

**FYZIKÁLNO-CHEMICKÁ ANALÝZA NIEKTORÝCH SÚSTAV
DÔLEŽITÝCH Z HĽADISKA VÝROBY HLINÍKA (VII)
LIKVIDUS KRYOLITOVÉHO UHLA REZU SÚSTAVY
Na₃AlF₆—AlF₃—Al₂O₃—CaF₂—NaCl—MgF₂ S KONŠTANTNÝM OBSAHOM
3 % CaF₂**

K. MATIAŠOVSKÝ, M. MALINOVSKÝ

ČSAV, Ústav anorganickej chémie Slovenskej akadémie vied v Bratislave
Katedra anorganickej technológie Slovenskej vysokej školy technickej v Bratislave

Úvod

V práci sa sleduje súčasný vplyv prísad NaCl a MgF₂ na zníženie teploty primárnej kryštalizácie elektrolytu na výrobu hliníka a na rozpustnosť Al₂O₃ v elektrolytoch o rôznom kryolitovom pomere (K. P.). Práca je pokračovaním štúdia sústavy Na₃AlF₆—Al₂O₃—CaF₂—NaCl—MgF₂ [9], pri ktorom sa sledoval vplyv prísad na uvedené parametre v prípade elektrolytu o K. P. = 3. Podobne ako táto sústava aj sledovaný rez je štvorrozmerným priestorovým rezom šesťzložkovej recipročnej sústavy Al³⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺ || F⁻, Cl⁻, O²⁻ [9]. Konštantná koncentrácia 3 % CaF₂¹ sa volila s ohľadom na obvyklú koncentráciu CaF₂ v priemyselných elektrolytoch.

Experimentálna časť

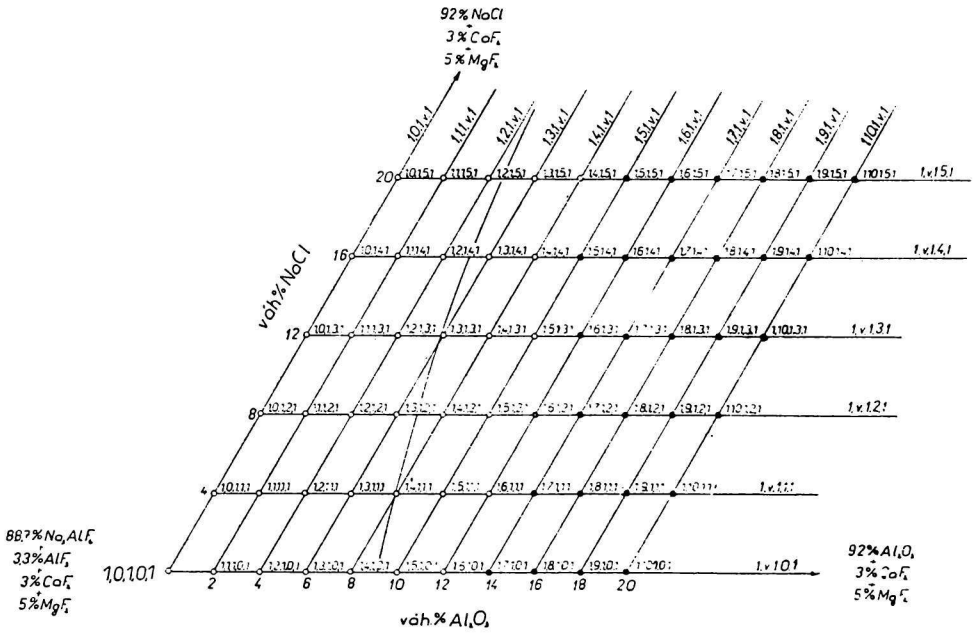
Kryolitový uhol rezu sa preštudoval metódou termickej analýzy (TA) a vizuálnou metódou. Pri meraní sa použilo rovnaké zariadenie a pracovný postup ako v práci [7], pričom pri TA sa krivka chladnutia zapisovala tak, aby sa zachytil len zlom zodpovedajúci teplote primárnej kryštalizácie sledovaných vzoriek. Na prípravu vzoriek sa použili rovnaké chemikálie ako v práci [9].

V sledovanom štvorrozmernom priestorovom reze sa volili 2 trojrozmerné priestorové rezy s konštantným obsahom 5 % MgF₂ (rez *v,v,I,v,I*) a 10 % MgF₂ (rez *v,v,I,v,2*).² V priestorovom reze *v,v,I,v,I* sa viedli 4 rovinné rezy (*I,v,I,v,I* — *4,v,I,v,I*) zodpovedajúce K. P. = 2,75; 2,5; 2,25 a 2. V reze *v,v,I,v,2* sa viedli 2 rovinné rezy (*I,v,I,v,2* a *2,v,I,v,2*) pri K. P. = 2,75 a 2,5.

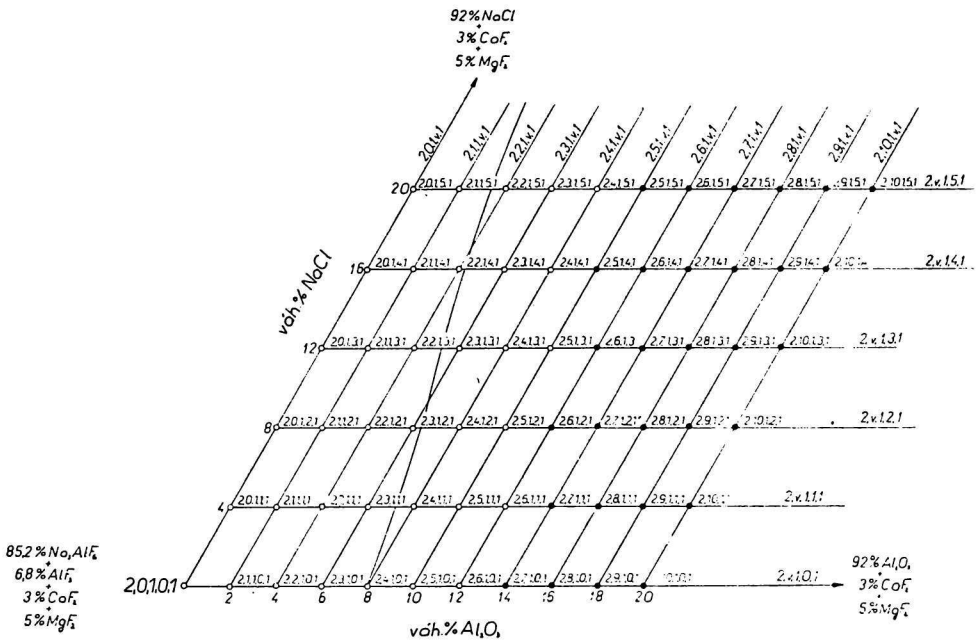
V koncentračných trojuholníkoch rovinných rezov (obr. 1—6) sa volili 2 sústavy priamkových rezov zodpovedajúcich izokoncentrátam 0, 2, 4, ..., 20 % Al₂O₃ a izokoncentrátam 0, 4, 8, ..., 20 % NaCl. Sledovali sa vzorky, ktorých figuratívne body sú priesečníkmi týchto dvoch sústav rezov. Vzorky, ktorých figuratívne body sú označené plným čiernym krúžkom, nesledovali sa s ohľadom na to, že ich teplota primárnej kryštalizácie je vyššia než 1050 °C, a oblasť, v ktorej ležia, nie je z hľadiska výroby hliníka dôležitá.

