

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ МИНЕРАЛОГИЧЕСКОГО СОСТАВА ПРОМЫШЛЕННЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

А. В. Мухетдинова, В. А. Бычинский, А. А. Тупицын

*Учреждение Российской академии наук Институт Геохимии им. А. П. Виноградова
Сибирского отделения РАН, 664033, Иркутск, ул. Фаворского, 1-а.*

Проведено термодинамическое моделирование (ТДМ) процесса плавления электролита ($\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{--AlF}_3$) с целью уточнения содержания элементов и фазового состава. Разработана термодинамическая модель, позволяющая сократить время и затраты на химико-аналитическое исследование состава электролита алюминиевых ванн, необходимого для стабильного ведения процесса электролиза. Расчет равновесного состава электролита проводился минимизацией свободной энергии Гиббса с помощью программного комплекса «Селектор» [Каргов, 2002].

Недостатки используемых в лабораторной практике методов заключаются в расхождении результатов, полученных с помощью химических и рентгеновских методов анализов. Это обусловлено тем, что анализируются закристиллизованные пробы, которые отличаются от расплавленного электролита по составу и свойствам.

Сформированная резервуарно-динамическая модель позволяет уточнить элементный состав электролита и рассчитать минералогический в зависимости от температурного режима. На основе результатов химического анализа возможность этих составов можно только предположить, так как действительное их содержание, а также состав газовой фазы, неизвестны. ТДМ эти данные позволяет рассчитать.

Моделируемая система включает расплав электролита с растворенными в нем компонентами, конденсированные однокомпонентные фазы, фазы твердых растворов и газовую смесь, т.е. все вещества, которые могут присутствовать в системе $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{--AlF}_3$ в интервале температур 25–1000 °С. Поскольку в электролите присутствуют добавки CaF_2 , MgF_2 , KF и LiF , в модель введены содержания Ca , Mg , K и Li . В табл. 1 представлен список основных компонентов моделируемой системы. Термодинамические свойства компонентов модели взяты из справочников [Chase, 1999; Yokokawa, 1988]

Чтобы приблизить модельный эксперимент к реальным условиям анализа электролита, в расчетах использовались содержания компонентов, полученные с помощью химического анализа системы $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{--AlF}_3$, выполненного в лаборатории физических и химических методов анализов ОАО «СибВАМИ» (г. Иркутск). Важно отметить, что элементный состав модели может быть расширен, более того, возможности предлагаемого метода таковы, что достаточно вполне ограниченных данных рентгеновского дифракционного фазового анализа (РФА), чтобы оценить пропущенные аналитиком не только минералогические фазы, но и химические элементы.

В табл. 2 представлен пример обработки результатов химического и рентгенодифракционного анализов электролита. Сравнительно небольшие изменения содержания фтора приводят к значительным изменениям минералогического состава электролита. В процессе химического анализа (спекание образцов) происходят потери фтора. Производилась серия расчетов с вариациями элементного состава. Изменялось содержание

Таблица 1

Список компонентов системы F–Al–Ca–Mg–Na–K–Li

Фазовый состав	Стехиометрические формулы компонентов
Газы	AlF , AlF_2 , AlF_3 , NaF , $(\text{NaF})_2$, NaAlF_4 , KF , $(\text{KF})_2$, F , LiAlF_4 , LiF , $(\text{LiF})_2$
Твердые фазы	AlF_3 , K_3AlF_6 , Na_3AlF_6 , $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$, CaF_2 , KF , NaF , MgF_2 , CaAl_4
Расплав	AlF_3 , CaF_2 , KF , MgF_2 , Na_3AlF_6 , $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$, NaF , Li_3AlF_6

**Сопоставление результатов химического и рентгенодифракционного
анализов электролита с данными ТДМ, % (вес.)**

Элементы	Химический анализ	Скорректированный химический состав	Фазы	РФА	Модель на основе химического анализа	Модель на основе скорректированного химического состава
Al	14.22	13.96	Na_3AlF_6	52.30	51.49	52.01
Ca	3.48	3.45	$\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$	38.03	34.22	37.62
F	49.8	50.99	MgF_2	2.86	2.73	2.80
K	0.55	0.54	CaF_2	5.60	6.27	5.95
Li	0.19	0.18	K_2NaAlF_6	1.21	5.29	1.62
Mg	1.14	1.12				
Na	30.22	29.76				
Сумма	99.60	100.00*	Сумма	100.00	100.00	100.00
КО ¹				2.38	2.28	2.30

Примечание: *Поскольку из результатов химического анализа исключены потери при прокаливании и содержание углерода, в физико-химической модели входные данные были нормированы на 100 %. В результате расчета сумма компонентов совпадает с суммой содержаний элементов на входе.

фтора и других элементов. Выбиралось решение с минимальным отклонением от результатов рентгенофазового и допустимым отклонением от химического анализа. Скорректированные данные соответствуют фазам, существование которых наиболее вероятно в условиях реального химического состава электролита.

Результаты ТДМ показали, что состав расплава электролита, образующегося в процессе аналитических процедур, представлен соединениями, отличными от тех, которые существуют в твердом электролите. ТДМ позволило уточнить элементный и минералогический состав электролита в зависимости от температуры.

Величина КО, рассчитанная на основе ТДМ, более точно отображает состав реального электролита, потому что учитывает фазовый состав основных компонентов, образующихся в условиях ведения электролиза.

Таким образом, скорректированный элементный состав электролита позволяет реконструировать в модели фазовый и компонентный состав (включая твердые фазы, расплав и газовую фазу) при технологических температурах. Такая модель позволяет определить минералогический состав основных компонентов и элементов-примесей в электролите, образующихся в процессе проведения аналитических процедур на стадиях плавления, испарения и затвердевания в условиях ведения электролиза. Таким образом, разработан оперативный способ расчета минералогического состава промышленных электролитов с помощью методов термодинамического моделирования, что позволило существенно сократить количество проб и число аналитических определений.

Литература

Chase M. W. NIST-JANAF Thermochemical Tables. Part I, Al–Co / M. W. Chase. 4th ed. // J. of Phys. and Chem. Ref. Data. N. Y., 1999. 958 p.

Chase M. W. NIST-JANAF Thermochemical Tables. Part II, Cr–Zr / M. W. Chase. 4th ed. // J. of Phys. and Chem. Ref. Data. N. Y., 1999. 993 p.

Karpov I. K. The convex programming minimization of five thermodynamic potentials other than Gibbs energy in geochemical modeling / I. K. Karpov, K. V. Chudnenko, D. A. Kulik, V. A. Bychinskii // Amer. J. Sci. 2002. V. 302. No 4. P. 281–311.

Yokokawa H. Tables of Thermodynamic Properties of Inorganic Compounds // J. of the national chem. laboratory for industry. Japan, 1988. Vol. 83. P. 27–121.

¹ криолитовое отношение: NaF / AlF₃.