

**ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОЕДИНЕНИЯ NaAlF_4
В КВАЗИБИНАРНОЙ СИСТЕМЕ NaF-AlF_3**

Худолеева Е.Е., Зайцева Ю.Н., Цурган Л.С.

Научные руководители – д.х.н. Кирик С.Д., к.т.н., доцент Цурган Л.С.

Сибирский федеральный университет

При производстве алюминия для увеличения выхода годного применяют электролизеры с обожженными анодами (ОА), так как они работают с дефицитом электролита, менее энергозатратны и имеют более эффективные конструкции газоочистки по сравнению с электролизерами с самообжигающимися анодами (СОА). При использовании электролизеров с обожженными анодами (ОА) наиболее эффективной из добавок является фторид алюминия (AlF_3), который способствует уменьшению температуры плавления электролита, повышению электрической проводимости, уменьшению потерь алюминия с отходящими газами. Системы газоочистки электролизеров непосредственно связаны с введением добавок в электролит, поскольку в процессе электролиза образуются вредные газообразные соединения на основе их компонентов. Фторид алюминия является дорогим сырьем и значительно расходуется при получении электролитического алюминия, поэтому возникла проблема замены фторида алюминия на более экономически выгодную добавку. Такой альтернативной добавкой может быть тетрафторалюминат натрия (NaAlF_4), так как он менее летучий по сравнению с фторидом алюминия; его применение экологически целесообразно. Недостаток: его применение приводит к непостоянному составу электролита. Непостоянство состава происходит за счет возгона паров с данным соединением.

Введение добавок в расплав увеличивает его электропроводность, уменьшает вязкость, повышает катодный выход по току, изменяет соотношение плотности электролита и алюминия при определенной температуре, поскольку от этого зависит их взаимное положение в электролизере и степень неидеальности системы.

Следовательно, для увеличения выхода алюминия необходимо постоянно регулировать контроль состава электролита. Корректировка состава ведется по криолитовому отношению KO – это отношение концентрации фторида натрия к фториду алюминия, выраженных в молях. Для периодической корректировки необходимо вводить солевые и оксидные добавки. Для расчета вводимого количества добавляемых компонентов нужно знать область изменения KO и массу электролита.

Для увеличения срока службы электролизеров и во избежание больших потерь алюминия при электролизе, следует понижать криолитовое отношение. В настоящее время, рекомендуемое криолитовое отношение промышленных электролитов, находится в пределах 2,6-2,8, что оказывает положительное влияние на технико-экономические показатели процесса.

Повсеместно для определения количества фаз на алюминиевых заводах используются рентгеноструктурный фазовый (РФА) и рентгеноспектральный анализы проб электролита. Несмотря на то, что при РФА закристиализованных проб электролита тетрафторалюминат натрия не наблюдался, исследование областей его существования является очень важным, поскольку состав промышленного электролита относится к кислой области ($\text{KO}=2,6-2,8$). В качестве добавки в электролит, в настоящее время рассматривается тетрафторалюминат натрия, который является химическим соединением квазибинарного разреза NaF-AlF_3 в области, богатой фторидом алюминия. Наиболее достоверный квазибинарный разрез NaF-AlF_3 , построен по результатам Д. Холма и др., С.Д Кирика и др. (рис.1).