¹ Všetky koncentrácie sú vyjadrené vo váhových percentách.

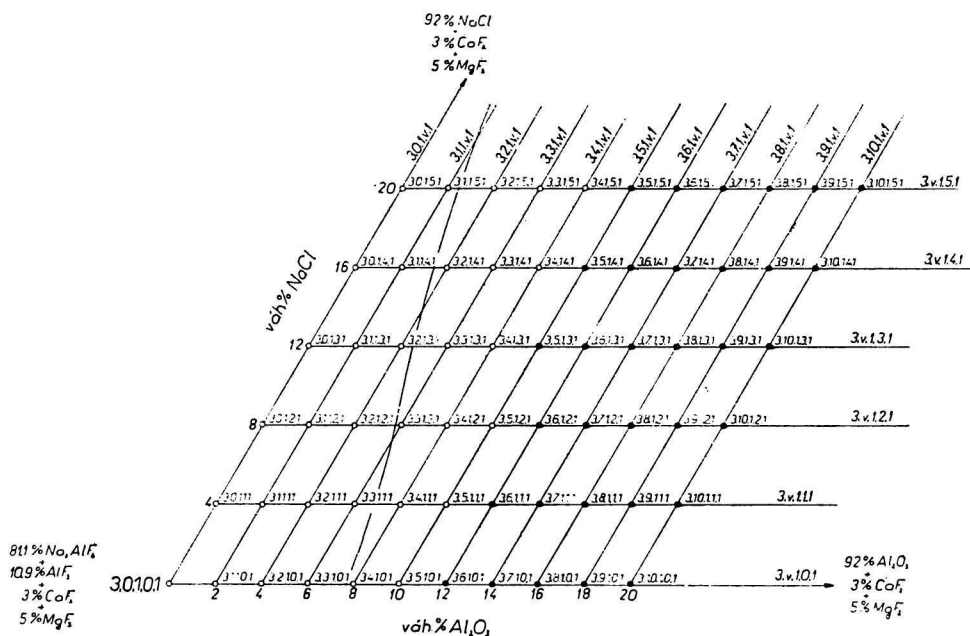
² Rezy a body sú označené rovnakým spôsobom ako v práci [9]. Tento systém označovania je rozvedený v prácach [4, 5].



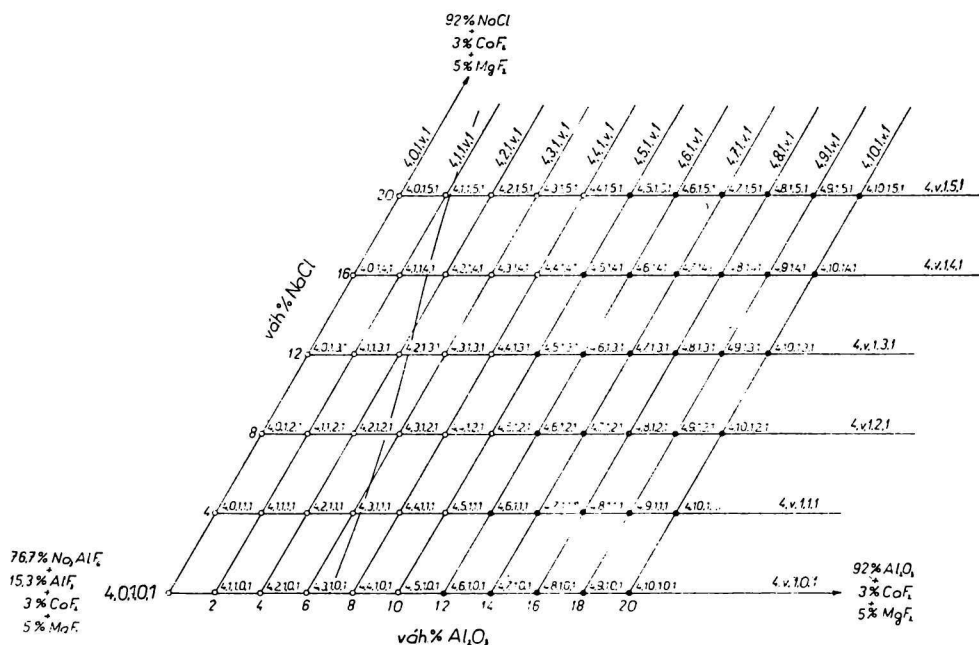
Obr. 1. Kryolitový uhol koncentračného trojuholníka rezu $1, v, 1$ s vyznačením priamkových reзов a bodov.



