

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.8+771.514

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СИСТЕМ,
СОДЕРЖАЩИХ Na_3AlF_6 , K_3AlF_6 и Li_3AlF_6

VII. РАСТВОРИМОСТЬ ГЛИНОЗЕМА В РАСПЛАВАХ СИСТЕМЫ
 Na_3AlF_6 — K_3AlF_6 — Li_3AlF_6

Г. Г. БАБАЯН, Р. С. ЕДОЯН и М. Г. МАНВЕЛЯН

Исследована растворимость глинозема в расплавах тройной системы Na_3AlF_6 — K_3AlF_6 — Li_3AlF_6 . Показано, что растворимость глинозема в расплавах этой системы можно с достаточной точностью (10%) рассчитать по уравнению аддитивности

$$P = a \cdot x + b \cdot y + c \cdot z$$

Одним из главных физико-химических свойств расплавленного электролита является растворимость в нем глинозема.

Диаграмма плавкости системы Na_3AlF_6 — Al_2O_3 исследована многими авторами [1]. Расхождение в диаграммах выражается сильно только в области послезвтектики. Это объясняется температурой начала кристаллизации расплавов, содержащих различный по своему фазовому составу глинозем [2], а также зависит от скорости охлаждения расплава [3]. По данным ряда авторов, растворимость глинозема в натриевом криолите составляет примерно 15% вес. при 950°, в калиевом криолите она достигает 22% вес. [4, 5, 6], а в литиевом криолите — 6% вес. [7, 8].

В системе Na_3AlF_6 — K_3AlF_6 — Al_2O_3 , при переходе от натриевого криолита к калиевому [9] и [6], растворимость глинозема возрастает одновременно со снижением температуры плавления расплава.

В системе Na_3AlF_6 — Li_3AlF_6 — Al_2O_3 , при переходе от натриевого криолита к литиевому растворимость глинозема уменьшается одновременно со снижением температуры плавления расплава. В этой же системе, по данным [8], при содержании 25% вес. Li_3AlF_6 растворимость глинозема составляет 7,0% вес. при 880°.

Растворимость глинозема в расплавах тройной системы Na_3AlF_6 — K_3AlF_6 — Li_3AlF_6 до сих пор не исследована. Цель данной работы — показать как изменяется растворимость глинозема в зависимости от содержания калиевого и литиевого криолитов. Для исследования взяты расплавы чистых криолитов и смеси их, лежащие между разрезами с постоянным весовым отношением калиевого криолита к литиевому, равным 7:3, 1:1 и в областях, прилегающих к граням бинарных систем.

Экспериментальная часть

Растворимость глинозема определялась следующим образом. Печь предварительно подогревалась до нужной температуры (850, 900 и 1000°C), далее опускался платиновый тигель, закрытый платиновой крышкой, содержащий смесь криолитов. Для точного измерения температуры спай платина—платинородиевой термопары опускался прямо в сплав. Глинозем вводился в криолит точно отвешанными небольшими порциями; при этом производилось энергичное перемешивание платиновой палочкой. Растворимость определялась визуально после часовой выдержки по прозрачному состоянию расплава. Предварительно была определена растворимость глинозема в чистых криолитах (табл. 1). Как видно из данных, растворимость глинозема в натриевом и калиевом криолитах хорошо совпадает с литературными данными, в то время как для литиевого криолита наблюдается значительное отклонение.

Данные по растворимости в расплавах тройной системы приводятся в таблице 2. Из приведенных данных видно, что при переходе

Таблица 1
Растворимость глинозема (Al_2O_3)
в чистых криолитах в вес. %

Соединение	По литературным данным	По нашим данным
Na_3AlF_6	15 [4—6]	14
K_3AlF_6	22	21
Li_3AlF_6	6 [7—8]	1

Растворимость глинозема в расплавах системы

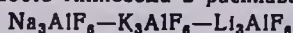


Таблица 2

Na_3AlF_6		K_3AlF_6		Li_3AlF_6		Al_2O_3 в вес. %	°C
вес. %	мол. %	вес. %	мол. %	вес. %	мол. %		
1	2	3	4	5	6	7	8
50	45,45	10	7,41	40	47,12	8,8	900
40	35,41	10	7,21	50	57,37	7,9	900
30	29,14	10	6,91	60	62,94	6,5	900
20	18,88	10	6,70	70	73,41	6,2	900
10	8,20	10	6,68	80	85,11	4,0	900
5	4,05	10	6,61	85	89,34	3,1	900
5	4,13	15	10,09	80	85,77	4,3	900
5	4,25	22	15,24	73	80,51	5,4	900
5	4,39	30	21,47	65	74,13	7,3	900
2	1,66	18	12,18	80	76,16	4,1	900
12	10,20	18	12,50	70	77,30	6,0	900
7	5,85	18	12,47	75	81,77	5,2	900
5	4,17	17	11,58	78	84,25	4,5	900
80	79,24	10	8,05	10	12,80	12,3	900
70	67,26	10	7,83	20	24,90	10,7	900

