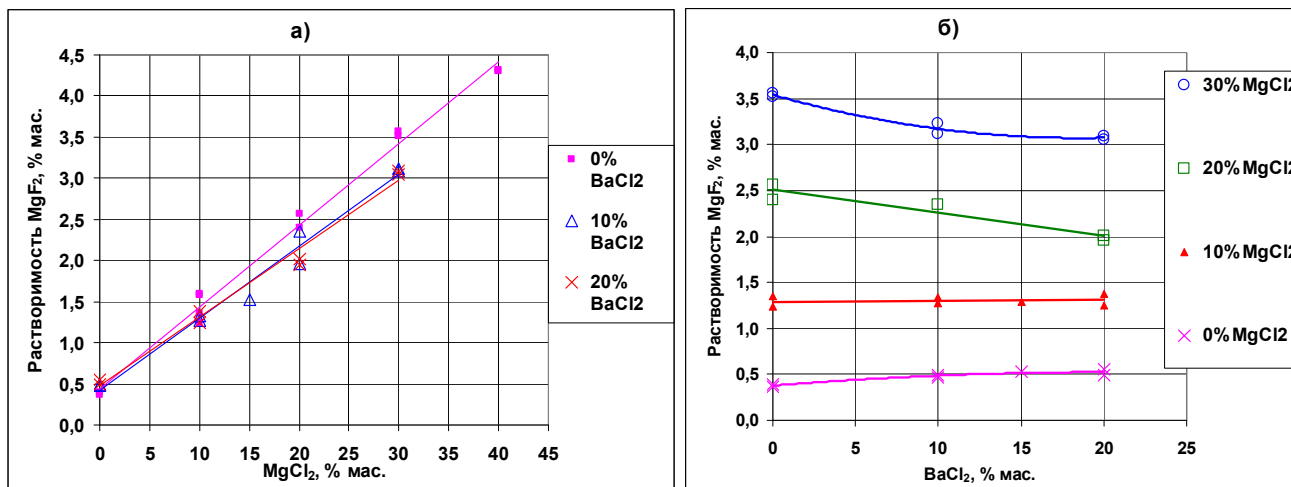


Рисунок 2 – Зависимость растворимости MgF_2 :
а) от концентрации $MgCl_2$ в расплавах системы $MgCl_2-KCl-NaCl-BaCl_2$ при массовом соотношении $KCl : NaCl = 1,3 \dots 2,0$ и концентрации 0, 10 и 20 % $BaCl_2$;
б) от концентрации $BaCl_2$ изоконцентрационных разрезов (0, 10, 20 и 30 % $MgCl_2$) системы $MgCl_2-KCl-NaCl-BaCl_2$ при массовом соотношении $KCl : NaCl = 1,0 \dots 2,2$

Как видно из данных рис. 2,а, увеличение концентрации хлорида магния в расплавах системы $MgCl_2-KCl-NaCl-BaCl_2$ приводит к линейному увеличению растворимости фторида магния, но в меньшей степени, чем в расплавах, не содержащих хлорид бария. На основании результатов, полученных в настоящей работе, представляется реальной величина растворимости фторида кальция в электролите магниевого электролизера, равная $1,5 \pm 0,1$ % по массе.

На рис. 2,б показаны зависимости растворимости фторида магния от концентрации хлорида бария в расплавах системы $MgCl_2-KCl-NaCl-BaCl_2$ при постоянной концентрации 0, 10, 20 и 30 % $MgCl_2$.