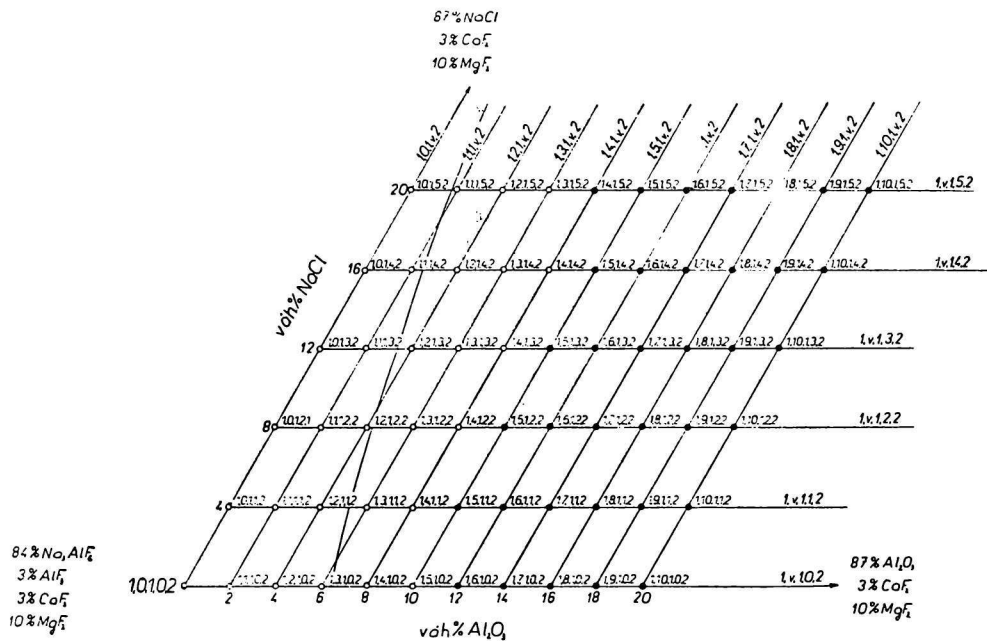
Obr. 2. Kryolitový uhol koncentračného trojuholníka rezu $2, v, 1, v, 1$ s vyznačením priamkových reзов a bodov.



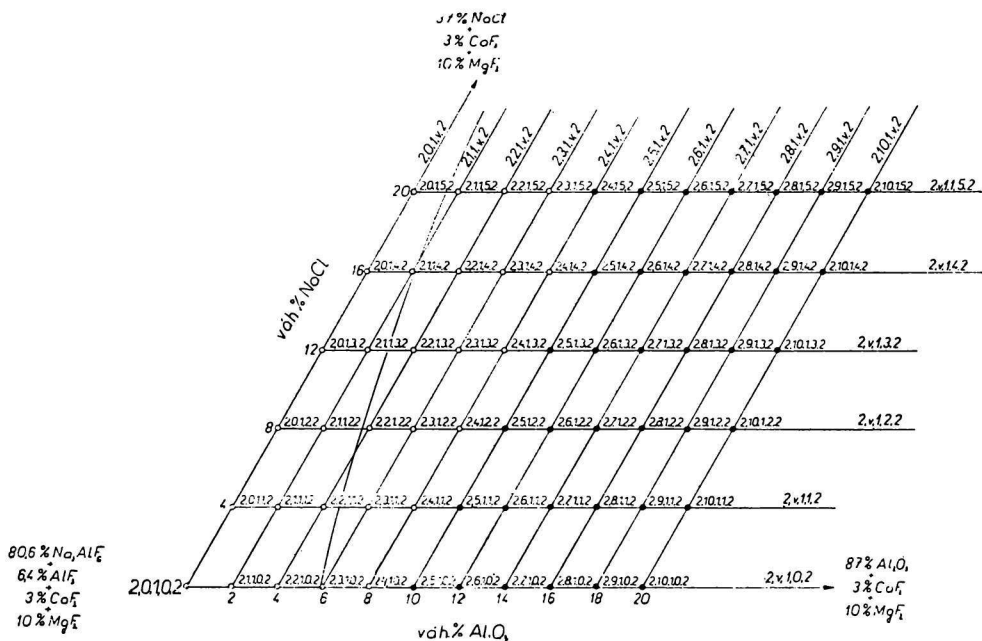
Obr. 3. Kryolitový uhol koncentračného trojuholníka rezu 3,v,1,v,1 s vyznačením priamkových rezov a bodov.



Obr. 4. Kryolitový uhol koncentračného trojuholníka rezu 4,v,1,v,1 s vyznačením priamkových rezov a bodov.

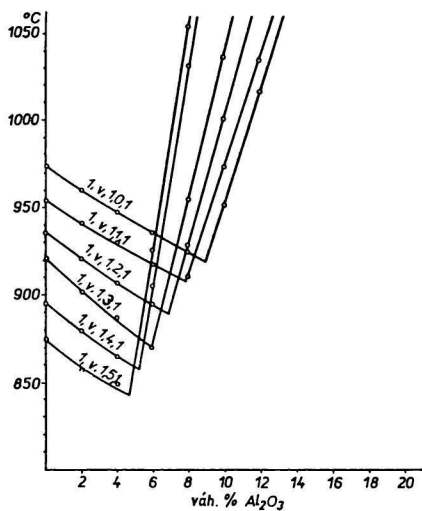


Obr. 5. Kryolitový uhol koncentračného trojuholníka rezu $1, v, I, v, 2$ s vyznačením priamkových rezov a bodov.



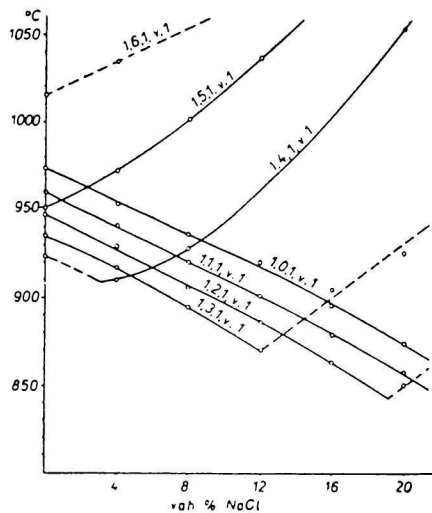
Obr. 6. Kryolitový uhol koncentračného trojuholníka rezu $2, v, I, v, 2$ s vyznačením priamkových rezov a bodov.

Postup pri vyhodnocovaní bol rovnaký ako v práci [9]. Na základe nameraných hodnôt sa zostrojili likvidusy priamkových rezov (obr. 7—12). Likvidusy kryolitového



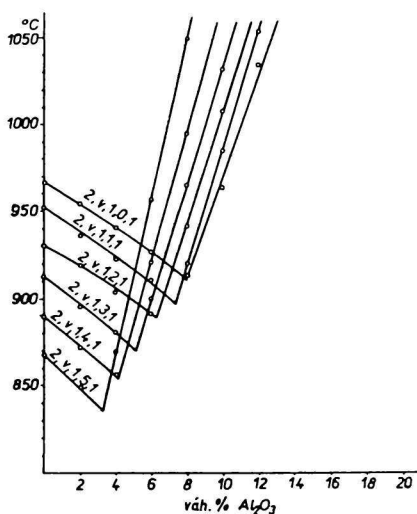
Obr. 7a.

