

Likvidus kryolitového uhla sústavy Na_3AlF_6 — Al_2O_3 — Na_2SO_4

K. MATIAŠOVSKÝ, M. MALINOVSKÝ

*Ústav anorganickej chémie Slovenskej akadémie vied,
Bratislava*

*Katedra anorganickej technológie Slovenskej vysokej školy technickej,
Bratislava*

Sledoval sa vplyv Na_2SO_4 na teplotu primárnej kryštalizácie tavenín sústavy Na_3AlF_6 — Al_2O_3 a na rozpustnosť Al_2O_3 v kryolite. Zostrojil sa fázový diagram sústavy Na_3AlF_6 — Na_2SO_4 a likvidus kryolitového uhla sústavy Na_3AlF_6 — Al_2O_3 — Na_2SO_4 . Zistilo sa, že síran sodný znižuje teplotu primárnej kryštalizácie kryolitu a značne znižuje rozpustnosť Al_2O_3 v tavenine.

Elektrolyt na výrobu hliníka obsahuje popri hlavných zložkách Na_3AlF_6 a Al_2O_3 , prípadne ďalších zložkách, pridávaných zámerne na zlepšenie jeho fyzikálnochemických a elektrochemických vlastností (AlF_3 , CaF_2 , MgF_2 atď.), aj prímesi, ktoré sa do taveniny vnášajú so surovinami a v dôsledku postupného nahromadenia môžu nepriaznivo ovplyvniť uvedené vlastnosti a tým aj samotný proces elektrolýzy. Jednou z týchto látok je síran sodný. Je preto potrebné určiť, do akej miery je prítomnosť síranu v elektrolyte škodlivá pre normálny priebeh elektrolýzy. Tento problém je obzvlášť aktuálny v tom prípade, ak sa používa kryolit, pripravený zo zachytených exhalátov pri výrobe hliníka. Kryolit, pripravený alkalickou sorpciou, obsahuje 3—6 % Na_2SO_4 , ktorý možno len čiastočne odstrániť vymývaním.

V tejto časti práce sa zostrojil likvidus kryolitového uhla sústavy Na_3AlF_6 — Al_2O_3 — Na_2SO_4 . Cieľom bolo určiť vplyv Na_2SO_4 na teplotu primárnej kryštalizácie tavenín základnej sústavy Na_3AlF_6 — Al_2O_3 a na rozpustnosť Al_2O_3 v kryolite.

Z dvojzložkových sústav ohraňujúcich koncentračný trojuholník sledovanej sústavy preštudovala sa sústava Na_3AlF_6 — Al_2O_3 [1, 2, 6, 8] a sústava Na_3AlF_6 — Na_2SO_4 [3]. Sústava Na_2SO_4 — Al_2O_3 sa doteraz nesledovala.

Experimentálna časť

Meranie sa uskutočnilo pomocou vizuálnej metódy a termickej analýzy (TA). Použila sa pec vlastnej konštrukcie [4]. Teplota sa merala termočlánkom Pt/PtRh (10 % Rh), nakalibrovaným na b. t. KCl (770,3 °C), NaCl (800,4 °C), Na_2SO_4 (884,7 °C) a K_2SO_4 (1069,0 °C). Na meranie EMN termočlánku sa pri vizuálnej metóde použil milivoltmeter, výrobok Metra Blansko, n. p., trieda presnosti I, pri TA elektrónkový kompenzačný zapisovač EK BT6EN s rozsahom 600—1100 °C.

Pri zostrojovaní likvidusa sústavy sa v oblasti primárnej kryštalizácie Na_3AlF_6 vychádzalo z hodnôt odčítaných z kriviek chladnutia, v oblasti primárnej kryštalizácie

Al_2O_3 z hodnôt stanovených vizuálnou metódou, keďže zlomy na krvíkach chladnutia, zodpovedajúce primárnej kryštalizácii Al_2O_3 , sú v dôsledku malého tepelného efektu procesu kryštalizácie veľmi nezretelelné. Rozborom chýb sa zistilo, že namerané hodnoty sú v oblasti primárnej kryštalizácie kryolithu zaťažené chybou $\pm 5^\circ\text{C}$, v oblasti primárnej kryštalizácie Al_2O_3 $\pm 10^\circ\text{C}$.