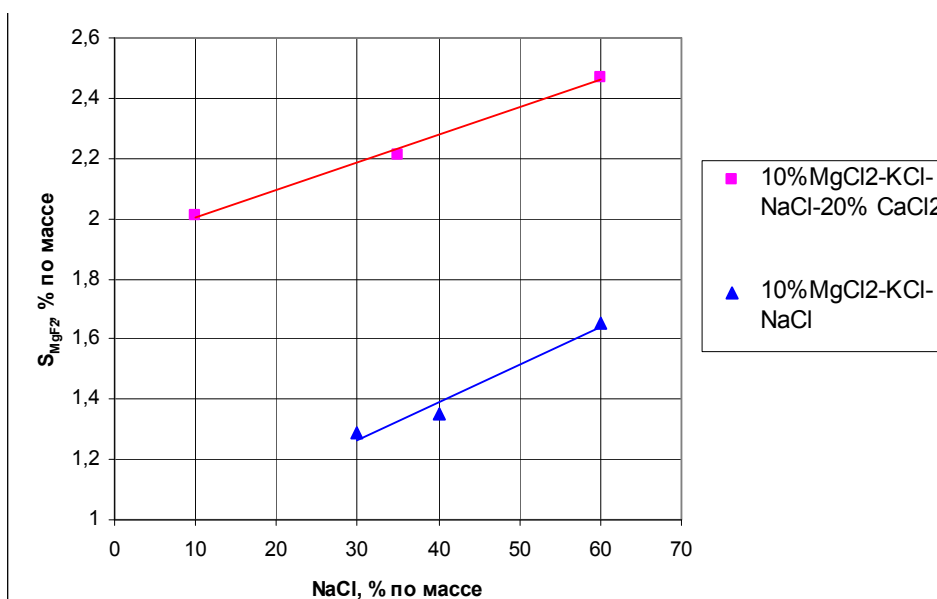


Рисунок 3 – Зависимость растворимости MgF_2 от концентрации $NaCl$ в расплавах системы $MgCl_2-KCl-NaCl-CaCl_2$ при постоянной концентрации 10 % $MgCl_2$ и постоянных концентрациях 0 и 20 % $CaCl_2$

Из данного рисунка следует, что увеличение концентрации хлорида бария практически не изменяет величину растворимости фторида магния в расплавах системы (0...30) % $MgCl_2$ - KCl - $NaCl$ -(0...20) % $BaCl_2$ в исследованном диапазоне концентраций.

На рис. 3 показаны зависимости растворимости фторида магния от концентрации хлорида натрия в расплавах системы $MgCl_2$ - KCl - $NaCl$ - $CaCl_2$ при постоянной концентрации 10 % $MgCl_2$ и постоянных концентрациях 0 и 20 % $CaCl_2$.

Из данных рис. 3 следует, что увеличение концентрации хлорида натрия (за счет уменьшения концентрации хлорида калия) при постоянных концентрациях остальных компонентов в расплавах систем $MgCl_2$ - KCl - $NaCl$ и $MgCl_2$ - KCl - $NaCl$ - $CaCl_2$ увеличивает растворимость фторида магния.

Различие во влиянии концентрации хлорида бария, по сравнению с хлоридами магния, кальция и натрия, на растворимость фторида магния в солевых расплавах предположительно можно объяснить различием радиусов ионов (катионов) и их поляризующей силы и, соответственно, влиянием этих факторов на диэлектрическую проницаемость расплавов.

Как указывает А.М. Голуб [3], способность растворителя образовывать с молекулами растворенного вещества связи физической и химической природы больше зависит от природы катиона, а не аниона, о чем свидетельствуют многочисленные экспериментальные данные.

На рис. 4 показана зависимость значений растворимости исследуемых расплавов (табл. 1) от поляризующей силы катионов растворителя (солевого расплава). Поляризующую силу катионов растворителя рассчитывали как сумму произведений массовых долей компонентов солевого расплава на соответствующее значение поляризующей силы катиона. Значение поляризующей силы ионов взяты из работы [4].