Likvidusy rezov 1,v,1,0,1 — 1,v,1,5,1.



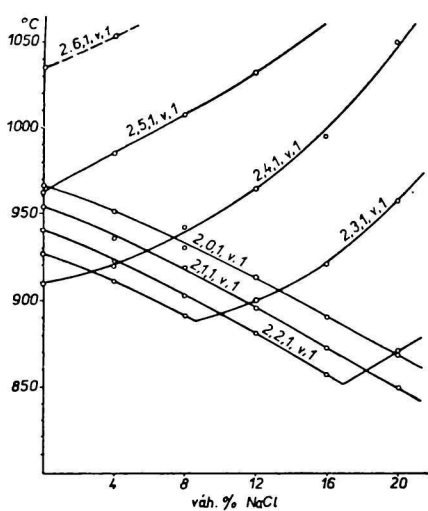
Obr. 7b.

Likvidusy rezov 1,0,1,v,1 — 1,6,1,v,1.



Obr. 8a.

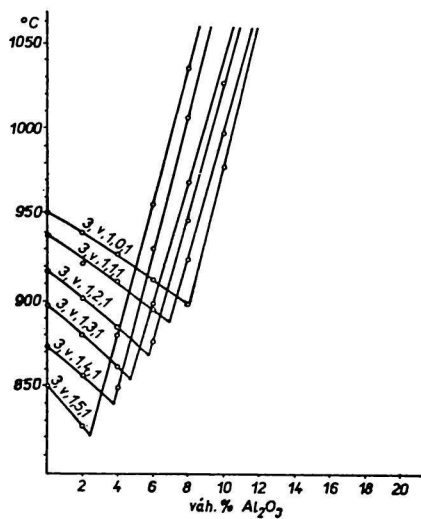
Likvidusy rezov 2,v,1,0,1 — 2,v,1,5,1.



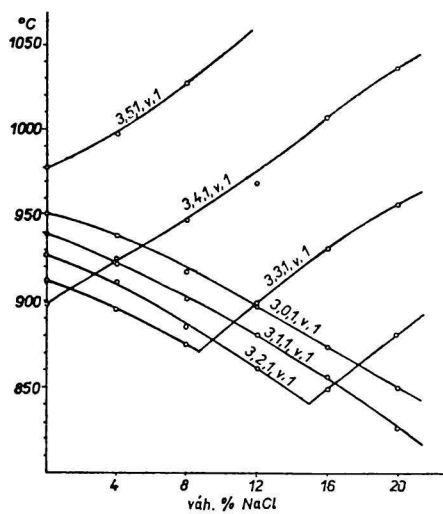
Obr. 8b.

Likvidusy rezov 2,0,1,v,1 — 2,6,1,v,1.

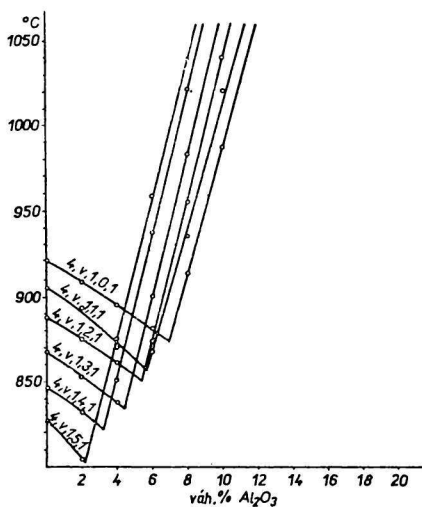
uhla rovinných rezov (obr. 13—18) sa zostrojili metódou vyhodnotenia likvidusov priamkových rezov.



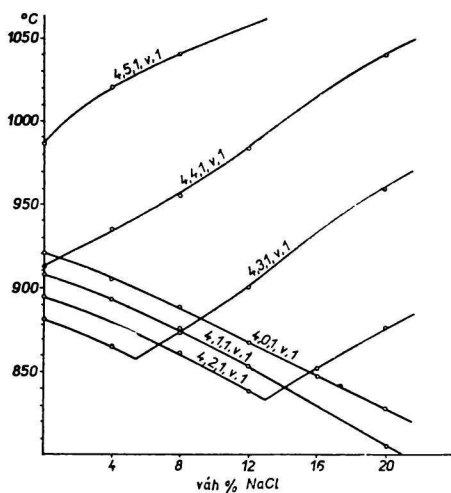
Obr. 9a.
Likvidusy rezov 3,v,1,0,1 — 3,v,1,5,1.



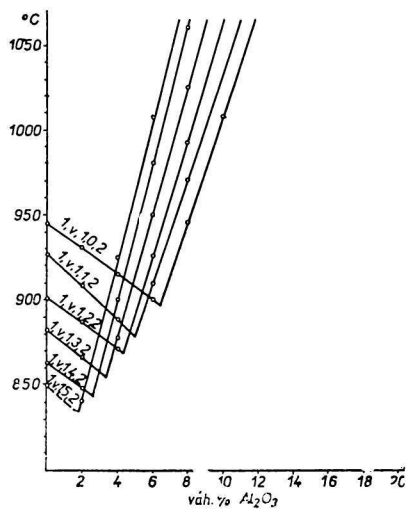
Obr. 9b.
Likvidusy rezov 3,0,1,v,1 — 3,5,1,v,1.



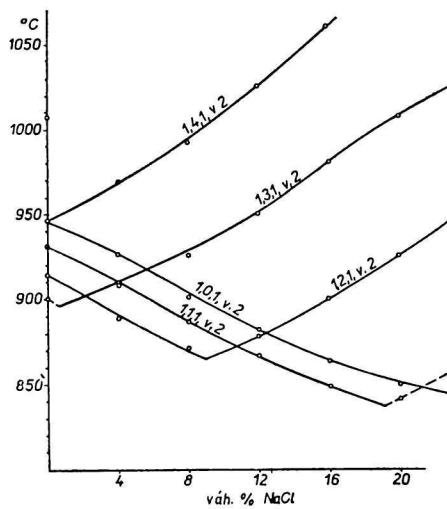
Obr. 10a.
Likvidusy rezov 4,v,1,0,1 — 4,v,1,5,1.