Fázové zloženie v sústave Na_3AlF_6 — Na_2SO_4 sa overilo pomocou röntgenovej fázovej analýzy. Pracovalo sa práškovou metódou. Použil sa röntgenový difraktograf URS-50 I s medenou antikátodou.

Chemikálie

Síran sodný p. a., výrobca Lachema, n. p., Brno.

Kysličník hlinitý zn. „čistý“, výrobca ZSNP, Žiar nad Hronom. Obsah Al_2O_3 99 % (podľa analýzy výrobcu).

Fluorid sodný p. a., výrobca Spolek pro chemickou a hutní výrobu, n. p., Ústí nad Labem. Pyrohydrolytickou metodou [7] sa stanovil obsah 45,05 % F.

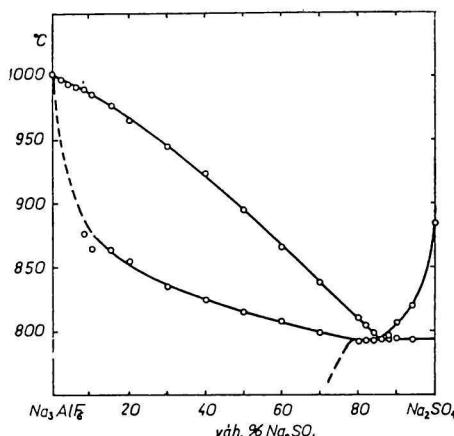
Sublimovaný fluorid hlinitý, pripravený podľa [5], s obsahom 99,5 % AlF_3 .

Kryolit sa pripravil stavením NaF a AlF_3 v stechiometrickom pomere.

Preštudovali sa hraničné dvojzložkové sústavy a zostrojili sa fázové diagramy sústav Na_3AlF_6 — Al_2O_3 a Na_3AlF_6 — Na_2SO_4 . V sústave Na_3AlF_6 — Al_2O_3 — Na_2SO_4 sa preštudovala oblasť, ktorá zložením zodpovedá elektrolytu na výrobu hliníka. Ako hraničné koncentrácie zložiek sa určili koncentrácie 18 % Al_2O_3 a 20 % Na_2SO_4 . V koncentračnom trojuholníku sústavy sa zostrojili dve skupiny priamkových rezov II. druhu. Rezy prvej skupiny sú totožné s izokoncentrátami 3, 6, 18 % Al_2O_3 , rezy druhej skupiny zodpovedajú izokoncentrátam 2, 4, 6, 8, 10, 15 a 20 % Na_2SO_4 (všetky koncentrácie sú udané vo váh. %). Sledovali sa vzorky, ktorých figuratívne body zodpovedajú priesčníkom týchto dvoch skupín rezov.

