

FYZIKÁLNO-CHEMICKÁ ANALÝZA NIEKTORÝCH SÚSTAV DÔLEŽITÝCH Z HLADISKA VÝROBY HLINÍKA (IV) LIKVIDUS KRYOLITOVÉHO UHLA SÚSTAVY



K. MATIAŠOVSKÝ, M. MALINOVSKÝ

Ústav anorganickej chémie Slovenskej akadémie vied v Bratislave

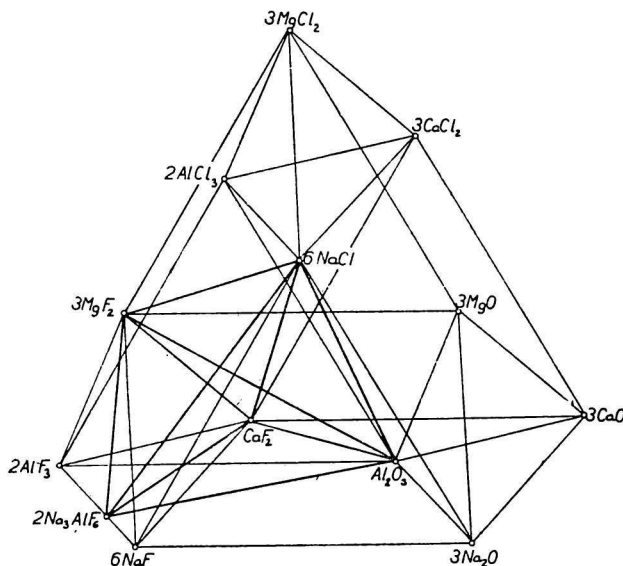
Katedra anorganickej technológie Slovenskej vysokej školy technickej v Bratislave

Úvod

V predchádzajúcej práci [5] sme načrtli perspektívy výskumu zameraného na štúdium vplyvu rozličných prísad do elektrolytu pre výrobu hliníka na zlepšenie niektorých jeho fyzikálno-chemických vlastností dôležitých z hľadiska výroby. Pôsobenie niektorých prísad sa už systematicky preštudovalo [1—4]. Už dávnejšie sa dokázalo, že prísada AlF_3 , prípadne CaF_2 priaznivo pôsobí na zlepšenie výrobných ukazovateľov, preto sa tieto soli dnes bežne pridávajú do elektrolytu. V posledných rokoch sa namiesto fluoridu vápenatého používa ako prísada fluorid horečnatý, ktorý má oproti CaF_2 celý rad výhod [2]: podstatne viac znižuje teplotu primárnej kryštalizácie kryolitových tavenín, vo väčšej miere zvyšuje medzifázové napätie na rozhraní hliník—elektrolyt, čo má priaznivý vplyv na zníženie rozpustnosti hliníka v elektrolyte, atď. Na druhej strane prísada MgF_2 , podobne ako CaF_2 , nepriaznivo ovplyvňuje niektoré ďalšie z výrobného hľadiska dôležité parametre: zvyšuje hustotu a viskozitu elektrolytu a znižuje jeho elektrickú vodivosť, takže sa nemôže považovať za konečné riešenie tohto dôležitého problému. Treba overiť možnosť kompenzácie uvedeného nepriaznivého vplyvu prísady MgF_2 použitím ďalšej prísady, ktorá by na uvedené parametre pôsobila v opačnom smere. Na základe predbežných pokusov možno za vhodnú prísadu považovať chlorid sodný, ktorý znižuje hustotu a viskozitu elektrolytu a zvyšuje elektrickú vodivosť [2, 5]. Možno predpokladať, že vhodnou kombináciou týchto dvoch prísad by sa dal pripraviť elektrolyt s podstatne nižšou teplotou primárnej kryštalizácie, prípadne i s nižšou špecifickou váhou a viskozitou, vyššou elektrickou vodivosťou a vyšším medzifázovým napätím na rozhraní hliník—elektrolyt, ktorý by umožnil viesť elektrolýzu pri výhodnejších technologických podmienkach. Cieľom našej práce je overenie tohto predpokladu.

V tejto časti nášho výskumu sme sa zamerali na zostrojenie likvidusa kryolitového uhla sústavy $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—CaF}_2\text{—NaCl—MgF}_2$. Jednou zložkou sledovanej sústavy je fluorid vápenatý, ktorý je vždy prítomný

v elektrolyte na výrobu hliníka. Uvedená sústava je priestorovým rezom šesťzložkovej recipročnej sústavy Al^{3+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , $\text{Na}^+ \parallel \text{F}^-$, Cl^- , O^{2-} , ktorá sa môže znázorniť ako kombinácia troch štvorstenov (obr. 1). Ako vidieť na obr. 1, tento priestorový rez má tvar bipyramídy (obr. 2).*