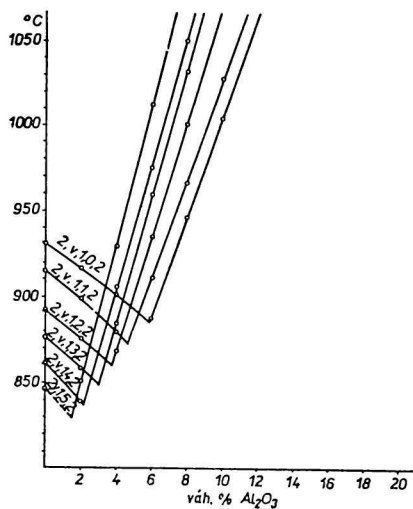
Obr. 10b.
Likvidusy rezov 4,0,1,v,1 — 4,5,1,v,1.



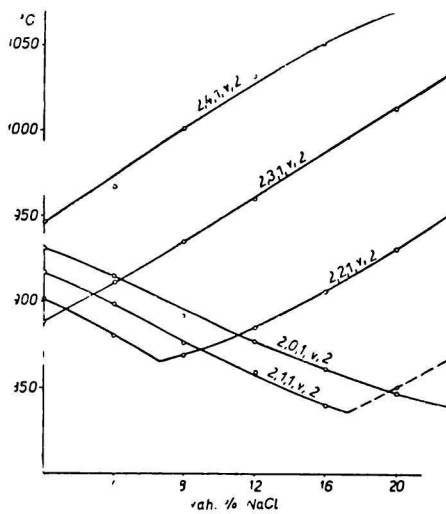
Obr. 11a.
Likvidusy rezov 1,v,1,0,2 — 1,v,1,5,2.



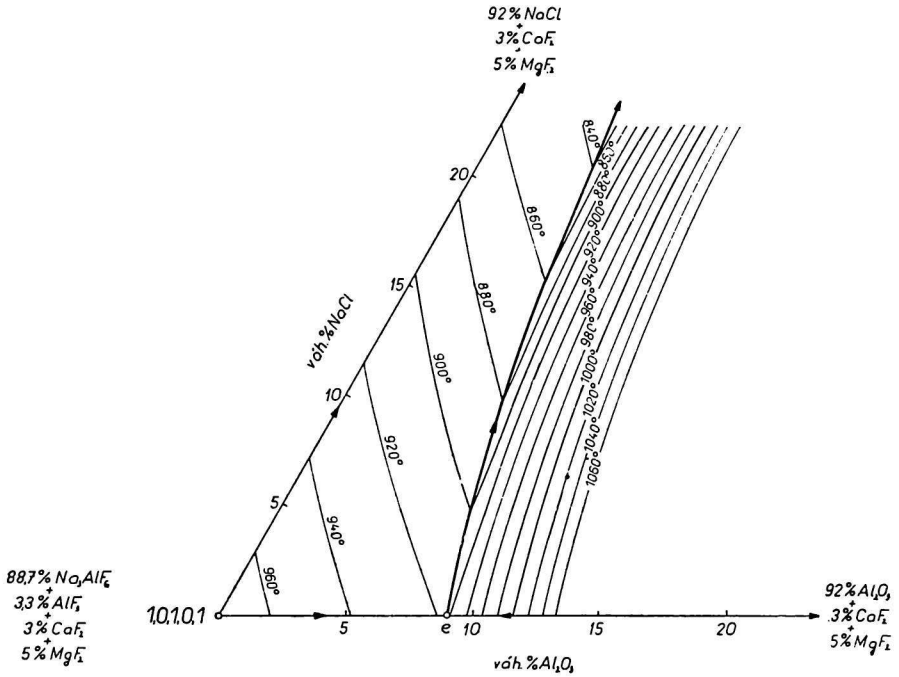
Obr. 11b.
Likvidusy rezov 1,0,1,v,2 — 1,4,1,v,2.



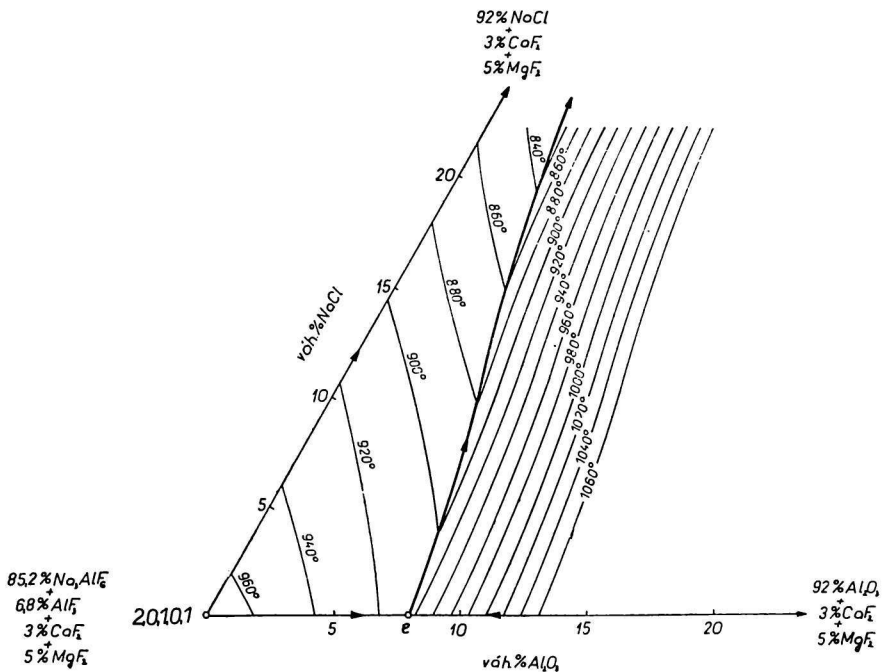
Obr. 12a.
Likvidusy rezov 2,v,1,0,2 — 2,v,1,5,2.



