

## ORIGINALMITTEILUNGEN

## Einfluß von Natriumsulphat auf die Schmelzbarkeit der Aluminiumelektrolyte\*

V. DELMÁROVÁ, M. MALINOVSKÝ

*Lehrstuhl für anorganische Technologie an der Slowakischen Technischen Hochschule, Bratislava*

Der Planschnitt des quaternären Systems  $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—AlF}_3\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—Na}_2\text{SO}_4$  wurde erforscht; u. zw. der Kryolithwinkel, dessen Scheitelpunkt im Punkte (2,75 NaF) .  $\text{AlF}_3$  liegt. Auf Grund experimenteller Resultate wurden die Isothermen des Liquidus konstruiert. Es wurde festgestellt, daß der Zusatz von 4—6 Mol%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  die Temperatur der primären Kristallisation der Schmelze mit dem Kryolithverhältnis 2,75 im gegebenen Konzentrationsbereich, um 8—10 °C herabsenkt.

Der Verlauf der experimentell bestimmten und der laut Schröder—Le Chatelier und Temkin berechneten Isothermen wurde verglichen.

Die Gase, die während der Elektrolyse bei der Aluminiumerzeugung ausströmen, enthalten auch Schwefel in Form von Schwefeldioxid.

Beim Auffangen der schädlichen Exhalate mittels Soda ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), entsteht deshalb außer Natriumfluorid auch eine gewisse Menge von Natriumsulphat. Wenn aus den eingefangenen Exhalaten Kryolith erzeugt wird, enthält dieser 3—6 Gew.% Natriumsulphat. Falls man den auf diese Weise hergestellten Kryolith als Bestandteil des Aluminiumelektrolyts verwendet, gelangt Natriumsulphat in den Elektrolyseur. In diesem Zusammenhang ist die Frage des Einflusses von Natriumsulphat auf die Schmelzbarkeit des Kryoliths, bzw. der Lösung von  $\text{Na}_3\text{AlF}_6 + \text{Al}_2\text{O}_3$  aufgetaucht, da diese Lösung die Grundlage der Aluminiumelektrolyte bildet.

Das System  $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—Na}_2\text{SO}_4$  wurde von K. Grjotheim [1] und das ternäre System  $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—Na}_2\text{SO}_4$  von K. Matiašovský und M. Malinovský [2] erforscht. In der Praxis wird jedoch bei dem Kryolithverhältnis (d. i. das Molekularverhältnis  $\text{NaF/AlF}_3$ ) von 2,6—2,9 gearbeitet, also mit Elektrolyten, die einen Überschuß von  $\text{AlF}_3$  gegenüber Kryolith enthalten. Aus diesem Grunde haben wir als Forschungsobjekt so ein System gewählt, in welchem das Kryolithverhältnis = 2,75. Die weiteren Bestandteile dieses Systems sind  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Es geht also um die Schmelzbarkeit der Mischungen im Planschnitt des quaternären Systems  $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—AlF}_3\text{—Na}_2\text{SO}_4\text{—Al}_2\text{O}_3$ , dargestellt auf Abb. 1.

Wir lenkten unsere Aufmerksamkeit auf das Studium des Winkels des Dreiecks, dessen Scheitelpunkt sich im Punkte (2,75 NaF) .  $\text{AlF}_3$  befindet. Der Gehalt von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  wurde von 0—20 Mol% (0—11,33 Gew.%) und der Gehalt von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  von 0 Mol% bis auf 10 Mol% (0—7,3 Gew.%) gesteigert. Der Gehalt von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in den untersuchten Proben wurde im Bereich von 0—20 Mol% (0—11,33 Gew.%) per 2 Mol%, der von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  im Bereich von 0—10 Mol% (0—7,33 Gew.%) ebenfalls per 2 Mol% gesteigert. Im

\* Vorgetragen auf dem I. tschechoslowakischen Symposium über die Problematik der Aluminiumerzeugung, in Smolenice, ČSSR, am 7. — 9. Juni 1966.

ganzen wurden 54 Punkte untersucht und auf Grund der Ergebnisse wurden 15 polythermische Schnitte des I. Typs konstruiert.

Den Kryolith haben wir aus NaF p. a. und aus  $\text{AlF}_3$  bereitet.  $\text{AlF}_3$  wurde durch Sublimation des reinen Produktes in einer Platinapparatur hergestellt. Das auf diese Weise gewonnene Sublimat enthält eca. 99 % Aluminiumfluorid. Weiter verwendeten wir Natriumsulphat p. a. und Aluminiumoxid, das nach Angaben des Erzeugers (ZSNP, Žiar n./Hr.) eine Reinheit von 99 % aufweist.