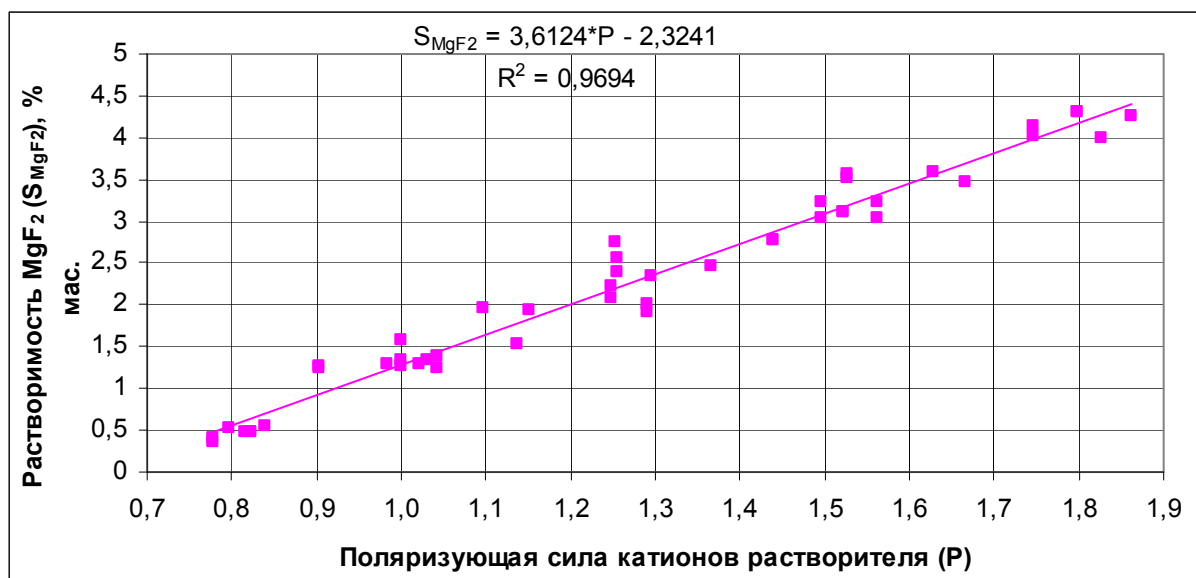


Рисунок 4 – Зависимость растворимости фторида магния от поляризующей силы катионов солевого расплава – растворителя

Как видно из данных рис. 4, наблюдается четкая корреляционная зависимость (коэффициент корреляции $R = 0,98$) между поляризующей силой катионов растворителя и растворимостью фторида магния в расплавленных хлоридах.

В табл. 2 приведены данные о поляризующей силе некоторых ионов и ионные радиусы из работы [4]. Поляризующую силу ионов (P) расплава-растворителя вычисляли

как сумму произведений массовых долей катионов и аниона (хлора) на соответствующую величину поляризующей силы ионов:

$$P = C_{MgCl_2} \cdot 0,2553 \cdot 3,29 + C_{KCl} \cdot 0,5244 \cdot 0,57 + C_{NaCl} \cdot 0,3934 \cdot 1,04 + C_{CaCl_2} \cdot 0,3611 \cdot 1,78 + C_{BaCl_2} \cdot 0,6595 \cdot 0,98 - [1 - (C_{MgCl_2} \cdot 0,2553 + C_{KCl} \cdot 0,5244 + C_{NaCl} \cdot 0,3934 \cdot 1,04 + C_{CaCl_2} \cdot 0,3611 + C_{BaCl_2} \cdot 0,6595)] \cdot 0,3 \quad (1)$$

где C_{MgCl_2} , C_{KCl} , C_{NaCl} , C_{CaCl_2} , C_{BaCl_2} – массовые доли соответствующих хлоридов.

Таблица 2 – Поляризующая сила некоторых ионов и их ионные радиусы, а также электроотрицательность соответствующих атомов

Ион	Поляризующая сила (P)	Ионные радиусы для координационного числа 6, А	Электроотрицательность*)
Mg^{2+}	3,29	0,78	1,23
Ca^{2+}	1,78	1,06	1,04
Na^+	1,04	0,98	0,93
Ba^{2+}	0,98	1,43	0,97
K^+	0,57	1,33	0,91
F^-	0,57	1,33	4,10
Cl^-	0,30	1,81	2,83