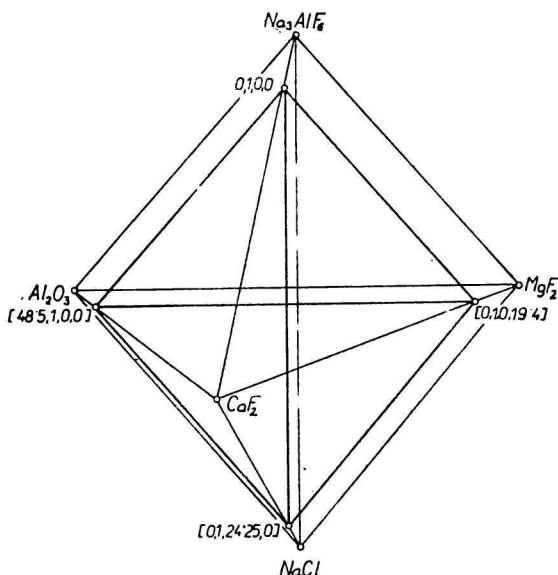
Obr. 1. Schéma šesťzložkovej recipročnej sústavy Al^{3+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , $\text{Na}^+ \parallel \text{F}^-$, Cl^- , O^{2-} .

Pri štúdiu sústavy $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—CaF}_2\text{—NaCl—MgF}_2$ vychádzame z likvidusov dielčích sústav nižšieho poriadku. Keďže predmetom štúdia je kryolitový uhol tejto sústavy, postačuje znalosť tých dielčích sústav, ktoré obsahujú ako jednu zložku Na_3AlF_6 . Doteraz sa preštudovali všetky dielčie dvojzložkové sústavy: $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—Al}_2\text{O}_3$ [1, 7, 9], $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—CaF}_2$ [1, 6], $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—NaCl}$ [6, 10], $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—MgF}_2$ [4] a trojzložkové sústavy $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—CaF}_2$ [1, 8], $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—MgF}_2$ [11], $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—NaCl}$ [7, 10] a $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—CaF}_2\text{—NaCl}$ [6]. Z dielčích štvorzložkových sústav obsahujúcich NaCl ako jednu zložku sa preštudoval len kryolitový uhol sústavy $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—CaF}_2\text{—NaCl}$ [7].

Ako hranice sledovanej oblasti sústavy $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—CaF}_2\text{—NaCl—MgF}_2$ sa zvolili tieto koncentrácie zložiek: 20 % Al_2O_3 , 20 % NaCl , 10 % MgF_2 a 3 % CaF_2 . Pri práci sa zistilo, že nie je potrebné preštudovať celú predpokladanú oblasť. Teplota primárnej kryštalizácie niektorých vzoriek s vyššou koncentráciou Al_2O_3 bola príliš vysoká. Ako hraničnú hodnotu pri

* Geometrické útvary na obr. 1 a 2 majú iba pomocný charakter a nie sú koncentračnými útvarmi uvedených sústav.

meraní sme volili teplotu ca 1050 °C a nesledovali sme vzorky s vyššou teplotou primárnej kryštalizácie, čo by bolo zbytočné vzhľadom na zameranie našej práce.



Obr. 2. Schéma sústavy $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—CaF}_2\text{—NaCl—MgF}_2$ s rezom $v,1,v,v$.

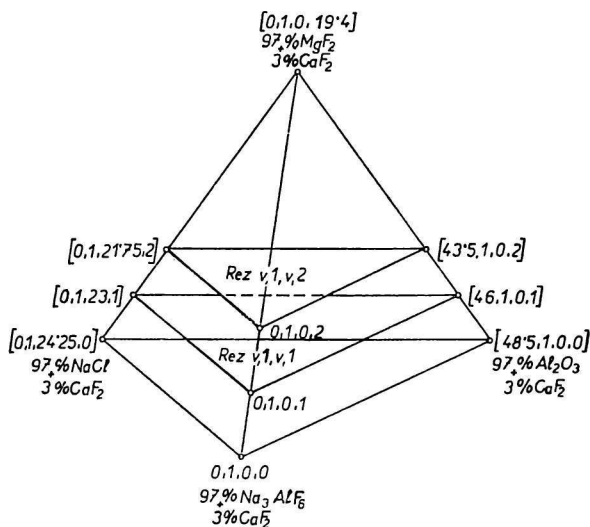
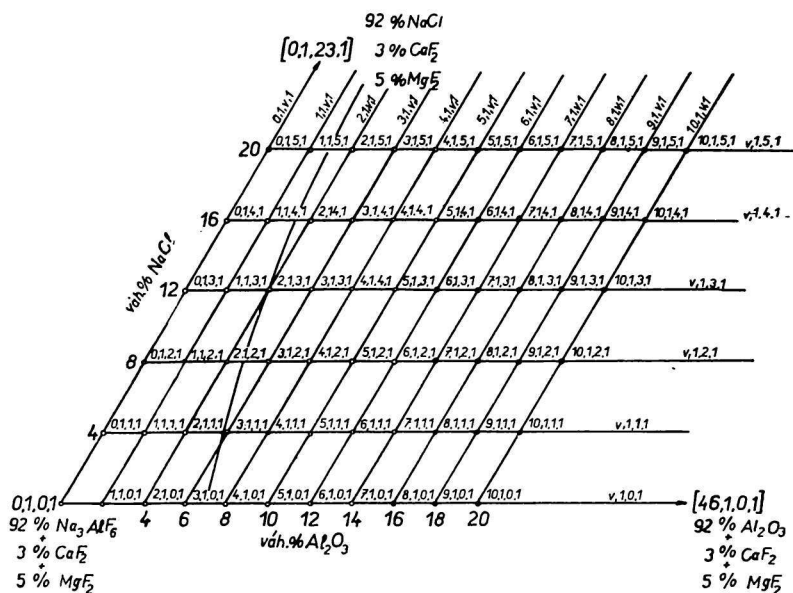
V sledovanej sústave sa volil rez s konštantným obsahom 3 % CaF_2 (rez $v,1,v,v$ — obr. 2). Táto hodnota približne odpovedá koncentrácii CaF_2 v elektrolyte, pokiaľ sa úmyselne nepridáva ako prísada. Rez $v,1,v,v^*$ má tvar štvorstena (obr. 3), ktorý môžeme považovať za koncentračný štvorsten tohto rezu. V koncentračnom štvorstene rezu $v,1,v,v$ sa viedli dva rovinné rezy rovnobežné so základňou: $v,1,v,1$ s konštantným obsahom 5 % MgF_2 a rez $v,1,v,2$ s konštantným obsahom 10 % MgF_2 . V koncentračných trojuhol-