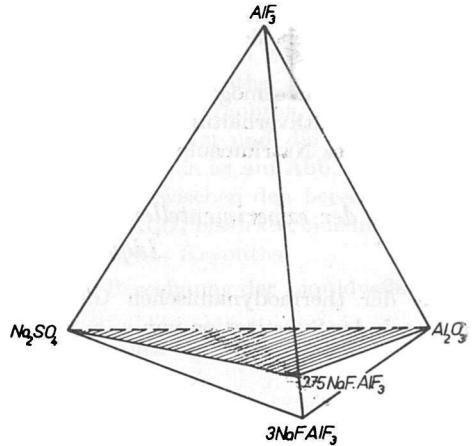


Abb. 1. Konzentrationstetraeder des quaternären Systems  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ — $\text{AlF}_3$ — $\text{Al}_2\text{O}_3$ — $\text{Na}_2\text{SO}_4$  mit dem Planschnitt  $(2,75 \text{ NaF}) \cdot \text{AlF}_3$ .

Wir arbeiteten mit einem Siltheizofen, in dem die Siltheizwiderstände horizontal placiert waren. Bei Messungen haben wir in den Platintiegel 20 g Einwaage genommen; während der Messung war der Tiegel mit einem Platindeckel zugedeckt. Die Abkühlungs-

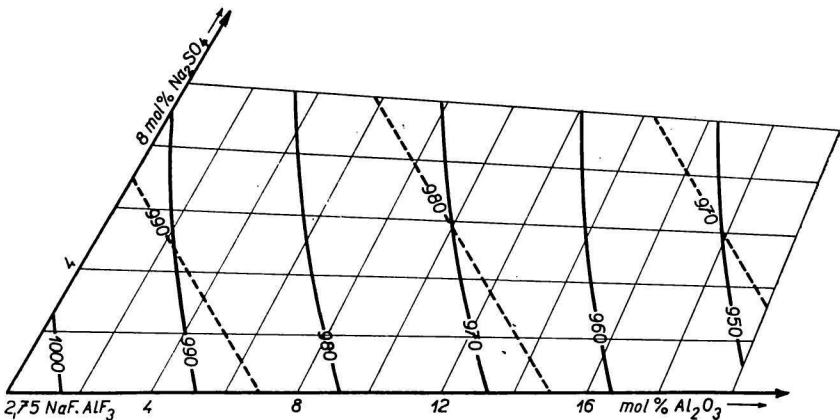


Abb. 2. Vergleich der Isothermen der primären Kristallisation im quaternären System  $(2,75 \text{ NaF}) \cdot \text{AlF}_3$ — $\text{Al}_2\text{O}_3$ — $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

- experimentelle Ergebnisse  
 - - - - - nach Gleichung (2) berechnete Werte

kurven wurden mit einem elektronischen Kompensationsbandschreiber Typ eK BT1EN registriert. Auf Grund der Resultate wurden im gegebenen Bereich die Isothermen der primären Kristallisation des Kryoliths konstruiert (Abb. 2).

Wie aus der Abbildung ersichtlich ist, schneidet die Isotherme für 990 °C die Achse (2,75 NaF) · AlF<sub>3</sub>—Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> im Punkte 9 Mol% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (6,58 Gew.%). Hieraus folgt, daß der Zusatz von 4—6 Mol% (2,88—4,35 Gew.%) Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> die Temperatur der primären Kristallisation von (2,75 NaF) · AlF<sub>3</sub> um 8—12 °C herabsenkt. Demzufolge hat jedes in dieser Schmelze enthaltene Gewichts-% von Natriumsulphat die Herabsetzung der Temperatur der primären Kristallisation um etwa 2,5 °C zur Folge. Die Form der Isothermen unterscheidet sich im untersuchten Konzentrationsbereich nur wenig von einer Geraden.

Das Diagramm ermöglicht die Temperatur der primären Kristallisation des Elektrolyts mit dem Kryolithverhältnis = 2,75 mühelos zu ermitteln, falls der Gehalt des Aluminiumoxids und des Natriumsulphats bekannt ist.

### Vergleich der experimentellen und der berechneten Ergebnisse im Bezug auf die Liquidusfläche des Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>

Aus der thermodynamischen Gleichgewichtsbedingung  $\mu_i^s = \mu_i^l$  bei  $T$ ,  $P = \text{const}$ , und nach der Substitution von  $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$  erhalten wir — nach Integration:

$$\ln \frac{a_i^l}{a_i^s} = \Delta H_i^l R^{-1} \left( \frac{1}{T_i^l} - \frac{1}{T_i} \right). \quad (1)$$

Die Integration wurde durchgeführt unter der Voraussetzung, daß die Schmelzenthalpie  $\Delta H_i^l$  konstant ist.