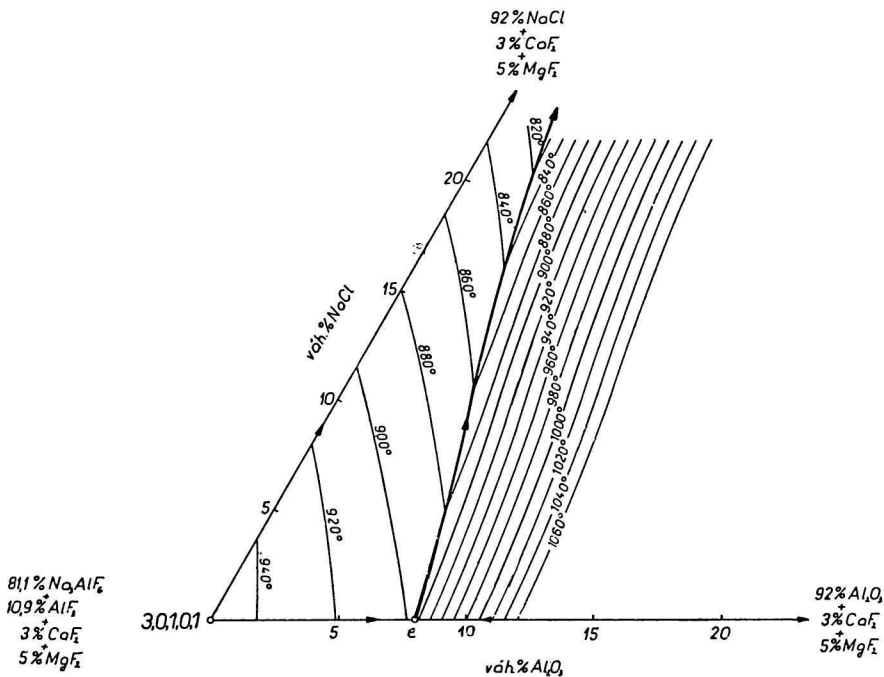
Obr. 12b.
Likvidusy rezov 2,0,1,v,2 — 2,4,1,v,2.



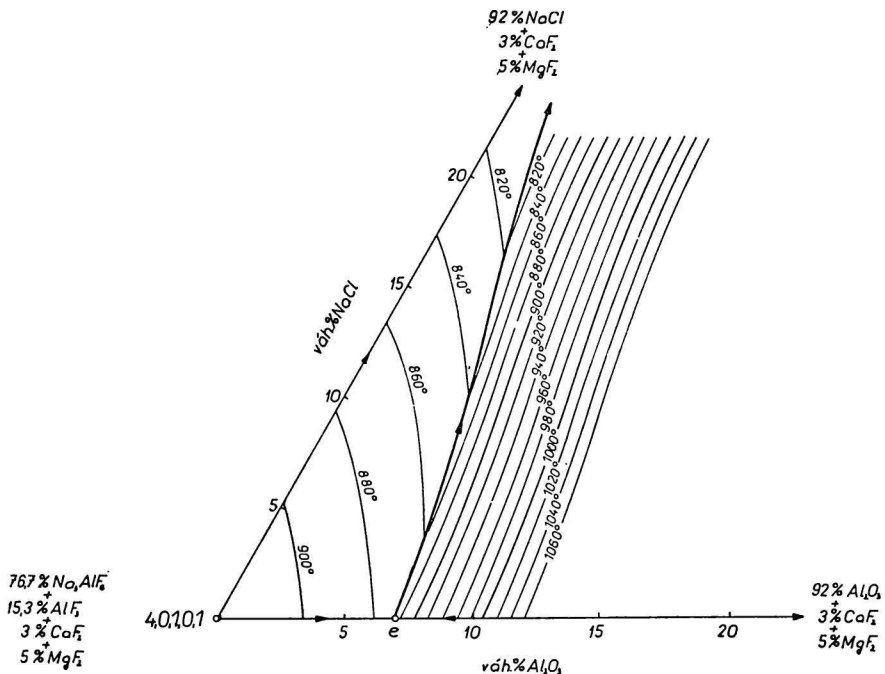
Obr. 13. Likvidus kryolitového uhla rezu 1, v, 1, v, 1.



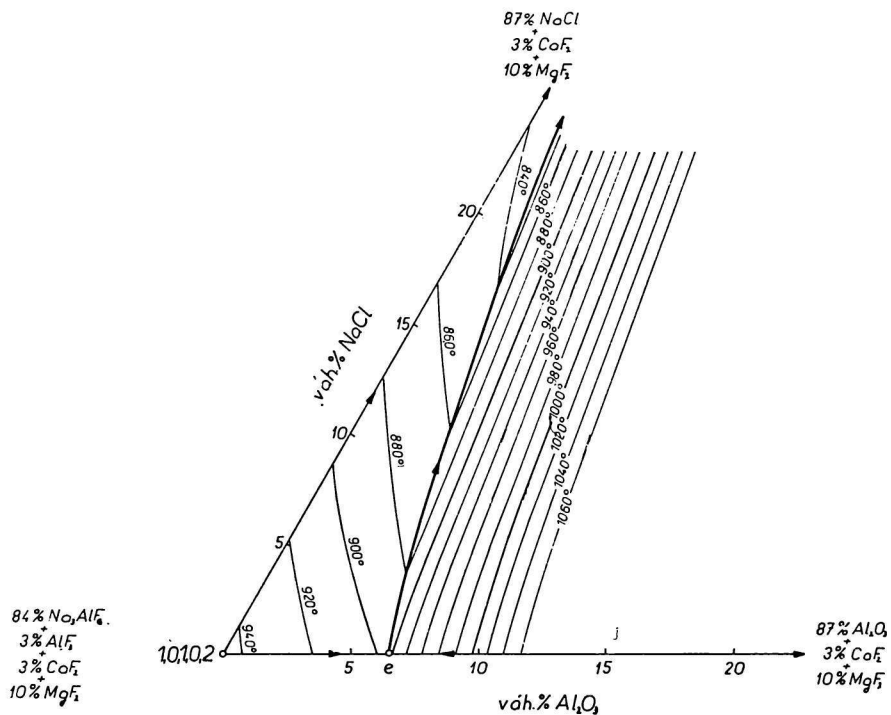
Obr. 14. Likvidus kryolitového uhla rezu 2, v, 1, v, 1.