* Rezy a body sú označené rovnakým spôsobom ako v práci [7]. Pri štúdiu sústavy $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—AlF}_3\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—CaF}_2\text{—NaCl—MgF}_2$ sa používa jednotný systém označovania rezov a bodov. Tento systém rozvedieme v osobitnej práci. Označenie rezu $v,1,v,v$, ako aj ďalších rezov a bodov sústavy $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—CaF}_2\text{—NaCl—MgF}_2$ je skrátene, keďže sa vypustil člen označujúci koncentráciu AlF_3 , ktorá je v tejto sústave nulová. Plné označenie rezu je $0,v,1,v,v$.

Označenie bodov na obr. 2 a 3 vyplynulo z toho, že v skúmanej sústave sa zvolili rôzne jednotky dĺžky:

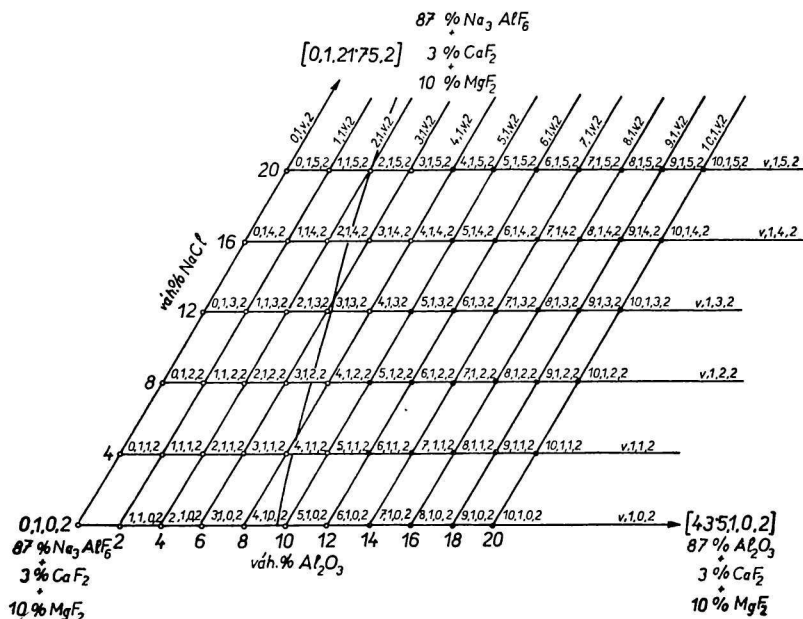
pre obsah Al_2O_3	2 % váh.
pre obsah CaF_2	3 % váh.
pre obsah NaCl	4 % váh.
pre obsah MgF_2	5 % váh.

Rovnice bodov, ktoré neobsahujú kryolit, sú v hranatých zátvorkách.

Obr. 3. Koncentračný štvorsten rezu $v, 1, v, v$.Obr. 4. Kryolitový uhol koncentračného trojuholníka rezu $v, 1, v, 1$ s vyznačením rezov a bodov.

- — figuratívne body sledovaných vzoriek
- — figuratívne body vzoriek s teplotou primárnej kryštalizácie vyššou než 1050 °C

níloch rovinných rezov sa viedlo spolu 34 priamkových rezov:* rezy 0,1,v,1 až 10,1,v,1 a v,1,0,1 až v,1,5,1 v koncentračnom trojuholníku rezu v,1,v,1 (obr. 4) a rezy 0,1,v,2 až 10,1,v,2 a v,1,0,2 až v,1,5,2 v koncentračnom trojuholníku rezu v,1,v,2 (obr. 5). Sledovali sa vzorky, ktorých figuratívne



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

○ — figuratívne body sledovaných vzoriek

● — figuratívne body vzoriek s teplotou primárnej kryštalizácie vyššou než 1050 °C

body ležia na priesečníkoch týchto rezov. Figuratívne body vzoriek, ktoré sa nesledovali (vzorky, ktorých teplota primárnej kryštalizácie je vyššia ako 1050 °C), sú v koncentračných trojuholníkoch na obr. 4 a 5 vyznačené plným čiernym krúžkom.