Продолжение таблицы 2

1	2	3	4	5	6	7	8
60	56,05	10	7,61	30	36,33	9	900
75	74,78	15	12,18	10	12,93	15,2	900
65	63,03	15	11,83	20	15,13	13,8	900
55	51,84	15	11,50	30	36,66	8,2	900
75	76,71	20	16,65	5	6,64	13,8	900
65	64,01	20	16,05	15	19,95	11,5	850
55	53,05	20	15,69	25	31,25	8,2	850
55	54,20	25	20,10	20	25,70	10,7	850
45	44,19	30	24,00	25	31,81	9	850
35	34,14	35	27,84	30	38,02	8,2	850
25	24,25	40	31,63	35	44,08	8,2	850
15	14,43	45	35,39	40	50,11	8,2	850
5	4,80	50	39,12	45	56,08	6,5	850
5	5,73	85	79,39	10	14,87	10,6	900
5	5,44	75	66,37	20	28,18	16,42	900
5	5,17	65	54,57	30	40,15	10,2	900
5	4,92	55	44,06	40	51,02	10	850
5	4,70	45	34,41	50	60,89	9	850
5	4,50	35	25,60	60	69,90	9	850
5	4,31	25	47,51	70	78,18	7	850

Таблица 3

Расчетное значение растворимости, полученное
по уравнению аддитивности

Содержание криолита в вес. %			Растворимость Al_2O_3	
Na_3AlF_6	K_3AlF_6	Li_3AlF_6	расчетное значение	практическое значение
80	10	10	13,40	12,8
75	20	5	14,75	13,8
65	15	20	12,45	13,8
55	25	20	13,15	10,7
50	10	40	9,50	8,8
35	35	30	12,55	8,2
20	10	70	6,60	6,2
15	45	40	11,95	8,2
5	45	50	10,65	9,0
2	18	80	4,96	4,1

от натриевого и калиевого криолитов к литиевому растворимость глинозема значительно уменьшается. Применяв уравнение аддитивности $P = a \cdot x + b \cdot y + c \cdot z$ или $P = 14 \cdot x + 21 \cdot y + 1 \cdot z$ можно с доста-

точной точностью (90%, табл. 3) рассчитать растворимость глинозема в расплавах системы $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—K}_3\text{AlF}_6\text{—Li}_3\text{AlF}_6$.

Ереванский научно-исследовательский
институт химии

Поступило 24 V 1966

Na_3AlF_6 , K_3AlF_6 և Li_3AlF_6 ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՍԻՍՏԵՄՆԵՐԻ ՖԻԶԻԿԱ-ԲԻՄԻԱԿԱՆ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ

VII. $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—K}_3\text{AlF}_6\text{—Li}_3\text{AlF}_6$ ՍԻՍՏԵՄԻ ՀԱՊՈՒՑՔՆԵՐՈՒՄ
ԱԼՅՈՒՄԻՆԻՈՒՄԻ ՕՔՍԻԴԻ ԼՈՒԾԵԼԻՈՒԹՅՈՒՆԸ

Հ. Գ. ԲԱՐԱՏԱՆ, Ռ. Ս. ԵՂՈՅԱՆ և Մ. Գ. ՄԱՆՎԵԼՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Ուսումնասիրել ենք $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—K}_3\text{AlF}_6\text{—Li}_3\text{AlF}_6$ եռոմպոնենտ սիստեմի հալույթներում ալյումինիումի օքսիդի լուծելիությունը՝ նպատակ ենք ունեցել պարզելու, թե ինչպես է փոխվում այդ լուծելիությունը՝ կախված էլեկտրալիտիկ հալույթներում կալիումի և լիթիումի կրիոլիտների քանակությունից:

Ստացված արդյունքներով պարզված է, որ 850 և 900°-ում եռոմպոնենտ սիստեմի հալույթներում ալյումինիումի օքսիդի լուծելիությունը 10% սխալով կարելի է հաշվել $P = a \cdot x + by + c \cdot z$ ադիտիվ հավասարմամբ, որտեղ a , b և c -ն կշռալին տոկոսներով ալյումինիումի օքսիդի լուծելիությունն է առանձին վերցված նատրիումի, կալիումի և լիթիումի կրիոլիտներում, իսկ x , y և z -ը՝ կրիոլիտների բաղադրությունը հալույթներում:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. А. Абрамов, М. М. Ветюков, И. П. Гупало, А. А. Костюков, Л. Н. Ложкин, Теоретические основы электрометаллургии алюминия, Москва, 1953, стр. 24, 39.
2. Н. А. Торопов, О. И. Аракелян, Цветные металлы, 1, 57 (1954).
3. Phillips A., Singleton, F. Hollingshead, J. Electrochem. Soc., 102, 648 (1955).
4. К. П. Баташев, Металлург, 12, 67 (1935).
5. А. И. Беляев, Л. Е. Стунденцова, Легкие металлы, 3, 15 (1936).
6. В. П. Машовец, Электрометаллургия алюминия, 4, 1, ОНТИ, Москва, 1938.
7. P. Drossbach, Z. Electrochem., 1, 65 (1936).
8. В. П. Машовец, В. И. Петров, ЖПХ, 11, 1695 (1957).
9. К. П. Баташев, Легкие металлы 10, 48 (1936).