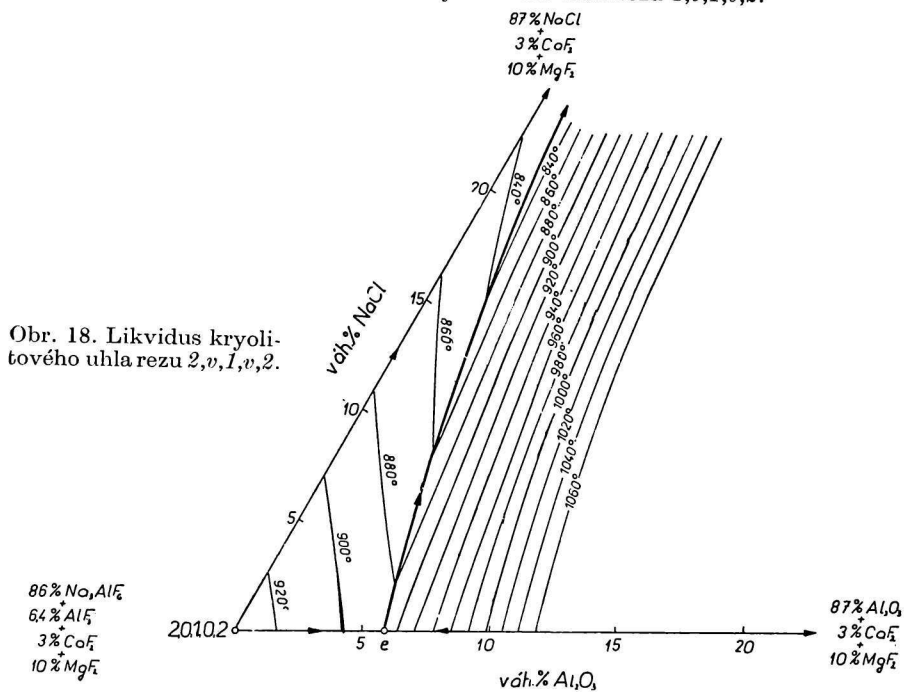
Obr. 15. Likvidus kryolitového uhla rezu 3, v, I, v, I.



Obr. 16. Likvidus kryolitového uhla rezu 4, v, I, v, I.



Obr. 17. Likvidus kryolitového uhla rezu 1, v, 1, v, 2.



Obr. 18. Likvidus kryolitového uhla rezu 2, v, 1, v, 2.

Diskusia

Likvidusy kryolitových uhlov všetkých sledovaných rovinných rezov majú rovnaký charakter ako likvidus kryolitového uhla sústavy $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—NaCl}$ [8].

Analýza zostrojených likvidusov a výsledkov predchádzajúcich prác [8—11] umožňuje vyhodnotiť, ako pôsobí prísada NaCl do elektrolytu na výrobu hliníka na zníženie teploty primárnej kryštalizácie a v akej miere znižuje rozpustnosť Al_2O_3 jednak v taveninách základnej sústavy $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—Al}_2\text{O}_3$, jednak vo viaczložkových sústavách spolu s inými bežne používanými prísadami (MgF_2 , AlF_3).³ Kombinácia prísad NaCl a MgF_2 sa volila z toho dôvodu, lebo možno predpokladať, že vhodnou prísadou týchto dvoch solí sa bude dať pripraviť elektrolyt s výhodnejšími fyzikálno-chemickými vlastnosťami [9]. Prísada AlF_3 má slúžiť na kompenzáciu zvýšenia aktivity iónov Na^+ , ku ktorej pravdepodobne dôjde v elektrolyte za použitia prísady NaCl [8].

Pri porovnaní vplyvu sledovaných prísad na zníženie tavitelnosti elektrolytu sa zistilo, že NaCl a MgF_2 sú približne rovnako účinné. V oblasti primárnej kryštalizácie kryolitu, ktorá je dôležitá z hľadiska praktického využitia, je v rozmedzí koncentrácií 0—10 % NaCl, resp. MgF_2 priemerné zníženie teploty primárnej kryštalizácie, vyvolané týmito prísadami, ca 5 °C/1 % prísady. Toto zníženie je v súlade s hodnotou vyčíslenou v práci [9] a s hodnotou odčítanou z likvidusa kryolitového uhla sústavy $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—MgF}_2$ v práci [9]. Podstatne menej účinná je z tohto hľadiska prísada AlF_3 (2—3 °C/1 % AlF_3), čo vyplýva i z prác [1, 2, 12].

Všetky sledované prísady znižujú rozpustnosť Al_2O_3 v elektrolyte, čo je jedným z dôležitých faktorov pri určovaní ich optimálnej koncentrácie [8, 9]. Pre vyhodnotenie vplyvu týchto prísad sa porovnávala izotermická rozpustnosť Al_2O_3 pri rôznych koncentráciách prísad na likvidusoch sústav sledovaných v prácach [1, 2, 8—11, 13]. Z porovnania vyplýva, že v najmenšej miere znižuje rozpustnosť Al_2O_3 prísada NaCl, a to o 0,15—0,20 % Al_2O_3 /1 % NaCl. Prísada MgF_2 znižuje rozpustnosť Al_2O_3 približne dvojnásobne: 0,25—0,50 % Al_2O_3 /1 % MgF_2 . Vzhľadom na silné zníženie rozpustnosti Al_2O_3 vplyvom prísady MgF_2 sa nesledovali rezy zodpovedajúce K. P. = 2,25 a 2 v priestorovom reze *v,v,I,v,2* s konštantným obsahom 10 % MgF_2 .

Vplyv prísady AlF_3 na zníženie rozpustnosti Al_2O_3 v elektrolyte je omálo nepriaznivejší ako vplyv NaCl. V sledovanom rozmedzí koncentrácií zodpovedá priemerné zníženie hodnoty 0,2—0,3 % Al_2O_3 /1 % AlF_3 .

³ Jednou zložkou preštudovaného izokoncentračného rezu je aj CaF_2 , ktorý však nemožno považovať za prísadu. Konštantná koncentrácia 3 % CaF_2 zodpovedá približne koncentrácií v bežnom priemyselnom elektrolyte [11]. V súčasnej dobe sa ako prísada používa len v malej miere. Niektorí autori [3] zistili, že z hľadiska zlepšenia fyzikálno-chemických vlastností elektrolytu výraznejšie pôsobí prísada MgF_2 .

Je zřejmé, že snížení teploty primární kryštalizácie elektrolytu, resp. snížení rozpustnosti Al_2O_3 nie sú jedinými kritériami pre voľbu optimálnej koncentrácie sledovaných prísad. Pre posúdenie použiteľnosti týchto prísad bude potrebné preštudovať ich vplyv aj na iné parametre dôležité z hľadiska výroby [6], čo bude predmetom ďalšieho výskumu.

Súhrn

Metódou TA a vizuálnou metódou sa preštudoval kryolitový uhol rezu sústavy $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—AlF}_3\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—CaF}_2\text{—NaCl—MgF}_2$.

Rozborom výsledkov série prác sa určil vplyv prísady NaCl v kombinácii s prísadami MgF_2 a AlF_3 na snížení teploty primárnej kryštalizácie kryolitových tavenín a na rozpustnosť Al_2O_3 v tavenine.