Experimentálna časť

Pri meraní sa použilo rovnaké zariadenie a rovnaký pracovný postup ako v práci [6 a 7]. Sústava sa preštudovala metódou termickej analýzy (TA) a vizuálnou metódou. Pri TA sa zapisovala krivka chladnutia tak, aby sa zachytil zlom odpovedajúci teplote primárnej kryštalizácie sledovaných vzoriek. Rozdiel medzi teplotou primárnej kryštalizácie

* Výraz „priamkový rez“ alebo „rovinný rez“ označuje útvar, ktorý tvoria koncentračné súradnice figuratívnych bodov všetkých sledovaných zmesí.

zácie nameranou vizuálne a teplotou odpočítanou z kriviek chladnutia bol pri vzorkách, ktorých figuratívne body ležia v oblasti primárnej kryštalizácie Na_3AlF_6 , v rozmedzí 0—3 °C. Za základ pri zostrojení likvidusov rezov sa pri týchto vzorkách vzali hodnoty odčítané z kriviek chladnutia.

Pri vzorkách v oblasti primárnej kryštalizácie Al_2O_3 bol tento rozdiel podstatne väčší (až 20 °C). Zlom odpovedajúci primárnej kryštalizácii Al_2O_3 na krivkách chladnutia týchto vzoriek je veľmi nezreteľný, takže stanovenie teploty primárnej kryštalizácie je obťažné a odčítaná hodnota je zatažená značnou chybou. Likvidus tejto oblasti sa preto zostrojil na základe hodnôt odčítaných pri vizuálnej metóde.

Na meranie teploty sa použil termočlánok PtRh/Pt kalibrovaný podľa bodov topenia niektorých solí [5]. Presnosť pri odčítaní teploty bola ± 1 °C.

Na prípravu vzoriek sa použil NaCl p. a., Al_2O_3 „čistý“ (ca 99 %) a MgF_2 „čistý“ (ca 99 %). Kryolit sa pripravil zmiešaním NaF p. a. a čistého AlF_3 (ca 99 %), pripraveného sublimáciou z technického AlF_3 , v stechiometrickom pomere. Soli sa pred navažovaním prežíhali 2 hodiny pri 600 °C. Celkový návažok bol 30 g.

Pri tavení, homogenizácii vzoriek a meraní dochádzalo v dôsledku vyparovania, prípadne hydrolyzy k zmenám v zložení vzoriek. Opakovaním merania so vzorkami rôzneho zloženia sa zistilo, že teplota primárnej kryštalizácie väčšiny sledovaných vzoriek sa menila v rozmedzí 0—3 °C, čo je v rámci celkovej chyby merania, takže zmeny v zložení možno považovať za zanedbateľné. Väčšie rozdiely sa zistili pri vzorkách s relatívne vysokou koncentráciou Al_2O_3 , ktoré majú vysokú teplotu primárnej kryštalizácie (> 1000 °C). Aby sa dosiahlo úplné rozpustenie, musela sa tavenina, zahriata na vysokú teplotu, dlhšiu dobu miešať, pričom prebiehalo pomerne intenzívne vyparovanie. Teploty primárnej kryštalizácie, odčítané pri opakovanom meraní, líšili sa až o 10 °C. Tento značný rozdiel je z veľkej časti dôsledkom silného sklonu plochy likvidusa v tejto oblasti, čo spôsobuje, že pomerne malá koncentračná zmena je sprevádzaná veľkou zmenou teploty primárnej kryštalizácie.

Z hľadiska výroby hliníka má význam len oblasť primárnej kryštalizácie kryolitu. Po rozbere všetkých chýb, ku ktorým mohlo dôjsť v priebehu merania, možno celkovú chybu v tejto oblasti odhadnúť na ± 5 °C.