Примечание: *) по шкале Оллреда и Рокоу

Поляризующая сила ионов зависит не только от заряда и радиуса, но и от конфигурации электронных оболочек. Как указывается в работе [3], расстояние между катионами и анионами при плавлении уменьшается, значение координационного числа также уменьшается и, следовательно, поляризующая сила ионов должна увеличиваться. Судя по величине поляризующей силы ионов (табл. 2), следует ожидать, что уменьшение отношения $KCl : NaCl$ (увеличение концентрации хлорида натрия за счет уменьшения концентрации хлорида калия при постоянных концентрациях остальных компонентов) в расплаве должно увеличивать растворимость фторида магния. Увеличение растворимости фторида магния с ростом концентрации хлорида натрия за счет соответствующего снижения концентрации хлорида калия в расплавах хлоридов щелочных и щелочноземельных металлов подтверждается при анализе данных работ [5-8].

Таким образом, в соответствии с уменьшением поляризующей силы ионов, зависимость растворимости фторида магния в солевых расплавах системы $MgCl_2$ - KCl - $NaCl$ - $CaCl_2$ - $BaCl_2$ от содержания компонентов расплава можно расположить по уменьшению влияния в следующий ряд: $MgCl_2$; $CaCl_2$; $NaCl$; $BaCl_2$; KCl .

Таблица 3 – Зависимости растворимости фторида магния от поляризующей силы ионов расплава

Система	Зависимость растворимости фторида магния от поляризующей силы ионов расплава (P)	Коэффициент корреляции, R
$MgCl_2$ - $NaCl$ - KCl	$S_{MgF_2} = 16,746P - 7,8564$	0,98
$MgCl_2$ - $NaCl$ - KCl - $CaCl_2$	$S_{MgF_2} = 13,296P - 6,1763$	0,95
$MgCl_2$ - $NaCl$ - KCl - $BaCl_2$	$S_{MgF_2} = 14,561P - 7,2775$	0,94

Зависимости растворимости фторида магния (S_{MgF_2} , % по массе) в изученных интервалах концентраций компонентов расплава от поляризующей силы ионов расплава

(P) для систем $MgCl_2-KCl-NaCl$, $MgCl_2-KCl-NaCl-CaCl_2$ и $MgCl_2-KCl-NaCl-BaCl_2$ представлены в табл. 3.

Аналогично зависимости растворимости фторида магния от поляризующей силы катионов расплава наблюдается четкая зависимость растворимости фторида магния от энтальпии гидратации катионов. Полученные данные по растворимости фторида магния S_{MgF_2} в солевых расплавах имеют явно выраженную корреляцию ($R = 0,99$) со значениями энтальпий гидратации катионов солевого расплава (H_{hyd} , кДж/кг), которая имеет вид:

$$S_{MgF_2} = 0,000136 \cdot H_{hyd} - 1,1187 . \quad (2)$$

Данные по растворимости фторида магния в солевых расплавах также коррелируют ($R = 0,91$) с числом молекул воды, связанных с ионами в 1 Н растворе, вычисленным по данным работы [9]:

$$S_{MgF_2} = 0,845 \cdot n - 4,204 , \quad (3)$$

где n – количество молекул воды, шт.

В работе [10] найдена корреляция растворимости солей в воде и разности масс между анионами и катионами для галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов. Значения растворимости фторида магния, полученные в настоящей работе, также коррелируют с отношением разности масс анионов (M_a) и катионов (M_k) компонентов расплава и средней молекулярной массы расплавов (M_g). Аналогично наблюдается корреляция растворимости фторида магния с массовой долей иона хлора в расплаве (M_{Cl-}). В исследованном диапазоне концентраций компонентов расплава зависимости растворимости фторида магния от вышеперечисленных отношений и массовой доли хлора, обозначенных как фактор X , имеют вид, представленный в табл. 4.