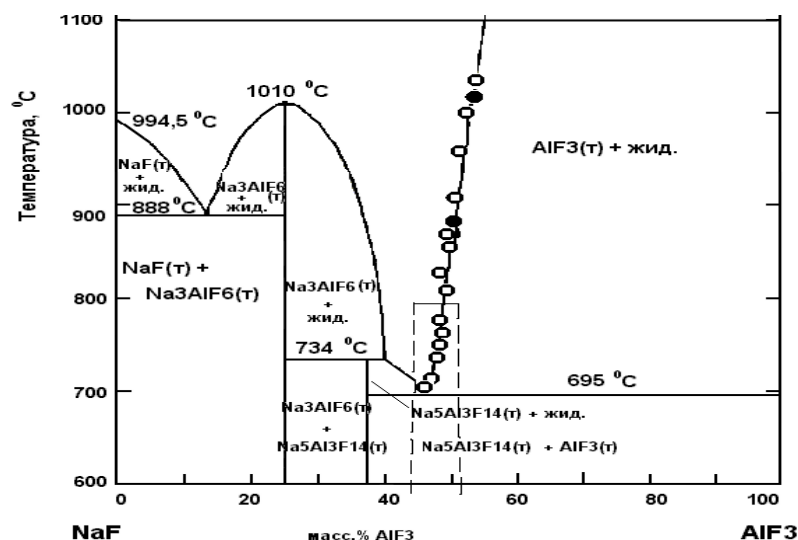


Рис. 1. Квазибинарный разрез NaF-AlF₃

Согласно реакции $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14} + 2 \text{AlF}_3 \rightarrow 5 \text{NaAlF}_4$, тетрафторалюминат натрия синтезировали из хиолита ($\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$) и фторида алюминия (AlF_3). Образцы электролитов массой 5 грамм нагревали при температурах от 580 до 740°C с шагом в 20°C в течение 15, 60, 180 минут в печи сопротивления «LAC 02/12» (Чехия), после чего подвергали закалке. Температуры синтеза выбраны по квазибинарному разрезу.

Синтезированные образцы, для определения фазового состава, исследовали качественным рентгеноструктурным анализом. Съемка проводилась на дифрактометре XPert PRO, с использованием отфильтрованного $\text{Cu}_{K\alpha}$ излучения.

Для получения соединения тетрафторалюминат натрия, было важно зафиксировать температуру жидкого электролита, так как в равновесии состав жидкости и пара одинаков и NaAlF_4 более устойчив. Как показали исследования, электролит находится в интервале температур от 580 до 680°C. Жидкий электролит образуется при 700°C.

На дифрактограммах образцов, закаленных с 580 и 600°C после выдержки в течение 15 минут, зафиксированы линии хиолита ($\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$) и криолита (Na_3AlF_6), а при увеличении выдержки до 60 мин., фиксируются также линии фторида алюминия AlF_3 . После выдержки в течение 180 минут, на дифрактограммах образцов, закаленных с 580°C, фиксируются линии фторида натрия (NaF), а увеличение температуры нагрева под закалку до 600°C приводит к появлению линий $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

При РФА образцов, синтезированных при температурах 620, 640, 660°C в течение 15, 60, 180 минут, обнаружены линии хиолита ($\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$), криолита (Na_3AlF_6), фторида алюминия (AlF_3). Фаза тетрафторалюминат натрия (NaAlF_4) не обнаружена (рис.2).

На дифрактограммах образцов, синтезированных при температурах 680, 700, 720, 740°C с выдержкой в течение 15 мин., регистрируются линии хиолита ($\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$), криолита (Na_3AlF_6), фторида алюминия (AlF_3) и тетрафторалюмината натрия (NaAlF_4). Увеличение времени выдержки до 60 и 180 минут приводит к уменьшению интенсивности линий соединения NaAlF_4 (рис.2).