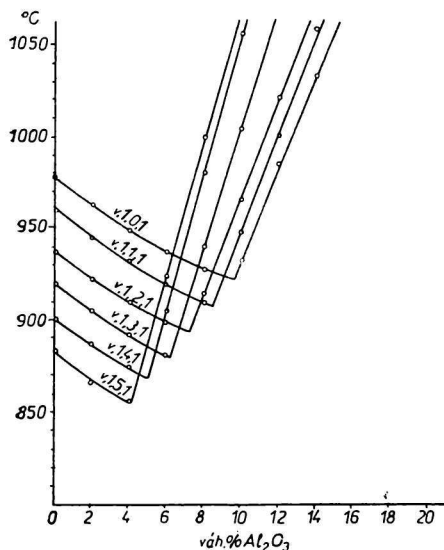
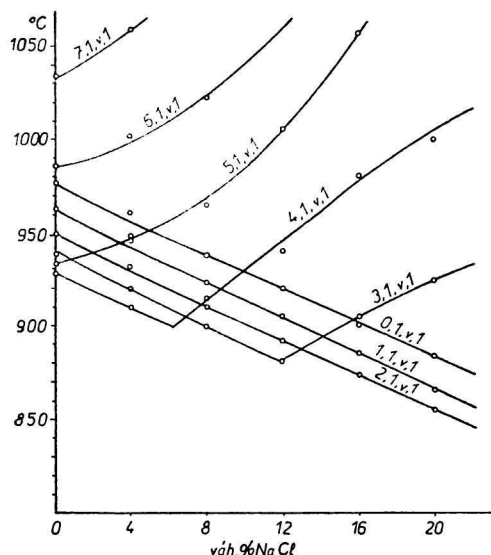
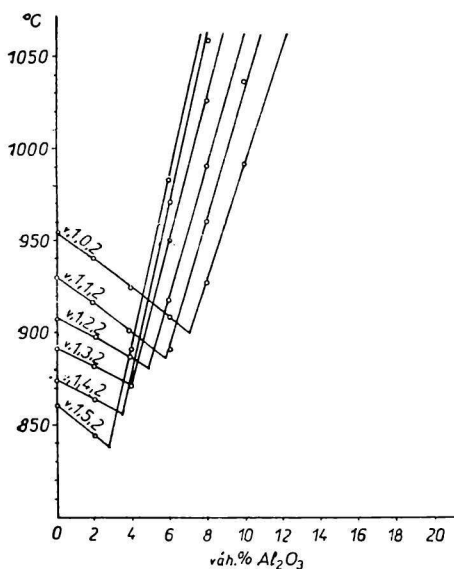
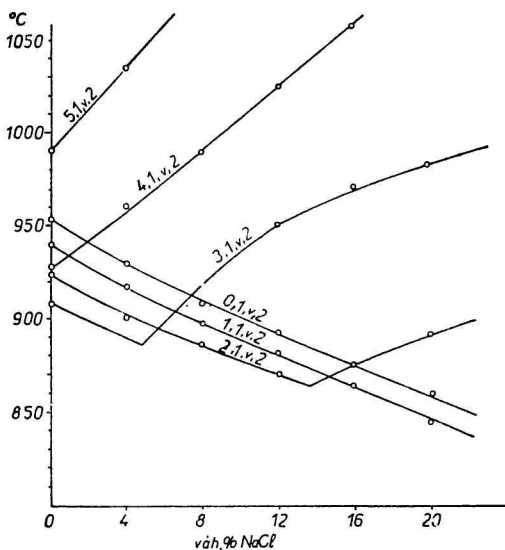
Diskusia

Na základe nameraných hodnôt sa zostrojili likvidusy priamkových rezov $v,1,0,1$ až $v,1,5,1$ a $0,1,v,1$ až $7,1,v,1$ rovinného rezu $v,1,v,1$ (obr. 6) a likvidusy priamkových rezov $v,1,0,2$ až $v,1,5,2$, a $0,1,v,2$ až $5,1,v,2$ rovinného rezu $v,1,v,2$ (obr. 7). Metódou vyhodnotenia likvidusov priamkových rezov sa zostrojili likvidusy rovinných rezov $v,1,v,1$ (obr. 10) a $v,1,v,2$ (obr. 11). Likvidusy obidvoch rezov majú rovnaký charakter ako likvidus kryolitového uhla sústavy $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—NaCl}$ (obr. 8) a rezu $v,1,v$ (obr. 9), ktoré sa zostrojili pri štúdiu sústavy $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—CaF}_2\text{—NaCl}$ [7].

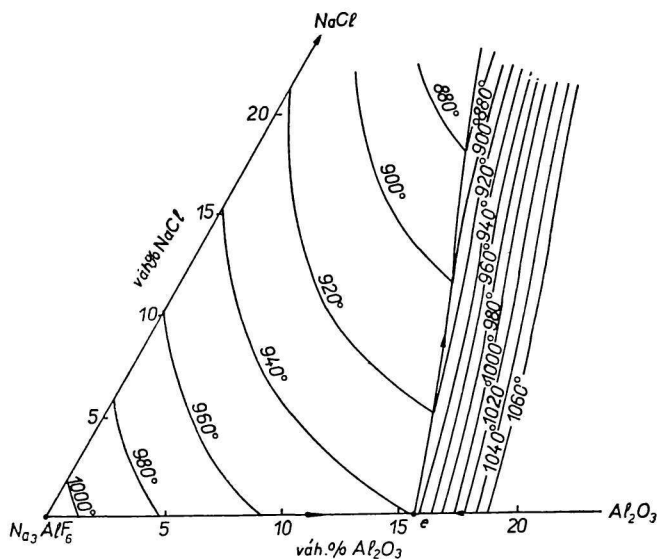
Na základe podobnosti s týmito sústavami a z charakteru dielčích sústav možno usúdiť, že dve oblasti primárnej kryštalizácie, ktoré tvoria likvidus kryolitového uhla rovinných rezov $v,1,v,1$ a $v,1,v,2$, sú oblasťami primárnej kryštalizácie Na_3AlF_6 a Al_2O_3 ; tieto oblasti sa stýkajú v čiare sekundárnej kryštalizácie $\text{Na}_3\text{AlF}_6 + \text{Al}_2\text{O}_3$.