Výsledky a diskusia

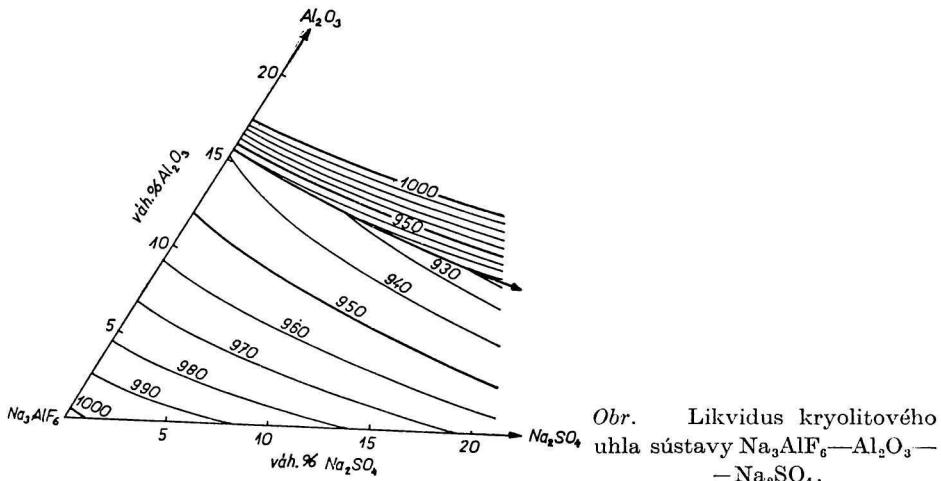
Zstrojený fázový diagram sústavy Na_3AlF_6 — Al_2O_3 je zhodný s fázovým diagramom v našej predchádzajúcej práci [6]. Fázový diagram sústavy



Obr. 1. Fázový diagram sústavy
Na₂AlF₆—Na₂SO₄.

86 % váh. Na_2SO_4 (90,8 mol. %) a teplota eutektickej kryštalizácie 794°C sú prakticky totožné s údajmi 91 mol. % Na_2SO_4 a $798,6^\circ\text{C}$ v práci [3]. Vyhodnotením kriviek chladnutia sa potvrdilo, že vo fázovom diagrame vystupuje rozsiahla oblasť tuhých roztokov Na_2SO_4 v kryolite. Na strane Na_2SO_4 kryštalizuje čistý síran sodný. Tento charakter diagramu sa potvrdil aj pri röntgenovej fázovej analýze. Zistilo sa, že pri teplote eutektickej kryštalizácie je hranica existencie tuhého roztoku pri ca 80 % Na_2SO_4 . Vznik tuhých roztokov môže byť príčinou, prečo sa z kryolitu pripraveného z exhalátov nemôže vymývať vodou kvantitatívne odstrániť síran sodný.

Pri štúdiu sústavy Na_2SO_4 — Al_2O_3 sa sledovali vzorky s obsahom 0,2, 0,5, 1, 2 a 3 % Al_2O_3 . Zistilo sa, že táto sústava je charakterizovaná úplnou vzájomnou nerozpustnosťou zložiek.



Obr. Likvidus kryolitového uhlia sústavy Na_3AlF_6 — Al_2O_3 — Na_2SO_4 .

Likvidus kryolitového uhlia koncentračného trojuholníka sústavy Na_3AlF_6 — Al_2O_3 — Na_2SO_4 (obr. 2) tvoria dve oblasti primárnej kryštalizácie Na_3AlF_6 a Al_2O_3 , ktoré sa stýkajú na čiare sekundárnej kryštalizácie $\text{Na}_3\text{AlF}_6 + \text{Al}_2\text{O}_3$. Z diagramu je zrejmé, že Na_2SO_4 znižuje teplotu primárnej kryštalizácie kryolitu. Na druhej strane pri zvyšovaní koncentrácie Na_2SO_4 sa znižuje rozpustnosť Al_2O_3 v tavenine, pričom relatívne zníženie rozpustnosti kysličníka. hlinitého je väčšie, ako zodpovedalo pravidlu aditivity.

Na experimentálnej časti práce sa zúčastnil M. Sahaj, diplomant Katedry anorganickej technológie SVŠT. Röntgenovú fázovú analýzu urobili inž. I. Kaprálik a K. Gericher z laboratória štruktúry ÚACH SAV

ЛИКВИДУС КРИОЛИТОВОГО УГЛА СИСТЕМЫ Na_3AlF_6 — Al_2O_3 — Na_2SO_4

К. Матиашовски, М. Малиновски

Институт неорганической химии Словацкой академии наук,
Братислава

Кафедра неорганической технологии Словацкого политехнического института,
Братислава

Методом ТА и визуальным методом изучена система Na_3AlF_6 — Al_2O_3 — Na_2SO_4 . Была построена диаграмма состояния системы Na_3AlF_6 — Na_2SO_4 . Подтвердилось, что состав эвтектики 86 % весовых Na_2SO_4 , температура эвтектической кристаллизации $794 \pm 5^\circ$. На диаграмме состояния имеется большая область твердых растворов Na_2SO_4 в криолите. Термическим анализом и рентгеновским фазовым анализом найдено, что при температуре эвтектической кристаллизации граница существования твердого раствора находится, приблизительно, при 80 % Na_2SO_4 .