Unter der Bedingung, daß die Aktivitäten den Konzentrationen gleich sind, können wir  $x_i^l$  aus der Gleichung (1) laut [3] berechnen. Wir erhalten:

$$\ln x_i^l = \Delta H_i^l R^{-1} \left( \frac{1}{T_i^l} - \frac{1}{T_i} \right) + \ln x_i^s. \quad (2)$$

$x_i^s$  = Molenbruch des  $i$ -ten Stoffes in der festen Lösung, die mit der Schmelze im Gleichgewicht ist.

$x_i^l$  = Molenbruch des  $i$ -ten Stoffes in der betreffenden Schmelze.

Die Berechtigung, die erwähnten Berechnungen anzuwenden, haben wir am binären

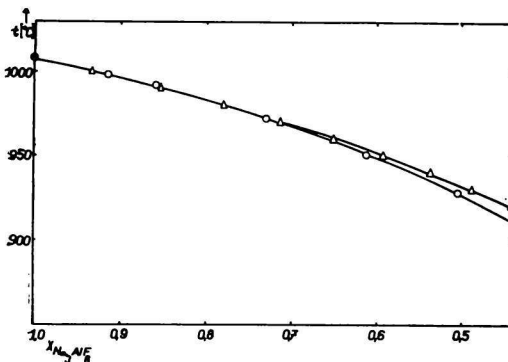


Abb. 3. Vergleich des Liquidusverlaufes im System Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>—Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

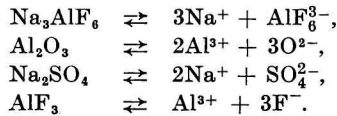
○ experimentelle Ergebnisse [2]  
 △ nach Gleichung (3) berechnete Werte

Diagramm  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ — $\text{Na}_2\text{SO}_4$  geprüft. Im Konzentrationsintervall 0—55 Mol%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  wurden 9 Temperaturwerte gewählt und bei diesen aus dem Diagramm  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ — $\text{Na}_2\text{SO}_4$  [2] die Konzentrationen des  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  in der Schmelze als auch in der festen Lösung, die sich mit der Schmelze im Gleichgewicht befindet, abgelesen. Dieser Wert (Konzentration in der festen Lösung) wurde in die Gl. (3) substituiert und die theoretische Konzentration des Natriumsulphats —  $x_i^t$  berechnet. Abb. 3 zeigt den Vergleich der experimentellen und der berechneten Werte. Die Übereinstimmung der experimentellen und der berechneten Werte ist bis zur Konzentration  $x_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 0,25$  sehr gut; bei höheren Konzentrationen treten größere Unterschiede auf.

Setzen wir voraus, daß die Werte der Aktivitäten des Kryoliths in der Schmelze des binären Systems  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ — $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und in der des quaternären Systems  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ — $\text{AlF}_3$ — $\text{Al}_2\text{O}_3$ — $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , bei gleicher Konzentration des Kryoliths, gleich sind. Dann können wir mittels Gleichung (2) die Konzentrationen des Kryoliths in der Schmelze bei gegebener Temperatur im quaternären System berechnen und die Resultate mit den experimentellen Ergebnissen vergleichen. Dieser Vergleich ist auf Abb. 2 dargestellt. In diesem Falle zeigen sich wesentlichere Unterschiede zwischen den berechneten und den gemessenen Werten. Die Zugaben von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bewirken eine unterschiedliche Temperatursenkung der primären Kristallisation des Kryoliths.

Aus diesem Grunde benützten wir im weiteren zur Berechnung der Liquidusfläche des Kryoliths Temkin's Modell [4].

Setzen wir folgende Dissoziation der Komponenten des Systems voraus:



Dann erhalten wir für  $\text{Na}^+$  und  $\text{AlF}_6^{3-}$  folgende Ionenbrüche:

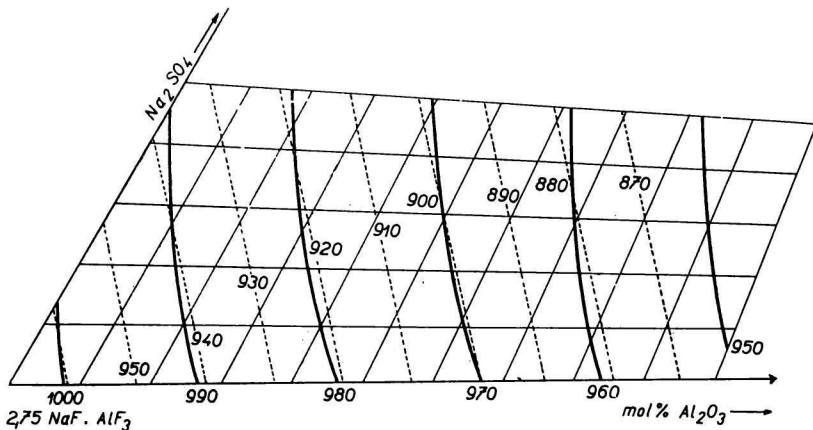


Abb. 4. Vergleich der Isothermen der primären Kristallisation im quaternären System  $(2,75 \text{ NaF}) \cdot \text{AlF}_3$ — $\text{AlF}_3$ — $\text{Al}_2\text{O}_3$ — $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