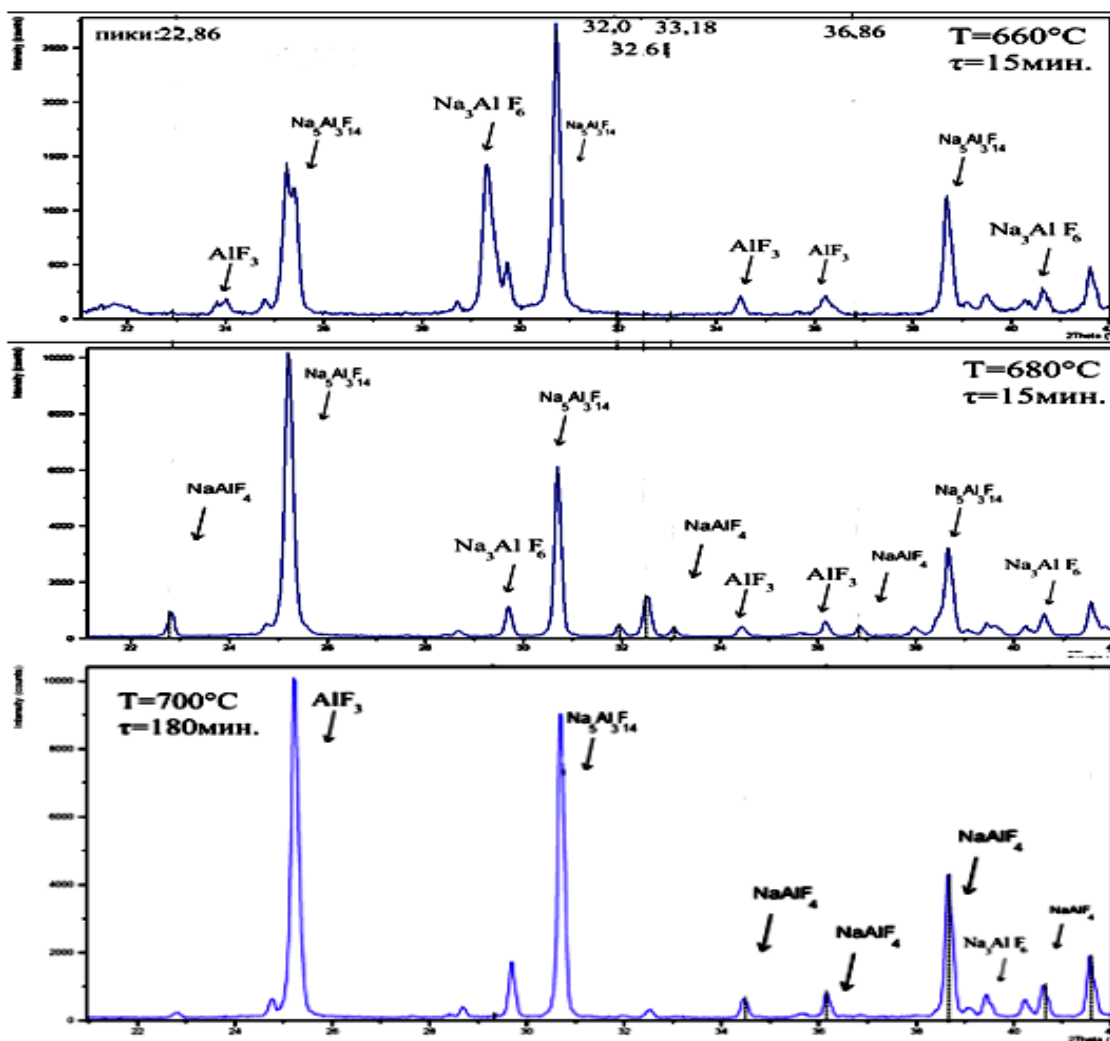


Рис. 2. Дифрактограммы образцов, синтезированных при температурах 660,680,700 °С

Таким образом, полученные результаты дают возможность сделать следующие выводы.

Синтез образцов алюминиевых электролитов при температурах от 580 до 660°С с выдержкой 15, 60 и 180 минут приводит к образованию хиолита ($\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$), криолита (Na_3AlF_6), фторида алюминия (AlF_3).

Тетрафторалюминат натрия (NaAlF_4) образуется после синтеза при 680°С с выдержкой в течение 15 минут.

Температура образования жидкого электролита составляет 700°С.

Изученные процессы указывают на то, что температура распада тетрафторалюмината натрия (NaAlF_4) на хиолит ($\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$) и фторид алюминия (AlF_3), на квазибинарном разрезе $\text{NaF}-\text{AlF}_3$, равна 680°С.