Pri porovnaní likvidusov rezov $v,1,v,1$ a $v,1,v,2$ s likvidusom kryolito-

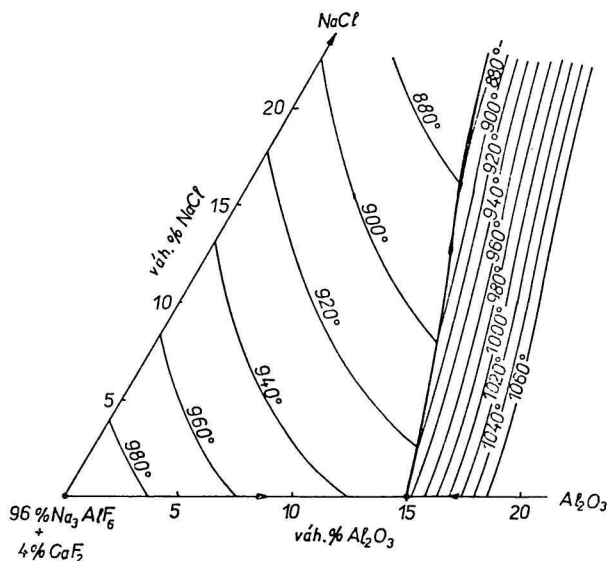
vého uhla sústavy $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--NaCl}$ a rezu $v,1,v$ je zrejmé, že čiara sekundárnej kryštalizácie $\text{Na}_3\text{AlF}_6 + \text{Al}_2\text{O}_3$ je posunutá smerom do oblasti nižších koncentrácií Al_2O_3 a oblasť primárnej kryštalizácie kryolitu sa zmenšuje. Svedčí to o tom, že prísada MgF_2 znižuje rozpustnosť Al_2O_3 v tavenine

Obr. 6a. Likvidusy rezov $v,1,0,1$ až $v,1,5,1$.Obr. 6b. Likvidusy rezov $0,1,v,1$ až $7,1,v,1$.Obr. 7a. Likvidusy rezov $v,1,0,2$ až $v,1,5,2$.Obr. 7b. Likvidusy rezov $0,1,v,2$ až $5,1,v,2$.

pri teplote začiatku sekundárnej kryštalizácie, ako aj izotermickú rozpustnosť, ako to vyplýva z porovnania likvidusov rezov $v,1,0,1$ (obr. 6a) a $v,1,0,2$ (obr. 7a). Vplyv prísady MgF_2 na zníženie rozpustnosti Al_2O_3 zistil aj E. Václavík [11] pri štúdiu sústavy $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—MgF}_2$. Pri porovnaní

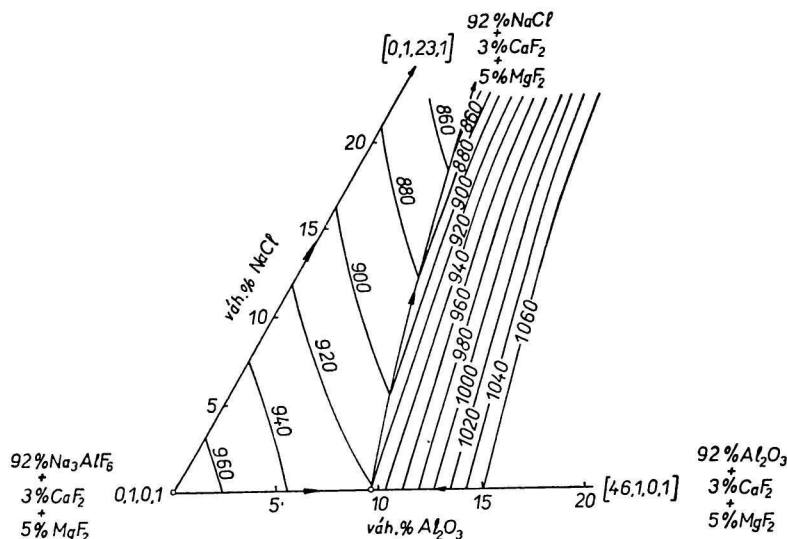


Obr. 8. Likvidus kryolitového uhla sústavy $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—NaCl}$.

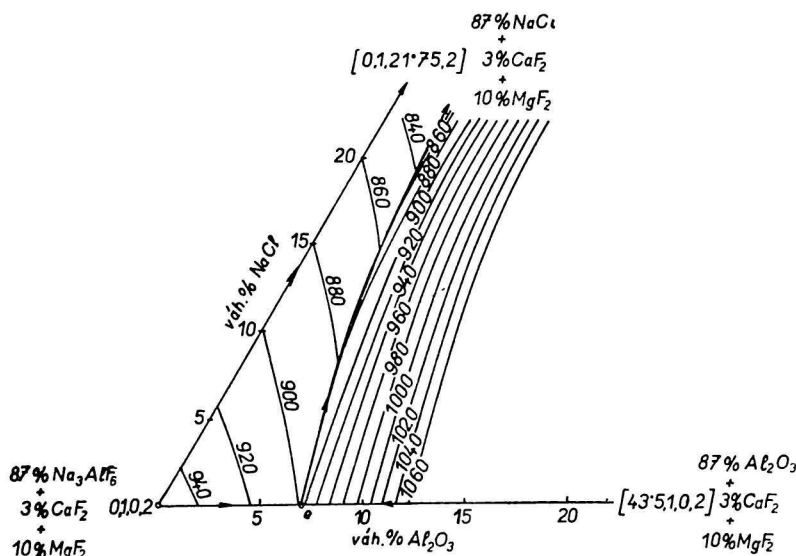


Obr. 9. Likvidus kryolitového uhla rezu $v,1,v$.

s vplyvom CaF_2 [7] vidieť, že prísada MgF_2 znižuje rozpustnosť Al_2O_3 podstatne viac než rovnaká koncentrácia CaF_2 . Na druhej strane prísada MgF_2 znižuje teplotu primárnej kryštalizácie tavenín v oblasti primárnej kryštalizácie kryolitu približne dvojnásobne oproti CaF_2 .