Таблица 4 – Зависимости растворимости фторида магния от отношения разности масс анионов и катионов и средней молекулярной массы расплавов и от массовой доли иона хлора в расплавах различных систем

Система	Фактор (X)	Зависимости S_{MgF_2} от (X)	Коэффициент корреляции R
$MgCl_2-NaCl-KCl$	$(M_a - M_k) / M_g$	$S_{MgF_2} = 16,91X - 0,19$	0,98
$MgCl_2-NaCl-KCl-CaCl_2$	$(M_a - M_k) / M_g$	$S_{MgF_2} = 13,64X - 0,14$	0,95
$MgCl_2-NaCl-KCl-BaCl_2$	$(M_a - M_k) / M_g$	$S_{MgF_2} = 13,41X - 1,87$	0,82
$MgCl_2-NaCl-KCl$	(M_{Cl-})	$S_{MgF_2} = -40,67X - 19,82$	0,97
$MgCl_2-NaCl-KCl-CaCl_2$	(M_{Cl-})	$S_{MgF_2} = -30,69X - 15,07$	0,92
$MgCl_2-NaCl-KCl-BaCl_2$	(M_{Cl-})	$S_{MgF_2} = -38,12X - 19,61$	0,91

Из приведенных уравнений следует, что чем больше разность масс анионов и катионов расплава, тем выше растворимость в нем фторида магния или, соответственно, чем больше массовая доля иона хлора в расплаве, тем ниже растворимость в нем фторида магния.

Такие, судя по величине коэффициентов корреляции, явно выраженные зависимости (табл. 4) дают возможность предположить, что в исследованных солевых расплавах должны наблюдаться закономерности изменения растворимости фторида магния, аналогичные зависимостям, выявленным для водных растворов [10]. Если же взять расплавы с постоянной концентрацией хлорида магния, то растворимость фторида магния

в расплавах вышеперечисленных систем имеет различную зависимость от массовой доли иона хлора в расплаве – в системе $\text{constMgCl}_2\text{-KCl-NaCl}$ наблюдается увеличение растворимости, в системе $\text{constMgCl}_2\text{-KCl-NaCl-BaCl}_2$ весьма незначительное увеличение, в системе $\text{constMgCl}_2\text{-KCl-NaCl-constCaCl}_2$ слабое уменьшение и в системе $\text{constMgCl}_2\text{-KCl-NaCl-CaCl}_2$ весьма сильное уменьшение растворимости фторида магния при увеличении массовой доли хлора.

Приближенную формулу для расчета растворимости фторида магния для различных составов расплава можно записать как

$$S_{\text{MgF}_2} = 0,0980 C_{\text{MgCl}_2} + 0,0027 C_{\text{KCl}} + 0,0071 C_{\text{NaCl}} + 0,0030 C_{\text{BaCl}_2} + 0,0470 C_{\text{CaCl}_2} \cdot (4)$$

Таким образом, изменение концентрации катионов магния, кальция, бария и натрия оказывает различное по значению влияние на растворимость фторида магния. Степень влияния концентрации катионов можно оценить по значениям коэффициентов перед концентрациями соответствующих солей в формуле (4). Следует отметить, что значение растворимости фторида магния в солевых расплавах систем $\text{MgCl}_2\text{-NaCl-KCl}$, $\text{MgCl}_2\text{-NaCl-KCl-CaCl}_2$ и $\text{MgCl}_2\text{-NaCl-KCl-BaCl}_2$ отличается от экспериментальных данных в среднем на $\pm 8\%$ (отн.), а для расплавов, не содержащих хлорид магния, значение растворимости, получаемое по формуле (4), отличается от полученного экспериментально в среднем на 16% (отн.).

Для использования в промышленности такой точности достаточно для того, чтобы рассчитать требуемую добавку фторидов в расплав и за счет этого уменьшить потери фтористых солей вследствие их избыточной загрузки.

Выводы

1. Показано, что при введении фторидов в солевые расплавы, содержащие хлорид магния, возможно существование только фторида магния в растворенном виде, при растворении фторидов кальция и натрия происходит обменная реакция с образованием фторида магния (при избытке хлорида магния).

2. Определены зависимости растворимости фторида магния в некоторых расплавах систем $\text{MgCl}_2\text{-KCl-NaCl}$, $\text{MgCl}_2\text{-KCl-NaCl-CaCl}_2$ и $\text{MgCl}_2\text{-KCl-NaCl-BaCl}_2$ от концентрации хлоридов магния, кальция, бария и натрия.