————— experimentelle Ergebnisse  
 - - - - - nach Gleichung (5) berechnete Werte

$$x_{\text{Na}^+} = \frac{3x_{\text{Na}_3\text{AlF}_6}}{3x_{\text{Na}_3\text{AlF}_6} + 2x_{\text{Al}_2\text{O}_3} + 2x_{\text{Na}_2\text{SO}_4} + x_{\text{AlF}_3}}, \quad (3)$$

$$x_{\text{AlF}_6^{3-}} = \frac{x_{\text{Na}_3\text{AlF}_6}}{x_{\text{Na}_3\text{AlF}_6} + 3x_{\text{Al}_2\text{O}_3} + x_{\text{Na}_2\text{SO}_4} + 3x_{\text{AlF}_3}}. \quad (4)$$

Die Aktivität des Kryoliths  $a_{\text{Na}_3\text{AlF}_6} = x_{\text{Na}^+}^3 \cdot x_{\text{AlF}_6^{3-}}$ .

Durch Substitution in die Schröder—Le Chateliersche Gleichung erhalten wir:

$$\ln x_{\text{Na}^+}^3 \cdot x_{\text{AlF}_6^{3-}} = \frac{\Delta H_{\text{Na}_3\text{AlF}_6}^t}{R} \left( \frac{1}{T_{\text{Na}_3\text{AlF}_6}^t} - \frac{1}{T} \right). \quad (5)$$

Diese Ergebnisse werden auf Abb. 4 mit den experimentellen Ergebnissen verglichen. Wie ersichtlich, ist der Verlauf der Isothermen in guter Übereinstimmung, die Temperaturangaben hingegen differieren.

### VPLYV SÍRANU SODNÉHO NA TAVITEĽNOSŤ HLINÍKOVÝCH ELEKTROLYTOV

V. Delmárová, M. Malinovský

Katedra anorganickej technológie Slovenskej vysokej školy technickej,  
Bratislava

Skúmal sa uhol rovinného rezu kvaternárnej sústavy  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ — $\text{AlF}_3$ — $\text{Al}_2\text{O}_3$ — $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , ktorého vrchol leží v bode (2,75 NaF) .  $\text{AlF}_3$ . Na základe experimentálnych výsledkov sa zostrojili izotermy likvidus. Zistilo sa, že prídavok 4—6 % mol.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  znižuje teplotu primárnej kryštalizácie taveniny s KP 2,75 o 8—10 °C.

Ďalej sa porovnával experimentálne stanovený priebeh izoteriem rezu kvaternárnej sústavy s hodnotami vypočítanými podľa Schröderovej—Le Chatelierovej rovnice a podľa Temkinovho modelu.

### ВЛИЯНИЕ СУЛЬФАТА НАТРИЯ НА ПЛАВКОСТЬ АЛЮМИНИЕВЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

В. Дельмарова, М. Малиновский

Кафедра неорганической технологии Словацкого политехнического института,  
Братислава

Была исследована плавкость смесей, фигуративные точки которых находятся в плоскостном разрезе четверной системы  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ — $\text{AlF}_3$ — $\text{Al}_2\text{O}_3$ — $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ; вершина разреза находится в точке (2,75 NaF) .  $\text{AlF}_3$ . Было найдено, что добавка 4—6 % (мол.) сульфата натрия понижает температуру первичной кристаллизации расплава, криолитовое отношение которого равно 2,75, на 8—10 °.

Дальше были на основании теоретических рассуждений и с помощью известных уравнений рассчитаны изотермы ликвидуса данного разреза и были сравнены с экспериментом.

Preložil M. Malinovský

## LITERATUR

1. Grjotheim K., Halvorsen T., Urnes S., *Can. J. Chem.* **37**, 1170 (1959).
2. Matiašovský K., Malinovský M., *Chem. zvesti* **19**, 41 (1965).
3. Kubaševskij O., Evans E., *Termochimija v metallurgii* (Übersetzung aus dem Englischen). Izdatelstvo inostranoj literatury, Moskva 1954.
4. Myslivec T., *Fyzikálně chemické základy ocelářství*, 161. Státní nakladatelství technické literatury, Praha 1965.

*Adresse der Autoren:*

*Ing. Viera Delmárová, Doz. Ing. Milan Malinovský, CSc., Katedra anorganické technológie SVŠT, Bratislava, Jánska 1.*