Obr. 10. Likvidus kryolitového uhla rezu $v,1,v,1$.



Obr. 11. Likvidus kryolitového uhla rezu $v,1,v,2$.

Vplyv NaCl na rozpustnosť Al_2O_3 a teplotu primárnej kryštalizácie kryolitových tavenín je analogický ako pri sústave $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—CaF}_2\text{—NaCl}$ [7]. Prísada NaCl značne znižuje rozpustnosť Al_2O_3 , nie však v takej miere ako MgF_2 . Pri porovnaní izotermickej rozpustnosti Al_2O_3 pri 950°C vidíme, že v tavenine základnej sústavy $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—CaF}_2$ s obsahom ca 4 % CaF_2 sa rozpustí ca 15,5 % Al_2O_3 (obr. 9). Po pridaní 10 % MgF_2 do taveniny približne rovnakého zloženia sa rozpustnosť Al_2O_3 zníži na ca 8,5 % (obr. 7a — likvidus rezu $v, 1, 0, 2$), zatiaľ čo prísada 20 % NaCl do tej istej taveniny zníži rozpustnosť Al_2O_3 podstatne menej — na ca 10 % (hodnota odčítaná z obr. 9). Vplyv NaCl na zníženie teploty primárnej kryštalizácie kryolitových tavenín je približne rovnaký ako vplyv MgF_2 .

Pri porovnaní obidvoch prísad na tomto podklade sa ako výhodnejšia javí prísada NaCl, keďže pri rovnakom znížení teploty primárnej kryštalizácie znižuje v omnoho menšej miere rozpustnosť Al_2O_3 . Na druhej strane z dôvodov uvedených v úvode je potrebné preštudovať súčasný vplyv NaCl a MgF_2 . Z diagramov na obr. 10 a 11 je zrejmé, že pri vhodnej voľbe koncentrácií prísad by sa mohol získať elektrolyt, ktorý by umožnil pracovať pri teplote podstatne nižšej ako pri súčasnej výrobe. Zvyšovanie koncentrácií prísad je však obmedzené rozličnými faktormi, medzi ktorými je jedným z najdôležitejších vplyv prísad na rozpustnosť Al_2O_3 . Pri zvolených hraničných koncentráciách 10 % MgF_2 a 20 % NaCl (obr. 11) je rozpustnosť Al_2O_3 v tavenine pri teplote 950°C ca 5 % a len ca 2,5 % v bode, kde izokoncentráta 20 % NaCl pretína čiaru sekundárnej kryštalizácie $\text{Na}_3\text{AlF}_6 + \text{Al}_2\text{O}_3$ pri 860°C . Tieto hodnoty sú príliš nízke a pri dnešnej technológii vylučujú použitie takýchto vysokých koncentrácií sledovaných prísad.

V práci [7] sme vyslovili predpoklad, že prísada NaCl vyvolá zvýšenie aktivitného modulu $a_{\text{Na}^+}/a_{\text{Al}^{3+}}$, čo sa pravdepodobne bude musieť kompenzovať zvýšením koncentrácie iónov Al^{3+} v tavenine prísadou AlF_3 . Prísada AlF_3 takisto znižuje rozpustnosť Al_2O_3 , a to približne v rovnakej miere ako NaCl. Bude preto potrebné preštudovať kryolitový uhol sústavy $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—AlF}_3\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—CaF}_2\text{—NaCl}$ a sústavy $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—AlF}_3\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—CaF}_2\text{—NaCl—MgF}_2$, aby sa určil vplyv tejto kombinácie prísad na rozpustnosť Al_2O_3 .

Optimálne koncentrácie prísad uvedených solí sa budú môcť určiť po preštudovaní ich vplyvu na ďalšie fyzikálno-chemické vlastnosti elektrolytu (elektrická vodivosť, hustota, rozpustnosť hliníka v tavenine a iné), ktoré sú dôležité z hľadiska výroby hliníka.

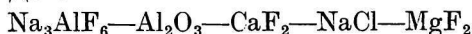
Súhrn

Metódou TA a vizuálnou metódou sa preštudoval kryolitový uhol sústavy $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—CaF}_2\text{—NaCl—MgF}_2$. Zostrojili sa likvidusy kryolitových uhlov dvoch rovinných rezov tejto sústavy. Likvidusy sú rovnakého typu ako

pri sústave $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—CaF}_2\text{—NaCl}$. Potvrdilo sa, že prísada MgF_2 znižuje teplotu primárnej kryštalizácie kryolitových tavenín a značne znižuje rozpustnosť Al_2O_3 v tavenine. Zistilo sa, že prísada NaCl znižuje teplotu primárnej kryštalizácie tavenín v sledovanej oblasti približne v rovnakej miere ako MgF_2 . Rozpustnosť Al_2O_3 znižuje NaCl podstatne menej než MgF_2 .