Zistilo sa, že prísada NaCl má na tavitelnosť elektrolytu približne rovnaký vplyv ako MgF_2 (ca $5^\circ\text{C}/1\%$ prísady). Menej účinná je prísada AlF_3 ($2\text{—}3^\circ\text{C}/1\%$ AlF_3).

Vplyv sledovaných prísad na snížení izotermickej rozpustnosti Al_2O_3 stúpa v poradí $\text{NaCl} < \text{AlF}_3 < \text{MgF}_2$ ($0,15\text{—}0,20\%$ $\text{Al}_2\text{O}_3/1\%$ NaCl; $0,2\text{—}0,3\%$ $\text{Al}_2\text{O}_3/1\%$ AlF_3 ; $0,25\text{—}0,50\%$ $\text{Al}_2\text{O}_3/1\%$ MgF_2).

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ НЕКОТОРЫХ СИСТЕМ,
ИМЕЮЩИХ ЗНАЧЕНИЕ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА АЛЮМИНИЯ (VII)
ЛИКВИДУС КРИОЛИТОВОГО УГЛА РАЗРЕЗА СИСТЕМЫ
 $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—AlF}_3\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—CaF}_2\text{—NaCl—MgF}_2$
С ПОСТОЯННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ 3% CaF_2

K. MATIAŠOVSKÝ, M. MALINOVSKÝ

ЧСАН, Институт неорганической химии Словацкой академии наук
в Братиславе

Кафедра химической технологии неорганических веществ
Словацкой высшей технической школы в Братиславе

Выводы

Методом ТА и визуальным методом изучен криолитовый угол разреза системы $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—AlF}_3\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—CaF}_2\text{—NaCl—MgF}_2$.

Оценкой результатов ряда работ определилось влияние добавки NaCl при комбинации с добавками MgF_2 и AlF_3 на понижение температуры первичной кристаллизации криолитовых расплавов и на растворимость Al_2O_3 в расплаве.

Определилось, что добавка NaCl влияет на плавкость электролита приблизительно тем самым образом, как и MgF_2 (приблизительно $5^\circ/1\%$ добавки). Добавка AlF_3 ($2\text{—}3^\circ/1\%$ AlF_3) оказалась менее эффективной.

Влияние изучаемых добавок на понижение изотермической растворимости Al_2O_3 повышается в ряде $\text{NaCl} < \text{AlF}_3 < \text{MgF}_2$ (0,15—0,20 % Al_2O_3 /1 % NaCl ; 0,2—0,3 % Al_2O_3 /1 % AlF_3 ; 0,25—0,50 % Al_2O_3 /1 % MgF_2).

Поступило в редакцию 10. 2. 1961 г.

PHYSIKALISCH-CHEMISCHE ANALYSE EINIGER VOM GESICHTS-
PUNKT DER ALUMINIUMERZEUGUNG WICHTIGER SYSTEME (VII)
LIQUIDUS DES KRYOLITHWINKELS DES SCHNITTS
DES SYSTEMS Na_3AlF_6 — AlF_3 — Al_2O_3 — CaF_2 — NaCl — MgF_2 MIT EINEM
KONSTANTEN GEHALT VON 3 % CaF_2

K. MATIAŠOVSKÝ, M. MALINOVSKÝ

ČSAV, Institut für anorganische Chemie an der Slowakischen Akademie der Wissen-
schaften in Bratislava

Lehrstuhl für anorganische Technologie an der Slowakischen Technischen Hochschule
in Bratislava

Zusammenfassung

Mittels der Methode der TA und der visuellen Methode wurde der Kryolithwinkel des Schnitts des Systems Na_3AlF_6 — AlF_3 — Al_2O_3 — CaF_2 — NaCl — MgF_2 studiert.

Durch die Analyse der Ergebnisse einer Serie von Arbeiten wurde der Einfluss eines Zusatzes von NaCl in Kombination mit Zusätzen von MgF_2 und AlF_3 auf die Temperaturerniedrigung der primären Kristallisation der Kryolithschmelzen und auf die Löslichkeit des Al_2O_3 in der Schmelze bestimmt.

Es wurde festgestellt, dass ein NaCl -Zusatz auf die Schmelzbarkeit einen annähernd gleichen Einfluss wie MgF_2 (ca 5 °C/1 % des Zusatzes) ausübt. Weniger wirksam ist ein Zusatz von AlF_3 (2—3 °C/1 % AlF_3).

Der Einfluss der untersuchten Zusätze auf die Erniedrigung der isothermischen Löslichkeit des Al_2O_3 steigt in dieser Reihenfolge an: $\text{NaCl} < \text{AlF}_3 < \text{MgF}_2$ (0,15 až 0,20 % Al_2O_3 /1 % NaCl ; 0,2—0,3 % Al_2O_3 /1 % AlF_3 ; 0,25—0,50 % Al_2O_3 /1 % MgF_2).

In die Redaktion eingelangt den 10. 2. 1961

LITERATÚRA

1. Abramov G. A. a spolupracovníci, *Teoretičeskije osnovy elektrometallurgiji aluminija*, Moskva 1953. — 2. Belajev A. I., Rapoport M. B., Firsanova L. A., *Elektrometallurgija aluminija*, Moskva 1953. — 3. Belajev A. I., Chem. zvesti 13, 699 (1959). — 4. Malinovský M., Matiašovský K., Kubík C., Chem. zvesti 15, 529 (1961). — 5. Malinovský M., Matiašovský K., Kubík C., Chem. zvesti 15, 617 (1961). — 6. Matiašovský K., Malinovský M., Chem. zvesti 14, 258 (1960). — 7. Matiašovský K., Malinovský M., Chem. zvesti 14, 353 (1960). — 8. Matiašovský K., Malinovský M., Chem. zvesti 14, 551 (1960). — 9. Matiašovský K., Malinovský M., Chem. zvesti 15, 161 (1961). — 10. Matiašovský K., Malinovský M., Chem. zvesti 15, 241 (1961).

11. Matiašovský K., Malinovský M., Chem. zvesti 15, 257 (1961). — 12. Phillips N. W. F., Singleton R. H., Hollingshead E. A., J. Electrochem. Soc. 102, 690 (1955). — 13. Václavík E., Belajev A. I., Ž. neorg. chim. 3, 1044 (1958).

Do redakcie došlo 10. 2. 1961

Adresa autorov:

Inž. Kamil Matiašovský, C. Sc., Inž. Milan Malinovský, C. Sc., Bratislava, Kollárovo nám. 2, Chemický pavilón SVŠT.