Был построен ликвидус криолитового угла системы Na_3AlF_6 — Al_2O_3 — Na_2SO_4 . Найдено, что Na_2SO_4 понижает температуру первичной кристаллизации криолита и понижает растворимость Al_2O_3 в расплаве.

Preložila T. Dillingerová

LIQUIDUS DES KRYOLITHWINKELS DES SYSTEMS Na_3AlF_6 — Al_2O_3 — Na_2SO_4

K. Matiašovský, M. Malinovský

Institut für anorganische Chemie der Slowakischen Akademie der Wissenschaften,
Bratislava

Lehrstuhl für anorganische Technologie an der Slowakischen
Technischen Hochschule, Bratislava

Durch die Methode der thermischen Analyse und durch die visuelle Methode wurde das System Na_3AlF_6 — Al_2O_3 — Na_2SO_4 einem Studium unterzogen. Es wurde das Phasendiagramm des Systems Na_3AlF_6 — Na_2SO_4 konstruiert. Es konnte bestätigt werden, daß die Zusammensetzung des Eutektikums 86 Gew. % Na_2SO_4 ist, die Temperatur der eutektischen Kristallisation $794 \pm 5^\circ\text{C}$ ist. Im Phasendiagramm tritt ein umfangreiches Gebiet von festen Lösungen des Na_2SO_4 im Kryolith auf. Durch die thermische Analyse und die Röntgen-Phasenanalyse wurde festgestellt, daß bei der Temperatur der eutektischen Kristallisation die Existenzgrenze der festen Lösung bei ca. 80 % Na_2SO_4 liegt.

Es wurde der Liquidus des Kryolithwinkels des Systems Na_3AlF_6 — Al_2O_3 — Na_2SO_4 konstruiert. Es wurde festgestellt, daß Na_2SO_4 die Temperatur der primären Kristallisation des Kryoliths erniedrigt und die Löslichkeit des Al_2O_3 in der Schmelze herabsetzt.

Preložil K. Ullrich

LITERATÚRA

1. Abramov G. A., Větukov M. M., Gupalo I. P., Kostukov A. A., Ložkin L. N., *Teoretické osnovy elektrometallurgii aluminija*, 39. Metallurgizdat, Moskva 1953.
2. Brynestad J., Grjotheim K., Grønvold F., Holm J. L., Urnes S., *Discussions Faraday Soc.* **32**, 90 (1961).
3. Grjotheim K., *Can. J. Chem.* **37**, 1170 (1959).
4. Matiašovský K., Malinovský M., *Chem. zvesti* **14**, 258 (1960).
5. Matiašovský K., Malinovský M., Plško E., Kubík C., *Chem. zvesti* **14**, 487 (1960).
6. Matiašovský K., Malinovský M., *Chem. zvesti* **14**, 551 (1960).
7. Matiašovský K., Kubík C., *Chem. zvesti* **16**, 808 (1962).
8. Phillips N. W. F., Singleton R. H., Hollingshead E. A., *J. Electrochem. Soc.* **102**, 648 (1955).

Do redakcie došlo 10. 8. 1964

Adresa autorov:

Inž. Kamil Matiašovský, CSc., Ústav anorganickej chémie SAV, Bratislava, Dúbravská cesta.

Doc. inž. Milan Malinovský, CSc., Katedra anorganickej technológie SVŠT, Bratislava, Kollárovo nám. 2.