Na experimentálnej časti práce sa zúčastnil J. Németh, diplomant na Katedre anorganickej technológie Chemickej fakulty SVŠT v Bratislave.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ НЕКОТОРЫХ СИСТЕМ, ИМЕЮЩИХ ЗНАЧЕНИЕ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА АЛЮМИНИЯ (IV) ЛИКВИДУС КРИОЛИТОВОГО УГЛА СИСТЕМЫ



К. МАТИАШОВСКИ, М. МАЛИНОВСКИ

Институт неорганической химии Словацкой академии наук в Bratislave

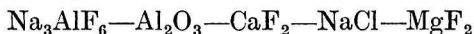
Кафедра химической технологии неорганических веществ Словацкой
высшей технической школы в Bratislave

Выводы

Методом ТА и визуальным методом изучен криолитовый угол системы $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—CaF}_2\text{—NaCl—MgF}_2$. Построены ликвидусы криолитовых углов двух плоскостных разрезов данной системы. Оба ликвидуса в общем такого же характера как ликвидус системы $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—CaF}_2\text{—NaCl}$. Подтвердилось, что добавка MgF_2 понижает температуру первичной кристаллизации криолито-глиноземных расплавов а также значительно уменьшает растворимость глинозема в системе. Установлено, что добавка NaCl понижает температуру первичной кристаллизации расплавов исследованной области примерно в одинаковой степени как и MgF_2 . Однако растворимость глинозема в расплаве понижает хлористый натрий существенно меньше чем фтористый магний.

Поступило в редакцию 1. 7. 1960 г.

PHYSIKALISCH-CHEMISCHE ANALYSE EINIGER VOM GESICHTS- PUNKT DER ALUMINIUMERZEUGUNG WICHTIGER SYSTEME (IV) LIQUIDUS DES KRYOLITHWINKELS DES SYSTEMS



K. MATIAŠOVSKÝ, M. MALINOVSKÝ

Institut für anorganische Chemie an der Slowakischen Akademie der Wissenschaften
in Bratislava

Lehrstuhl für anorganische Technologie der Slowakischen Technischen Hochschule
in Bratislava

Zusammenfassung

Mittels der Methode der ТА und der visuellen Methode wurde der Kriolithwinkel des Systems $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—CaF}_2\text{—NaCl—MgF}_2$ studiert. Es wurden die Liquidusdiagramme der Kryolithwinkel zweier Planschnitte dieses Systems konstruiert. Die Liquidus-

diagramme weisen denselben Typ auf, wie beim System $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—CaF}_2\text{—NaCl}$. Es wurde bestätigt, dass ein Zusatz von MgF_2 die Temperatur der primären Kristallisation der Kryolithschmelzen erniedrigt und ebenso die Löslichkeit von Al_2O_3 in der Schmelze beträchtlich herabsetzt. Weiter wurde festgestellt, dass ein Zusatz von NaCl die Temperatur der primären Kristallisation der Schmelzen im untersuchten Gebiete annähernd in gleichem Masse erniedrigt, wie MgF_2 . Die Löslichkeit von Al_2O_3 wird durch NaCl wesentlich weniger erniedrigt, als durch MgF_2 .

In die Redaktion eingelangt den 1. 7. 1960

LITERATÚRA

1. Abramov G. A. a spolupracovníci, *Teoretičeskije osnovy elektrometallurgii aluminija*, Moskva 1953. — 2. Belajev A. I., Chem. zvesti 13, 699 (1959). — 3. Belajev A. I., Rapoport M. B., Firsanova L. A., *Elektrometallurgija aluminija*, Moskva 1953. — 4. Belajev A. I., Razumov N. I., Sidorenko M. S., *Intenzifikacija processov v metallurgii cvetnych metallov*, Moskva 1955. — 5. Matiašovský K., Malinovský M., Chem. zvesti 14, 258 (1960). — 6. Matiašovský K., Malinovský M., Chem. zvesti 14, 353 (1960). — 7. Matiašovský K., Malinovský M., Chem. zvesti 14, 551 (1960). — 8. Pascal P., Jouniaux A., Bull. soc. chim. France 13, 349 (1913). — 9. Phillips N. W. F., Singleton R. H., Hollingshead E. A., J. Electrochem. Soc. 102, 648 (1955). — 10. Phillips N. W. F., Singleton R. H., Hollingshead E. A., J. Electrochem. Soc. 102, 690 (1955).
11. Václavík E., Belajev A. I., Ž. neorg. chim. 3, 1044 (1958).

Do redakcie došlo 1. 7. 1960

Adresa autorov:

Inž. Kamil Matiašovský, kandidát technických vied, inž. Milan Malinovský, kandidát technických vied, Bratislava, Kollárovo nám. 2, Chemický pavilón SVŠT.