3. Установлено, что растворимость фторида магния в солевых расплавах систем $\text{MgCl}_2\text{-KCl-NaCl}$ и $\text{MgCl}_2\text{-KCl-NaCl-CaCl}_2$ увеличивается прямо пропорционально концентрации хлоридов магния и кальция.

4. Увеличение концентрации хлорида бария в солевых расплавах системы $\text{MgCl}_2\text{-KCl-NaCl-BaCl}_2$ в интервале концентраций хлорида бария от 0 до 20 % практически не влияет на растворимость фторида магния.

5. Зависимость растворимости фторида магния в солевых расплавах системы $\text{MgCl}_2\text{-KCl-NaCl-CaCl}_2\text{-BaCl}_2$ от содержания компонентов расплава можно расположить по уменьшению влияния в следующий ряд: MgCl_2 ; CaCl_2 ; NaCl ; BaCl_2 ; KCl .

6. При избыточном добавлении фторида кальция (сверх растворимости иона фтора) в электролит магниевых электролизеров увеличиваются потери хлорида магния в шлам в виде фторида магния.

7. Для металлургии магния в перспективе представляет интерес определение влияния содержания иона фтора в расплаве на поверхностное натяжение расплавов на границе с твердой поверхностью из оксида магния и на границе с твердым и жидким магнием, а также влияния на скорость гидролиза хлоридных расплавов при контакте с атмосферным воздухом [11].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Комелин И. М.* О растворимости фторидов магния и кальция в солевых расплавах магниевого производства (Сообщение 1) / И. М. Комелин // *Металургія: наукові праці ЗДІА.* – Запоріжжя: РВВ ЗДІА, 2011. – Вип. 24. – С. 52-59.
2. *Баранник И. А.* Исследование физико-химических свойств некоторых составов расплава солей систем $KCl-NaCl-MgCl_2-NaBr$ и $KCl-NaCl-MgCl_2-CaCl_2$ / И. А. Баранник, И. М. Комелин // *Proc. in "Magnesium Technology 2002"* ed. by Howard Kaplan, TMS, 2002. – P. 229.
3. *Голуб А. М.* Сольватация неорганических веществ и комплексообразование в неводных растворах / А. М. Голуб // *Успехи химии.* – 1975. – Т. 45. – № 6. – С. 961-997.
4. *Баймаков Ю. В.* Электролиз расплавленных солей / Ю. В. Баймаков, М. М. Ветюков. – М.: *Металлургия*, 1966. – С. 22.
5. *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.
6. *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.
7. *Sangster J.* "Phase Diagrams and Thermodynamic Properties of the 70 Binary Alkali Halide Systems Having Common Ions" / J. Sangster, A. D. Pelton // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* – 1987. – V. 16(3). – P. 509-510.
8. Влияние состава электролита на растворимость магния / *К. Д. Мужжавлев, О. А. Лебедев, Н. А. Франтасьев* [и др.] // *Труды ВАМИ.* – Л.: 1974. – № 90. – С. 67.
9. *Реми Г.* Курс неорганической химии / Г. Реми. – М.: *Мир*, 1963. – Т. 1. – С. 100.
10. *Шулындин А. А.* Растворимость и соотношение масс ионов у солей, кислот и оснований / А. А. Шулындин // *Вестник МГУ.* – Сер. 2. Химия. – 1999. – Т. 40. – № 4. – С. 233.
11. *И.М. Комелин.* Совершенствование конструкции и технологии рафинирования магния и его сплавов в печах с солевым обогревом / И. М. Комелин, И. А. Баранник, И. Л. Сикорская // *Металлургія: наукові праці ЗДІА.* – Запоріжжя: РВВ ЗДІА, 2006. – Вип. 14. – С. 44-48.

Стаття надійшла до редакції 03.05.2011 р.
Рецензент, проф. Д.В. Прутцьков